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

МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

Материалы XVI Международной научно-технической конференции

31 мая −5 июня 2026 г.

НАЛЬЧИК 2026

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 XVI Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2026. − 389 с.

Публикуются материалы докладов, представленных на XVI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», проходившей в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета с 31 мая − по 5 июня 2026 г.

Материалы докладов даны в авторской редакции.

ISBN

Кабардино-Балкарский
государственный университет
им. Х.М. Бербекова, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

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

Корреляция пространственных и временных масштабов в релаксоре PMN: от полярных нанообластей к нанодоменам. *Филимонов А.В., Вахрушев С.Б., Королёва Е.Ю.* 10

Естественный размерный эффект в контактах Шоттки на основе III-нитридов. *Бондаренко В.Б., Филимонов А.В., Кораблев В.В.* 15

Свойства и методы испытания устойчивости алмазоподобных пленок для электродов газоразрядных детекторов. *Пухаева Н.Е., Касумов Ю.Н., Гончаров И.Н., Дедегкаева Л.М.* 20

Структура и фазовый анализ полупроводникового керамического материала на основе карбида кремния, полученного методом искрового плазменного спекания (SPS). *Кардашова Г.Д., Сафаралиев Г.К., Шабанов Ш.Ш.* .. 25

Адсорбционно-реакционные свойства поверхности тройной системы $Mo_xNi_yO_z$ как модельного катализатора с настраиваемой активностью и селективностью. *Магкоев Р.Т., Силаев И.В., Блиев А.П., Туриев А.М., Григорян Г.Г., Бестаева З.Н., Григоркин Д.В., Хекилаев Р.А.* 30

Мощность, теряемая и приобретаемая "энергостатом" проводников, в квазистатическом процессе изменения температуры. *Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Рабаданов М.Х., Гаджимагомедов С.Х., Исхаков М.Э., Эмиров Р.М., Рабаданова А.Э., Мурлиев Э.К., Фараджев Ш.П, Ахмедов А.М.* . 35

К описанию температурно-барической зависимости теплопроводности естественных и искусственных композиционных материалов. *Аливердиев А.А.* 40

Определение ширины запрещенной зоны $(FeIn_2S_4)_{0,97}(CuInS_2)_{0,03}$. *Рагимов С.С., Абдуллаева Ш.С., Бабаева А.Э., Искендерова П.М.* 43

Изменение параметров роста поликристаллических пленок сульфида свинца в зависимости от прекурсоров $K_2Cr_2O_7$ и NH_4I. *Мирошникова И.Н., Макарук К.С., Попов А.И., Мирошников Б.Н., Маскаева Л.Н.* 47

Кремний-углеродные аморфные пленки – перспективный материал для твердотельной электроники. *Попов А.И., Мирошникова И.Н.* 52

Природа кислородных центров в полупроводниках группы A_2B_6 с позиций теории ловушек и антипересекающихся зон. **Морозова Н.К.** 58

Изучение свойств аморфного ниобия при различных температурах и давлениях. *Магомедова Ш.М.* 63

Изменение свойств сплава W-Ta при переходе от макро- к нанокристаллу. *Магомедов М.Н.* 68

Влияние нейтронного облучения на структурные и колебательные свойства наночастиц Y_2O_3. *Гусейнов Дж.И., Дашдамиров А.О., Рзаев Р.Ф., Аллахвердиев А.М.* 74

Квантовый электронный транспорт в одиночных нанокристаллах узкозонных полупроводников. *Жуков Н.Д.* 79

Квантовый электронный транспорт в туннельно связанных нанокристаллах. *Жуков Н.Д.* 85

Оптические свойства пленок на основе оксида олова с добавкой циркония. *Кошелева Н.Н., Батракова М.С., Свистова Т.В.* 90

Пикосекундный фотоотклик в кристаллах силиката висмута $Bi_{12}SiO_{20}$. *Багиев В.Э., Рустамов Ф.А., Дарвишов Н.Г., Мамедов М.З.* 94

Углеродные полупроводниковые структуры. *Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.* 97

Концентрационные и температурные зависимости свойств сплава Pt-Rh. *Крамынин С.П.* 99

Теплофизические свойства керамических материалов SiC-BeO. *Шабанов Ш.Ш., Кардашова Г.Д., Агамагомедов А.А.* 103

Исследование люминесценции поликристаллических алмазных плёнок, легированных бором и насыщенных азотом, при возбуждении в солнечно-слепом УФ-диапазоне. *Демидова А.Н., Ильичев Э.А., Корляков Д.А., Петрухин Г.Н., Рычков Г.С., Финогеев Н.В.* 107

Двухимпульсная лазерная атомно -эмиссионная спектроскопия многослойных функциональных покрытий на оптическом стекле. *Ермалицкая К.Ф., Пахоменко Р.А.* 112

Исследование свойств порошковых люминофоров на основе оксисульфида иттрия, активированного европием. *Чикулина И.С., Вакалов Д.С., Вакалова О.В., Назаретова Е.Д.* 117

Механизм образования двойных петель гистерезиса в монокристалле твёрдого раствора релаксора магниобата-скандониобата свинца. *Дейнека А.В., Филимонов А.В., Королёва Е.Ю., Молоков А.Ю., Вакуленко А.Ф.* 123

Рамановская спектроскопия углеродных материалов. *Гаев Д.С., Агоев А.З., Тегаев Р.И., Бавижев З.Р., Коготыжев А.Х.* 127

Влияние малых добавок CdS на электропроводность и термоЭДС сплавов на основе PbTe. *Калмыков Р.М., Жекамухов З.А., Кармоков А.М., Кармоков М.М.* 132

Концентрационная зависимость объема и плотности сплавов PbTe с примесями CdS. *Калмыков Р.М., Жекамухов З.А., Кармоков А.М., А.М., Мамбетов Р.Л.* 137

Секция 2 Фазовые равновесия и превращения в материалах микро- и наноэлектроники 141

Пространственная архитектура мезопористых стекол с модифицированным интерфейсом. *Ванина П.Ю., Набережнов А.А., Алексеева О.А., Сысоева А.А., Кумзеров Ю.А., Горшкова Ю.Е.* 142

Диэлектрические свойства и особенности фазового перехода в тонких плёнках $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$. *Гусейнов Дж.И., Набиев А.А., Кулиев М.М., Алиев Н.Ш.* 147

Спектрофотометрическое исследование комплексообразования в растворах прекурсоров галогенидных перовскитов и каталитический эффект хлорид-ионов. *Шарафетдинов Д.И., Дулов Е.Н.* 152

Синхротронные и нейтронные исследования mnas при высоком давлении. *Арсланов Т.Р., Риль А.И., Лихачева А.Ю., Завьялов А.П., Ращенко С.В., Руткаускас А.В.* 157

Магнитные свойства пленки на основе феррита висмута и диоксида титана в условиях высокого давления. *Курбанов А.З., Арсланов Т.Р.* 162

Секция 3 Технологии наноматериалов и тонкопленочных структур для микро- и наноэлектроники. Приборы и устройства. 167

Разработка полупроводникового преобразователя давления с повышенной прочностью к воздействию перегрузочных давлений. *Пригодский Д.М.* . 168

Формирование оксинитридного пористого кремния обработкой в аммиаке. *Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г.* 174

Влияние окисляющей среды на диффузию фосфора в кремний. *Черкесова Н.В., Здравомыслов Д.М.* 179

Диоды Шоттки на основе Al-Ti-Si с V-образным охранным кольцом для быстродействующих БИС. *Здравомыслов Д.М.* 183

Эффективность щелочных травителей кремния при нормальной и повышенной температуре. *Плотникова Е.Ю., Зиновьев А.А.* 187

Технология повышения коэффициента усиления транзисторов с гетероструктурой GaAs/AlGaAs. *Мустафаев А.Г., Меркулов А.А.* 191

Технология КМОП СБИС с самосовмещенным слоем вольфрама на поликремнии. *Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г.* 196

Свойства пленок металлооксидных полупроводников, нанесенных методом погружения. *Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Кошелева Н.Н., Конев М.Д., Чурилов Д.В., Тимащук О.В.* 202

Изобутиловый спирт как дисперсионная среда для электрофоретического осаждения наночастиц ZnO. *Рустамов Ф.А., Мамедов М.З., Багиев В.Э., Аскерова П.А.* 207

Оптимизация допирования перовскита $CsPbBr_3$ для управления фотолюминесцентными характеристиками. *Пшуков А.М., Кокоева А.А., Азизов И.К., Якуба Ю.Ф., Кашежев А.З., Ермоленко Д.Н., Шогенова М.М., Ханукаева Е.И.* 211

Первопринципное исследование электронных и оптических свойств $CsPbBr_3$ в кубической фазе. *Пшуков А.М., Кокоева А.А., Азизов И.К., Якуба Ю.Ф., Кашежев А.З., Ермоленко Д.Н., Шогенова М.М., Ханукаева Е.И.* 218

Направленная технология гидротермального синтеза и исследование физико-химических свойств ферритов-гранатов и ферритов-шпинелей в конденсированном состоянии. *Хайманов С.А., Накусов А.Т., Цидаева Н.И., Хубаев А.К., Гордеев Г.О.* 226

Исследование возможности напыления нанопленок из оксидов титана, легированных Al, при импульсном лазерном распылении сплава титана ВТ5 в атмосфере воздуха. *Ермалицкая К.Ф., Красноперов Н.Н., Воропай Е.С., Зажогин А.П.* 233

Исследования процессов формирования оксидов титана легированных Al на поверхности сплава титана ВТ5 при сканировании ее сериями сдвоенных лазерных импульсов в атмосфере воздуха. *Ермалицкая К.Ф., Красноперов Н.Н., Воропай Е.С., Зажогин А.П.* 237

Исследования особенностей влияния энергии импульсов и параметров расфокусировки на процессы формирования оксидов на поверхности титана при воздействии на нее сериями сдвоенных лазерных импульсов в атмосфере воздуха. *Ермалицкая К.Ф., Красноперов Н.Н., Воропай Е.С., Зажогин А.П.* 242

Взаимосвязь физических характеристик приборных структур с параметрами технологических операций. *Мустафаева Д.Г.* 247

Перовскитная фотовольтаика. *Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.* 251

Тенденции фотоэлектрических преобразователей энергии. *Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.* 255

Исследование влияния введения наноуглеродных наполнителей на структуру и свойства полимерных композитных пленок на основе полианилина и поливинилового спирта. *Белугин М.В., Будаев А.В.* 260

Спектроскопия комбинационного рассеяния света поликристаллических алмазных пленок, легированных бором и насыщенных азотом в процессе плазмохимического осаждения из газовой фазы. *Демидова А.Н., Ильичев Э.А., Корляков Д.А., Петрухин Г.Н., Ромашкин А.В., Рычков Г.С.* 265

Молекулярно-лучевой синтез тонких плёнок палладия и кинетика их наводораживания и релаксации в свете применения в сенсорах водорода. *Буляков Б.Р., Ахметова Э.М., Янилкин И.В., Петров А.В., Гумаров А.И., Рогов А.М., Юсупов Р.В., Тагиров Л.Р.* 271

Коррекция температурного дрейфа показаний оптического сенсора бытового газа. *Шарафетдинов Д.И., Салихов Х.М., Стоянов Н.Д., Молчанов С.С., Ахметова Э.М., Дулов Е.Н., Ямщикова В.А., Малинин Ю.Г., Буляков Б.Р., Салахов М.Х., Тагиров Л.Р.* 275

Определение температуры плазмы методом больцмана при двухимпульсной лазерной абляции многослойной системы MgF_2/ITO/K8. *Ермалицкая К.Ф., Пахоменко Р.А.* 280

Получение металл-углеродных пленок путем одновременного применения двух независимых испарителей. *Хамдохов З.М., Маргушев З.Ч., Лосанов Х.Х., Тешев Р.Ш.* 285

К технологии конденсаторных структур трехмерной микрообработки кремния. *Гаев Д.С., Бойко А.Н., Рехвиашвили С.Ш., Агоев А.З., Коготыжев А.Х., Хотов А.А.* 288

Метод синтеза нанокристаллических пленок CuO на подложке ITO. *Агоев А.З., Кармоков А.М., Дышекова А.Х., Коготыжев А.Х., Тешев Р.Ш.* 292

Исследование тонких пленок MoS_2, полученных импульсным лазерным осаждением. *Станчик А.В., Гременок В.Ф., Петросян С.Г., Хачатрян А.М., Троян Е.Ф., Смирнов А.Г., Королик О.В.* 297

Влияние температуры подложки и состава рабочего газа на электрические и оптические свойства пленок ZnO-In_2O_3, полученных магнетронным распылением. *Мурлиев Э.К., Ахмедов А.М., Асваров А.Ш., Палчаев Д.К.* 302

Влияние морфологических изменений приповерхностного слоя свинцовосиликатного стекла С87-2 на характер его газовыделения и электропроводности при высокотемпературном отжиге. *Лосанов Х.Х., Молоканов О.А., Кармоков А.М., Молоканова О.О.* 307

Влияние внешних термодинамических воздействий на функциональные свойства стекол для электронной техники. *Кармоков А.М., Молоканов О.А., Самканашвили Д.Г., Кулов С.К.* 312

Секция 4 Информационные и цифровые интеллектуальные технологии и математическое моделирование в микро- и наноэлектронике 316

Селениды и теллуриды висмута, сурьмы и нанокомпозиты на их основе для термоэлектрических применений. *Апрелева А.С. Кытин В.Г., Кульбачинский В.А.* 317

Нейросетевая линеаризация оптических газовых сенсоров. *Замятин Н.В., Смирнов Г.В., Троян О.Е.* 322
Исследование влияния теплофизических процессов на электрофизические свойства металлооксидного мемристора. *Габдулин Б.Н., Бусыгин А.Н., Удовиченко С.Ю.* 327
Технологии искусственного интеллекта и математическое моделирование в наноэлектронике. *Муртузалиев М.М.* 332
Пространственный критерий оценки эффективности устройств формирования видеоизображений на основе дискретных матричных микроэлектронных преобразователей оптического излучения. *Волхонский В.В., Усольцев А.П.* 336
Совместимость и применимость критериев выбора разрешения микроэлектронных устройств формирования видеосигналов. *Волхонский В.В., Волхонский И.В., Усольцев А.П.* 341
Логическое устройство с оптимальной селекторно-мемристорной ячейкой. *Бобылев А.Н., Неустроев А.А., Бусыгин А.Н., Удовиченко С.Ю.* 346
Развитие цифровых технологий и компоненты современной микро- и наноэлектроники. *Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.* 351
Мультисистемы бинарных и трехкомпонентных соединений как технологическая база газовых сенсоров нового поколения. *Налимова С.С., Шомахов З.В., Мошников В.А.* 354
Математические модели противодействия уникальным состязательным атакам на нейросетевые ускорители. *Налимов К.Г., Шомахов З.В.* 358
Гибридные наногетероструктуры ZnO для селективных газовых сенсоров. *Буй К.Д., Налимова С.С., Шомахов З.В.* 362
Локальная автоматизированная система безопасности на платформе Arduino. *Коваленко О.Г., Молоканов О.А., Лосанов Х.Х.* 367
Разработка программного пакета для анализа флуоресцентных изображений генетических биочипов. *Коков А.А., Машуков А.А., Киржинов Т.М., Коков З.А.* 371
Влияние термической обработки на структуру материала цирконата бария, полученного методом золь-гель. *Гаджимагомедов С.Х., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Эмиров Р.М., Рабаданова А.Э., Мурлиева Ж.Х., Фараджев Ш.П., Гаджимагомедова А.М. Батыргазиева Д.А., Алиева А.А.* 377
Простой телемедицинский комплекс для ЭКГ. *Гуденко Ю.А.,Гутов А.З., Курданов Х.А., Курданова М.Х., Лосанов Х.Х., Молоканов О.А.* 380

Указатели 385

СЕКЦИЯ 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 538.915 26-03

КОРРЕЛЯЦИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ И ВРЕМЕННЫХ МАСШТАБОВ В РЕЛАКСОРЕ PMN: ОТ ПОЛЯРНЫХ НАНООБЛАСТЕЙ К НАНОДОМЕНАМ

Филимонов А.В.[1,2], Вахрушев С.Б.[2], Королёва Е.Ю.[2]

[1]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург,
[2]ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Проведен комплексный анализ структурной релаксации и старения в классическом релаксоре $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN). Методом рентгеновской фотонной корреляционной спектроскопии (XPCS) изучены медленные динамические процессы на нано- и микроуровне. С помощью ультраширокополосной диэлектрической спектроскопии исследована кинетика диэлектрического отклика в процессе старения в области размытого фазового перехода. Предложено объяснение на основе концепции многоцентровых полярных нанообластей, охватывающих несколько химически упорядоченных областей.

Введение

Релаксоры – перовскитоподобные соединения с широким частотнозависимым максимумом диэлектрической проницаемости вместо четкого пика фазового перехода [1]. Классический представитель – магниобат свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN). Его ключевая особенность – наличие полярных нанообластей (PNR), возникающих выше температуры максимума $\varepsilon'(T)$ и сохраняющихся до низких температур. При охлаждении динамика PNR замедляется, и вблизи температуры фризинга $T_f \approx 230$ К система переходит в неэргодическое стеклоподобное состояние [2, 3].

Старение – необратимое изменение отклика со временем. В релаксорах оно связано с иерархической структурой энергетического ландшафта. Ранее старение исследовалось на фиксированных частотах, не охватывающих весь спектр времен релаксации. В настоящей работе впервые изучена временная эволюция диэлектрических спектров PMN выше и ниже T_f. Для анализа структурной динамики применен метод XPCS, позволяющий исследовать пространственные и временные корреляции PNR в масштабе до 7 мкм.

Методика эксперимента

Диэлектрическая спектроскопия. Исследован монокристалл PMN, выращенный методом спонтанной кристаллизации. Спектры измерялись в интервале температур 200–400 К и измерительных частот 10^{-1}–10^6 Гц с помощью диэлектрического спектрометра Novocontrol. Релаксационные вклады описывались функцией Гавриляка–Негами:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon / (1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta, \quad (1)$$

где α и β – параметры, описывающие уширение и асимметрию спектра. Старение изучалось путем длительной выдержки образца 10^4 с при фиксированной температуре с регистрацией спектров.

XPCS. Эксперименты выполнены на синхротроне ESRF (линия ID10) с когерентным пучком 10×10 мкм^2, энергия квантов 8,1 кэВ. Регистрировались двумерные картины диффузного рассеяния в окрестности брэгговского рефлекса 110. Детектор Andor CCD позволял получать последовательность кадров с временным разрешением 1–100 с. Диапазон переданных импульсов Q = 0,05–0,25 r.l.u. обеспечивал получение информации о динамике PNR в интервале 230–330 К. Дополнительные измерения проведены на SPring-8 для анализа рассеяния при 200–370 К.

Результаты и обсуждение

Диэлектрические спектры и старение. На температурной зависимости ε'(T) монокристалла PMN для различных частот наблюдается размытый максимум, характерный для релаксоров, смещающийся в высокотемпературную область с ростом частоты. При изотермической выдержке происходит спад мнимой части ε″(*t*). Последующее охлаждение приводит к эффекту реювенации, обратному старению – возвращению к исходной кривой. Анализ спектров функцией (1) показал, что в процессе старения наблюдается «ужесточение» (сдвиг максимума ε″(ω) в область низких частот), сужение распределения времен релаксации (рост α) и уменьшение диэлектрической силы Δε (рис. 1) [4].

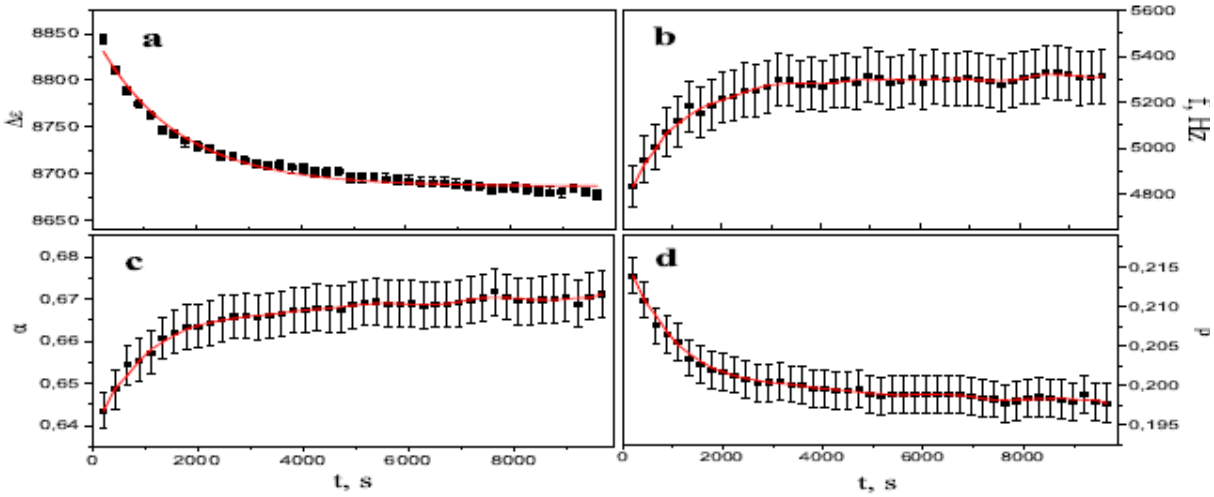


Рис. 1. Временные зависимости параметров релаксационного процесса в процессе старения

Рентгеновская Фотонная Корреляционная Спектроскопия (XPCS): брэгговское и диффузное рассеяние. Для монокристалла PMN и твердого раствора PMN-10PT получены картины рассеяния в брэгговской геометрии и в стороне от брэгга. При T = 370 К диффузное рассеяние практически отсутствует – PNR малы и быстро флуктуируют. При 300 К появляется отчетливый диффузный ореол, а при 230 К формируется сложная структура, соответствующая пространственной корреляции нанообластей.

Двухвременные корреляционные функции, построенные по последовательности кадров для диффузного рассеяния (рис. 2), демонстрируют:

- при $T > 260$ К – стационарное поведение, функция зависит только от разности времен;
- в интервале 230–260 К – ярко выраженный «павлиний хвост» (peacock tail), свидетельствующий о нестационарности, старении системы;
- ниже 200 К – переход к микродоменному состоянию, корреляционная функция сужается и приближается к дебаевской.

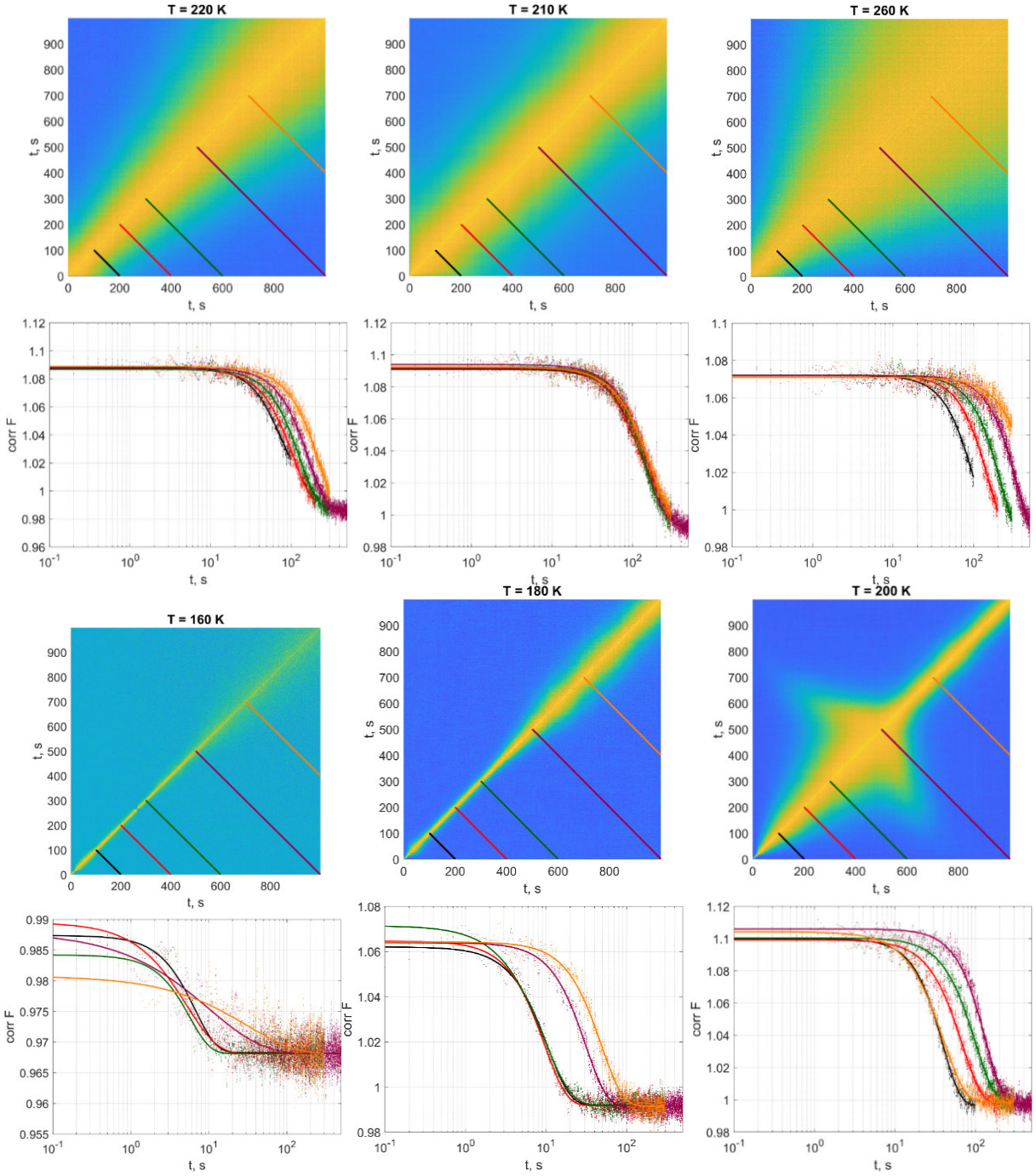


Рис. 2. Двухвременные пространственные корреляционные функции и их температурная динамика (260–180 К)

Эти наблюдения показывают, что традиционное описание через одновременные корреляционные функции становится неприменимым в области размытого фазового перехода. Результаты XPCS позволяют четко определить температуру перехода в нанодоменное состояние.

Модель многоцентровых полярных нанообластей (MPNR)

Для объяснения совокупности данных предложена модель MPNR. Химически упорядоченные области (COR) размером 2–5 нм, служат центрами зарождения PNR. При старении или достаточно низких температурах полярные кластеры объединяются, охватывая несколько COR. Такие «многоцентровые» нанообласти обладают большим размером, пониженной подвижностью и могут замораживаться, формируя жесткий каркас. Рост доли MPNR объясняет сужение спектра потерь, уменьшение $\Delta\varepsilon$ и эволюцию корреляционных функций.

Выводы

1. Диэлектрическая релаксация в PMN неразрывно связана с релаксационной структурной динамикой полярных нанообластей.

2. Методом XPCS впервые непосредственно визуализирован переход от набора слабо взаимодействующих PNR при высоких температурах к стеклоподобному состоянию ($T \approx T_f \approx 230$ K), а затем к нанодоменному состоянию ($T < 200$ K).

3. В области динамического релаксора ($T_f < T < T_m$) двухвременные корреляционные функции не сводятся к одновременным, что является прямым доказательством процессов старения (усталости) в системе.

4. Предложенная модель MPNR объясняет эволюцию диэлектрических спектров и диффузного рассеяния при старении.

Литература

1. Colla E.V., Koroleva E.Yu., Vakhrushev S.B. et al. Dielectric relaxation in PbMg1/3Nb2/3O3 // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1992. – Vol. 4, No 13. - P. 3671–3677.
2. Vakhrushev S., Nabereznov A., Sinha S.K., Feng Y.P., Egami T. Structure and dynamics of relaxor ferroelectrics // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1996. – Vol. 57, No 10. - P. 1517–1523.
3. Vakhrushev S., Koroleva E., Molokov A., Vakulenko A., Filimonov A., Rudskoy A. PbMg1/3Nb2/3O3 dielectric aging in the freezing temperature region // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2023 - Vol.36, No 10. - Article No 105401.
4. Filimonov A.V., Vakhrushev S.B., Vakulenko A.F. XPCS study of relaxors aging // III International Conference «Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials», Abstracts (November 11-14, 2024, Novosibirsk, Russia). - Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2024. - P. 28.

CORRELATION OF SPATIAL AND TEMPORAL SCALES IN THE PMN RELAXOR: FROM POLAR NANO-REGIONS TO NANO-DOMAINS

A.V. Filimonov[1,2], S.B. Vakhrushev[2], E.Yu. Koroleva[2]

[1]Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
[2]Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg

A comprehensive analysis of structural relaxation and aging in the classical $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) relaxor is performed. Slow dynamic processes at the nano- and microscale are studied using X-ray photon correlation spectroscopy (XPCS). Ultra-broadband dielectric spectroscopy is used to investigate the kinetics of the dielectric response during aging in the region of a diffuse phase transition. An explanation is proposed based on the concept of degenerate polar nanoregions encompassing several chemically ordered regions.

УДК 538.915 26-18

ЕСТЕСТВЕННЫЙ РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В КОНТАКТАХ ШОТТКИ НА ОСНОВЕ III-НИТРИДОВ

Бондаренко В.Б., Филимонов А.В., Кораблев В.В.

Санкт-Петербургский Политехнический
Университет Петра Великого, Санкт-Петербург

В работе исследуется естественный размерный эффект в контактных структурах с барьером Шоттки на основе III-нитридов. С использованием представления о дискретном распределении заряда электроактивных дефектов в области обеднения полупроводника анализируются неоднородности высоты барьера Шоттки с учётом сил зеркального изображения. Показано, что при сильной компенсации полупроводника вследствие захвата носителей на дислокационные состояния – эффекта самокомпенсации – средние неоднородности высоты эффективного барьера Шоттки достигают значений порядка 100 мэВ.

Свойства контакта Шоттки широко используются в поверхностно-барьерных структурах для обработки сигналов при вертикальном переносе заряда (в диодах Шоттки) и для управления латеральным током (например, в полевых транзисторах с затвором Шоттки). В настоящее время особое внимание уделяется исследованию соответствующих контактных структур в силовых приборах на основе карбида кремния и нитридов элементов третьей группы. В последних материалах в силу технологических особенностей синтеза содержатся значительное количество протяжённых линейных дефектов – прорастающих дислокаций несоответствия – с плотностью порядка 10^9 см$^{-2}$ и более [1]. Заполнение дислокационных электронных состояний приводит к формированию локально неоднородного электрического поля у поверхности и в контактных структурах [2]. Указанное обстоятельство, очевидно, приводит к изменениям высоты барьера Шоттки в контакте металл-полупроводник из-за действия сил зеркального изображения, определяя соответствующий избыточный ток через контакт.

Известно, что вследствие перераспределения электронной плотности на поверхности металла высота эффективного барьера зависит от величины приконтактной напряжённости электрического поля F [3]:

$$U_{\text{eff}}(F) \approx U_0 - \sqrt{\frac{e^3 F}{\varepsilon}}. \qquad (1)$$

Здесь U_0 – величина изгиба зон полупроводника, ε – его диэлектрическая проницаемость. В ряде случаев указанное понижение барьера в контактах металл-полупроводник может быть значительным (т.е. превышать характерную тепловую энергию kT) из-за локальных флуктуаций по-

лей дискретных зарядов легирующей примеси у межфазной границы. Ранее показано [4], что в области пространственного заряда примесных полупроводников имеет место естественный размерный эффект, вследствие которого в слоях обеднения контактных структур на масштабах длин экранирования не происходит статистическое усреднение данных электрических полей в широком диапазоне уровней легирования. Дополнительного исследования заслуживают частично компенсированные системы, в которых возможна самоорганизация заряженной примеси при изменении указанных размерных отношений [5]. Некоторым аналогом частичной самоорганизации объёмного заряда также является появление заряженных дислокаций [6]. Таким образом, цель настоящей работы – определение возможных неоднородностей барьера Шоттки в структурах на основе III-нитридов, вызванных флуктуациями полей электроактивных дефектов (дислокаций и атомов примеси) с учётом сил зеркального изображения. В дальнейшем рассматривается выпрямляющий контакт металл-AlGaN в состоянии теплового равновесия.

Профиль изгиба зон в полупроводнике может быть определён из решения одномерного уравнения Пуассона. Поскольку для выпрямляющего контакта в большинстве случаев с хорошей точностью выполняется условие $U_0 >> kT$, то вполне применима модель полностью обеднённого слоя. В рамках данного приближения объёмный заряд в области изгиба зон представляется локализованным зарядом легирующей примеси (для определённости, донорной) с концентрацией N_0 и электронным зарядом, захваченным на дислокационных состояниях. С учётом такой своеобразной частичной самокомпенсации полупроводника для планарной структуры контакта имеем:

$$\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}x^2} = \frac{4\pi e^2 N_0}{\varepsilon} \cdot (1 - K). \qquad (2)$$

В уравнении (2) x – декартова координата, перпендикулярная плоскости контакта, K – уровень самокомпенсации полупроводника. Величина K должна зависеть от концентрации дислокаций N_{disl} и накопленного на их электронных состояниях заряда, характеризуемого линейной плотностью λ. При равномерном распределении компенсирующего заряда получаем:

$$K = \frac{\lambda N_{\mathrm{disl}}}{e N_0}. \qquad (3)$$

Параметр с размерностью, определяющий ширину области пространственного заряда, при этом имеет вид:

$$L_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon U_0}{2\pi e^2 N_0 (1 - K)}}. \qquad (5)$$

Полученное из решения (2) распределение поля в контакте, очевидно, является математическим ожиданием случайной величины, конкретные значения которой зависят от локализации точечных и линейных дефектов в обедненной области полупроводника. В дальнейшем для проведения статистического анализа можем использовать ранее применённый алгоритм [2, 4]. Учитывая статистическую независимость подсистем зарядов собственных и примесных дефектов (дислокаций и доноров) и их вклады в флуктуацию полей, для среднеквадратичного отклонения величины напряжённости поля в контакте имеем:

$$\delta F = \frac{4}{\varepsilon}\sqrt{\pi\left(\frac{e^2 N_0}{L_0} + \lambda^2 N_{disl}\right)}. \qquad (6)$$

Применив метод переноса ошибок согласно [4], из (1) и (6) получаем окончательный результат:

$$\delta U_{\text{eff}} = \frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{e^3}{L_0(1-K)}\left(\frac{e}{L_0} + \lambda K\right)}. \qquad (7)$$

Типичные зависимости δU_{eff} от уровня легирования полупроводника при трёх значениях плотности заряженных дислокаций приведены на рис.

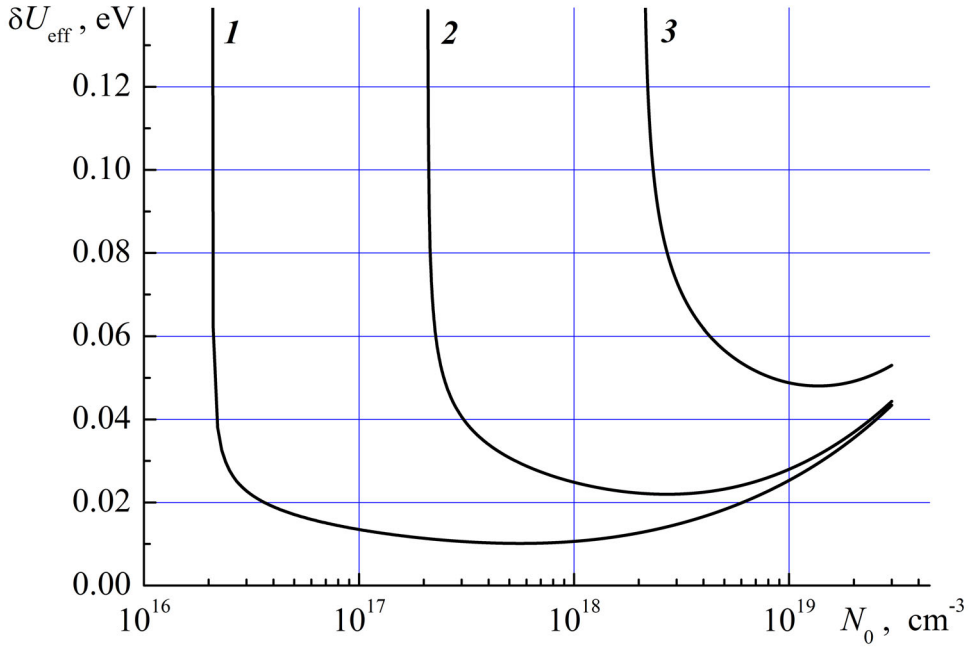


Рис. Зависимость средних величин неоднородностей высоты эффективного барьера Шоттки от уровня легирования AlGaN при трёх значениях плотности дислокаций N_{disl}, см$^{-2}$: 10^9 (1), 10^{10} (2), 10^{11} (3). Линейная плотность заряда дислокаций λ=0,01 СГСЭ, величина изгиба зон U_0=0,3 эВ

Проанализируем полученные результаты. Прежде всего, на графиках зависимостей на рис. имеются области резкого роста величин δU_{eff} при приближении к значениям уровня самокомпенсации полупроводника близким к единице. Непосредственно из выражения (7) следует, что при $K \to 1$ значения δU_{eff} пропорциональны $(1-K)^{-1/4}$ и формально обращаются в бесконечность. Ограничение величин неоднородностей произойдёт вследствие конечности значений приконтактного изгиба зон полупроводника и эффектов экранирования, аналогичного тому, как это имеет место в сильно компенсированных полупроводниках [7]. В рамках представленной модели реально достигаемые значения δU_{eff} могут быть порядка 100 мэВ, что во много раз превышает типичные величины флуктуаций высоты барьера Шоттки $e^2/(\varepsilon L_0)$ в отсутствие самокомпенсации полупроводника (т.е. при $K = 0$). Кроме того, стоит отметить немонотонность зависимости $\delta U_{\text{eff}} = \delta U_{\text{eff}}(N_0)$. Физической причиной такого поведения указанной функции – в конкурирующем действии эффектов увеличения мощности протяженных источников поля и подавления естественного размерного эффекта при сильной самокомпенсации полупроводника. Из графиков на рис.1 видно, что существует оптимальная величина концентрации легирующей примеси N_0^{opt}, которой соответствует минимум неоднородностей эффективного барьера Шоттки. Исходя из зависимости (7), результат получается в явном виде:

$$N_0^{\text{opt}} = \frac{\lambda N_{\text{disl}}}{e} + \left(\frac{\lambda^2 N_{\text{disl}}}{2e^3} \sqrt{\frac{\varepsilon U_0}{2\pi}} \right)^{2/3}. \qquad (8)$$

С точки зрения технологии наибольший интерес может представлять зависимость N_0^{opt} от плотности заряженных дислокаций. Последующий анализ выражения (8) однако показал, что при относительно небольших плотностях дислокаций, не превышающих 10^{10} см$^{-2}$, значения оптимальных уровней легирования в основном определяются вторым слагаемым. Поэтому в большинстве случаев величина N_0^{opt} практически пропорциональна $N_{\text{disl}}^{2/3}$.

Литература

1. Friedrich J., Meissner E., Besendörfer S., Medjoub F., Derluyn J., Erlbacher T. The impact of dislocations on AlGaN/GaN Schottky diodes and on gate failure of high electron mobility transistors // Scientific Reports. 2020. Vol. 10. Art. 17252.
2. Бондаренко В.Б., Филимонов А.В., Kumar R. Хаотический потенциал заряженных дислокаций в гетероконтактах III-нитридов // Письма в Журнал технической физики. 2021. Т. 47. № 1. С. 12–14.

3. Родерик Э.Х. Контакты металл-полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 208 с.
4. Бондаренко В.Б., Кузьмин М.В., Кораблев В.В. Анализ естественных неоднородностей потенциала у поверхности примесного полупроводника // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. Вып. 8. С. 964-968.
5. Бондаренко В.Б., Филимонов А.В. Хаотический потенциал на поверхности компенсированного полупроводника в условиях самоорганизации электрически активных дефектов // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. Вып. 9. С. 1223-1226.
6. Шикин В.Б., Шикина Ю.В. Заряженные дислокации в полупроводниковых кристаллах // Успехи физических наук. 1995. Т. 165. № 8. С. 887–917.
7. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.

NATURAL DIMENSIONAL EFFECT IN SCHOTTKY CONTACTS BASED ON III-NITRIDES

Bondarenko V.B., Filimonov A.V., Korablev V.V.

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

This work investigates the natural dimensional effect in contact structures with a Schottky barrier based on III-nitrides. Using the concept of a discrete charge distribution of electroactive defects in the depletion region of a semiconductor, inhomogeneities in the height of the Schottky barrier are analyzed taking into account mirror image forces. It is shown that with strong compensation of the semiconductor due to the capture of carriers by dislocation states – the self-compensation effect - the average inhomogeneities in the height of the effective Schottky barrier reach values of the order of 100 meV.

УДК 53.06 26-19

СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ГАЗОРАЗРЯДНЫХ ДЕТЕКТОРОВ

Пухаева Н.Е.[1,2], Касумов Ю.Н.[1], Гончаров И.Н.[1,3], Дедегкаева Л.М.[3]

[1]Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ
[2]Объединенный институт ядерных исследований, Дубна
[3]Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Рассмотрены вопросы контроля устойчивости защитных проводящих слоев электродов, работающих в агрессивных условиях газового разряда. Приводится конструкция разработанной установки для испытаний защитных покрытий. Действие установки заключается в зарядке и разрядке высоковольтного конденсатора заданной емкости. Управление генерацией импульсов происходит с помощью программируемого микроконтроллера. Система способна генерировать количество импульсов в более широких, чем у прототипов пределах (более 10^6) с управлением данного значения.

Алмазоподобные плёнки (DLC – diamond like carbon) — это тонкие аморфные углеродные слои, активно используемые, как защитные проводящие покрытия для газоразрядных детекторов ионизирующего излучения. Их электроды могут повреждаться под воздействием высоковольтных электрических разрядов в процессе эксплуатации. Очевидно, что весьма актуален вопрос поиска методов испытаний стойкости алмазоподобных пленок в электрических разрядах при работе в условиях функционирующих газовых детекторов. Это потребует проведения исследования процесса деградации данных структур, наряду с исследованием влияния других внешних воздействий (радиация, состав газовой среды). Для понимания процессов, происходящих при различных воздействиях на пленки, необходимо иметь как можно более полную информацию о физических свойствах как исходных, так и подвергшихся различным воздействиям данных структур.

Рассматриваемые покрытия обладают рядом свойств, характерных для алмаза, таких как высокая твёрдость, износостойкость и низкий коэффициент трения. Их состав представляет собой смесь атомов углерода с sp^3- и sp^2-гибридизацией, характерной для алмаза и графита соответственно. Они находят широкое применение в различных областях науки и техники.

Чувствительными аналитическими методами в алмазе обнаруживается множество примесей. Однако в заметных концентрациях в плотной алмазной структуре может находиться только азот и бор. Примесь бора обеспечивает полупроводниковые свойства алмаза. Азот – основная примесь в алмазе. Азот встречается в разных формах, таких как одиночный замещающий N (тип Ib), азотные комплексы 2N, 3NV, пластинчатые агрегаты, азотно-вакансионные комплексы радиационного происхождения, междоузельные конфигурации и др. [1]. Синтетические алмазы относятся к типу Ib, ес-

ли содержат азот в количестве более $5 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$. Более чистые кристаллы классифицируются как IIa. Если они легированы бором, то как IIb.

Известна чувствительность пленок к составу газовой среды, в частности на поверхности выращенных пленок появляется зернистая структура, в т.ч. в процессе их использования (сообщается о размерах зерен до 30 мкм толщиной порядка 200мкм). Они могут негативно влиять на стабильность сопротивления пленок в различных газовых средах. Иногда на поверхности попадались довольно крупные ограненные образования, на рисунке 1 показан пример такого образования, наблюдаемый при инструментальном контроле.



Рисунок 1 – Пример крупного образования
на поверхности пленки длиной около 3 мм

В настоящее время наиболее распространенным методом исследования алмазоподобных пленок является рамановская спектроскопия, (особенно с использованием различной длины волны возбуждающего лазерного излучения), все углеродосодержащие структуры имеют общие черты в рамановских спектрах [2]. При прохождении оптического излучения через структуру данная электромагнитная волна модулируется по частоте за счет воздействия на нее колеблющихся атомов структуры. На характеристике волны появляются дополнительные пики, определяемые частотой колебаний узлов решетки. Таким образом, по данным пикам можно получать определенную информацию о веществе, в частности о его строении.

Необходимо отметить, что сегодня актуальным остается вопрос наличия эффективной аппаратуры для исследования устойчивости образцов алмазоподобных пленок. Нами предлагается установка, предназначенная для оценки и исследования устойчивости проводящих эрозионно-стойких покрытий на электродах газоразрядных детекторов к воздействию газового разряда, возникающего под влиянием попадания сильноионизирующих частиц в рабочую зону детекторов. Действие установки заключается в зарядке и разрядке высоковольтного конденсатора заданной емкости. Испытание производится через газовый промежуток между высоковольтным электродом и исследуемой поверхностью (непрямой контактный разряд). Управле-

ние генерацией импульсов происходит с использованием программируемого микроконтроллера, формирующего открывающие импульсы для зарядки и разрядки конденсатора с помощью двух твердотельных коммутаторов.

Блок-схема установки приведена на рисунке 2. При её включении с компьютера программируется управляющий микроконтроллер ардуино нано. На рисунке 3 приведен интерфейс программы. Можно задавать число импульсов, длительность импульсов зарядки t_1 и разрядки t_3 конденсатора, а также защитные промежутки времени между импульсами открытия и закрытия высоковольтных коммутуторов t_3, t_4. Далее с помощью регулятора напряжения блока ВИП задается рабочее напряжение разряда, в соответствии с программой испытаний. Контроль токов и напряжений при разряде контролируется с помощью запоминающего осциллогафа. Образец располагается в камере, заполняемой рабочим газом. Работа высоковольтных коммутаторов рассмотрена в [3].

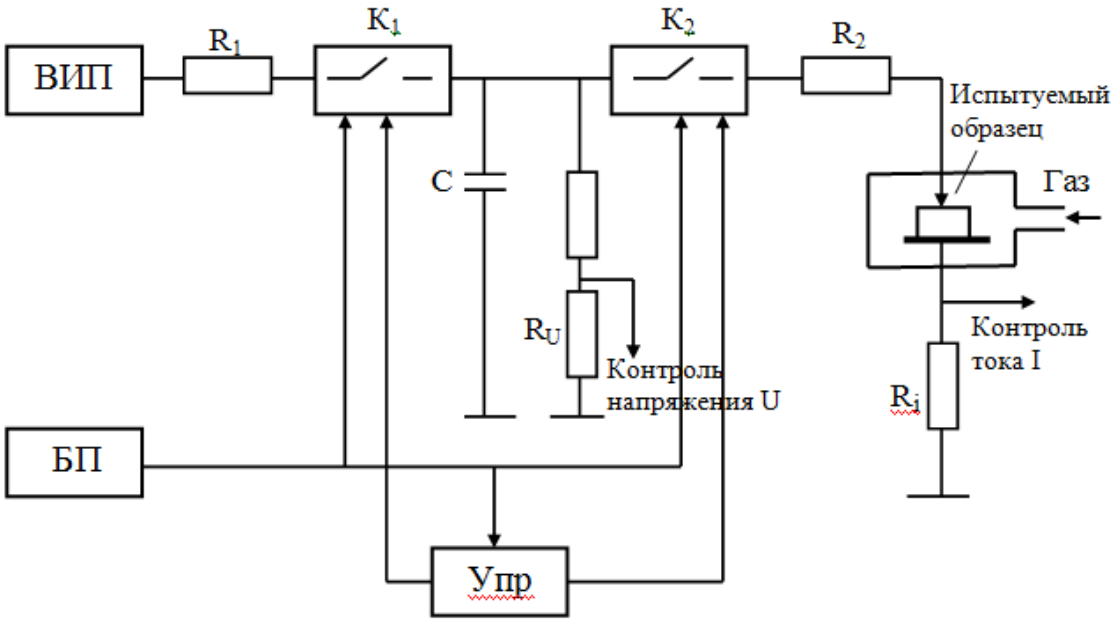


Рисунок 2 – Блок схема установки для испытаний защитных покрытий: ВИП – высоковольтный регулируемый источник питания; БП – низковольтный блок питания электронных блоков установки; R_1 – резистор, ограничивающий ток заряда конденсатора С (1 МОм); $К_1$ – твердотельный высоковольтный коммутатор заряжающий накопительный конденсатор С, параллельно которому подключен высоковольтный делитель напряжения, с резистора которого R_u контролируется напряжение на конденсаторе при работе; $К_2$ – твердотельный высоковольтный коммутатор, через который происходит разряд накопительного конденсатора на разрядный промежуток; R_2 – резистор ограничивающий ток через коммутатор (300 Ом); С – зарядный конденсатор (150 пФ); УПР – микроконтроллер управления режимами зарядки и разрядки конденсатора С; R_i – резистор-датчик контроля тока разряда конденсатора С

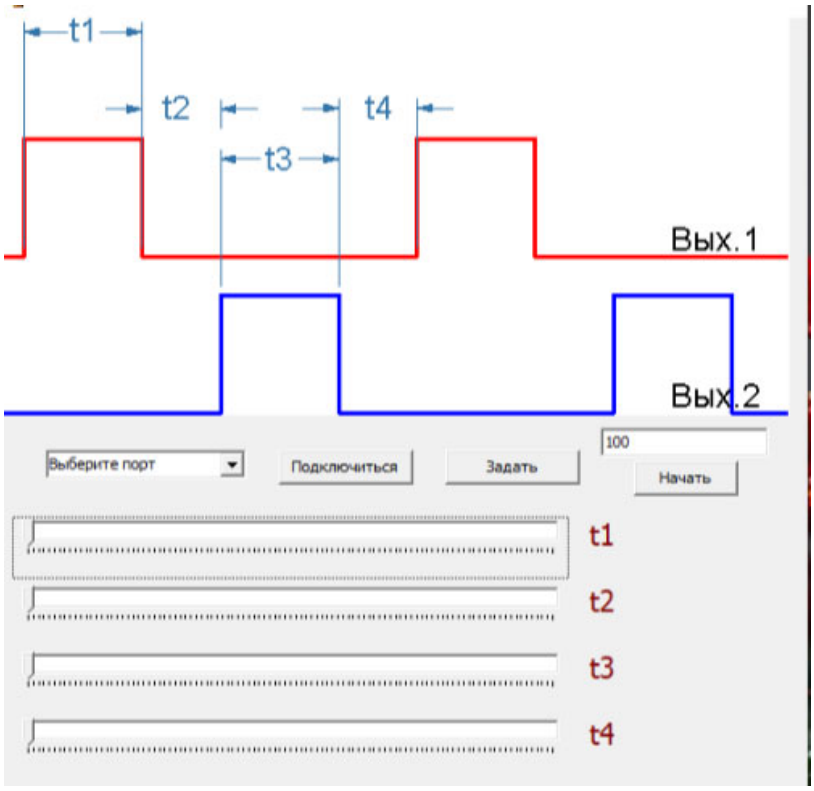


Рисунок 3 – Интерфейс программы

Данная система способна генерировать количество импульсов в более широких, чем у прототипов пределах (более 10^6) с управлением данного значения, что позволит с высокой адекватностью оценивать ресурс защитного покрытия детектора без потери электропроводности его электродов, обусловленной разрушением резистивных покрытий. Управление генерацией импульсов будет происходить с использованием программируемого микроконтроллера, формирующего открывающие импульсы для зарядки и разрядки конденсатора с помощью двух твердотельных коммутаторов.

Близким к рассмотренной системе аналогом является установка для испытания изоляции оборудования повышенным напряжением, представленная в [4]. Однако, она характеризуется определенными недостатками. Так в ней используется фиксированная частота импульсов в 50 Гц, 0,1 Гц и постоянный ток, что не позволяет воспроизвести в ходе испытаний широкий спектр частот, удовлетворяющий реальным условиям эксплуатации защитных покрытий.

На рисунке 4 приведен образец осциллограммы, полученной при обработке исследуемого образца.

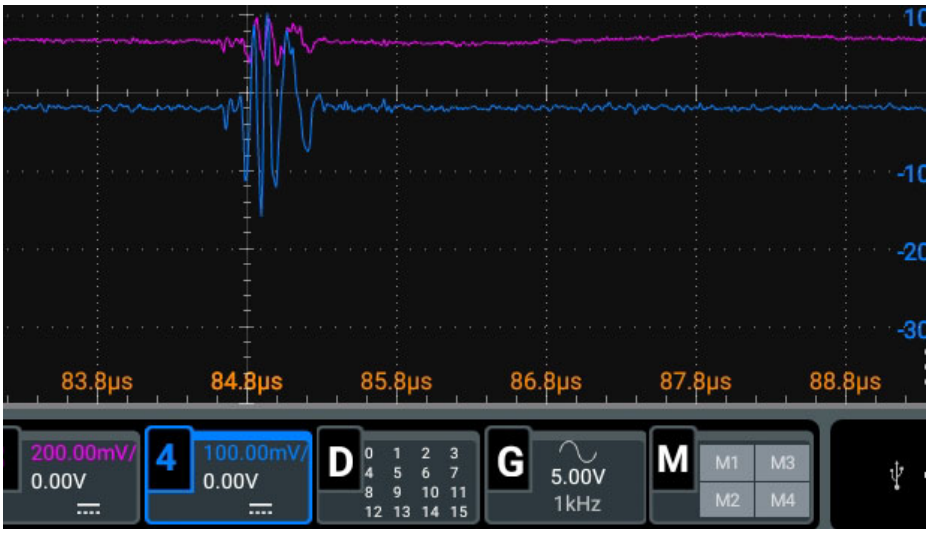


Рисунок 4 – Осциллограмма напряжения и тока при разряде на исследуемом образце. Напряжение красный цвет 1 кВ на клетку, ток – синий 10 мА на клетку

Литература

1. Хмельницкий Р.А., Талипов Н.Х., Чучева Г.В. Синтетический алмаз для электроники и оптики. - 1-е изд. - М.: ИКАР, 2017. - 228 с.
2. Ed. Mildren R.P., Rabeau J.R. Optical engineering of diamond // Wiley-VCH Verlag & Co. Weinheim. Germany – 2013.
3. Мошкунов С.И, Хомич В.Ю. Генераторы высоковольтных импульсов на основе составных твердотельных коммутаторов. М: Физматлит. 2018, 168 с.
4. Патент РФ RU 2662952 C1. Установка для испытания изоляции оборудования повышенным напряжением.

DEVELOPMENT OF AN INTERACTION PROCESS SENSOR ACCELERATED CHARGED PARTICLES

Pukhaeva N.E.[1,2], Kasumov Yu.N.[1], Goncharov I.N.[1,3], Dedegkaeva L.M.[3]

[1]North Ossetian State University, Vladikavkaz
[2]Joint Institute for Nuclear Research, Dubna
[3]North Caucasian Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

The paper discusses the issues of controlling the stability of protective conductive layers of electrodes operating in aggressive gas discharge conditions. It presents the design of a developed test setup for protective coatings. The setup involves charging and discharging a high-voltage capacitor of a specified capacitance. The pulse generation is controlled using a programmable microcontroller. The system is capable of generating a wider range of pulses (more than 10^6) than the prototypes, with the ability to control this value.

УДК 666.3/.71 26-24

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ (SPS)

Кардашова Г.Д.[1], *Сафаралиев Г.К.*[2], *Шабанов Ш.Ш.*[1]

[1]Дагестанский государственный университет, Махачкала
[2]АО «НИИ «Полюс», Москва

Исследована керамика системы SiC-AlN, полученная методом искрового плазменного спекания (SPS). Проведен рентгенофазовый и гранулометрический анализ образцов различного состава. Установлено влияние содержания AlN на фазовый состав, плотность и пористость керамики. Показано, что метод SPS обеспечивает получение высокоплотных материалов на основе карбида кремния при пониженных температурах спекания.

Область применения технической керамики непрерывно расширяется вследствие востребованности материалов, обладающих высокой твердостью, термической стабильностью и устойчивостью к агрессивным средам. Среди перспективных конструкционных керамических материалов особый интерес представляет карбид кремния (SiC), характеризующийся высокой твердостью, значительной теплопроводностью, жаростойкостью и химической инертностью. Благодаря комплексу эксплуатационных свойств материалы на основе SiC широко применяются в высокотемпературной технике, машиностроении и энергетике. Однако, синтез керамики на основе карбида кремния требует высоких температур, и спекание без добавок при 2150–2200 °C не позволяет получать беспористые изделия как из-за низких коэффициентов диффузии, так и из-за высокой летучести SiC при температуре 2150–2200 °C.

Несмотря на широкое использование метода SPS для получения оксидной и боридной керамики, исследования, посвященные формированию карбидкремниевых материалов данным методом, представлены в литературе в ограниченном объеме, и в основном в зарубежной печати.

Одной из ключевых проблем получения плотной карбидкремниевой керамики является ограниченная диффузионная подвижность в системе SiC, обусловленная преобладанием ковалентного типа связей. В этой связи эффективным подходом является введение активирующих добавок и применение неравновесных методов спекания, в частности искрового плазменного спекания (SPS), обеспечивающего ускоренное уплотнение материала.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между составом, параметрами SPS и структурно-фазовым состоянием керамики системы SiC–AlN.

Метод SPS характеризуется совмещением процессов формования и спекания в одной технологической операции, что обеспечивает снижение энергетических и временных затрат. Воздействие импульсного электрического тока способствует интенсивному нагреву порошкового компакта и ускоренному уплотнению материала. Изменение параметров процесса, включая температуру, давление и продолжительность выдержки, позволяет целенаправленно регулировать структуру и свойства формируемой керамики.

В качестве исходных материалов для получения плотных компактов использовали порошки карбида кремния и нитрида алюминия. Исходные компоненты смешивались в соотношениях SiC (90, 60, 40, 10) % – AlN.

Главная отличительная черта таких заготовок – наличие неравенства концентраций компонентов в различных точках объема исходного порошкового тела (градиент химического потенциала). Поэтому необходимо очень тщательное перемешивание и проведение гранулометрического анализа, как исходных компонентов, так и готовых смесей.

Гранулометрический анализ проводился на лазерном анализаторе размера частиц ANALYSETTE 22 MicroTec plus. Анализ измерений, а также графическое отображение результатов выдается в виде готового отчета. На рисунке 1 показано распределение по размерам частиц исходных порошков и готовых смесей.

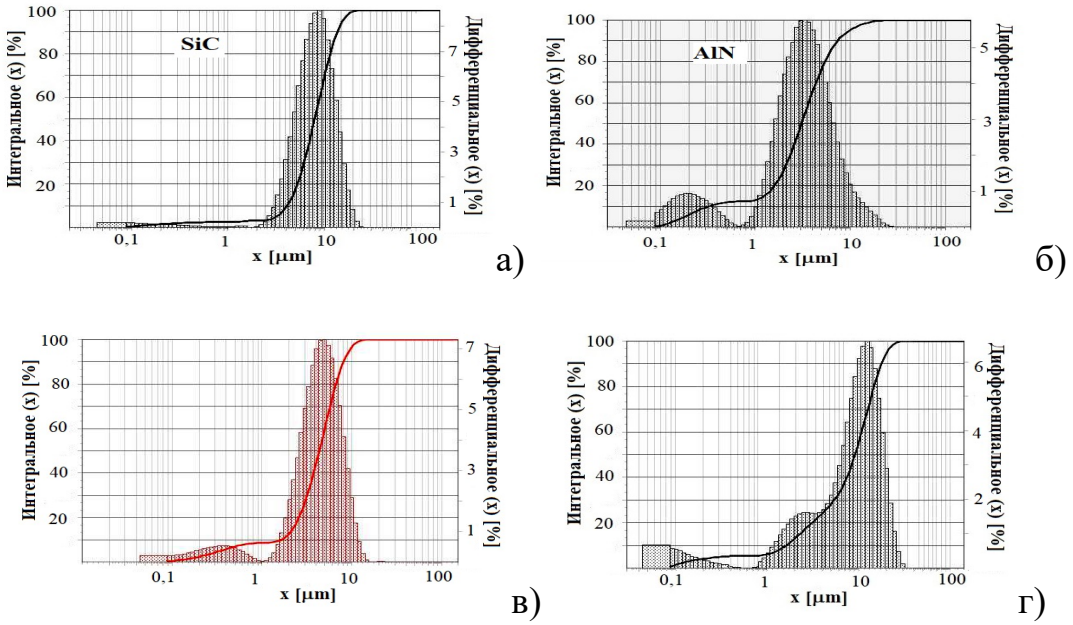


Рисунок 1. Распределение по размеру частиц исходных порошков и смешанных составов: а)порошок SiC, б)порошок AlN, в)состав SiC(10 %)-AlN(90%); г)состав SiC(60 %)-AlN(40%)

Исходные порошки и готовые смеси после тщательного перемешивания содержали в основном фракцию 4-18 мкм и, как видно из рисунка 1(в, г), удалось добиться монодисперсности составов смеси порошков.

Используя известные технологические приемы [1], были получены опытные партии образцов керамики различного состава. Параметры спека-

ния были выбраны следующие: температура спекания 1800 °С; давление прессования 50 МПа; атмосфера – вакуум (остаточное давление 0,5–0,1 Па); длительность спекания при рабочей температуре 2 мин; выход на режим до температуры спекания 100 °С /мин. Спекание проводили при приложении постоянного давления к порошку в течение всего времени. Охлаждение образцов проходило свободно в камере.

Для проведения рентгенофазового анализа были сняты рентгеновские дифрактограммы порошков и образцов с помощью дифрактометра Empyrean фирмы PANalytical. На рисунке 2 и в таблице показаны рентгенограммы и фазовый анализ исходных композиций и исследуемых образцов многофазной керамики SiC-AlN с различным содержанием AlN.

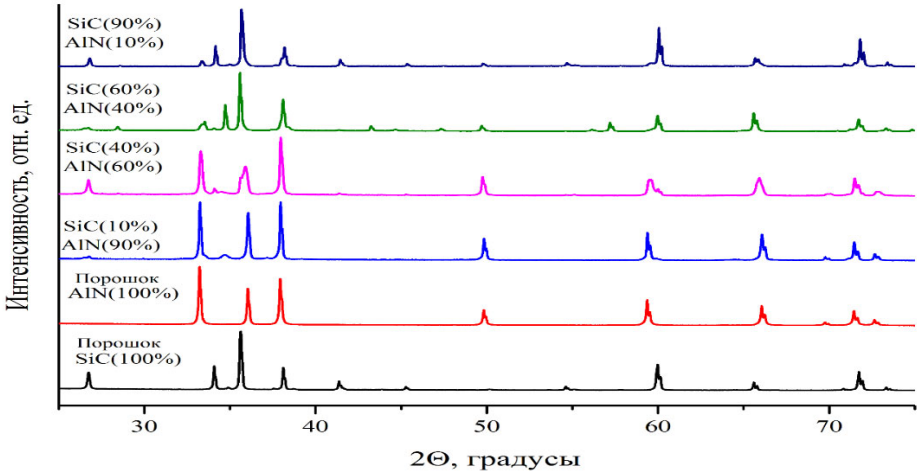


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы исходных композиций и керамики SiC-AlN

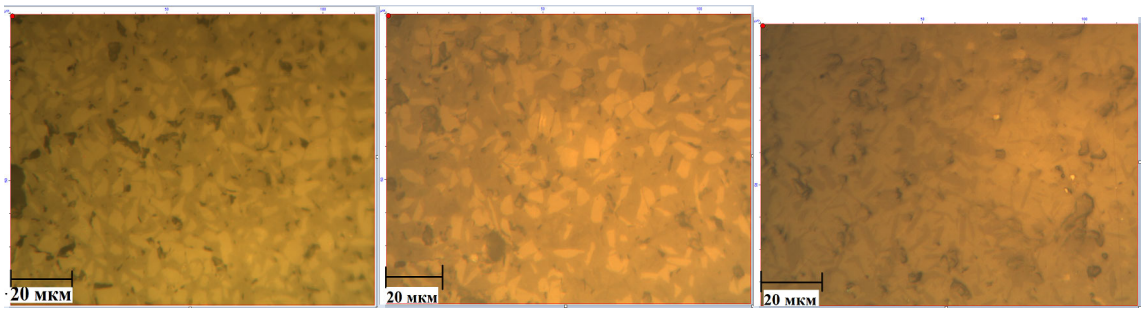
Таблица. Фазовый анализ исходных композиций и керамики SiC-AlN

Композиция	Фазовый состав
Порошок SiC	Phase Moissanite 6H (Weight fraction/ % 53.0), Phase Diamond (Weight fraction/ % 1.0), Phase Quartz low (Weight fraction/ % 7.0), Phase Silicon Carbide (Weight fraction/ % 39.0)
Порошок AlN	Phase Aluminium Nitride/ % 100.0
SiC(90%)-AlN (10%)	Phase Moissanite 6H (Weight fraction/ % 86.0), Phase Aluminium Nitride (Weight fraction/ % 14.0)
SiC(60%)-AlN (40%)	Phase Moissanite 4H (Weight fraction/ % 71.0), Phase Aluminium Nitride (Weight fraction/ % 21.0), Phase Silicon (Weight fraction/ % 3.0), Phase Aluminium (Weight fraction/ % 3.0), Phase Graphite 2H (Weight fraction/ % 4.0)
SiC(40%)-AlN (60%)	Phase Aluminium Nitride (Weight fraction/ % 64.0), Phase Moissanite 6H (Weight fraction/ % 33.0), Phase Graphite 2H (Weight fraction/ % 4.0)
SiC(10%)-AlN (90%)	Phase Aluminium Nitride (Weight fraction/ % 89.0), Phase Moissanite 4H (Weight fraction/ % 9.0), Phase Graphite 2H (Weight fraction/ % 2.0)

На рентгеновских дифрактограммах контрольных образцов присутствуют рентгенографические максимумы, соответствующие исходным компонентам SiC и AlN, с небольшим изменением относительной интенсивности. Этот факт позволяет предположить, что спеченное тело является механической смесью. Не происходит рост зерен и твердые растворы в нынешних условиях не образуются, как это происходит в случае горячего прессования. По сравнению с температурой горячего прессования, обычно выше 2100 °C, температура спекания и время в настоящем исследовании значительно ниже для завершения реакции твердого раствора.

Анализ исследуемых материалов на содержание политипов показал, что при исходных 6H SiC порошков после спекания с AlN при 1800 °C, в образцах различного состава основными фазами являются 4H-SiC и AlN. Обратные переходы 6H в 4H могут наблюдаться при высоком давлении и добавлении алюминия, который, очевидно, делает политип 4H более выгодным, а политип 6H - менее выгодным [2]. По мере увеличения содержания AlN в исследуемых образцах интенсивность фаз SiC снижается, а AlN шестиугольной кристаллической структуры (2H) постепенно усиливается.

Полученные спеченные образцы извлекали из пресс-формы, отчищались от налипаний графитовой бумаги и готовились к изучению на плотность. На рис. 3 представлены микрофотографии полученных образцов.



а) б) в)

Рисунок 3. Микрофотографии образцов керамики:
а)SiC(90 %)-AlN(10%); б) SiC(40 %)-AlN(60%); в) SiC(10 %)-AlN(90%)

На полученных образцах были измерены плотности и рассчитаны значения истинной пористости через относительную плотность.

Установлено, что с увеличением концентрации AlN плотность увеличивается, что согласуется с данными для керамики, полученной другими методами при более высоких температурах спекания [3]. Добавление 40% AlN заметно повышает плотность керамики SiC-ALN и понижает, соответственно, пористость. В пределах 40-60 % AlN плотность образца SiC-AlN меняется незначительно. И при 90 % AlN относительная плотность образца достигает 98,6 % от теоретической.

Представленные результаты показывают, что SPS методом из промышленного порошка микронной фракции могут быть получены высоко-

плотные образцы керамики на основе карбида кремния с совершенной микроструктурой, что подтверждает перспективность данного метода для экономичного производства высококачественной конструкционной карбидкремниевой керамики.

Литература

1. Tokita M. Spark plasma sintering (SPS) method, systems and applications. In: Handbook of Advanced Ceramics. Chapter 11.2.3. 2013. P. 1149–1177.
2. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов1 Пути политипных превращений в карбиде кремния. Физика твердого тела, 2019, том 61, вып. 8. Стр.1443-1447.
3. Кардашова Г.Д. Процессы спекания и электрофизические свойства керамики на основе карбида кремния с активирующими добавками: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07 /Кардашова Гюльнара Дарвиновна. Махачкала. 2004.- 159 с.

STRUCTURE AND PHASE ANALYSIS OF A SILICON CARBIDE-BASED SEMICONDUCTOR CERAMIC MATERIAL PRODUCED BY SPARK PLASMA SINTERING (SPS)

Kardashova G.D.[1], Safaraliev G.K.[2], Shabanov Sh.Sh.[1]

[1]Dagestan State University, Makhachkala;
[2]JSC Polyus Research Institute named after M.F. Stelmakh, Moscow

SiC-AlN ceramic material produced by spark plasma sintering (SPS) was studied. X-ray phase diffraction and particle size analysis of samples of various compositions were performed. The influence of AlN content on the phase composition, density, and porosity of the ceramics was determined. It has been shown that the SPS method enables the production of high-density silicon carbide-based materials at low sintering temperatures.

УДК 544.72 26-25

АДСОРБЦИОННО-РЕАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $Mo_xNi_yO_z$ КАК МОДЕЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА С НАСТРАИВАЕМОЙ АКТИВНОСТЬЮ И СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ

Магкоев Р.Т., Силаев И.В., Блиев А.П., Туриев А.М., Григорян Г.Г., Бестаева З.Н., Григоркин Д.В., Хекилаев Р.А.

Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ

Методами анализа поверхности в условиях сверхвысокого вакуума исследованы in-situ процессы формирования тройной системы $Mo_zNi_yO_z$ и её адсорбционно-реакционные свойств. Показано кардинальное усиление активности процесса молекулярных (CO+NO) конверсий на ее поверхности по сравнению с отдельными ее компонентами. Это обусловлено формированием, как особой атомной структурой поверхности с точки зрения наличия активных реакционных центров, так и электронным состоянием подложки в целом.

При сплавлении различных металлов происходит, как правило, кардинальное изменение свойств относительно таковых, присущим, входящих в состав сплава индивидуальных компонент. В значительной степени это проявляется в отношении свойств поверхности. Ситуация становится еще более разнообразной при окислении сплава [1]. Такое поведение может составить, в частности, основу разработки адсорбционно-реакционных систем и гетерогенных катализаторов с настраиваемыми функциональными параметрами. Данное обстоятельство обусловило цель настоящего исследования, заключающегося в установлении характера трансформации свойств поверхности при переходе от кристалла Mo (110) к сплаву Mo_xNi_y и далее к оксиду сплава $Mo_xNi_yO_z$. Выбор Mo и Ni обусловлен тем, что эти материалы в отдельности обладают довольно высокой каталитической эффективностью, что позволяло надеяться на появление еще более ярко выраженного синергетического эффекта при их сочетании и дальнейшего усиления при окислении формируемого сплава. Исследования проведены в условиях сверхвысокого вакуума при давлении остаточных газов на уровне $2\cdot10^{-10}$ мбар с in-situ формированием изучаемых систем методами Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКС), дифракции медленных электронов (ДМЭ), термодесорбционной спектроскопии (ТДС), измерения работы выхода в варианте Андерсона. Сплав Mo_xNi_y формировался посредством отжига при температуре 1200 К пленки Ni толщиной 5 моноатомных слоев, термически напыленной на поверхность атомно-чистой поверхности Mo (110) из ячейки Кнудсена с контролем плотности потока атомов с помощью кварцевого микрорезонатора. Оксид сформированного таким образом сплава $Mo_xNi_yO_z$

формировался отжигом системы Mo_xNi_y в атмосфере кислорода при его парциальном давлении 10^{-6} мбар.

Зависимость работы выхода системы от времени ее экспозиции в кислороде, и картина ДМЭ и структура поверхности формируемого тройного соединения $Mo_xNi_yO_z$ приведены на рис. 1. Обращает на себя внимание немонотонный характер изменения работы выхода. Первоначальный участок роста, наблюдаемы во временном интервале (1–3 мин) следует приписать тому факту, что вначале происходит хемосорбция кислорода на поверхности подложки, что приводит поляризации межфазной хемосорбционной связи в сторону электроотрицательного кислорода. Последующий спад в области (3–7 мин) обусловлен, по-видимому, диффузией кислорода в подповерхностную область и объем подложки, и тем самым, кардинальным перераспределением заряда в приповерхностной области.

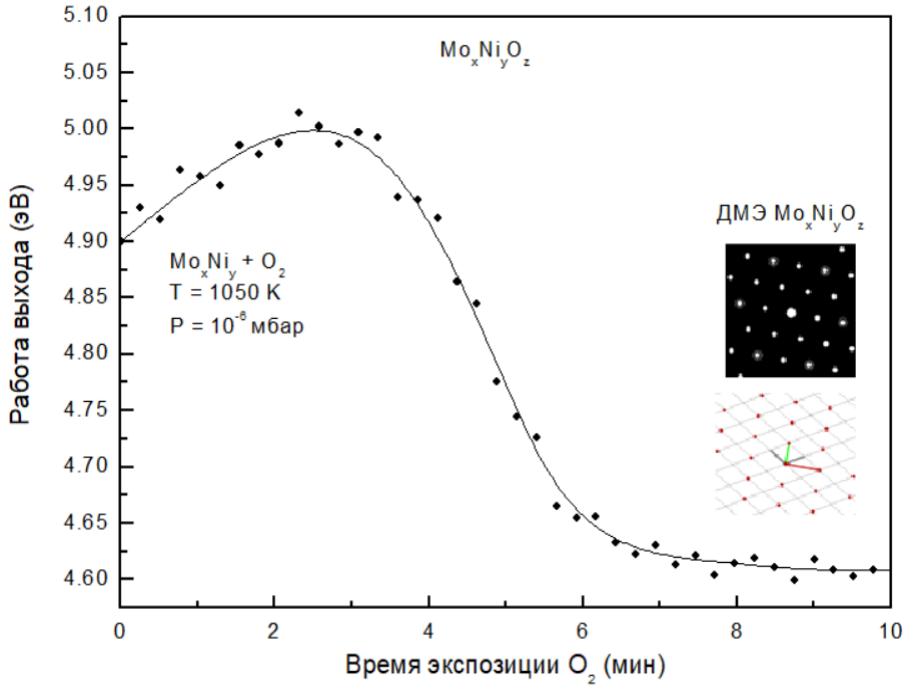


Рис. 1. Зависимость величины работы выхода системы Mo_xNi_y, поддерживаемой при температуре 1050 К, от времени ее экспозиции в атмосфере молекулярного кислорода при парциальном давлении 10^{-6} мбар. На вставке приведены картина ДМЭ и схематическое изображение соответствующей ей атомной структуры поверхности образующегося оксида

Наряду с этим, наблюдаемый спад работы выхода может быть обусловлен и реконструкцией поверхности сплава Mo_xNi_y при его окислении. Последнее подтверждается картиной ДМЭ и соответствующей ей структурой, приведенными на вставке рис. 1, свидетельствующими о формировании сверхструктур линейной симметрии, слегка смещенной от направлении (11) исходной поверхности Mo (110). Это свидетельствует о том, что поверхность формируемого оксида является менее плотноупакованной

(как иначе принято говорить «более рыхлой»), чем поверхность Mo (110). В пользу этого свидетельствует и факт понижения величины работы выхода в интервале (3–7 мин): хорошо известно, что более рыхлые грани обладают более низким значением работы выхода, вследствие перераспределения заряда на поверхности.

Наблюдаемые выше закономерности изменения электронной и атомной структуры поверхности подложки при сплавлении Mo с Ni и окислении образующегося сплава могут определять характер адсорбционно-реакционных процессов на его поверхности. Для того, чтобы сопоставить электронное состояние атомов Ni в образующемся сплаве Mo_xNi_y и в первоначальной пленке Ni на поверхности Mo(110) проведено исследование состояния тестовых молекул CO, адсорбированных на данных двух типах подложек методом ИКС. Сопоставление соответствующих C~O колебательных ИК Фурье-спектров приведено на рис. 2. Как видно из данного сопоставления, можно выделить несколько различий. Значение колебательного волновое число ν для случая CO / Mo_xNi_y (спектр 1) больше на величину 8 $см^{-1}$, чем для системы CO / Ni (111) (спектр 2). Кроме того, наблюдается уширение колебательной линии в первом случае по сравнению со вторым, сопровождаемое понижением интенсивности (меньшее отношение сигнал/шум).

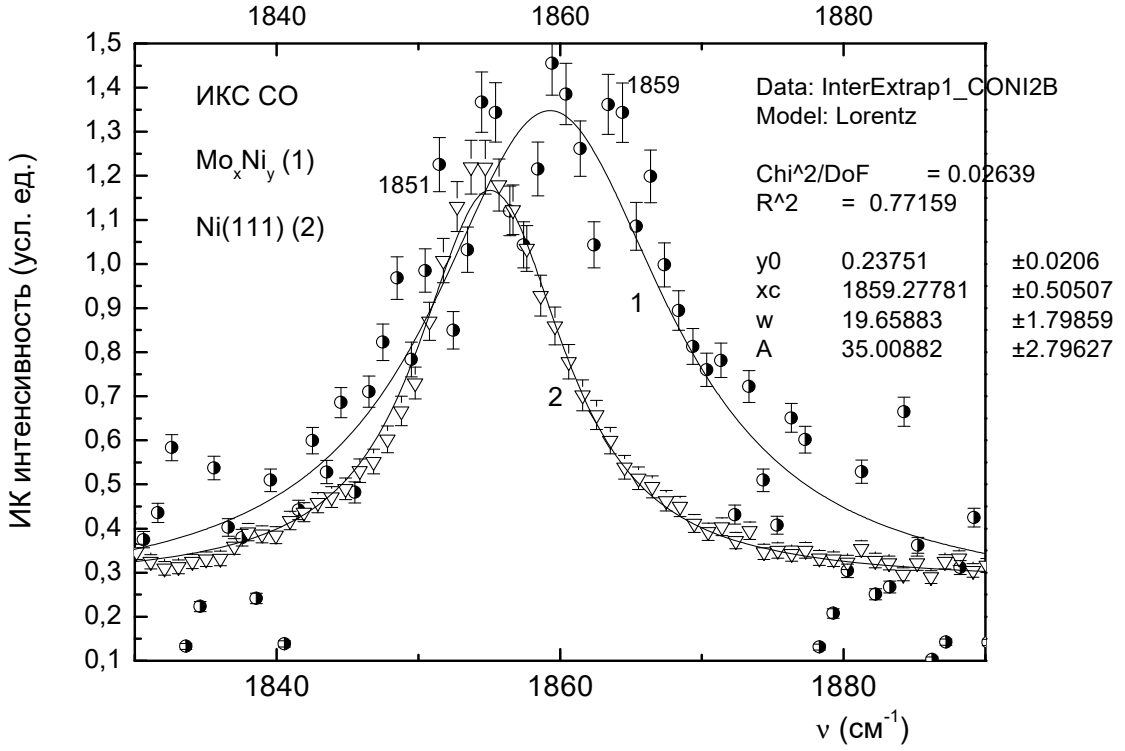


Рис. 2. ИК Фурье-спектры молекул CO, адсорбированных на поверхности сплава Mo_xNi_y (1) и плёнки Ni (111) толщиной 3 ML на поверхности Mo (110). Температура подложки в обоих случаях 90 K, экспозиция CO – 10 L. Спектры приведены к одному уровню интенсивности

В соответствии с общепринятой моделью Блухолдера хемосорбции двухатомных газов на поверхности металлов, такие спектральные особенности можно расценивать как указание на то, что электронная плотность атома никеля, входящего в состав сплава, меньше электронной плотности атома никеля, входящего в состав адсорбированной на поверхности Mo (110) пленки Ni (111). Это означает, что формирующийся сплав Mo_xNi_y характеризуется образованием поляризованных в сторону Mo связей Ni → Mo. Наряду с результатами ИК-спектроскопии CO, результаты термодесорбционной спектроскопии могут предоставить дополнительную информацию. ТДС-спектры регистрировались после адсорбции молекул CO (экспозиция 20 L) на поверхности сплава Mo_xNi_y и его оксида $Mo_xNi_yO_z$ при температуре подложек 90 К и последующем линейном росте температуры до значения 400 К.

На рис. 3 приведены десорбционные сигналы CO для данных двух типов систем. Меньшая температура десорбции CO с поверхности оксида сплава (285 К, спектр 1) указывает на меньшую энергию связи молекулы на данной поверхности, чем на поверхности сплава, для которой температура десорбции составляет 315 К (спектр 2). Данное обстоятельство можно сопоставить с общей тенденцией, заключающейся в том, что при переходе от переходных к благородным металлам энергия адсорбции молекул закономерно уменьшается, что позволяет представить рассматриваемый переход от сплава к его оксиду как подчиняющийся данной тенденции.

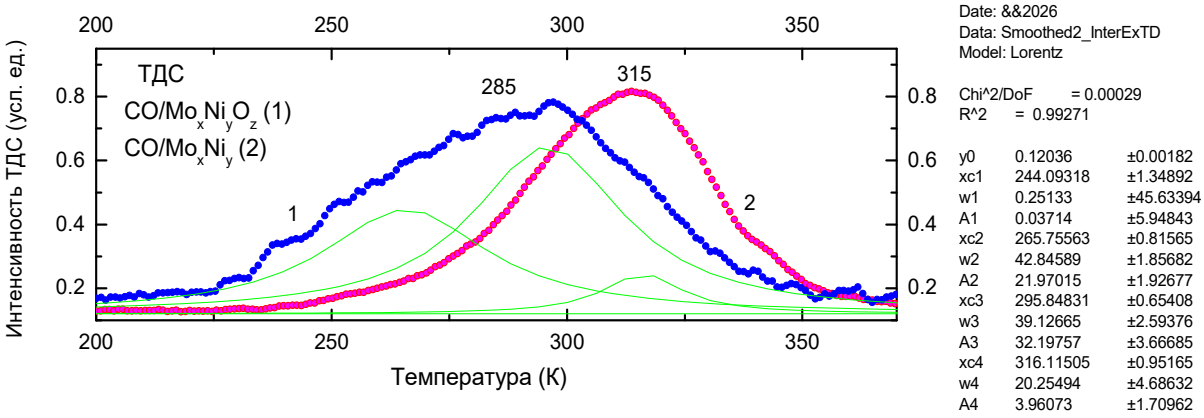


Рис. 3. Термодесорбционные спектры CO для систем CO/Mo*x*Ni*y*O*z* (1) и CO/Mo_xNi_y (2) при экспозиции CO 20 L

Кроме того, составной характер спектра 1 указывает на то, что молекулы, находящиеся на поверхности оксида, расположены в разных адсорбционных центрах, характеризуемых, различными значениями энергии адсорбции. Последнее согласуется с наблюдаемой по данным ДМЭ (см. рис. 1) реконструкцией поверхности оксида сплава, представляющего собой более «рыхлую» атомную структуру и, следовательно, состоящую из адсорбционных центров различной природы, характеризуемых разной энергией

адсорбции. Общая тенденция снижения энергии связи молекул CO на поверхности оксида сплава, согласующаяся с приведенными даными ИК-спектроскопии, указывает на то, что, согласно модели Блухолдера, между двух конкурирующих процессов переноса заряда со связывающей 4σ-орбитали CO в подложку и обратного переноса заряда из подложки на антисвязывающую $2\pi^*$-орбиталь CO, преобладающим является последний. Это приводит к уменьшению энергии хемосорбции молекулы CO, с одной стороны, и повышению частоты внутримолекулярных колебаний – другой. Обе эти тенденции в целом характерны для подложек из благородных металлов, что позволяет предположить, что процесс сплавления Mo с Ni и последующее окисление сплава трансформирует адсорбционно-реакционные параметры подложки в сторону, характерную для благородных металлов. С точки зрения реакционной активности поверхности, кардинальной особенностью в последовательности Mo (Ni) → Mo_xNi_y → $Mo_xNi_yO_z$ является, то, что активность реакции CO + NO → CO_2 +N_2 возрастает практически на порядок. При этом, важным моментом является то, что после реализации многократных циклов данной молекулярной конверсии поверхность тройной системы $Mo_xNi_yO_z$ остается практически неизменной, как и до реакции. Это указывает на стабильность катализатора, что, наряду с высокой активностью, свидетельствует о высоком потенциале его технологического применения.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ СОГУ (FEFN-2024-0002).

Литература

[1] W. Gao, C. Hua, T. Niu, M. Zhou // Surf. Sci. Reports. 2026. V. 81. P. 100677.

ADSORPTION-REACTION PROPERTIES OF THE SURFACE OF THE TERNARY SYSTEM $Mo_xNi_yO_z$ AS A MODEL CATALYST WITH TUNABLE ACTIVITY AND SELECTIVENESS

Magkoev R.T., Silaev I.V., Bliev A.P., Turiev A.M., Grigoryan G.G., Bestaeva Z.N., Grigorkin D.V., Hekilaev R.A.

North Ossetian State University, Vladikavkaz

Using ultrahigh vacuum surface analysis techniques, the formation of the ternary $Mo_xNi_yO_z$ system and its adsorption-reaction properties were studied in situ. A dramatic increase in the activity of molecular (CO+NO) conversions on its surface was demonstrated compared to its individual components. This is due to both the unique atomic structure of the surface (in terms of the presence of active reaction centers) and the electronic state of the substrate as a whole.

УДК. 538.9 26-26

МОЩНОСТЬ, ТЕРЯЕМАЯ И ПРИОБРЕТАЕМАЯ "ЭНЕРГОСТАТОМ" ПРОВОДНИКОВ, В КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Рабаданов М.Х., Гаджимагомедов С.Х., Исхаков М.Э., Эмиров Р.М., Рабаданова А.Э., Мурлиев Э.К., Фараджев Ш.П, Ахмедов А.М.

Дагестанский государственный университет, Махачкала

Представлена расшифровка линейной корреляции электросопротивления с термодинамическим комплексом, представляющим собой произведение коэффициента теплового расширения (КТР) на температуру. Показано, что природа обратимости температурных зависимостей кинетических свойств проводников связана с обратимостью ангармонизма колебаний, как в равновесном состоянии, так и при переходе из одного равновесного состояния в другое. Мощность, теряемая и приобретаемая системой в целом, определяется изменением производной температурной зависимости объема по температуре, что формирует температурную зависимость ее свойств, изменяющихся на много порядков.

На основе температурных зависимостей электросопротивления и теплового расширения металлических проводников нами ранее была установлена [1-4] закономерность:

$$\rho(T) - \rho_0 = \rho^{ph} = \rho^* \cdot \beta(T) \cdot T \qquad (1)$$

Здесь $\rho(T)$, ρ_0, ρ^{ph}, ρ^* – текущее, экстраполированное в 0К, фононное и характеристическое электросопротивления соответственно; $\beta(T) = dV/VdT$ – коэффициент теплового расширения при температуре T. Таким образом, было показано, что между атермическим электросопротивлением ρ^{ph}/T, т.е. той частью электросопротивления, которая учитывает нелинейность $\rho(T)$, и $\beta(T)$ существует линейная связь в интервале от близких к 0К температур до плавления. Эта закономерность выполняется также в каждой фазе для проводников, претерпевающих фазовые переходы второго рода – магнитный [4] или атомный [3] порядок-беспорядок, а также в жидкой фазе [1], разница лишь в значениях ρ^*. Такая же связь существует между атермической фононной теплопроводностью W^{ph}/T и $\beta(T)$ [5]. В случае проводников, у которых концентрация носителей заряда зависит от температуры и допирования, например, интерметаллидов и «странных» металлов, связь обнаруживается между их температурными коэффициентами электросопротивления $\alpha_\rho(T) = d\rho/\rho dT$ с $\beta(T)/T$ и $\beta(T)$ соответственно.

В настоящей работе приведена природа связи атермического электросопротивления классических металлов с коэффициентом теплового

расширения. Показано, что работа, совершаемая системой за счет убыли свободной энергии, непосредственно связана с ангармонизмом колебаний атомов. Обращается внимание на то, следует различать ангармонизм колебаний атомов в равновесном состоянии и эффект ангармонизма, возникающий из-за изменения межатомного расстояния при переходе в новое равновесное состояние. В равновесном состоянии ангармонические колебания атома, вблизи минимума потенциала межатомного взаимодействия, приводят к незначительному линейному изменению межатомного расстояния. В то время как, при переходе из одного равновесного состояния в другое, межатомное расстояние (а, следовательно, и ангармонизм) изменяется дискретно, что характеризуется значением КТР. Т.е., производная объема по температуре меняется скачком, подобно тому, как дискретно меняется производная температурной зависимости энтальпии (теплоемкость) по температуре. При 0К обобществленные заряды в проводниках, обладающие собственным энергетическим спектром, представляют собой «энергостат», являющийся вириалом. Это баланс между кинетической энергией квантовой хаотизации одноименных зарядов и потенциальной энергией их притяжения через решетку. Формирование температурных зависимостей свойств, которые изменяются на многие порядки, обеспечивается незначительным размытием уровня Ферми, задающего значение энергии этого «энергостата». Очевидно, что в квазистатическом процессе энергия, теряемая и приобретаемая "энергостатом", незначительна. Однако мощность, теряемая и приобретаемая системой в целом, при формировании температурных зависимостей ее свойств может изменяться на много порядков, например, как для классических металлов.

Рисунок 1 демонстрирует подобие температурных зависимостей КТР и атермического фононного электросопротивления, обусловленного изменением объема, который согласно (1) сам является функцией температуры. Представляя выражение (1) в виде:

$$\frac{\rho_1^{ph}}{\beta_1 T_1} = \frac{\rho_2^{ph}}{\beta_2 T_2} = \cdots \frac{\rho_D^{ph}}{\beta_D T_D} = \cdots \frac{\rho_{melt}^{ph}}{\beta_{melt} T_{melt}} = \rho^* = const, \qquad (2)$$

можно видеть, что отношение ρ^{ph} к комплексу $\beta(T)\cdot T$ является величиной постоянной, характеристической для каждого проводника. Подобие температурных зависимостей теплоемкости и атермического электросопротивления, в пределах высоких и низких температур, было установлено Грюнайзеном [6], согласно аналитическим выражениям, полученным для них в дебаевском приближении. Однако на практике для теплоемкости и $\rho(T)/T$ закономерности наподобие (2) не наблюдается, даже для чистых

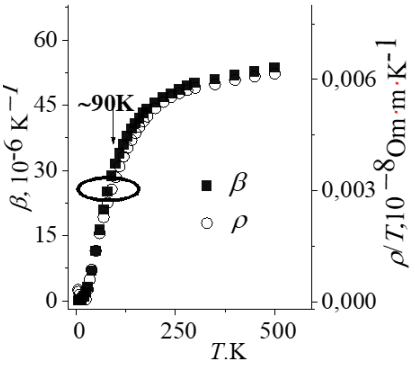


Рис. 1 Зависимости $\beta(T)$ $\rho(T)/T$ для меди

металлов. Для понимания смысла (1), (2) и природы связи этих параметров уточним физический смысл величин $\rho^{ph}(T)$ и $\beta(T)/T$.

Существует различие, более того, противоречие в представлениях понятий времени релаксации в формулах Друде - Блоха и Максвелла для фононного сопротивления. Эти выражения были получены в рамках дрейфовой и диффузионной (индуцирование заряда противоположного знака) моделей соответственно:

$$\rho_{D\text{-}B}(T) = m/ne^2\tau_{D\text{-}B}(T), \quad (3)$$

$$\rho_M(T) = \tau_M(T)/\varepsilon_0. \quad (4)$$

Здесь m, e и n – масса, заряд и концентрация электронов, ε_0 – диэлектрическая постоянная, $\tau_{D\text{-}B}$ и τ_M – времена релаксации согласно Друде-Блоху и Максвеллу соответственно. В обоих случаях они рассматриваются как времена релаксации зарядовых возбуждений системы к исходному состоянию после ее отклонения от зарядовой однородности в электрическом поле. Как видно из (3) и (4), наблюдается противоречие понятий времен $\tau_{D\text{-}B}$ и τ_M, которые обратно и прямо пропорциональны $\rho(T)$ соответственно. Первая концепция основана на понятиях времени, или средней длины свободного пробега, зависящих от сечения рассеяния на потенциале (псевдопотенциале) решетки экранированных ионов. Вторая концепция исходит из теоремы Гаусса, согласно которой ток понимается как скорость ответной реакции системы, в виде возникновения в ней противоположной напряженности электростатического поля, при наличии внешней разности потенциалов. В работе [7] было показано, что температурная зависимость времени свободного пробега в модели Друде-Блоха, представляется в виде:

$$\tau_{D\text{-}B}(T) = \tau_{D\text{-}B}^*/\beta(T)T, \quad (5)$$

а времени максвелловского «растекания» зарядового возбуждения как:

$$\tau_M(T) = \tau_M^* \beta(T)T. \quad (6)$$

При этом отметим, что характеристические времена $\tau^*_{D\text{-}B}$ и τ^*_M [7], рассчитанные согласно (3) и (4) по данным ρ^*, для обеих концепций находятся в пределах одного порядка $<10^{-17}$s. При этом $\tau_M(T) < \tau^*_M$, а $\tau_{D\text{-}B}(T) > \tau_{D\text{-}B}^*$. Выражения (5) и (6), с учетом (3) и (4), одинаково хорошо [2] описывают зависимости $\rho(T)$ металлов и сплавов. Заметим, виртуальные представления ($\tau_{D\text{-}B}$) препятствуют пониманию роста $\rho(T)$ проводников после достижения предела Иоффе-Регеля, а также перехода материалов в сверхпроводящее состояние, что предполагает «бесконечность» времени релаксации в (3). Тогда как в рамках концепции Максвелла, этих проблем нет. Очевидно, что для понимания физического смысла времени релаксации τ_M (6) необходима расшифровка смысла термодинамического комплекса:

$$\beta(T) \cdot T = \frac{PdV}{PV}\frac{T}{dT}. \quad (7)$$

Согласно теореме вириала [8] для конденсированных сред: $PV = E_{пол}/3$, значения PV и PdV составляют одну треть от полной энергии ($E_{пол}/3$) и от ее изменения ($dE_{пол}/3$). В каждом равновесном состоянии полная энергия равна: $E_{пол} = f(T)k_BT$, где $f(T)$ некоторая функция, характеризующая значение энергии возмущения (возбуждения), определяющей рассеяние, например, электронов на фононах [9, 10]. Изменение этой энергии при изменении температуры на dT равно:

$$dE_{пол} = f(T)k_BdT + df(T)\,k_BT,$$

где второе слагаемое равно нулю, поскольку при малой вариации температуры $T_i = T_{i-1} + dT$, значение изменения полной энергии достигает минимума. Функция $f(T)$ пока однозначно не определена [9, 10], однако знание этой функции не требуется при определении отношения, так как $E_{пол}/dE_{пол} = T/dT$. Поскольку в квазистатическом изотермическом процессе, работа совершается за счет убыли свободной энергии: $dF(T) = TdS_F(T)$, а $dE_{пол}$ определяется изменением энтальпии: $dH(T) = TdS_H(T)$, выражение (7) можно представить, как:

$$\beta(T)\cdot T = TdS_F(T)/T\,dS_H(T). \qquad (8)$$

Принимая во внимание (2) и (8), имеем:

$$\tau_M(T) = \tau^* \frac{dS_F(T)}{dS_H(T)}. \qquad (9)$$

Из (9) следует, что в каждом равновесном состоянии время релаксации τ_M характеризует инерционность термического возбуждения системы атомов в процессе совершения работы по расширению. Значение τ^* – характеризует максимальную инерционность реакции атомной подсистемы. Тогда в цикле квазистатического процесса, пока температура изменяется на dT, до перехода в новое равновесное состояние, выполняется равенство:

$$\frac{TdS_F(T)}{\tau(T)} = \frac{TdS_H(T)}{\tau^*}. \qquad (10)$$

Здесь левая часть представляет собой суммарную мощность, теряемую и поглощаемую энергостатом при повышении или снижении термического возбуждения электронной и атомной подсистем. Правая часть представляет собой дискретную порцию энергии, теряемой и получаемой энергостатом системы, находящимся в контакте с внешним термостатом при нагревании и охлаждении соответственно. Равенство (10) по абсолютной величине и рост энтропий навстречу, согласно принципу Ле-Шателье–Брауна, указывают на выход этих энтропий на экстремаль. Согласно эмпирической закономерности (3) эти процессы в каждом цикле повторяются, причем обратимо, при квазистатическом нагревании и охлаждении. Выражение (10) представляет два промежуточных такта из четырех, совершаемых системой при переходе из одного состояния в другое в квазистатиче-

ском процессе. Полное описание этого перехода, с учетом начального и конечного тактов, которое представляется уравнением Майера для классических проводников, мы приводим в заявленной, но еще не опубликованной работе, посвященной связи между электросопротивлением и термодинамическими параметрами классических проводников.

Работа выполнена при поддержке ГЗ FZNZ-2025-0003

Литература

1. Пашаев Б.П., Палчаев Д.К. , ИФЖ (1981), Т. 41, № 4, С. 717.
2. Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., и др., ТВТ (2007), Т.45, № 5, С. 700.
3. Мурлиева Ж.Х. Исхаков М.Э. и др.,ТВТ (2012), Т.50, № 4, С. 644.
4. Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., и др., ТВТ (2017), Т. 55. № 3. С. 402.
5. Мурлиева Ж.Х., Казбеков К.К. и др., ФТТ (2003), Т. 45, № 12, С.2173.
6. Goran Grimvall Thermophysical properties of materials, The Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden (1999) ELSEVIER North-Holland –1999, 424 p.
7. Palchaev D.K., Murlieva Zh.Kh., Jour. of Phys.: Conf. Ser. 747 (2016) 012040.
8. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы, М.: Мир (1969), 647 с.
9. Займан Дж. Принципы теории твердого тела, М.:Мир (1974). – 472 с.
10. Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах М.: Мир (1971), 470 с.

POWER LOST AND GAINED BY A CONDUCTOR'S "ENERGOSTAT" DURING A QUASI-STATIC TEMPERATURE CHANGE

Palchaev D.K., Murlieva Zh.Kh., Rabadanov M.Kh., Gadzimagomedov S.Kh., Iskhakov M.E., Emirov R.M., Rabadanova A.E., Murliev E.K. Faradzhev Sh.P., Akhmedov A.M.

Dagestan State University, Makhachkala,Russia

This paper presents a decipherment of the linear correlation between electrical resistance and a thermodynamic complex, which is the product of the coefficient of thermal expansion and temperature. It is shown that the nature of the reversibility of the temperature dependences of the kinetic properties of conductors is related to the reversibility of the anharmonicity of oscillations, both at equilibrium and during transitions from one equilibrium state to another. The power lost and gained by the system as a whole is determined by the change in the derivative of the temperature dependence of volume with respect to temperature, which shapes the temperature dependence of its properties, varying by many orders of magnitude.

УДК 536.21:592:621 26-27

К ОПИСАНИЮ ТЕМПЕРАТУРНО-БАРИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЕСТЕСТВЕННЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аливердиев А.А.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного института высоких температур Российской академии наук, Махачкала
Дагестанский государственный университет, Махачкала

Приводится анализ экспериментальных температурных и барических зависимостей теплопроводности образцов естественных и искусственных композитных материалов. Рассматриваются экспериментальные данные для ряда полупроводниковых соединений различной упорядоченности, а также горных пород. Делается попытка оценки температурных границ применимости степенного подхода.

Описание температурной зависимости эффективной теплопроводности композиционных материалов осуществляется различными способами. Распространённым подходом, основанным на расчёте решеточной теплопроводности в предположении трехфононных событий, является установление линейной связи $\lambda^{-1}(T)$ или $\lambda\left(T^{-1}\right)$. Учёт четырехфононных событий приводит к усилению температурной зависимости решеточной теплопроводности ($\lambda \sim T^{-5/3}$). Действительно, как показали, в том числе, и наши исследования, для монокристаллов модуль степенного коэффициента часто превосходит единицу при отрицательном знаке, и проявляется усиление температурной зависимости теплопроводности с давлением [1]. Обратная пропорциональность решеточной теплопроводности от температуры также перестаёт выполняться при высоких температурах, когда длина свободного пробега становится короче элементарной ячейки.

При наноструктурировании материала анизотропия эффективной теплопроводности может достигать экстремальных значений [2, 3].

В качестве альтернативного эмпирического подхода, дающего возможность учесть различные механизмы теплопереноса, можно выделить аппроксимацию температурной зависимости эффективной теплопроводности степенным законом $\lambda(T)=\lambda(T_0)\cdot(T/T_0)^n$ [4], что позволяет учесть, как волновой ($-n \geq 1$), так и характерный для аморфных тел активационный ($n \approx 0.5$) механизмы теплопереноса [5, 6]. Нарушение упорядоченности структуры приводит к ослаблению процессов рассеяния тепловых волн и ослаблению температурной зависимости эффективной теплопроводности. Например, для режима рассеяния фононов на коротких расстояниях взаи-

модействия, заданных точечными дефектами, теоретическая оценка даёт значение $n \approx -1/2$.

В докладе на основании обобщения обширного набора экспериментальных данных делается попытка оценки границ применимости степенного подхода.

Автор выражает глубокую признательность друзьям и коллегам, в соавторстве с которыми был получен ряд представленных в докладе результатов, а также посвящает данный доклад светлой памяти С.Н. Эмирова и Ю.П. Заричняка.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ 25-29-01110.

Литература

1. Алиев Р.М., Аливердиев А.А., Заричняк Ю.П., Рамазанова Э.Н., Бейбалаев В.Д., О влиянии давления на температурную зависимость эффективной теплопроводности антимонида галлия с разной степенью упорядочения // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2022. – № 6. – С. 23–28. DOI: 10.31857/S1028096022060048.
2. Заричняк Ю.П., Аливердиев А.А., Алексеев Е.В., Савватеева М.В., Ходунков В.П., Экстремальная анизотропия теплопроводности одностенных углеродных нанотрубок со структурой свитка-рулона // Ученые записки физического факультета Московского университета. – 2024. – № 3. – 2430701.
3. Савватеева М.В., Пилипенко Н.В., Баранов И.В., Аливердиев А.А., Колодийчук П.А Теплопроводность многослойных наносвитков из гексагонального нитрида бора // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2026. – Т. 26. – № 2. – С. 266-274 DOI: 10.17586/2226-1494-2026-26-2-266-274.
4. Аливердиев А.А., Алиев Р.М., Амирова А.А., Бейбалаев В.Д., Григорьев Б.А., Заричняк Ю.П., Эфендиева М.Р. Зависимость эффективной теплопроводности гранитов от давления и температуры // ТВТ. – 2024. – V. 62 (2) – P. 196-201 DOI: 10.31857/S0040364424020051.
5. Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Бейбалаев В.Д., Рамазанова Э.Н., Алиев Р.М., Амирова А.А., О влиянии давления на температурную зависимость теплопроводности халькогенида мышьяка разной упорядоченности // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2021. – № 9. – Т. 85. – С. 1272–1276 DOI: 10.31857/S036767652109009X.
6. Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Алиев Р.М., Рамазанова Э.Н., Заричняк Ю.П., Григорьев Б.А. О влиянии упорядочения структуры, температуры и давления на процессы переноса тепла в минералах и сплавах // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2021. – № 9. – Т. 85. – С. 1277–1280 DOI: 10.31857/S0367676521090106.

TO DESCRIPTION OF THE TEMPERATURE-PRESSURE DEPENDENCE OF THERMAL CONDUCTIVITY OF NATURAL AND ARTIFICIAL COMPOSITE MATERIALS

A.A. Aliverdiev

IGRRE JIHT RAS, Makhachkala
Dagestan State University, Makhachkala

An analysis of experimental temperature and pressure dependences of the thermal conductivity of samples of natural and artificial composite materials is presented. Experimental data for a number of semiconductor compounds with varying ordering, as well as rocks, are considered. An attempt is made to estimate the temperature limits of applicability of the power-law approach.

УДК 538.958 26-29

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ $(FeIn_2S_4)_{0,97}(CuInS_2)_{0,03}$

Рагимов С.С.[1,2], Абдуллаева Ш.С.[3], Бабаева А.Э.[2], Искендерова П.М.[3]

[1]Бакинский государственный университет,
НИИ Физических Проблем, Баку
[2]ПЮЛ "Институт Физики"
Министерства Науки и Образования Азербайджана, Баку
[3]ПЮЛ "Институт Химии"
Министерства Науки и Образования Азербайджана, Баку

Проведено исследования спектров оптических постоянных: показателей преломления n(E), поглощения k(E), коэффициента поглощения α(E) и диэлектрической проницаемости в области энергий фотонов 0,07–6,5 эВ. Оценена ширина запрещенной зоны $(FeIn_2S_4)_{0,97}(CuInS_2)_{0,3}$ согласно экспериментальным данным по эллипсометрическим измерениям (1,1 эВ).

Интерес к исследованию полупроводниковых соединений легированные магнитными примесями обусловлены тем, что это может привести к появлению ферромагнетизма при комнатной температуре. С другой стороны, такие соединения обладают одновременно зарядовыми и спиновыми свойствами что и позволяют их использовать в спинтронных приборах.

Для создания различных функциональных устройств, управляемых магнитным полем, используется соединение $FeIn_2S_4$ которое кристаллизуются в кубической структуре [1, 2]. С другой стороны, $CuIn_2S_4$ является также перспективным оптическим полупроводниковым материалом. Тройные сульфиды металлов привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным оптическим и электронным свойствам. В частности, $FeIn_2S_4$ относится к классу шпинельных соединений, обладающих хорошей химической стабильностью и подходящей шириной запрещённой зоны для работы в видимом диапазоне спектра. Получение твердых растворов на основе этого материала и исследование их оптических свойств представляет особый интерес [3, 4].

В данной работе представлены результаты эллипсометрических исследований оптических свойств таких как показателей преломления $n(E)$, поглощения $k(E)$, коэффициента поглощения $\alpha(E)$ и диэлектрической проницаемости в области энергий фотонов 0,07–6,5 эВ твердого раствора $(FeIn_2S_4)_{0,97}(CuInS_2)_{0,3}$. Ширина запрещённой зоны является одним из ключевых параметров полупроводников, которое определяет спектральную область поглощения [5]. Этот параметр делает материал перспективным для применения в фотокатализе, солнечных элементах и сенсорах. На основе экспериментальных данных оценена ширина запрещенной зоны данного материала.

На рис. 1 представлена зависимость диэлектрической функции, а на рис. 2–коэффициентов преломления и экстинции $(FeIn_2S_4)_{0,97}(CuInS_2)_{0,3}$ в области энергии 0,07–6,5 эВ. Стандартное представление комплексной диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega).$$

Здесь ε_1 – действительной часть диэлектрической проницаемости, ε_2 – мнимая часть диэлектрической проницаемости. Как видно из рис. 1, с увеличением энергии наблюдается уменьшение действительной части диэлектрической проницаемости ε_1, что связано с ослаблением поляризационного отклика материала на высоких частотах. Мнимая часть ε_2 демонстрирует выраженный максимум, соответствующий области интенсивного поглощения, вероятно обусловленного электронными переходами. Поведение ε_1 и ε_2 согласуется с дисперсионными соотношениями и указывает на наличие резонансных процессов в исследуемом диапазоне энергий.

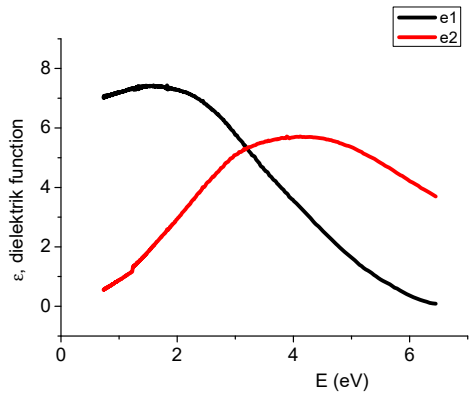


Рис. 1. Энергетическая зависимость диэлектрических постоянных $FeIn_2S_4)_{0,97}(CuInS_2)_{0,03}$

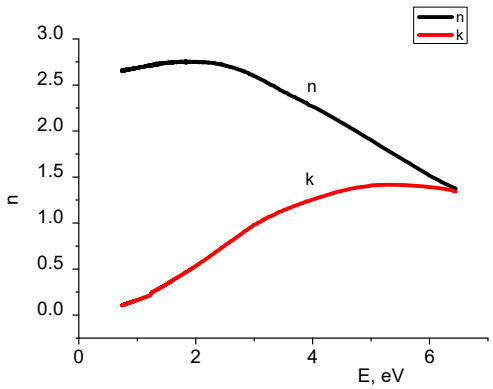


Рис. 2. Энергетическая зависимость коэффициентов преломления и экстинции $FeIn_2S_4)_{0,97}(CuInS_2)_{0,03}$

На зависимости ε_2 от энергии видно, что при $E \approx 0{,}73$–$1{,}0$ эВ $\varepsilon_2 \approx 0{,}5$–$0{,}6$ (очень мало, почти «фон»); начиная с $E \approx 1{,}1$–$1{,}3$ эВ начинается устойчивый рост, а выше рост становится выраженным. Это указывает на то, что край поглощения выше 1 эВ. С другой стороны, рост ε_2 плавный, без резкого скачка, что характерно для непрямого перехода.

Ширина запрещённой зоны была определена методом Тауца (Tauc) для непрямых переходов. Сперва вычислен показатель поглощения (α) через ε_1 и ε_2 и k. Далее построена зависимость $(\alpha E)^{1/2}$ от E от E (рис. 3). Найден линейный участок (область края поглощения) и сделана линейная аппроксимация (экстраполяция к нулю). По линейной аппроксимации зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от энергии получено значение $E_g = 1{,}1$ эВ.

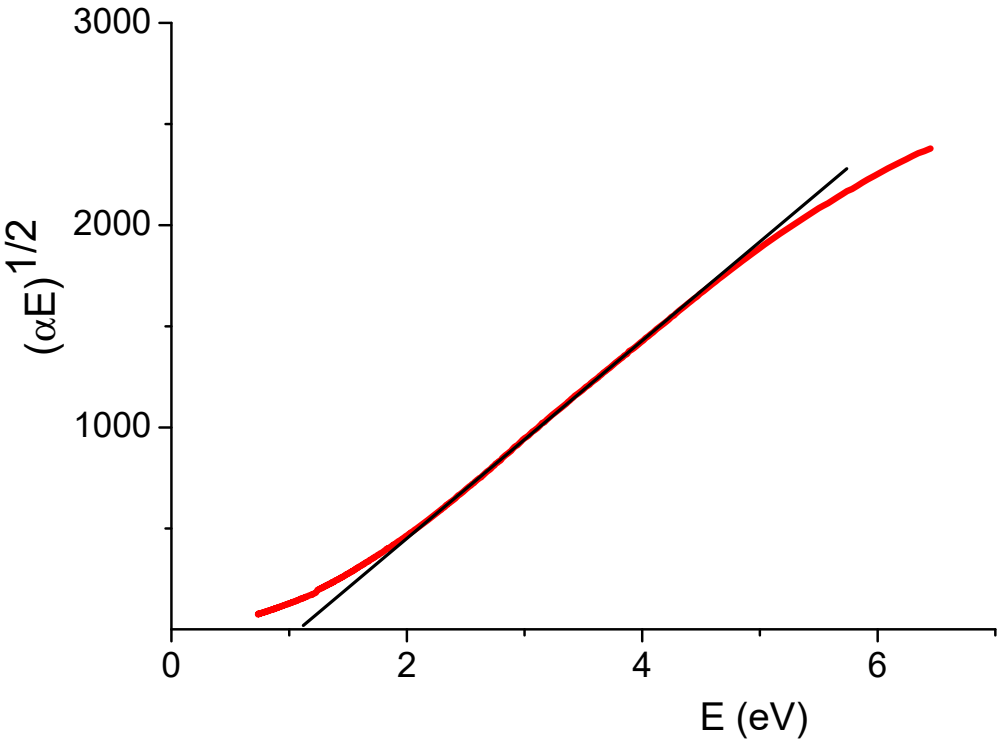


Рис. 3. Энергетическая зависимость
коэффициентов поглошения $FeIn_2S_4)_{0,97}(CuInS_2)_{0,03}$

Таким образом, $FeIn_2S_4)_{0,97}(CuInS_2)_{0,03}$ является перспективным полупроводниковым материалом с выраженными оптическими свойствами в видимом диапазоне. Его характеристики определяются электронной структурой, дефектами и размерными эффектами. Дальнейшие исследования направлены на оптимизацию синтеза и повышение эффективности применения в фотокатализе и оптоэлектронике.

Литература

[1]. И.В. Боднарь, С.А. Павлюковец, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. Выращивание монокристаллов $FeIn_2S_4$ и создание фоточувствительных структур на их основе, ФТП, **43** (2009) 1553−1556.

[2]. Т.Г. Баругу. Тепловое расширение монокристаллов $(FeIn_2S_4)_{0,5}(AgIn_5S_8)_{0,5}$, Доклады БГУИР, **114** (2018) 18-22.

[3]. И.В. Боднарь, Т.Г. Баругу, Ю.В. Касюк, Ю.А. Федотова. Твердые растворы $(FeIn_2S_4)_x(AgIn_5S_8)_{1-x}$ кристаллическая структура, ядерные гамма-резонансные спектры и ширина запрещенной зоны, ФТП, **51** (2017) 1434–1438.

[4]. Ш.С. Абдуллаева, Ф.М. Мамедов, И.Б. Бахтиярлы. Квазибинарный разрез $CuInS_2$–$FeIn_2S_4$, Журнал Неорганической Химии, **64 (**2019) 1–6.

[5]. S.S. Ragimov, V.E. Bagiev, A.I. Aliyeva, A.A. Saddinova, On the Band Gap of $AgSbSe_2$, Semiconductors, **55** 928 (2021), https://doi.org/10.1134/S106378262104014X.

DETERMINATION OF THE BAND GAP WIDTH OF $(FeIn_2S_4)_{0.97}(CuInS_2)_{0.03}$

Ragimov S.S.[1,2], Abdullayeva Sh.S.[3], Babayeva A.E.[2], Isgenderova P.M.[3]

[1]Baku State University, Research Institute of Physical Problems, Baku
[2]Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
"Institute of Physics" PLE, Baku
[3]Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
"Institute of Chemistry" PLE, Baku

The spectra of optical constants such as refractive index n(E), absorption k(E), absorption coefficient α(E) and permittivity in the photon energy range of 0.07–6.5 eV were studied. The band gap of $(FeIn_2S_4)_{0.97}(CuInS_2)_{0.3}$ was estimated according to experimental data from ellipsometric measurements (1.1 eV).

УДК 621.382 26-30

ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РОСТА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРЕКУРСОРОВ $K_2Cr_2O_7$ И NH_4I

Мирошникова И.Н.[1], *Макарук К.С.*[1], *Попов А.И.*[1], *Мирошников Б.Н.*[1], *Маскаева Л.Н.*[2,3]

[1]Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва
[2]Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург
[3]Уральский федеральный университет, Екатеринбург

В настоящей работе представлены результаты сравнения структурных параметров поликристаллических пленок сульфида свинца PbS, полученных химическим методом в присутствии дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и йодида аммония NH_4I. Установлено, что добавление в реакционную ванну NH_4I приводит к изменению преимущественного направления роста кристаллитов с (111) на (200) и уменьшению их среднего размера.

Сульфид свинца PbS является прямозонным полупроводниковым материалом, который используется в качестве фоточувствительного элемента в оптико-электронных системах, работающих в ИК-диапазоне (от 1 до 3 мкм). Варьирование параметров химического осаждения тонких пленок, например, добавление в реакционную ванну прекурсоров различной физико-химической природы позволяет достаточно просто изменять основные параметры структур (состав, морфологию поверхности, фотоэлектрические свойства и др.) под различные задачи. Известно, что добавление окислителей, которое предполагает встраивание атомов кислорода в кристаллическую решетку PbS, приводит к изменению типа проводимости (с *n*-типа на *p*-тип) и формированию внутри запрещенной зоны акцепторных ловушечных уровней, которые способствуют увеличению времени жизни дырок, а, как следствие, увеличению чувствительности структур [1, 2]. Однако ранее не было проведено исследований по сравнению влияния прекурсоров окислителя – дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и йодида аммония NH_4I в различном молярном содержании совместно и раздельно на структуру поликристаллических пленок PbS.

В настоящей работе исследовались образцы PbS, полученные химическим методом осаждения в реакционной ванне при температуре 80 °C на стеклянные подложки с добавлением прекурсоров $K_2Cr_2O_7$ в качестве окислителя в молярном содержании от 10^{-5} до 10^{-4} моль/л и NH_4I в молярном содержании 0,2 моль/л совместно и раздельно, время осаждения составляло 90 минут.

Были проведены исследования структур на рентгеновском дифрактометре Empyrean (Panalytical) по методике XRD (рентгеновская дифракция в скользящем пучке). Съемка дифрактограмм проводилась в симмет-

ричной геометрии Брега–Брентано в режиме сканирования по 2θ – ω с использованием излучения CuK_α (λ = 1,540605 Å) при 45 кВ и 40 мА.

На рис. представлены дифрактограммы для образцов, в реакционную ванну которых были добавлены прекурсоры $K_2Cr_2O_7$ и NH_4I.

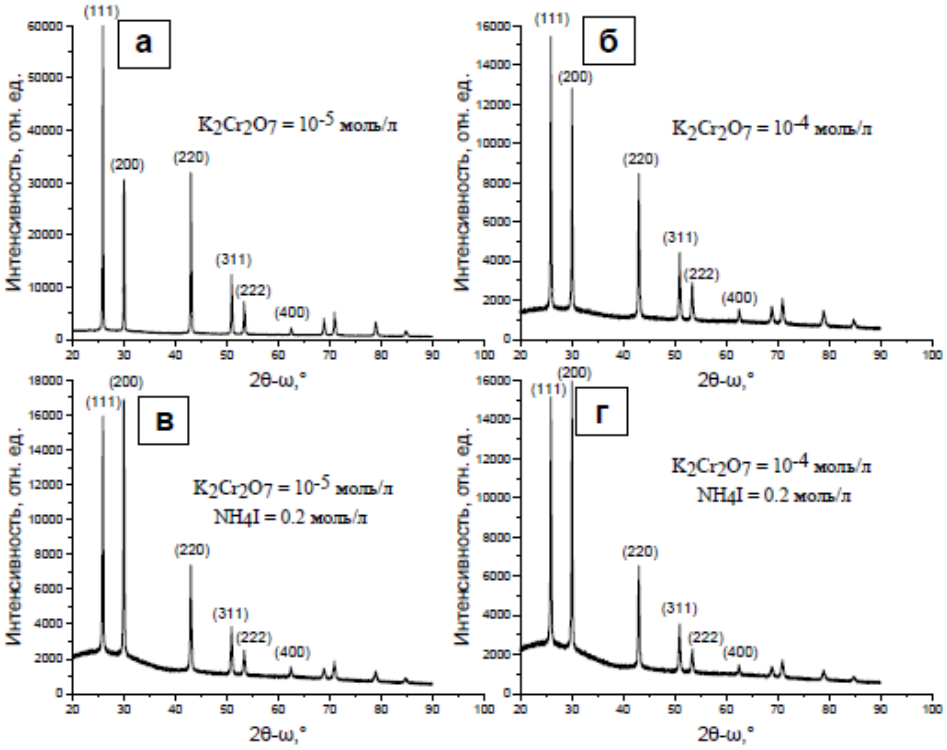


Рис. Дифрактограммы образцов, полученных в присутствии прекурсоров $K_2Cr_2O_7$ (а, б), $K_2Cr_2O_7$ и NH_4I (в, г)

Формы дифракционных пиков исследуемых образцов указывают на поликристалличность структур. Рефлексы соответствуют ориентации плоскости кристалла по направлениям (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) и (333), которые в точности совпадают с литературными данными для типичных пленок PbS [3-4]. Кроме того, не наблюдалось пиков примесей, что указывает на то, что подготовленные образцы обладают гранецентрированной кубической решеткой типа B1 или NaCl (каменная соль) с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Асимметрия фона и аморфное гало на угловых диапазонах 20–40° по 2θ предположительно связана с сигналом от стеклянной подложки.

Представленные дифрактограммы отражают существенную разницу в относительной интенсивности всех пиков в сравнении с пиками по направлениям (111) и (200), что связанно с образованием зерен, ориентированных преимущественно в одной из кристаллографических плоскостей вдоль поверхности подложки. Появление кристаллитов с преобладающей ориентацией и изменение относительной интенсивности указанных пиков связано с избирательной адсорбцией ионов или молекул соединений/примесей, вве-

денных в реакционную смесь, что оказывает избирательное влияние на экранирование и детектирование сигнала с различных граней кристаллитов.

У структур, полученных в присутствии окислителя (см. рис. а, б), относительная интенсивность рефлекса на ~ 26° по 2θ, который соответствует семейству плоскостей (111), больше, чем у рефлекса ~ 30° по 2θ (200), что может говорить о текстуре роста пленки. Наибольшее относительное значение интенсивности по направлению (111) наблюдается у образца, в реакционную ванну которого был добавлен дихромат калия в концентрации 10^{-5} моль/л. При увеличении окислителя по всем ориентациям плоскости было замечено существенное уменьшение относительной интенсивности в 1,5–3,5 раза, что может быть связано с уменьшением размера зерен структуры и увеличением рассеяния, а также изменением числа зерен, ориентированных по всем направлениям. Для образцов, осажденных с дополнительным прекурсором − йодидом аммония в концентрации 0,2 моль/л, было замечено, что приоритетным направлением роста большинства зерен структуры стало (200) с рефлексом на ~ 30° по 2θ (200) и пиковые значения по другим направлениям снизились (см. рис. в, г). При введении NH4I в реакционную ванну реализуется другой механизм роста пленок. В работе [2] было показано, что йодосодержащие соединения формируются на начальном этапе осаждения, изменяя параметры роста и, как следствие, морфологию поверхности структур.

В таблице 1 приведены значения относительной интенсивности пиков по кристаллографическим направлениям (111) и (200), а также отношение их интенсивностей для всех образов. Однако стоит учитывать, что при проведении исследований поликристаллических пленочных структур каждый индивидуальный кристаллит рассеивает рентгеновское излучение независимо от других кристаллитов.

Таблица 1. Сравнение интенсивностей пиков по кристаллографическим направлениям (111) и (200) для исследуемых структур

№	Прекурсор (моль/л)	Интенсивность по направлениям, 10^3		Отношение интенсивностей (I) по направлениям (111) и (200)
		(111)	(200)	
1	NH_4I (0,2)	16,3	17,6	I(200) / I(111) ~ 1,08
2	$K_2Cr_2O_7$ (10^{-5})	59,9	30,5	I(111) / I(200) ~ 1,96
4	$K_2Cr_2O_7$ (10^{-4})	15,5	12,8	I(111) / I(200) ~ 1,21
5	$K_2Cr_2O_7$ (10^{-5}) и NH_4I (0,2)	15,9	16,9	I(200) / I(111) ~ 1,06
7	$K_2Cr_2O_7$ (10^{-4}) и NH_4I (0,2)	15,1	15,9	I(200) / I(111) ~ 1,05

Из приведенной таблицы можно отметить, что для образца № 1, в реакционную ванну которого был добавлен только йодид аммония, отношение интенсивности пиков по направлениям (200) к (111) превышает 1, то

есть I(200)/I(111)>1. При совместном добавлении окислителя и NH_4I преимущественное направление (200) сохраняется (образцы № 5 и № 7), однако, отношение пиков стремиться к 1 при увеличении молярной концентрации $K_2Cr_2O_7$. В структурах, полученных в присутствии только окислителя (№ 2 и № 4), наблюдается изменение преимущественного направления на (111), при этом наибольшее отношение интенсивности (примерно в 2 раза) зарегистрировано при наименьшей молярной концентрации (10–5 моль/л).

По литературным данным известно [5], что введение кислорода приводит к появлению в структуре сульфида свинца большого количества фаз, содержащих кислород: PbO, $PbSO_4$, $PbO \cdot PbSO_4$ и др. Йод, встраиваемый в решетку, создает точечные дефекты в виде примеси – PbI_2. Учитывая, что атомы серы радиусом 104 пм заменяются на атомы кислорода радиусом 60(48) пм, можно предположить, что при увеличении окислителя в реакционной ванне большее количество атомов кислорода встраивается в решетку, образуя различные фазы, что приводит к сжатию или усадке кристаллической решетки.

Теоретически можно оценить размер кристаллитов по формуле Шеррера, но так как на форму и уширение рефлексов в данном методе исследования влияет множество факторов, то более оптимально оценивать размер кристаллитов относительно друг друга по параметру FWHM (Full width at half maximum − полуширина на полувысоте). В таблице 2 проведены измерения параметра FWHM для рефлексов по направлениям (111), (200), (220), (311), (222) и (400).

Таблица 2. FWHM по основным направлениям для исследуемых образцов PbS

№	FWHM по основным направлениям					
	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)
1	0,239	0,215	0,238	0,268	0,333	0,260
2	0,160	0,167	0.152	0.168	0.203	0.184
4	0,203	0,200	0.212	0.242	0.282	0.223
5	0,240	0,224	0.239	0.275	0.313	0.250
7	0,254	0,232	0.254	0.292	0.349	0.265

Параметр FWHM для образца № 1, в реакционную ванну которого был добавлен только йодид аммония, обладает несколько большими значениями, чем для образцов № 2 и № 4 (только с $K_2Cr_2O_7$) по всем исследуемым направлениям, и практически равен для образцов № 5 и № 7. Полученные данные показывают, что увеличение FWHM для пленок № 5 и № 7 в основном вызвано влиянием йода на формирование структур.

Увеличение параметра FWHM по всем направлениям при увеличении концентрации окислителя или при добавлении йодида аммония свиде-

тельствует об увеличении разупорядоченности поверхности, то есть размер кристаллитов уменьшается, что приводит к большему рассеянию падающего излучения. Таким образом, наибольший размер зерен наблюдается у образца № 2, меньше у образца № 4. У образцов, полученных в присутствии NH_4I, размер кристаллитов примерно одинаковый.

Литература

1. Quanjiang, L., Rongfan, L., Liangchao, F. et al. High detectivity of PbS films deposited on quartz substrates: the role of enhanced photogenerated carrier separation // Sensors. 2023. V. 23. 8413.
2. Макарук К.С., Мирошников Б.Н., Баринов А.Д. и др. Влияние прекурсора иодида аммония на структуры и время жизни носителей заряда в фоточувствительных элементах на основе сульфида свинца // Журнал технической физики. 2026. Т. 96. Вып. 3. С. 591-601.
3. Семенов В.Н., Наумов А.В., Нечаева Л.С. и др. Диацетатодитиокарбамидосвинец как прекурсор для осаждения пленок сульфида свинца // Физика химии и стекла. 2020. Т.46. № 1. С.82-89.
4. Сарыева Р.Х., Кожевникова Н.С., Маскаева Л.Н. и др. Наноструктурированные пленки Pb(S, O): синтез, механизм осаждения и оптические свойства // Журнал физической химии. 2020. Т.94. № 12. С. 1776-1782.
5. Suh, Y., Suh, S.-H. (2016) Effect of iodine pressure in the sensitization treatment on the structural and electrical properties of PbSe films // Infrared Sensors, Devices, and Applications. 2016. 9974. 997405.

CHANGES IN THE GROWTH PARAMETERS OF POLYCRYSTALLINE LEAD SULFIDE FILMS DEPENDING ON THE PRECURSORS $K_2CR_2O_7$ AND NH_4I

Miroshnikova I.N.[1], Makaruk K.S.[1], Popov A.I.[1], Miroshnikov B.N.[1], Maskaeva L.N.[2,3]

[1]National Research University "MPEI", Moscow
[2]Ural Institute of the State Fire Service, Yekaterinburg
[3]Ural Federal University, Yekaterinburg

This work presents the results of comparing the structural parameters of polycrystalline lead sulfide (PbS) films obtained by chemical method in the presence of potassium dichromate $K_2Cr_2O_7$ and ammonium iodide NH_4I. It was found that the addition of NH_4I to the reaction bath leads to a change in the preferred growth direction of crystallites from (111) to (200) and a decrease in their average size.

УДК 621.315.592 26-31

КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫЕ АМОРФНЫЕ ПЛЕНКИ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Попов А.И., Мирошникова И.Н.

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

Кремний-углеродные пленки сочетают основные достоинства алмазоподобных углеродных покрытий с отсутствием большинства их недостатков. Проведен анализ методов управления свойствами этих материалов с оценкой их эффективности.

Введение

Алмазоподобные углеродные пленки, благодаря их уникальным оптическим, электрофизическим и механическим свойствам, широко используются в качестве износостойких, антифрикционных, антикоррозийных, диэлектрических, оптических и биосовместимых покрытий в различных областях: от электроники и биомедицины до аэрокосмической техники. Вместе с тем, эти плёнки имеют невысокую термостабильность (при температурах выше 200 °C начинается графитизация материала, приводящая к резкому изменению свойств [1]). Кроме того, жесткость структурного каркаса алмазоподобного аморфного углерода вызывает механические напряжения в пленках, возрастающие с увеличением их толщины, что приводит к проблемам с адгезией этих пленок к подложкам [2]. Перспективным представителем алмазоподобных покрытий являются аморфные кремний-углеродные пленки, сочетающие основные достоинства алмазоподобного аморфного углерода с отсутствием многих его недостатков [3].

Аморфные кремний-углеродные пленки, как правило, изгото вляются методом плазмохимического разложения кремнийоргани ческого прекурсора, например, полиметилфенилсилоксана (ПФМС) – $(CH_3)_3SiO(CH_3C_6H_5SiO)_nSi(CH3)_3$. Схема установки представлена в [4]. При необходимости модификации получаемой пленки металлом, одновременно с плазмохимическим разложением прекурсора осуществляется магнетронное распыление металла.

Получаемые пленки состоят из взаимно стабилизирующих структурных сеток углерод-водород и кремний-кислород. Благодаря этому, по сравнению с алмазоподобными пленками углерода, данные материалы имеют меньшие значения коэффициента трения, лучшие диэлектрические свойства и биосовместимость, высокую адгезию к различным типам подложек и низкие остаточные упругие напряжениями, а также более высокую энергию активации кристаллизации и термостабильность.

Однако для кремний-углеродных пленок сохраняется проблема, присущая всем некристаллическим полупроводникам и заключающаяся в сла-

бой чувствительности их свойств к примесям замещения и, как следствие, в неэффективности общепринятого для кристаллических полупроводников метода управления свойствами. Это вызывает необходимость разработки новых методов управления свойствами рассматриваемых материалов и проведения оценки их эффективности. Этим вопросам и посвящен настоящий доклад.

В случае некристаллических полупроводников и диэлектриков, как правило, рассматривается два подхода к управлению их свойствами. Это структурная модификация материала, заключающаяся в изменении атомной структуры при неизменном химическом составе материала. Другими словами, это управление свойствами без введения примесей. Второй подход – химическая модификация свойств представляет собой введение в материал значительного количества примесей (до единиц и более атомных процентов). Вместе с тем, в ряде случаев введение примесей вызывает изменения атомной структуры исходного материала. Поэтому для понимания механизмов изменения свойств при введении значительного количества примесей необходимо учитывать эффекты структурно-химической модификации свойств, то есть изменение свойств, вызванное изменением структуры под воздействием введенной примеси.

Структурная модификация свойств кремний-углеродных пленок

Структурная модификация предполагает управление свойствами материала путем целенаправленного изменения атомной структуры в процессе его изготовления. В свою очередь структура покрытия определяется технологическими режимами. Представленная в [4] установка представляет следующие возможности изменений технологических режимов:

– напряжение смещения на подложкодержателе (которое определяет энергию ионов, осаждающихся на подложке, и их подвижность);

– парциальное давление инертного газа (аргона) в процессе осаждения (определяет интенсивность бомбардировки растущей пленки ионами газа);

– вид кремнийсодержащего прекурсора: использовались прекурсоры, близкие по химическому составу, но имеющие различное строение молекул;

– частота аксиального электрического поля в процессе плазмохимического осаждения.

Рассмотрим влияние перечисленных факторов на свойства кремний-углеродных пленок. В работе проводился анализ электрофизических, диэлектрических, механических свойств и морфология поверхности покрытий. В настоящем в докладе приведены результаты по изменению электропроводности материалов.

Результаты исследований влияния первых двух факторов на температурные зависимости проводимости пленок представлены на рис. 1. Увеличение абсолютных значений напряжения смещения на подложкодержа-

теле вызывает уменьшение электропроводности пленок. В противоположность этому рост парциального давления аргона ведет к увеличению электропроводности. Учитывая, что проводимость в данных материалах осуществляется по локализованным состояниям в хвостах зон, наблюдаемые сдвиги кривых объясняются уменьшением плотности локализованных состояний в первом случае и её увеличением во втором.

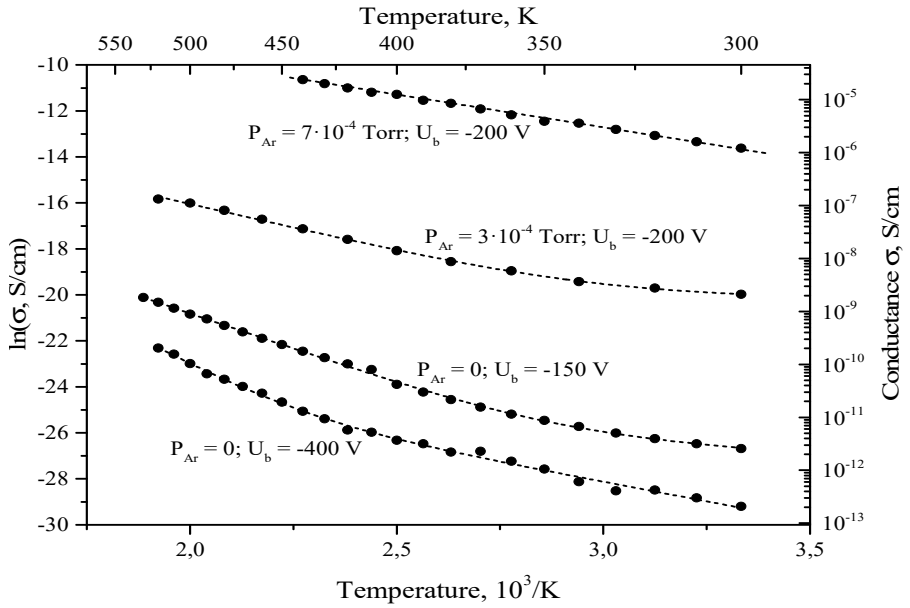


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости пленок при разных значениях парциального давления аргона P_{Ar} и напряжения на подложкодержателе U_b, прекурсор – полифенилметилсилоксан

Как видно из рисунка, суммарные изменения электропроводности достигают семи порядков величины (при 300 К от 10^{-13} до 10^{-6} $Ом^{-1}см^{-1}$).

Используемый для изготовления данных пленок прекурсор полифенилметилсилоксан состоит из сложных несимметричных молекул, содержащих фенильные кольца. Как видно из рисунка, в этом случае изменение парциального давления аргона от 0 до $7 \cdot 10^{-4}$ Торр приводит к изменению электропроводности пленок на шесть порядков величины. Замена прекурсора на полиметилсилоксан, состоящий из более простых линейных симметричных молекул, приводит к существенному уменьшению влияния данного фактора на электропроводность. В пленках, полученных при разных давлениях аргона, изменения электропроводности лежат в пределах одного порядка величины во всем температурном диапазоне измерений. Таким образом, с увеличением сложности молекул исходного прекурсора возрастает чувствительность свойств пленок к воздействию управляющего фактора.

Исследования пленок, изготовленных при разных частотах аксиального электрического поля, показали, что кремний-углеродные пленки, изготовленные при частотах электрического поля в диапазоне от 100 кГц до 1,9 МГц, имеют аморфную структуру без каких-либо кристаллических

включений. Химический состав пленок в пределах точности измерений не зависит от частоты поля при их изготовлении. Вместе с тем свойства материала изменяются существенным образом.

Зависимости электропроводности кремний-углеродных пленок при разных температурах от частоты аксиального электрического поля при их изготовлении представлены на рис. 2.

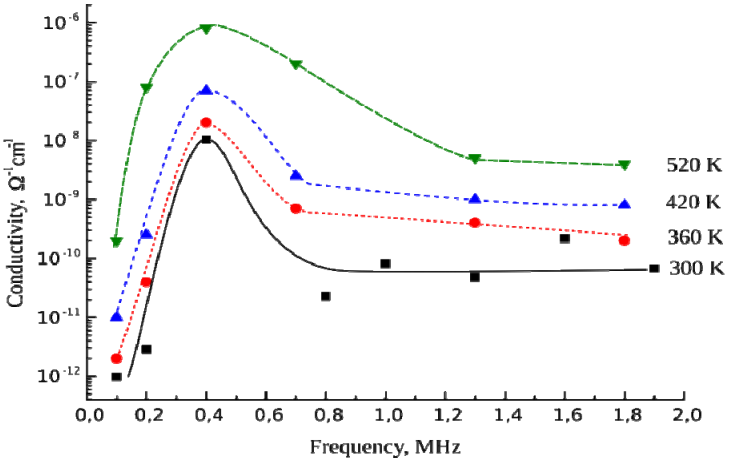


Рис. 2. Зависимость проводимости пленок от частоты поля при их изготовлении

Отметим, что зависимость электропроводности от частоты поля при осаждении пленок носит немонотонный характер: в диапазоне частот поля при осаждении пленок от 100 до 400 кГц их электропроводность возрастает на четыре порядка величины, а при дальнейшем увеличении этого параметра она уменьшается примерно на два порядка и стабилизируется.

Таким образом, наиболее эффективное управление свойствами обеспечивается при изготовлении покрытий в диапазоне частот от 100 до 500 кГц. С другой стороны, пленки изготовленные при частотах поля более 800 кГц, отличаются лучшей стабильностью свойств.

Химическая модификация свойств кремний-углеродных пленок

Химическая модификация, как правило осуществляется введением различных металлов. При этом устойчивость структурной сетки пленок позволяет вводить в них до десятков ат. % металла при сохранении аморфного состояния исходного материала. Простой, но отнюдь не дешевый вариант, это модификация платиной. Поскольку этот металл не вступает во взаимодействие с элементами, входящими в состав пленок, то в исходной аморфной диэлектрической матрице возникают платиновые нанокристаллы размерами в единицы нанометров. Таким образом, формируется нанокомпозитная система, в которой зависимость проводимости от концентрации проводящей фазы имеет перколяционный характер со скачком в области 33 процента.

Наиболее распространена химическая модификация кремний-углеродных покрытий карбидообразующими переходными металлами, такими как титан, тантал, молибден, гафний, вольфрам. При этом, также как и в случае с платиной формируется нанокристаллическая фаза, но образуются нанокристаллы не чистого металла, а карбида металла (MeC), обладающего высокой проводимостью. Другими словами, количество углерода в материале остается постоянным, но изменяется его химическое состояние. В результате также формируется нанокомпозитная система с перколяционным характером зависимости проводимости. На рис. 3 приведена зависимость электропроводности танталсодержащего кремний-углеродного покрытия от концентрации тантала.

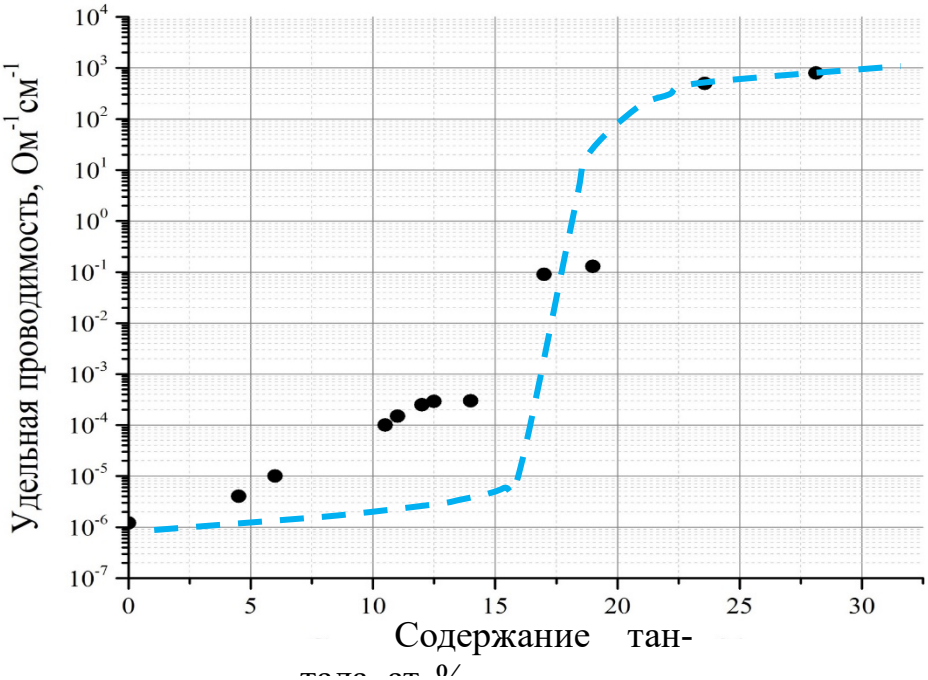


Рис. 3. Зависимость электропроводности танталсодержащего кремний-углеродного покрытия от концентрации тантала.

Как видно из рисунка, зависимость имеет три ярко выраженных участка. На первом участке проводимость плавно возрастает от 10^{-6} до $3\cdot10^{-4}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$. На втором участке проводимость резко возрастает на 6 порядков величины. Наконец, на третьем участке, когда концентрация металла превышает 22 ат. %, наблюдается слабая зависимость от концентрации металла. Сравним эту зависимость с результатами теоретического расчета проводимости для перколяционной системы с теми же параметрами (пунктирная кривая на рисунке). Видно, что в области больших концентраций металла и на участке резкого изменения проводимости наблюдается удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных результатов. В тоже время на первом участке экспериментальные точки лежат существенно выше расчетной кривой. Такое расхождение может быть в слу-

чае, если образование нанокристаллов карбида металла не только уменьшает долю диэлектрической фазы кремний-углеродного покрытия, но и изменяет её проводимость. Для понимания причин этих изменений следует иметь ввиду что при формировании нанокристаллов карбида металла углерод изымается из исходной структурной сетки материала, формируя в ней оборванные связи, приводящие к росту концентрации локализованных состояний в хвостах разрешенных зон.

Таким образом, при химической модификации кремний-углеродных пленок карбидообразующими металлами кроме образования новой фазы (нанокристаллы карбида металла) происходит модификация структуры исходного материала, то есть происходит структурно-химическая модификация.

Литература

1. Won Jae Yang, Yong-Ho Choab, Tohru Sekinoc, Kwang Bo Shima, Koichi Niiharac, Keun Ho Auha. Thin Solid Films. 434. 2003. PP. 49–54.
2. Пресняков М.Ю., Попов А.И., Усольцева Д.С., Шупегин М.Л., Васильев А.Л.. Российские нанотехнологии, т. 9, № 7 – 8, 2014, с. 59–70.
3. F. Mangolini et.al. Carbon 130, 127-136 (2018).
4. A.I. Popov, A.D. Barinov V.M. Emets, T.S. Chukanova, and M.L. Shupegin. Physics of the Solid State, 2020, Vol. 62, No. 10, pp. 1780–1786.

SILICON-CARBON AMORPHOUS FILMS ARE A PROMISING MATERIAL FOR SOLID-STATE ELECTRONICS

Popov A. I., Miroshnikova I. N.

National Research University "MPEI", Moscow

Silicon-carbon films combine the key advantages of diamond-like carbon coatings while eliminating most of their drawbacks. Methods for controlling the properties of these materials and their effectiveness are analyzed.

УДК 621.315 26-32

ПРИРОДА КИСЛОРОДНЫХ ЦЕНТРОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ГРУППЫ A_2B_6 С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ ЛОВУШЕК И АНТИПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ ЗОН

Морозова Н.К.

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

Оценены возможности и границы применения теории ловушек и антипересекающихся зон (BAC) для целей оптической диагностики кристаллов A_2B_6 с кислородными центрами люминесценции. Уточнена природа этих центров в пределах области гомогенности. Описана связь кислородных центров свечения с собственными равновесными дефектами твёрдой фазы. Выявлена контролирующая роль межузельного донора в формировании типа центров люминесценции. Описаны условия создания комплексов дефектов с детерминированным излучением. Оценены приоритетные возможности теории ловушек для идентификации полос в области малых концентраций кислорода.

Для расширения возможностей управления свойствами полупроводниковых материалов группы A_2B_6, широко используемых в оптоэлектронике, необходимо понимание обнаруженной зависимости люминесценции от структурных особенностей кристаллов, содержащих кислород. Данные о самоактивированной люминесценции – наиболее информативной и подверженной влиянию особенностей роста – необходимы для управления параметрами кристаллов с улучшенными оптическими свойствами.

В настоящем сообщении даётся краткий обзор результатов наших работ, посвященных анализу особенностей оптических свойств кристаллов, за длительный период времени с позиций двух основных методов оптической диагностики: теории антипересекающихся зон (Band anticrossing – BAC) и теории изоэлектронных (ИЭ) ловушек.

Ниже приводится краткая характеристика методик с целью выяснения возможностей и границ применений этих теорий.

Материалы. Исследования проведены на монокристаллах CdS, выращенных по методу Маркова–Давыдова кристаллизацией из газовой фазы в пределах области гомогенности при контролируемом давлении паров компонентов при 1100 °C [1]. Кристаллы ZnS, всех типов, выращенные из расплава и газовой фазы, а также порошки, прошедшие термообработку в парах серы и цинка

Методы исследования. Для определения концентрации кислорода в кристаллах использовался метод ХГХ – газовой хроматографии, а также активационный анализ. Методика съёмки спектров катодолюминесценци (КЛ) при интенсивности возбуждения 10^{22} мм$^{-3}$с$^{-1}$ и 80–300 К описана в [2–4]. Микрокатодолюминесценция и качество образцов изучались в растро-

вом электронном микроскопе (РЭМ) при 50–300 К при плотности возбуждения 10^{22}–10^{25} $см^{-3}с^{-1}$ [5]. Спектры люминесценции, отражения и поглощения этих кристаллов исследованы по методикам, описанным в [3, 5, 6].

Описание спектров с привлечением метода ВАС

Теория ВАС смогла впервые объяснить резкое изменение оптических свойств кристаллов при ничтожно малом количестве в них изоэлектронной примеси и в настоящие время успешно используется при изучении оптических свойств полупроводников группы A_2B_6 с изоэлектронной примесью кислорода [3, 4].

При сильном легировании кислородом эти изменения связаны с возникновением центра SA-свечения и поглощения на уровне фундаментального при сдвиге края абсорбции с уменьшением ширины запрещённой зоны на 150 и 200 мэВ для CdS и ZnS соответственно.

Модель центра SA-свечения представлена, например для CdS, как комплекс дефектов $\{Cd_i–V_{Cd}–O_s\}$ который возникает в sp^3-элементарной ячейке сфалерита при замещении одного атома серы кислородом. Глубокий акцепторный центр рекомбинации в запрещенной зоне. Кислород O_s в узле решётки имеет эффективный отрицательный заряд и обеспечивает стабильность комплекса.

Эта модель подтверждается расчётом равновесия собственных дефектов (рис.). Как видно, максимум SA-свечения выделяет состав, соответствующий предельному содержанию кислорода и максимальной концентрации пар $Cd_i–V_{Cd}$ в точке ***A***, дополняя при этом значения зарядовых состояний дефектов в комплексе.

Спектр SA-излучения включает две широкие полосы 445 и 390 нм для ZnS или 720 и 600 нм для CdS при 80 К [2, 5]. Зазор между двумя SA-составляющими возрастает с увеличением уровня легирования кислородом. Согласно теории ВАС, при внедрении O_s в решётку с sp^3-связями возникает взаимодействие между сильно локализованными состояниями изоэлектронной примеси и протяжными состояниями зоны проводимости. В результате снимается вырождение и зона проводимости расщепляется на две подзоны E^+ и $E^–$. Минимумы подзон совпадают при k=0.

Теория ВАС смогла таким образом объяснить наблюдение в спектрах SA-свечения двух полос с переходами из E^+-подзоны и $E^–$-подзоны на уровень рекомбинации центра люминесценции. Резкое уменьшение ширины запрещённой зоны при этом определяет почти линейную зависимость от концентрации кислорода.

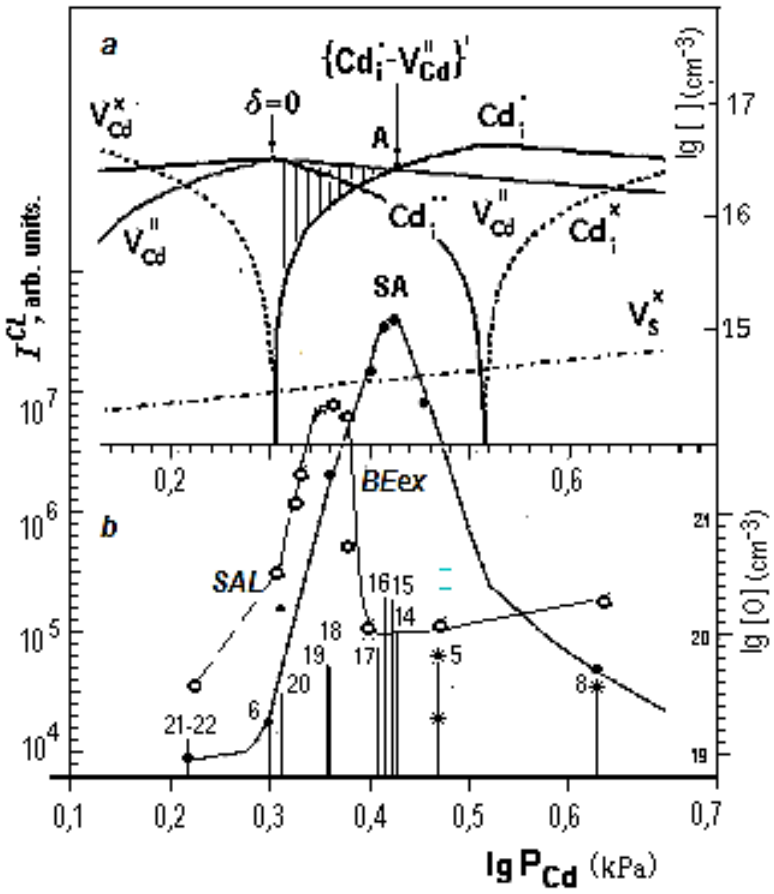


Рис. Диаграмма равновесия собственных дефектов в CdS (a) постро ена в соответствии с условиями роста монокристаллов из газовой фазы и сопоставлена с интенсивностью полос центра SA, BE_{ex} и SAL самоактивированной люминесценции этих кристаллов (b). Концен трация кислорода, измеренная на конкретных образцах, представле на на рисунке длиной штрихов. Обозначения зарядовых состояний дефектов 0, +, ++, –, – – приняты как: x, –, – –, /, // согласно [2, 5, 6]

Закономерности, выявляемые теорией ловушек

Согласно теории ловушек, спектры люминесценции, обязанные кислороду в полупроводниках A_2B_6, рассчитаны в [2]. Справедливо полагать, что при большой разнице электроотрицательности с элементами VI группы атомы O_s (изолированные в случае предельно малой концентрации) должны быть центрами захвата возбуждений – экситонов. При увеличении концентрации кислорода эти центры O_s–O_s учитывают взаимодействие между отдельными ловушками с изменением расстояния между ними.

Как изоэлектронный акцептор кислород в A_2B_6 активно взаимодействует с решёткой и может принимать электроны, образуя новые релаксированные состояния (A_p). Они могут быть уподоблены локализованному экситону, то есть центрам краевого свечения. Релаксации способствует наличие донорной примеси.

Из рис. следует, что во всей области краевого свечения, уменьшение концентрации кислорода связано силами объёмной и зарядовой компенсации с собственным дефектом решётки – донором Cd_i.

Прослеживается контролирующее влияние Cd_i на тип центров свечения от области предельного отклонения от стехиометрии (SA-центры) к краевому свечению (BE_{ex} конкурирующие с SA-центрами). Выход Cd_i из состава равновесных собственных дефектов $\delta=0$ (см. рис.) определяет переход к нерелаксированным состояниям $O_s - O_s$ ловушек в области SAL.

Возможности теории ловушек для получения дополнительных данных спектрального диапазона SAL

Расчет спектра люминесценции, согласно теории ловушек, указывает на резкое отличие величины энергии связи для полос, обязанных взаимодействиям в первой и второй координационных сферах от всех остальных. В результате полосы нерелаксированных состояний $A_{нр1,2}$ приближаются к полосам дальних пар краевого свечения, но расчетным путем надежно выявляются.

Практически полосы $A_{нр1,2}$, рассчитанные согласно теории ловушек, очень слабые в спектрах равномерно легированных кристаллов. Однако они отчётливо проявляются для неоднородных образцов. Так, наблюдались узкие полосы 333,5 нм при A_{ex} 331 нм в спектрах гидротермальных кислых кристаллов ZnS или 507 нм при A_{ex} 497 нм газофазного CdS [5].

Появление узких линий (0,5–0,7 Å) на коротковолновом спаде широких (50 Å) полос краевого свечения характерно для спектров гидротермальных кристаллов. При этом спектральное положение узких линий постоянно E_{exlim} [5], хотя состав самой матрицы может меняться. Эти линии свидетельствуют о присутствия в гомогенных кислых кристаллах выделений, состав которых соответствует предельной растворимости кислорода в матрице. В гидротермальных кислых сфалеритах ZnS при отсутствии SA-центров свечения можно наблюдать также $A_{p1,2}$ компоненту краевого свечения 415 нм [2].

Заключение

Теория ВАС объясняет основные особенности спектров соединений A_2B_6 изменением ширины запрещённой зоны и зонной модели с позиций классической физики. Однако эта модель, как и теория ловушек, исключая термодинамическую составляющую, самостоятельно не может объяснить дополнительные особенности спектров, которые определяются взаимодействием собственных дефектов с кислородом в твёрдой фазе. Обе теории в настоящее время дополняют друг друга. В области спектра краевого свечения выводы обеих теорий совместимы.

Литература

[1] Теплицкий В.А. Автореф. канд. дис. (М., МИЭТ, 1989).

[2] Морозова, Н.К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. Под. ред. М.В. Фока. – Москва: Наука, 1987.
[3] Морозова, Н.К. Поглощение, спектры возбуждения и пропускания кристаллов ZnS(O)–ZnSe(O) в модели антипересекающихся зон / Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, Н.Д. Данилевич // ФТП, 2009, Т. 43, № 2, С.174-179.
[4] Морозова Н.К., Данилевич Н.Д // ФТП, 2010, Т. 44, № 4 С. 458-462.
[5] Morozova, N.K. Luminescence due to oxygen at structural defects in A_2B_6 crystals // N.K. Morozova, Abbasov I. I./ Indian J. Phys, 2024, V. 98, N 8, P. 2907–2916.
[6] Физика и химия соединений A_2B_6. Под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970).

THE NATURE OF OXYGEN CENTERS IN A_2B_6 FROM THE POSITION OF TRAP THEORY AND BAND ANTICROSSING THEORIES

Morozova N.K.

National Research University "MPEI", Moscow

The potential and application limits of traps and anticrossing band (BAC) theory for optical diagnostics of A_2B_6 crystals with oxygen-based luminescence centers are assessed. The nature of these centers, within the area of homogenous is clarified. The relationship between oxygen-based luminescence centers and intrinsic equilibrium defects of the solid phase is described. The controlling role of an interstitial donor in determining the type of luminescence center is revealed. The conditions for creating defect complexes with deterministic emission are described. The priority potential of traps theory for identifying bands at low oxygen concentrations is assessed.

УДК 536.715+546.882 26-34

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АМОРФНОГО НИОБИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Магомедова Ш.М.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного Института Высоких Температур РАН, Махачкала

Рассчитаны свойства ниобия с объемно центрированной кубической и аморфной структурой. Показано, что коэффициент теплового расширения и удельная теплоемкость для аморфной структуры всегда больше, а модуль упругости всегда меньше чем для кристалла. Изменение удельной энтропии при переходе в аморфное состояние много меньше, чем при плавлении. Удельная поверхностная энергия при температуре плавления меньше чем для кристалла, но больше чем для расплава ниобия. Изучено изменение этих соотношений при изотермическом росте давления.

Металлы с аморфной структурой начали получать в 60-х годах прошлого века путем быстрого (со скоростью 10^6–10^8 К/с) охлаждения расплава, либо путем ионно-плазменного распыления и высокоскоростной конденсации металла. Таким методом удалось получить многие однокомпонентные металлы в аморфном состоянии. Было обнаружено, что свойства аморфного металла существенно отличаются от свойств монокристалла. Аморфные металлические мембраны из ниобия и его сплавов имеют хорошую водородную проницаемость, и активно используются в «зеленой» водородной энергетике. Однако чрезвычайно высокая скорость зарождения и роста кристаллов в аморфных металлах, приводит к трудностям изучения свойств таких аморфных металлов при различных температурах (T) и давлениях (P). Поэтому весьма актуальной является задача теоретического изучения свойств аморфного металла. В настоящее время аморфное состояние изучают в основном методами компьютерного моделирования. Однако при таком моделировании возникают трудности, связанные как с метастабильностью аморфного состояния, так и с математической неопределенностью «случайной упаковки» [1]. В данной работе нами аналитическим методом изучено изменение свойств ниобия (Nb) при переходе его из кристаллического в аморфное состояние при различных температурах T и давлениях P. Для определения аморфной структуры нами был использован метод, предложенный в работе [1]. В [1] была изучена корреляционная связь между первым координационным числом (k_n) и коэффициентом упаковки (k_p) для 4-х кубических структур. В [1] было показано, что аморфной (AMF) структуре чистого твердого металла соответствуют значения:

$$k_p(\mathrm{AMF}) = 0{,}6237; \quad k_n(\mathrm{AMF}) = 6{,}2793. \qquad (1)$$

Положим, что атомы в металле взаимодействуют посредством парного 4-х параметрического потенциала Ми–Леннард-Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_o}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_o}{r}\right)^a \right], \qquad (2)$$

где D и r_o – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры, r – расстояние между центрами атомов.

Ниобий имеет объемно центрированную кубическую (BCC) структуру: $k_n = 8$; $k_p = 0{,}6802$ и не испытывает полиморфных фазовых переходов вплоть до давления 154 ГПа. Параметры потенциала (2) для BCC-Nb были определены из экспериментальных данных самосогласованным методом в работе [2] (k_B – постоянная Больцмана):

$$r_o(\text{BCC}) = 2{,}854\cdot10^{-10}\ \text{м}; \quad D(\text{BCC})/k_B = 21765{,}36\ \text{K},$$
$$b(\text{BCC}) = 9{,}34; \quad a(\text{BCC}) = 2{,}53.$$

При изменении структуры происходит перераспределение электронной плотности по парным межатомным связям. Поэтому для изучения свойств AMF-Nb необходимо определить значения параметров потенциала (2), которые соответствуют этой структуре. Для определения координаты r_o и глубины минимума D потенциала (2) был использован метод из работы [1], с помощью которого было получено:

$$r_o(\text{AMF}) = 2{,}8217\cdot10^{-10}\ \text{м}; \quad D(\text{AMF})/k_B = 22461{,}85\ \text{K},$$
$$b(\text{AMF}) = 9{,}34; \quad a(\text{AMF}) = 2{,}53.$$

Для расчета свойств BCC и AMF-Nb был использован метод из работы [1]. Нами были рассчитаны уравнение состояния $P(v,T) = -(\partial f_H/\partial v)_T$, температура Дебая Θ, первый параметр Грюнайзена $\gamma = -(\partial \ln\Theta/\partial \ln v)_T$, удельная (на атом) энтропия $s_E = -(\partial f_H/\partial T)_v$, химический потенциал $g_E = f_H + P\cdot v$, модуль упругости $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$, его производная по давлению $B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$, удельная изохорная теплоемкость $c_v = T(\partial s_E/\partial T)$, коэффициент теплового расширения $\alpha_p = (\partial \ln v/\partial T)_P = \gamma\cdot c_v/(B_T\cdot v)$, удельная изобарная теплоемкость $c_p = c_v(1 + \gamma\cdot\alpha_p\cdot T)$. Здесь f_H – удельная (на атом) свободная энергия Гельмгольца, $v = V/N$ – удельный объем.

На рис. 1 слева показано уравнение состояния ниобия, а справа – барическая зависимость температуры Дебая. Толстые сплошные и штриховые линии – наши расчета для BCC (сплошные линии) и AMF (пунктир) структур Nb вдоль изотерм 300 и 2740 K. Тонкими сплошными линиями показана область разброса экспериментальных данных из [3]. Штрихпунктирной линией показаны расчеты из работы [4]. Из рис. 1 слева видно, что, несмотря на уменьшение величины r_o, AMF структура имеет больший удельный объем чем BCC-Nb. Из рис. 1 справа видно, что температуры Дебая для BCC структуры всегда больше, чем для AMF. При $P = 0$ и $T = 300$ K было получено:

$$\Theta(\text{BCC}) = 327{,}8\ \text{K и } \Theta(\text{AMF}) = 297{,}4\ \text{K для T = 300 K},$$
$$\Theta(\text{BCC}) = 286{,}6\ \text{K и } \Theta(\text{AMF}) = 249{,}7\ \text{K для T = 2740 K}.$$

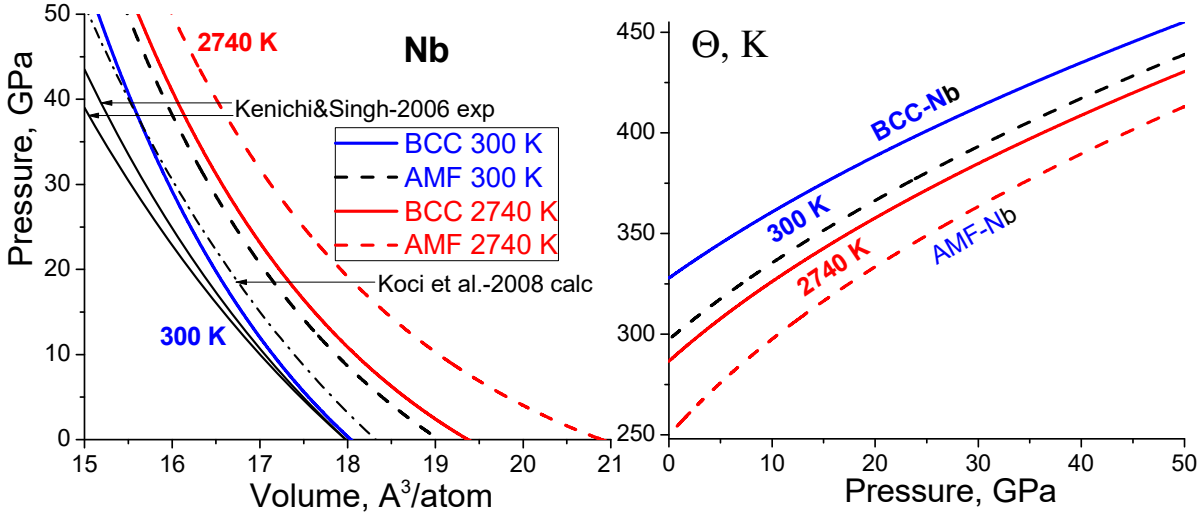


Рис. 1. Уравнение состояния (слева) и барическая зависимость температуры Дебая (справа) ниобия

В работах [6, 7] другими методами при $P = 0$ и $T = 300$ K было получено:

$$\Theta(\text{BCC}) = 275 \text{ K и } \Theta(\text{AMF}) = 185{,}6 \text{ K [5]},$$

$$\Theta(\text{BCC}) = 240{,}9 \text{ K и } \Theta(\text{AMF}) = 206{,}0–213{,}4 \text{ K [6]}.$$

На рис. 2 показана барическая зависимость модуля упругости и его производной по давлению вдоль изотерм 300 и 2740 K. Видно, что модуль упругости для BCC структуры больше, чем для AMF. Величина $B'(P)$ при $P = 0$ для AMF-Nb тем больше, чем выше температура, однако с ростом давления вдоль изотермы соотношение меняется на противоположное.

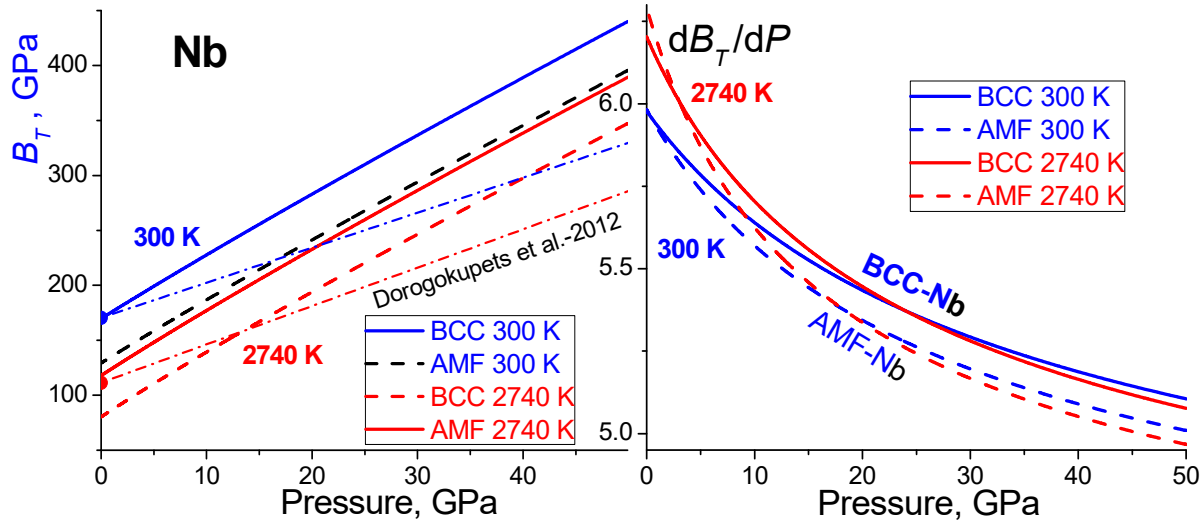


Рис. 2. Барическая зависимость модуля упругости и его производной по давлению для BCC (сплошные линии) и AMF (пунктир) ниобия. На правом графике штрихпунктирными линиями показаны результаты расчетов функции $B_T(P)$ для BCC-Nb из работы [7]

На рис. 3 показана барическая зависимость коэффициента теплового расширения (слева) и удельной изобарной теплоемкости. Из рис. 3 видно, что эти функции для AMF-Nb всегда больше, чем для BCC.

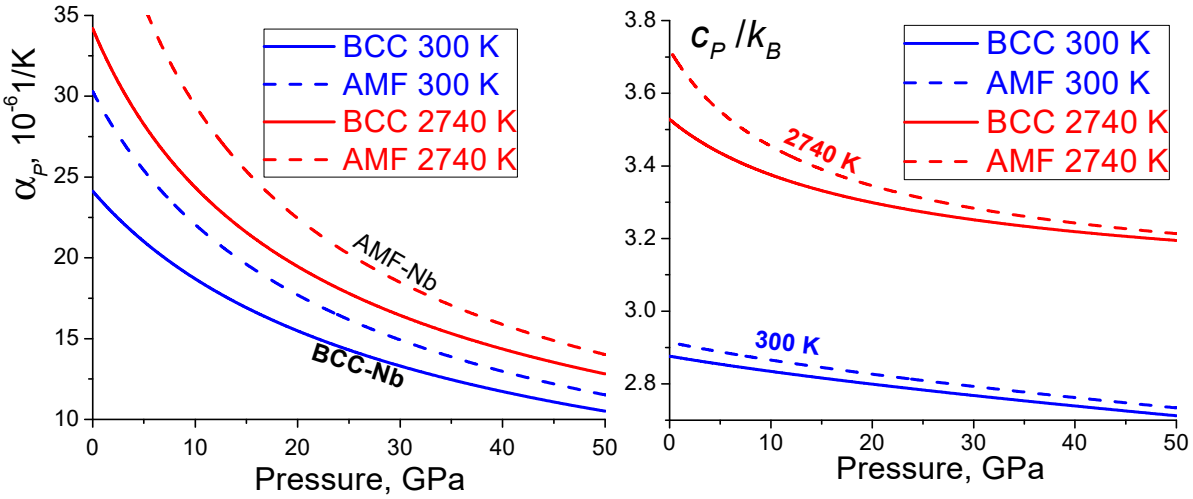


Рис. 3. Барическая зависимость коэффициента теплового расширения (слева) и удельной изобарной теплоемкости (нормирована на k_B)

На рис. 4 слева показана барическая зависимость удельной энтропии. На вертикальной оси треугольниками показана величина скачка энтропии при плавлении BCC-Nb: Δs_m = 11,0822 Дж/(К·моль), т.е. $\Delta s_m/k_B$ = 1,3328 [8]. Из рис. 4 слева видно, что энтропия плавления BCC-Nb при P = 0 много больше, чем изменение энтропии при переходе BCC-AMF: $\Delta s_E/k_B$ = 0.413.

На рис. 4 справа показана зависимость удельной поверхностной энергии σ(P, T). На вертикальной оси показаны оценки для BCC-Nb (треугольники) и для расплава (полусфера) [9]. Видно, что величина σ для AMF-Nb лежит между σ для BCC и расплава. Поэтому поверхность многих металлов переходит в аморфное состояние задолго до плавления.

На основании полученных результатов показано, что для ниобия при изобарно-изотермическом переходе BCC-AMF увеличиваются следующие параметры: v, g_E, s_E, α_p, c_v, c_p, $B'(P)$, и уменьшаются: Θ, γ, B_T, σ.

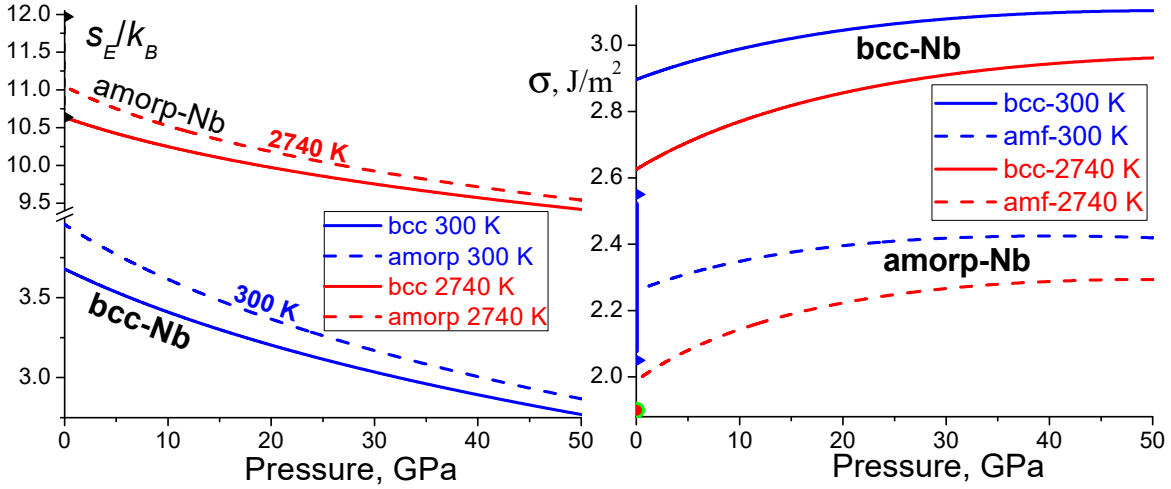


Рис. 4. Барическая зависимость удельной энтропии (слева, нормирована на k_B) и удельной (на единицу площади) поверхностной энергии

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00001, https://rscf.ru/project/25-23-00001/.

Литература

1. Magomedov M.N. On the properties of the amorphous state of a single-component substance // Journal of Non-Crystalline Solids. 2020. V. **546**. P. 120263. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120263.
2. Магомедов М.Н. Зависимость поверхностной энергии от температуры и давления для макро- и нанокристалла // Физика Твердого Тела. 2021. Т. **63**, № 9. С. 1415–1428. DOI: 10.21883/FTT.2021.09.51279.080.
3. Kenichi T., Singh A.K. High-pressure equation of state for Nb with a helium-pressure medium: Powder x-ray diffraction experiments // Phys. Rev. B. 2006. V. **73**, № 22. P. 224119. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.224119.
4. Koči L., Ma Y., Oganov A.R., Souvatzis P., Ahuja R. Elasticity of the superconducting metals V, Nb, Ta, Mo, and W at high pressure // Phys. Rev. B. 2008. V. **77**, № 21. P. 214101. DOI:.21410110.1103/PhysRevB.77.
5. Singh R.N., Ali I. Elastic moduli and phonon dispersion curves for amorphous metals and alloys // Int. J. Appl. Physics and Mathematics. 2013. V. **3**, № 4. P. 275–279. DOI: 10.7763/IJAPM.2013.V3.220
6. Магомедов М.Н. Изменение температуры Дебая при аморфизации однокомпонентного вещества // Письма в Ж. Техн. Физики. 2019. Т. **45**, № 20. С. 32–35. DOI: 10.21883/PJTF.2019.20.48391.17944.
7. Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д. Почти абсолютные уравнения состояния алмаза, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta,W для квазигидростатических условий // Геодинамика и тектонофизика. 2012. Т. **3**, № 2. С. 129–166. DOI: 10.5800/GT-2012-3-2-0067.
8. Arblaster J.W. The thermodynamic properties of niobium // J. Ph. Equilibria and Diff. 2017. V. **38**, № 5. P. 707–722. DOI 10.1007/s11669-017-0557-4.
9. Kumikov V.K., Khokonov Kh.B. On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals // Journal of Applied Physics. 1983. V. **54**, № 3. P. 1346–1350. DOI: 10.1063/1.332209.

STUDY OF THE AMORPHOUS NIOBIUM PROPERTIES AT VARIOUS TEMPERATURES AND PRESSURES

Magomedova Sh. M.

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

The niobium properties with a body-centered cubic and amorphous structure were calculated. It is shown that the thermal expansion coefficient and the specific heat capacity for an amorphous structure are always higher, and the elastic modulus is always lower, than for a crystal. The change in specific entropy during the transition to the amorphous state is much less than during melting. The specific surface energy at the melting point is lower than for a crystal, but higher than for a niobium melt. The change in these ratios during isothermal pressure increase has been studied.

УДК 536.712+546.7 26-35

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СПЛАВА W-Ta ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ МАКРО- К НАНОКРИСТАЛЛУ

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного Института Высоких Температур РАН, Махачкала

На основе потенциала Ми–Леннард-Джонса для чистых компонент рассчитана свойства твердого раствора замещения W-Ta. Показано, что для концентрационной зависимости параметра решетки данного сплава наблюдается отклонение от правила Вегарда, что приводит к соответствующим отклонениям в концентрационных зависимостях различных свойств сплава. Указано как изменяются свойства сплава W-Ta при переходе от макро- к нанокристаллу.

Вольфрам (W), ввиду его хорошей термостойкости (T_m = 3695 K), является основным металлом, применяемым в устройствах ядерного синтеза с магнитным удержанием. Однако хрупкость чистого вольфрама ограничивает область его применения. Добавка тантала (Ta, T_m = 3296 K) улучшает пластичность чистого вольфрама. Однако экспериментальное изучение свойств сплава W-Ta затруднено как ввиду твердости этого сплава, так и из-за сложности очистки компонент от других примесей. Поэтому весьма актуальной является задача теоретического изучения данного сплава. Сплав вольфрама с танталом образует твердый раствор замещения с объемно центрированной кубической (ОЦК) решеткой. При этом было замечено, что параметр решетки этого раствора (l_{WTa}) отклоняется от правила Вегарда, согласно которому $l_{\mathrm{WTa}} = l_{\mathrm{Ta}}C + l_{\mathrm{W}}(1 - C)$. Здесь C – атомная концентрация Ta, l_{Ta} и l_{W} – параметры решетки чистых металлов. В данной работе изучены как причины этого отклонения, так и влияние этого отклонения на концентрационные зависимости различных свойств сплава W-Ta как для макро-, так и для нанокристалла.

Представим парное межатомное взаимодействие в чистом кристалле в виде четырех параметрического потенциала Ми–Леннард-Джонса:

$$\phi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_{\mathrm{o}}}{r}\right)^{b} - b\left(\frac{r_{\mathrm{o}}}{r}\right)^{a} \right], \qquad (1)$$

где D и r_{o} – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – параметры, r – расстояние между центрами взаимодействующих атомов.

При расчете параметров межатомного потенциала (1) для вещества бинарного состава типа AB, был использован метод «среднего атома» [1], в котором твердый раствор $\mathrm{A}_{1-C}\mathrm{B}_{C}$ из N_{A} и N_{B} атомов с разной атомной массой m_{A} и m_{B} моделируется изоструктурным виртуальным кристаллом из $N = N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{B}}$ одинаковых «средних» атомов. Значение массы «среднего ато-

ма» такого виртуального вещества будет зависеть от концентрации раствора ($C = N_B/N$) и рассчитывается, как среднее гармоническое от масс составляющих сплав атомов по формуле:

$$m(C) = \left(\frac{P_A}{m_A} + \frac{P_B}{m_B} \right)^{-1}. \quad (2)$$

Входящие в (2) функции P_A и $P_B = 1 - P_A$ это геометрические вероятности обнаружить атом A и B в твердом растворе замещения. Они определяются как вероятность того, что точка, случайно поставленная на линию длинной $(1 - C)r_{oA} + Cr_{oB}$ попадет на отрезки r_{oA} или r_{oB}, соответственно:

$$P_A(C) = \frac{(1-C)r_{oA}}{(1-C)r_{oA} + Cr_{oB}}, \quad P_B(C) = \frac{Cr_{oB}}{(1-C)r_{oA} + Cr_{oB}}. \quad (3)$$

Для среднего значения какого-либо из четырех H-параметра парного межатомного потенциала (1) сплава было получено выражение [1]:

$$H(A_{1-C}B_C) = P_A^2 H_A + P_B^2 H_B + 2P_A P_B H_{AB}, \quad (4)$$

где H_{AB} – параметр межатомного потенциала (1) для решетки, в которой с равной вероятностью обнаруживаются атомы обеих сортов (P_i=0,5), с учетом релаксации решетки к минимуму термодинамического потенциала:

$$r_{oAB} = \left(\frac{r_{oA}^3 + C_N r_{oB}^3}{1 + C_N} \right)^{1/3}, \quad C_N = \frac{B_B}{B_A} \left(\frac{r_{oA}}{r_{oB}} \right)^3, \quad (5)$$

$$D_{AB} = (D_A D_B)^{1/2}, \quad b_{AB} = (b_A + b_B)/2, \quad a_{AB} = (a_A + a_B)/2.$$

Здесь параметр C_N учитывает разницу в модулях упругости (B_i) кристаллов чистых компонент A и B для смешанной решетки.

Таким образом, в методе «среднего атома» твердый раствор $A_{1-C}B_C$ двух изоструктурных кристаллов, моделируется виртуальным кристаллом, в котором масса «среднего атома» и параметры потенциала (1), зависят от концентрации и параметров потенциала (1) для чистых однокомпонентных кристаллов. Данный метод учитывает отклонение параметра решетки твердого раствора замещения от правила Вегарда [1]. Метод был применен для расчета свойств твердых растворов замещения Si-Ge, Cu-Au, Au-Fe, Mo-W и показал хорошие результаты. В данной работе этот метод был применен для изучения свойств твердого раствора $W_{1-C}Ta_C$.

Вольфрам и тантал имеют ОЦК структуру и не испытывают фазовых превращений вплоть до 174 ГПа (Ta) и 527 ГПа (W). Параметры парного потенциала межатомного взаимодействия были определены для них самосогласованным методом в работе [2]. Рассчитанные по этим параметрам значения температуры Дебая Θ, первого параметра Грюнайзена $\gamma = -(\partial \ln\Theta/\partial \ln v)_T$, модуля упругости $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$, коэффициента теплового расширения $\alpha_p = (\partial \ln v/\partial T)_P$ и удельной (на единицу площади) поверх-

ностной энергии σ грани (100) представлены в таблице. Здесь P – давление, T – температура, $v = V/N_A$ – удельный объем, V и N_A – молярный объем кристалла и число Авогадро.

Таблица. Параметры парного межатомного потенциала (1) из [2] и свойства, которые получаются при P = 0 и 300 K, с использованием указанных параметров для ОЦК металлов (k_B – постоянная Больцмана)

Металл	r_o, 10^{-10} м	D/k_B, K	b	a	Θ, K	γ	B_T, ГПа	α_p, 10^{-6} K^{-1}	σ(100) 10^{-3} Дж/м^2
W	2,738	25710,94	8,82	3,44	330,13	1,800	295,66	15,01	3728,64
Ta	2,856	23608,03	7,74	3,16	280,47	1,621	192,30	18,58	3143,38

Для расчета концентрационной зависимости параметра решетки сплава W-Ta (l_{WTa}) при 300 K нами был использован метод из [1]. Для ОЦК решетки при P = 0 и 300 K выполняется: $l = (2/3^{1/2})r_o$. При расчете были использованы параметры W и Ta из таблицы.

Как видно из рис. 1 наши расчеты параметра решетки хорошо согласуются с экспериментальными данными (точки на графиках). Поэтому, методом «среднего атома» из [1] нами были рассчитаны изотермо-изобарные (при T =300 K и P =0) концентрационные зависимости для изотермического модуля упругости: $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$, и коэффициента теплового расширения: $\alpha_p = (\partial \ln v/\partial T)_P$. Как видно из рис. 2 наши расчеты отклоняются от средней по концентрации зависимости данных параметров (штриховые линии). Для модуля упругости это согласуется с результатами компьютерного моделирования других авторов (символы на графике). Это указывает на то, что отклонение о правила Вегарда обусловлено разницей в сжимаемостях чистых компонент твердого раствора W-Ta. Причем это отклонение параметра решетки ведет к соответствующим отклонениям на концентрационных зависимостях как для B_T, так и для α_p.

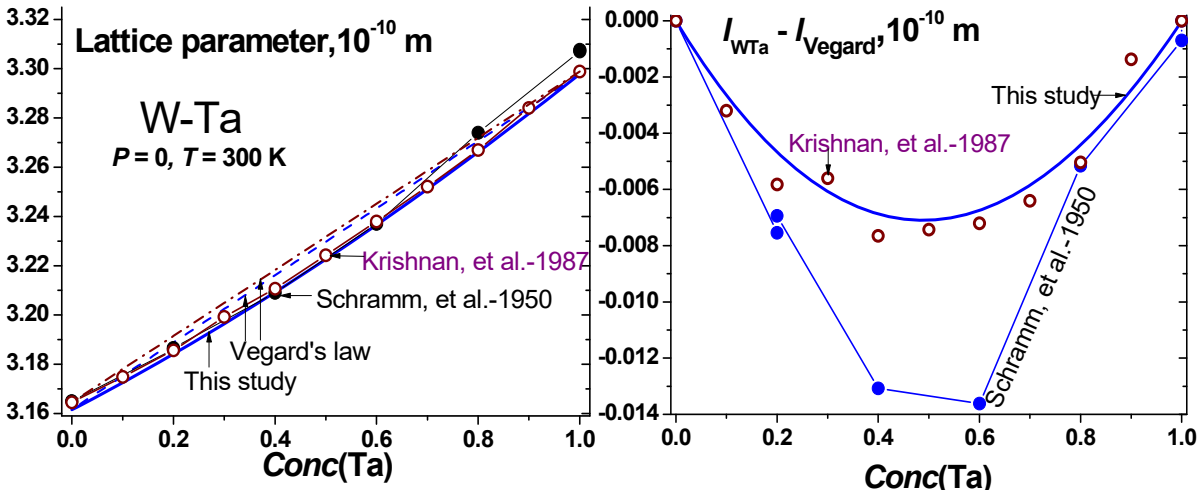


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра решетка сплава W-Ta (слева) и величины отклонения от правила Вегарда: $l_{WTa} - l_{Vegard}$

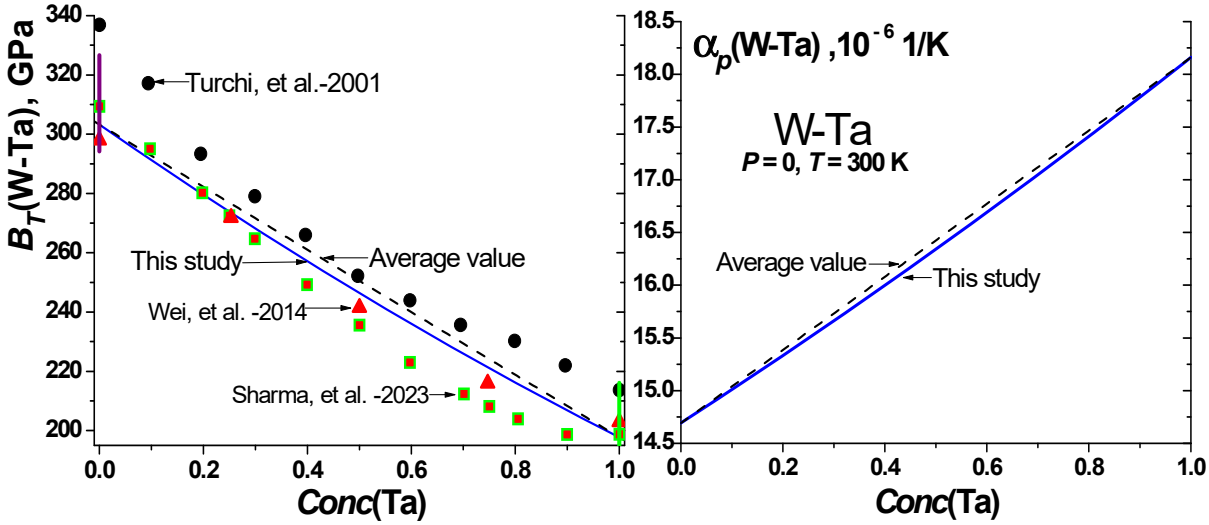


Рис. 2. Концентрационная зависимость модуля упругости (слева) и коэффициента теплового расширения. Пунктиром показано среднее арифметическое по концентрации значение параметра

Фазовая диаграмма кристалл-жидкость сплава W-Ta была рассчитана методом из [1]. Для этого была рассчитана концентрационная зависимость для температуры Дебая как твердого раствора (центральная сплошная линия на рис. 3 слева), так и парциальных температур Дебая для атомов W и Ta в растворе (штриховые линии). Как видно из рис. 3, рассчитанная зависимость для солидуса хорошо согласуется с экспериментальными, однако наша зависимость для ликвидуса проходит несколько выше.

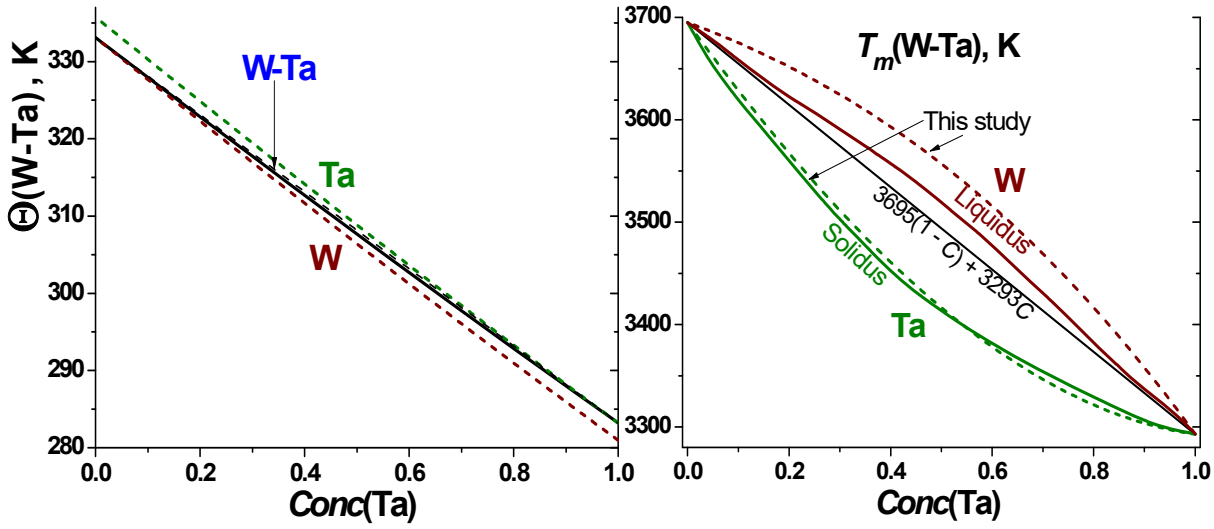


Рис. 3. Концентрационная зависимость температуры Дебая и фазовой диаграммы кристалл-жидкость (справа). На правом графике пунктиром показаны наши расчеты, сплошные линии – экспериментальные данные. Центральная линия – среднее от температур плавления чистых W и Ta

При переходе от макро- к нанокристаллу в форме прямоугольного параллелепипеда (RP-модель) значение первого координационного числа становится зависимым от числа атомов (N) и формы (f) нанокристалла [3]:

$$k_n(N,f) = k_n(\infty)\left[1 - Z_s(f)\left(\frac{\alpha^2}{N}\right)^{1/3}\right], \qquad (6)$$

где $k_n(\infty)$ – координационное число для макрокристалла, $\alpha = \pi/(6k_p)$. Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po}. Функция формы: $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$, достигает минимума равного единице при $f = 1$, т.е. при форме куба. Для пластинчатых ($f < 1$) или стержневидных ($f > 1$) форм значение $Z_s(f)$ больше единицы. Поэтому функция $k_n^* = k_n(N,f)/k_n(\infty)$ из (6) при любом значении N имеет максимум при $f = 1$, т.е. для наиболее энергетически оптимальной – кубической формы прямоугольного параллелепипеда. При этом структура нанокристалла полагается неизменной: $k_p = \text{const}$. Для такого нанокристалла было получено [3]: $\Theta(N)/\Theta(\infty) \approx (k_n^*)^{1/2}$, $B_T(N)/B_T(\infty) \approx k_n^*$, $\alpha_p(N)/\alpha_p(\infty) \approx 1/k_n^*$. Отсюда и из (5) следует: отклонение от правила Вегарда сохраняется и для нанокристалла, функции Θ, B_T, T_m, $T_{\text{liquidus}} - T_{\text{solidus}}$ уменьшаются, а величина α_p возрастает при изотермо-изобарическом уменьшении N. Причем это уменьшение будет тем заметнее, чем больше форма нанокристалла отклонена от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00001, https://rscf.ru/project/25-23-00001/.

Литература

1. M.N. Magomedov, On the calculation of the Debye temperature and crystal–liquid phase transition temperature of a binary substitution alloy // Physics of the Solid State. 2018. V. **60**. № 5. P. 981–988. DOI: 10.1134/S1063783418050190.
2. M.N. Magomedov, Temperature and pressure dependences of the surface energy for a macro- and nanocrystal // Physics of the Solid State. 2021. V. **63**. № 10. P. 1465–1479. DOI: 10.1134/S1063783421090250.
3. M.N. Magomedov, The effect of a nanocrystal size and shape on the baric and temperature dependences of its properties (Review) // Physics of the Solid State. 2024. V. **66**. № 10. P. 1569–1588. DOI: 10.61011/PSS.2024.10.59615.151.

CHANGES IN THE W-TA ALLOY PROPERTIES DURING THE TRANSITION FROM MACRO TO NANOCRYSTAL

Magomedov M. N.

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

Based on the Mie–Lennard-Jones potential for pure components, the properties of the W-Ta substitution solid solution are calculated. It is shown that for the concentration dependence of the lattice parameter of this alloy, a deviation from the Vegard's rule is observed, which leads to corresponding deviations in the concentration dependences of various alloy properties. It is indicated how the W-Ta alloy properties change during the transition from macro- to nanocrystal.

УДК: 538.9 26-41

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Y_2O_3

Гусейнов Дж.И., Дашдамиров А.О., Рзаев Р.Ф., Аллахвердиев А.М.

Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку

Исследованы структурные и колебательные свойства наночастиц Y_2O_3 до и после облучения быстрыми нейтронами (до 1.0×10^{15} н/см²). Методами SEM, рентгенодифракции (Ритвельд-анализ) и Рамановской спектроскопии установлено, что Y_2O_3 сохраняет кубическую структуру Ia-3 без образования новых фаз. Основные колебательные моды Y–O также остаются неизменными. При увеличении дозы облучения наблюдается рост фонового сигнала в Рамановских спектрах и незначительное ухудшение кристалличности, что указывает на частичную аморфизацию. В целом наночастицы Y_2O_3 демонстрируют высокую радиационную устойчивость.

Введение

Оксид иттрия Y_2O_3 является перспективным керамическим материалом благодаря высокой термической и химической стабильности, высокой температуре плавления, низкому коэффициенту теплового расширения и широкой запрещённой зоне (~5,8 эВ). Он широко применяется в оптоэлектронике, лазерной технике, катализе и биомедицине [1]. Наночастицы Y_2O_3 обладают высокой прозрачностью в УФ–ИК диапазоне, диэлектрической проницаемостью ~14–18 и показателем преломления ~2. Легирование редкоземельными ионами придаёт им выраженные люминесцентные свойства [2].

Особый интерес представляет изучение влияния ионизирующего излучения на наноструктурированные оксиды редкоземельных элементов. В данной работе исследуется воздействие нейтронного облучения на кристаллическую структуру и атомную динамику наночастиц Y_2O_3.

Методика исследования

Объектом исследования являлись нанокристаллы Y_2O_3 со степенью чистоты 99,995 %, размером частиц 30–45 нм и удельной поверхностью 25–45 $м^2$/г. Структурные свойства исследовались методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе ZEISS ΣIGMA VP и рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance. Атомная динамика изучалась методом рамановской спектроскопии при комнатной температуре. Анализ экспериментальных данных выполнялся методом Ритвельда с использованием программы FullProf, а обработка спектров и аппроксимация гауссовыми функциями – в программе Origin.

В качестве источника возбуждения использовался лазер Nd:YAG с длиной волны 532 нм и мощностью до 10 мВт. Облучение наночастиц нейтронами с энергией $E < 1$ МэВ проводилось на реакторе IBR-2 (ОИЯИ,

Дубна, Россия) при интенсивностях $4{,}0\cdot10^{12}$–$1\cdot10^{15}$ н/см^2. После облучения осуществлялся контроль активности образцов.

Полученные результаты и их обсуждение

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (масштаб 100 нм) показали, что размеры наночастиц оксида иттрия в порошкообразном состоянии составляют 20–40 нм. Морфология поверхности наночастиц Y_2O_3 представлена на рис. 1.

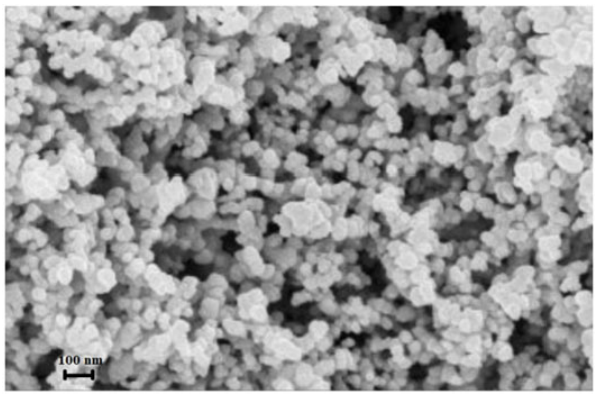


Рис. 1. Морфология поверхности наночастиц Y_2O_3

Рентгеноструктурный анализ при комнатной температуре установил, что соединение Y_2O_3 обладает кубической структурой с пространственной группой Ia-3 и параметрами элементарной ячейки a = b = c = 10,5958 Å. Анализ по методу Ритвельда показал наличие двух неэквивалентных позиций атомов иттрия и одной позиции атомов кислорода в кристаллической решётке. Установлено, что атомы кислорода образуют с атомами иттрия ковалентные связи длиной d(O–Y) = 2,1628–2,4083 Å. Расстояния между ближайшими атомами составляют d(O–O) = 2,8207–3,7003 Å и d(Y–Y) = 3,6416–3,8922 Å. Различия в длинах связей обусловлены различием ионных радиусов атомов кислорода и иттрия.

Анализ рентгенодифракционных спектров (рис. 2) наночастиц Y_2O_3, подвергнутых нейтронному облучению различной интенсивности, показал, что в их кристаллической структуре не происходят существенные изменения. Согласно результатам ритвельдовского анализа, все образцы обладают кубической симметрией с пространственной группой Ia-3, при этом дифракционные максимумы необлучённого образца также наблюдаются и для образцов, облучённых при интенсивности до 10^{15} н/см^2. Этот результат указывает на то, что под действием ионизирующего излучеия не происходит образования новой фазы, а кристаллическая структура остаётся стабильной.

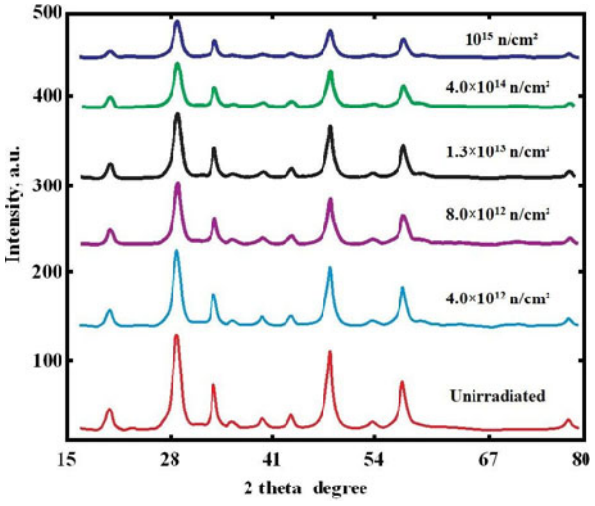


Рис. 2. Рентгенодифракционные спектры наночастиц Y_2O_3, облученных при различной интенсивности

С увеличением интенсивности облучения отмечены смещение дифракционных максимумов в область больших углов, уменьшение интенсивности пиков и повышение уровня фона, что связано с частичной аморфизацией структуры. В целом установлено, что при нейтронном облучении с энергией $E < 1$ МэВ и интенсивностью до 10^{15} н/см^2 наночастицы Y_2O_3 сохраняют высокую радиационную стойкость и стабильность кристаллической структуры.

Раман-спектры наночастиц соединения Y_2O_3, зарегистрированные при комнатной температуре, представлены на рисунке 3. Поскольку кристаллическая структура Y_2O_3 обладает кубической симметрией (пространственная группа Ia-3), в спектрах ожидается ограниченное число колебательных мод. Исследования проводились в диапазоне 500–3000 см$^{-1}$, соответствующем высокочастотным колебаниям связей Y–O.

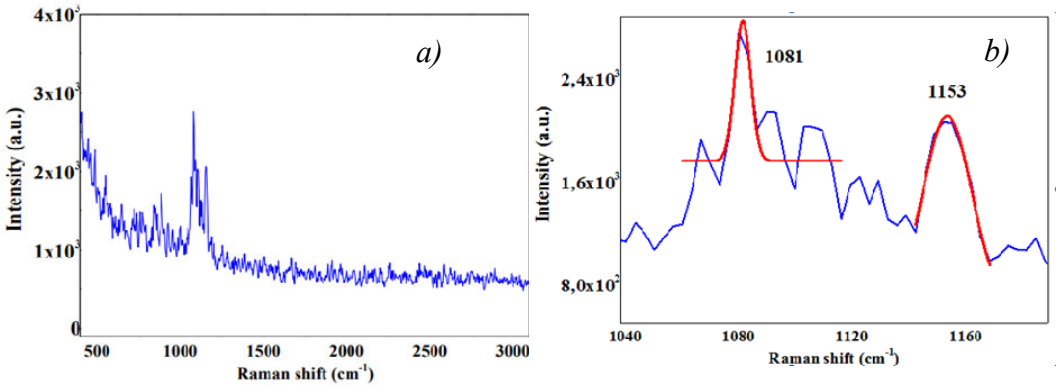


Рис. 3. Рамановские спектры наночастиц Y_2O_3

Анализ спектров с использованием гауссовой аппроксимации в программе Origin 9 показал наличие двух основных Рамановских мод с частотами 1081 см$^{-1}$ и 1531 см$^{-1}$, связанных с колебаниями связей Y–O. Высокие значения частот подтверждают вклад кислородных атомов в формирование данных колебаний.

С целью изучения изменений, происходящих в этом соединении под воздействием нейтронного излучения, была исследована атомная динамика образцов, облучённых высокоинтенсивными потоками нейтронов. Измерения проводились методом Рамановской спектроскопии, и проведено сравнение полученных результатов. На рисунке 4 приведены Рамановские спектры наноразмерного соединения Y_2O_3, облучённого быстрыми нейтронами различной интен-

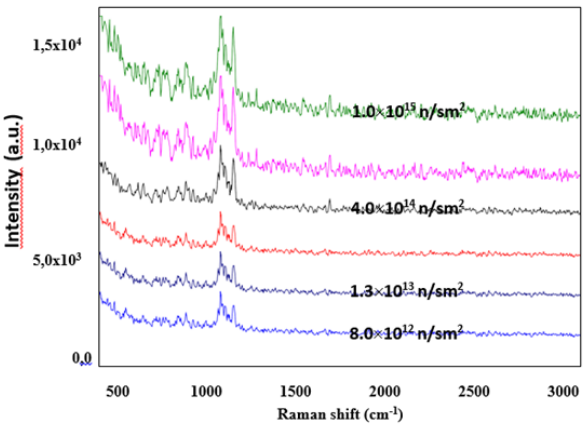


Рис. 4. Рамановские спектры Y_2O_3, облученных нейтронами

сивности: $4{,}0\cdot10^{12}$, $8{,}0\cdot10^{12}$, $1{,}3\cdot10^{13}$, $4{,}0\cdot10^{14}$ и $1.0\cdot10^{15}$ n/см^2 при комнатной температуре. Сравнение спектров необлучённых и облучённых образцов показало сохранение основных Рамановских мод, что свидетельствует об отсутствии существенных изменений в атомной динамике и длинах связей Y–O под воздействием нейтронного потока.

Из представленных спектров видно, что с увеличением интенсивности облучения в спектрах начинает проявляться дополнительный фон. Это связано с разрушением слабых связей под воздействием высокоинтенсивного нейтронного потока, что приводит к частичному нарушению идеальной структуры и возникновению признаков аморфизации.

Для анализа влияния нейтронного облучения были исследованы Рамановские спектры наночастиц Y_2O_3, облучённых быстрыми нейтронами с флюенсом $1{,}0\cdot10^{12}$ n/см^2. Аппроксимация спектров гауссовыми функциями показала наличие двух колебательных мод при 1081 и 1153 см$^{-1}$, совпадающих с необлучённым образцом, что указывает на сохранение атомной структуры и стабильность связей Y–O.

Несмотря на отсутствие заметных изменений в полосах комбинациионного рассеяния, влияние нейтронного облучения проявляется в изменении фонового сигнала. Для выявления этих эффектов проведено сравнение фонов Рамановских спектров необлучённых и облучённых образцов (рис. 5) в диапазоне 500–3000 см$^{-1}$, позволяющее оценить изменения в атомной динамике под действием облучения.

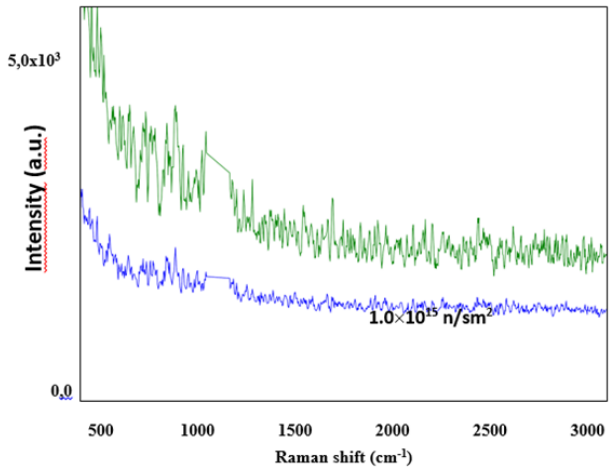


Рис. 5. Фоновый сигнал рамановских спектров необлученных и облученных нейтронами (с интенсивностью 10^{15} н/см^2)

Известно, что изменение межатомных расстояний приводит к смещению частот колебаний, однако в данном случае таких изменений не наблюдается. Тем не менее, анализ фоновой составляющей спектров (500–3000 см$^{-1}$) выявил её увеличение после облучения. Аналогичный эффект ранее фиксировался в рентгенодифракционных данных и может быть связан с частичной аморфизцией структуры вследствие разрушения слабых связей под действием нейтронного потока.

Таким образом, спектроскопия комбинационного рассеяния показывает, что наноструктурный Y_2O_3 обладает высокой радиационной устойчивостью. Это обусловлено особенностями нанокристаллического состояния и высокой симметрией кристаллической решётки. Однако воздействие быстрых нейтронов всё же приводит к локальным структурным нарушениям и частичной аморфизации материала.

Результаты

В результате проведённых исследований установлено, что наночастицы оксида иттрия Y_2O_3 обладают высокой структурной стабильностью и сохраняют кубическую кристаллическую решётку (пространственная группа Ia-3) при воздействии быстрых нейтронов с энергией $E < 1$ МэВ и флюенсами до $1{,}0 \cdot 10^{15}$ н/см^2. Рентгено дифракционный анализ и Ритвельдовское уточнение показали отсутствие фазовых превращений и сохранение основных структурных параметров. Рамановская спектроскопия подтвердила устойчивость колебательных мод Y–O, что свидетельствует о сохранении локальной атомной динамики и прочности химических связей в нанокристаллическом состоянии.

Вместе с тем, при увеличении интенсивности облучения фиксируются изменения фоновой составляющей Рамановских спектров и снижение интенсивности дифракционных максимумов, что указывает на развитие локальных структурных дефектов и частичную аморфизацию материала. Таким образом, несмотря на высокую радиационную стойкость Y_2O_3, воздействие нейтронного излучения приводит к постепенному накоплению структурных нарушений без разрушения основной кристаллической решётки, что делает данный материал перспективным для применения в условиях радиационного воздействия.

Литература

1. F. Vetrone**,** J-C. Boyer**,** J.A. Capobianco**,** A. Speghini**,** M. Bettinelli Chemistry *of Materials,* 15, 14, 2737–2743, (2003); https://doi.org/10.1021/cm0301930.
2. M.M. Arghavan, A.A. Sabouri-Dodaran, M. Sasani Ghamsari *Heliyon.* 10 (4): e25864, (2024). doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e25864.
3. A.O. Dashdemirov**,** J.I. Huseynov**,** R.F. Rzayev**,** Y.I. Aliyev *Modern Physics Letters B*, 36(20), (2022); DOI:10.1142/S0217984922500920.

INFLUENCE OF NEUTRON IRRADIATION ON STRUCTURAL AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF Y_2O_3 NANOPARTICLES

J.I. Huseynov, A.O. Dashdamirov, R.F. Rzayev, A.M. Allahverdiyev

Azerbaijan State Pedagogical University, Baku

The structural and vibrational properties of Y_2O_3 nanoparticles were investigated before and after irradiation with fast neutrons (up to 1.0×10^{15} n/cm²). Using SEM, X-ray diffraction (Rietveld refinement), and Raman spectroscopy, it was established that Y_2O_3 retains its cubic Ia-3 structure without the formation of new phases. The main Y–O vibrational modes also remain unchanged. With increasing irradiation dose, an increase in the Raman spectral background and a slight deterioration in crystallinity were observed, indicating partial amorphization. Overall, Y_2O_3 nanoparticles demonstrate high radiation resistance.

УДК 538.9 26-46

КВАНТОВЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ОДИНОЧНЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ УЗКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Жуков Н.Д.

Общество с ограниченной ответственностью «НПП Волга», Саратов.

В модели квантового (волнового) электронного транспорта рассчитаны и сопоставлены с экспериментом значения квантовой проводимости одиночных нанокристаллов NC-InSb NC-PbS. Из расчётов и эксперимента определены значения эффективной массы электрона, которые значительно превышают табличные для объёмных полупроводников.

В квантоворазмерных нанокристаллах нами впервые обнаружены резонансные проявления тока на вольтамперной характеристике (ВАХ) [1, 2]. Такое поведение объяснено в рамках модели электронного квантово-волнового транспорта. Аналогичное поведение вольтамперных характеристик обнаружено в работах [3, 4] для квантовых нитей InSb, сформированных на моноподложке. В рамках используемой в этих работах модели спина такое поведение электрона имеет паразитный характер, борьба с которым возможна на пути уменьшения размеров нити. Уменьшение размеров в пределе приводит к размерам нанокристалла. В нашей модели процесс квантово-волнового транспорта электрона является управляемым.

В литературе имеются публикации, специально посвящённые вопросам моделирования квантового электронного транспорта. Наиболее близким к нашей работе является вариант работы [5], в которой рассмотрен одномерный вариант, состоящий из трёх зон: 1) тонкий контактный слой полупроводника (исток); 2) базовый слой полупроводника, протяжённая квантовая яма; 3) тонкий контактный слой полупроводника (сток). В зонах 1 и 3 рассматривается транспорт электронов в модели уравнения непрерывности Венцеля-Крамерса-Бриллюэна (ВКБ) и устанавливается как граничное условие связи при моделировании дрейфово-диффузионного переноса. Для зоны 2 использован решение уравнения Шрёдингера методом неравновесной функции Грина.

В нашей работе исследуется вариант, отличительными особенностями которого от всех рассмотренных моделей являются:

– полигональная форма нанокристалла, который синтезируется в условиях самоорганизации и имеет свойства изолированности от окружающей его среды;

– нанокристалл имеет совершенную кристаллическую структуру, чем обусловлено отсутствие в нанокристалле источников и поглотителей электронов и, соответственно, сторонних квантовых волн;

– нанокристалл квантоворазмерный, в модели глубокой протяжённой квантовой ямы;

– в нанокристалле нет равновесных электронов проводимости, электрон вводится методом туннелирования через нанозазор и инжекции;

– процесс транспорта – одноэлектронный квантово-волновой.

Схема модельного построения выглядит следующим образом. Вычисляется коэффициент прохождения D квантовой волны через квантовую яму прямоугольной формы в условиях соотношения энергии электрона E и потенциальной энергии квантовой ямы $U - E < U$. Считается, что поток электронов J через нанокристалл пропорционален D. Рассчитывается дифференциальная проводимость $\mathrm{d}J/\mathrm{d}E$ и определяются условия её максимума (резонанса). Подтверждение модели проводится сопоставлениями с результатами измерений. Для расчёта коэффициента прохождения D используется понятие величины вектора плотности потока вероятности [6]:

$$j = i\hbar(2m)^{-1}(\Psi\Psi^* - \Psi^*\Psi') \quad (1)$$

Коэффициент прозрачности определяется как отношение выходящего j_2 и входящего j_1 потоков через потенциальный барьер [6]:

$$D = \lim_{x\to\infty}(|j_2|/|j_1|) \quad (2)$$

Как известно, уравнение Шрёдингера имеет большое число решений, отбираемых по физическому смыслу граничными и нормирующими условиями. В нашем случае с учётом описанных выше отличительных особенностей модель может быть следующей. Электрон туннельно инжектируется в квантовую яму с почти нулевой кинетической энергиией, и это может означать, что его волновая функция на границе должна быть равна нулю. На другой границе он может отразиться от неё, что должен учитывать выбираемый вариант волновой функции. При этом электрон может туннелировать из ямы через высокий потенциальный барьер её границы, тогда на границе волновые функции в яме и вне неё должны быть стыкованы. Электрон движется по линиям поля с разностью потенциалов в виде падения напряжения на нанокристалле V, которое можно принять как потенциал квантовой ямы $U=V$.

С учётом этих модельных условий, можно записать решение уравнения Шрёдингера для двух зон квантовой ямы: в ней самой $\Psi_1 - 0< x <a_n$ и справа от неё $\Psi_2 - x > a_n$:

$$\Psi_1 = A_1\exp(-\beta x) + B_1\exp(\beta x) = A_1[\exp(\beta x) - \exp(-\beta x)], \quad (3)$$

$$\Psi_2 = A_2\exp(-\beta_1 x) + B_2\exp(\beta_1 x) = A_2\exp(-\beta_1 x), \quad (4)$$

где: $\beta = \hbar^{-1}[2m(V-E)]^{1/2}$; $\beta_1 = \hbar^{-1}(2mE)^{1/2}$, при условиях $\Psi_1(x=0) = 0$ и $\Psi_2(\infty) = 0$.

Подставляя (3) и (4) в (1) и (2), можно получить:

$$D = \lim_{x\to\infty}(|j_2|/|j_1|) = |A_2|^2/|A_1|^2. \quad (5)$$

Находя A_1 и A_2 из условий сшивки волновых функций на границе ямы, можно вычислить выражение для D:

$$D = [1 + 0{,}25\ \alpha^{-1}(1-\alpha)^{-1}\mathrm{sh}^2(\beta a_n)]^{-1},\ J = J_0 D,\ \text{где}\ \alpha = E/V. \qquad (6)$$

Исходя из принятого условия $\alpha < 1$ и вычислив sh^2, получим формулу: $D = [1/2 + \exp(2\beta a_n) + \exp(-2\beta a_n)]^{-1}$.

Оценки показывают, что $2\beta a_n > 1$ (это условие будет каждый раз проверяться), и тогда имеем для D и J:

$$\mathrm{D} \approx \exp(-2\beta a_n) \approx \exp[-3\hbar^{-1}\mathrm{m}^{1/2} a_n (V-E)^{1/2}]. \qquad (7)$$

Дифференциальная проводимость потока будет:

$$G = J_0 \mathrm{d}D/\mathrm{d}V = J[1{,}5\hbar^{-1} m^{1/2} a_n (V\text{-}E)^{-1/2}],$$

$$G/J = 1{,}5\hbar^{-1} m^{1/2} a_n (V-E)^{-1/2} \approx 6(m/m_0)^{1/2} a_n (V-E)^{-1/2}, \qquad (8)$$

$$2\beta a_n \sim 10(m/m_0)^{1/2}\ a_n\ (V-E)^{1/2} > 1. \qquad (9)$$

При вычислениях: энергия – в вольтах, размеры – в нанометрах.

На рисунках 1 и 2 представлены, как примеры, результаты наших измерений резонансных пиков квантовой проводимости G и относительной квантовой проводимости G/J методами, описанными в наших работах [1, 2]. Для выявления закономерностей, необходимо построить зависимости для $(G/J)^{-2}$:

$$(G/J)^{-2} = (1/36)\ (m/m_0)^{-1} a_n^{-2} (V-E). \qquad (10)$$

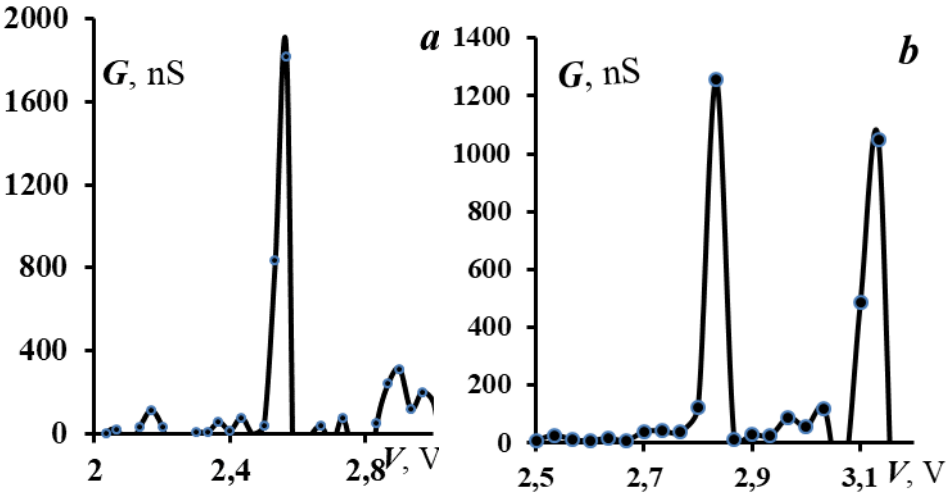


Рисунок 1 – Резонансы квантовой проводимости нанокристаллов: *a* – NC-InSb; *b* – NC-PbS

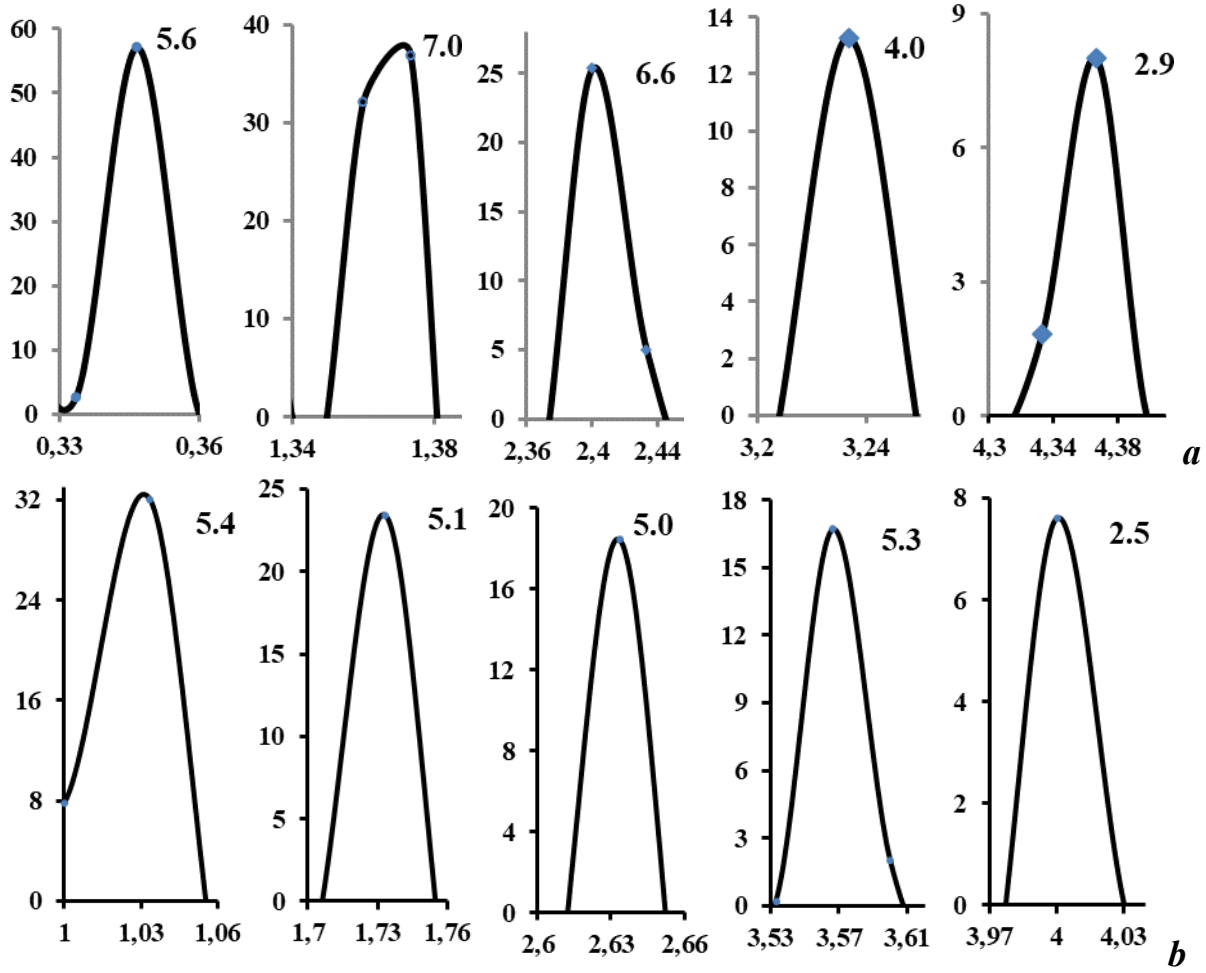


Рисунок 2 – Резонансные пики относительной квантовой проводимости для нанокристаллов: *a* – NC-InSb; *b* – NC-PbS. По горизонтали – напряжение в вольтах, по вертикали – относительная квантовая проводимость $J^{-1}\mathrm{d}J/\mathrm{d}V$ (1/В). Цифрами указаны рассчитанные значения a_n

На рис. 3 приведены результаты вычислений и построений обработки формулы (10). На рисунках приведены линии тренда для точек значений $(G/J)^{-2}$ и построены конусные коридоры отклонений. Коридоры строились так, чтобы член с параметром E был одинаков для всех трёх линий тренда, а отклонения значений были в 2 раза больше разброса реальных размеров $a_{n\,\text{изм}}$ нанокристаллов – ±15 % для NC-InSb и ±10 % для NC-PbS. При этом весь диапазон по напряжению делится на два интервала – до ~ 1,5 В и более ~ 1,5 В. Во втором интервале точки, в основном, расположены внутри коридора, а в первом – почти все выпадают из него. Для образцов с точками в коридоре хорошо выполняется условие (9) и соответствие формуле (8). Вычисления приводят к результатам по следующим разбросам размеров: для NC-InSb – $(4\div5)(m/m_0)^{-1/2}$ и для NC-PbS – $(3{,}3\div4{,}2)(m/m_0)^{-1/2}$.

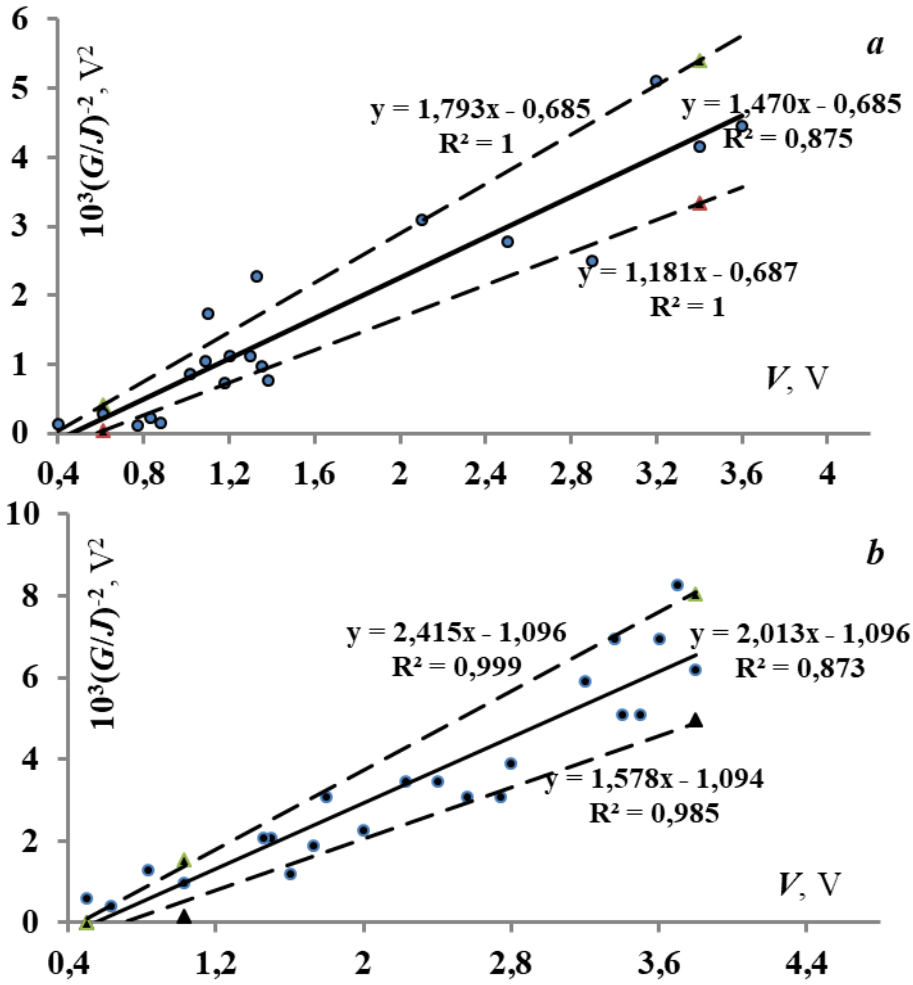


Рисунок 3 – Зависимости $(G/J)^{-2} \sim V$: *a* – NC-InSb; *b* – NC-PbS. Штрих-линии – коридор отклонений. Около линий тренда надписи – их параметры

Эти результаты позволяют утверждать, что значения эффективной массы электрона должны быть существенно больше табличных. Это возможно из-за влияния на электрон большой энергии электрического поля. Вопрос об эффективной массе электрона для нанокристаллов, на самом деле, является важным при моделировании их физических свойств [38, 39]. Полагая, что $E << V$ в условиях туннельного резонанса, можно получить по формуле (8): $a_n \approx (1/6)(m/m_0)^{-1/2}V^{1/2}G/J$. По этой формуле и значениям a_n и G/J, найденным из рисунков, вычисляются значения m/m_0: для NC-InSb – ~ 0,8; для NC-PbS – ~ 0,4. Получение таких больших величин требует специального рассмотрения, вытекающего за рамки статьи.

Литература

1. Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, С.Н. Штыков. ФТП, 2022, **56**, (, с.с. 552 – 557. DOI: 10.21883/FTP.2022.06.52588.98092.
2. Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков. Письма в ЖТФ, 2022, **48** (8), 18 – 22. DOI: 10.21883/PJTF.2022.08.52361.19090.
3. L. Shani1, P. Lueb, G. Menning et. al. Mater. Quantum Technol. 4 (2024) 015101 DOI 10.1088/2633-4356/ad2d6b.

4. Z. Lei1, E. Cheah, R. Schott1 et. al. J. Phys.: Condens. Matter 36 (2024) 383001 (11pp) DOI 10.1088/1361-648X/ad5246.
5. L. Tian et.al. J. Appl. Phys. 135, 225703 (2024); doi: 10.1063/5.0209479.
6. В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин, *Основы наноэлектроники* (Логос, М., 2006), с. 495.

QUANTUM ELECTRON TRANSPORT IN SINGLE NANOCRYSTALS OF NARROW-GAP SEMICONDUCTORS

Zhukov N.D.

NPP Volga LLC, Saratov.

In the model of quantum (wave) electron transport, the values of quantum conductivity of single nanocrystals NC-InSb NC-PbS are calculated and compared with the experiment. The effective mass of the electron has been determined from calculations and experiments, and it is significantly higher than the tabular values for bulk semiconductors.

УДК 538.9 26-47

КВАНТОВЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ТУННЕЛЬНО СВЯЗАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ

Жуков Н.Д.

Общество с ограниченной ответственностью «НПП Волга», Саратов.

Проведены расчеты квантовой проводимости туннельно связанных нанокристаллов NC-InSb и NC-HbS и сопоставления с экспериментами. Определён механизм транспорта как электронный волновой с квантовым отбором линейных цепочек с одинаковыми нанокристаллами, подобно квантовым нитям. Квантовую проводимость в этом случае можно определить как квантовое шнурование.

Теоретическим и экспериментальным исследованиям массивов электрически связанных квантовых точек посвящены ряд литературных публикаций: диссертации, напроимер, [1–3], посвящённые в основном структурам сверхрешёток с квантовыми точками, в которых прослеживаются основные закономерности и свойства зонной структуры, квантового электронного транспорта, переноса и локализации заряда, ориентационного беспорядка и др.

Анализ литературы позволяет установить несколько модельных вариантов электронного транспорта в связанных квантовых точек и нанокристаллов. Наиболее близкое к нашим задачам модельное решение можно получить из последнего по времени доступного нам обзора теоретических работ [2], в котором делается системный разбор транспортных свойств сложных систем, в частности, линейной цепочки нескольких связанных нанокристаллов между двумя нано-электродами. В этой статье авторы рассмотрели теоретические аспекты квантовых транспортных систем, управляемых границами, уделив особое внимание моделям для их описания. Показано, что локальные и глобальные основные уравнения являются взаимодополняющими инструментами, способными учитывать различные режимы параметров открытых неравновесных систем. Теория переноса, в частности, показывает, что для правильной термодинамической интерпретации рассчитанные токи должны надлежащим образом отражать соответствующие энергетические балансы между системой и контактными резервуарами. Также представлены методы для изучения режима сильной связи. Однако, помимо точных решений, эти методы способны исследовать только небольшие области пространства параметров. Это означает, что ни один из этих методов не следует использовать, выходя за рамки их применимости.

Анализ транспортных свойств начинается с общей формулировки зависимости тока от размера наночастицы: $J \sim a^{\alpha}$, где: $\alpha = 0$ – баллистический транспорт; как следует из закона Фурье, случай $\alpha = 1$ называется диффузионным; при $0 < \alpha < 1$ перенос называется супердиффузионным, а

при $\alpha > 1$ – субдиффузионным. Естественной основой математической модели квантового переноса является теория открытых квантовых систем. При стандартных процедурах предполагается, что глобальная матрица плотности системы ρ_{SB} и окружающих ее контактов изменяется в соответствии с уравнением Лиувилля−фон Неймана:

$$i\hbar \mathrm{d}\rho_{SK}/\mathrm{dt} = [\mathbf{H}_{tot}, \boldsymbol{\rho}_{SK}], \quad (1)$$

где $\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{H}_S + \mathbf{H}_K + \mathbf{H}_I$ – полный гамильтониан, включающий в себя, собственно, систему $\mathbf{H}_S$, контакты $\mathbf{H}_K$ и их взаимодействие $\mathbf{H}_I$.

Начальные условия обычно берутся такими, что S и K не коррелируют, то есть $\boldsymbol{\rho}_{SK}(0)=\boldsymbol{\rho}_S(0) \otimes \boldsymbol{\rho}_K(0)$. Тогда глобальное состояние в момент времени t равно

$$\rho_{SK}(t) = U(t)\rho_{SK}(0)U^*(t),\ U(t) = \exp(-iH_{tott}\ t). \quad (2)$$

Основной целью в открытых квантовых системах является получение эволюции матрицы пониженной плотности систем $\rho_S(t) = trK\{\rho_{SK}(t)\}$, где $trK\{...\}$ означает частичный след над контактом. Записывается квантовое уравнение непрерывности для потока:

$$\mathrm{d}\rho_S/\mathrm{dt} = -i\hbar\ [\mathrm{H_S},\rho_S] + \sum \mathrm{D_v}(\rho_S), \quad (3)$$

$$\mathrm{d}\langle \mathrm{H_S}\rangle \mathrm{dt} = \sum \mathrm{tr}\{\mathrm{H_S D_v}(\rho_S)\} = \sum J^{\nu}_{\mathrm{E}}, \quad (4)$$

где $\mathrm{H_S}$ описывает все внутренние потоки системы, а $\mathrm{D_v}$ – суммарный эффект контакта ν, который также может делать свой вклад в поток. Изменения в потоке системы полностью обусловлены потоками, поступающими из каждого контакта. В установившемся режиме $\mathrm{dH_S/dt} = 0$, и все потоки уравновешиваются.

В нашем случае имеется два контакта, между которыми расположены параллельно линейные цепочки связанных нанокристаллов. Применение уравнений (3) и (4) может означать, что можно рассматривать параллельное действие независимых потоков в линейных цепочках. При этом в каждой цепочке последовательно расположено несколько связанных нанокристаллов при выполнении описанных выше условий на интеграл перекрытия.

Для проверки корректности расчётов проведены эксперименты по методам и с результатами, приведёнными в нашей работе [4]. Наиболее важные результаты приведены на рис. 1–3.

Проводимость цепочки длиной L из N последовательных нанокристаллов можно выразить через проводимость каждого отдельного j-го нанокристалла G_j: $j = [\sum G_j^{-1}]^{-1}$, где суммирование ведётся по j от 1 до N. Проведя вычисления, можно получить формулу для проводимости цепочки:

$$G/J = 6(m/m_0)^{1/2}[\sum a_j^{-1}(V_j - E_j)^{1/2}]^{-1}. \quad (5)$$

Для качественных оценок разберём два крайних случая: 1) $E_j \ll V_j$ и 2) $E_j \approx V_j$.

В первом случае – $G/J = 6(m/m_0)^{1/2}\ N^{-1/2}\ LV^{-1/2}$, проводимость и, соответственно, ток должны уменьшаться с увеличением числа слоёв в измеряе-

мой наноструктуре. В принципе эта тенденция наблюдается на эксперименте (см. рис. 2), если не считать, что при нечётных N происходит выброс.

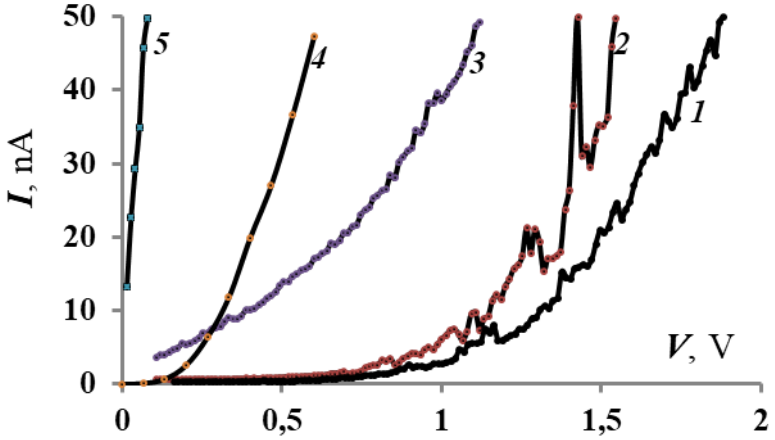


Рисунок 1 – Типичные варианты ВАХ: 1–3 –образцов нанокристаллов; 4 – туннельно-эмиссионного тока микронных частиц InSb; 5 – туннельного контакта к слою ITO

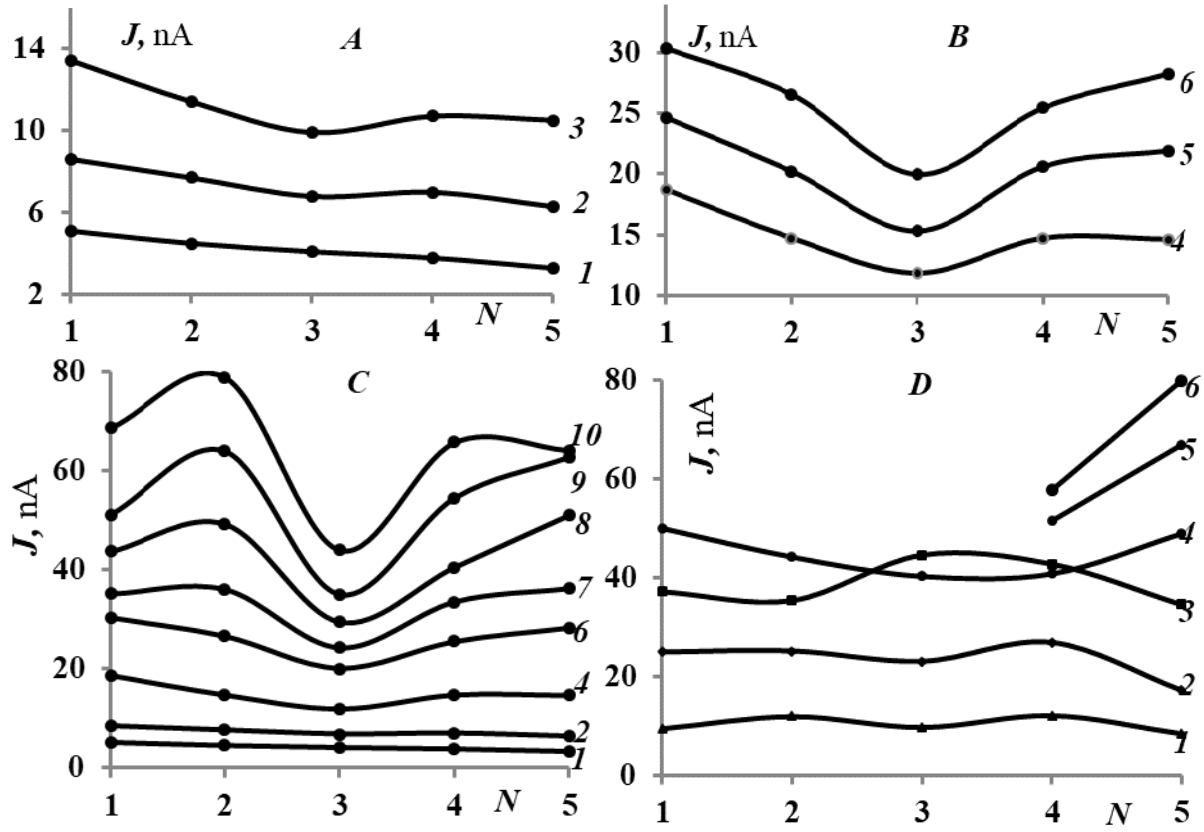


Рисунок 2 – Зависимости средних значений тока в варианте ВАХ типа 1 (рис. 1) образцов с разным числом нанокристаллов N в их цепочке для разных значений напряжения (В): 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 1,5; 4 – 2; 5 – 2,5; 6 – 3; 7 – 3,5; 8 – 4; 9 – 4,5; 10 – 5. *A*, *B*, *C* – NC-InSb; *D* – NC-PbS

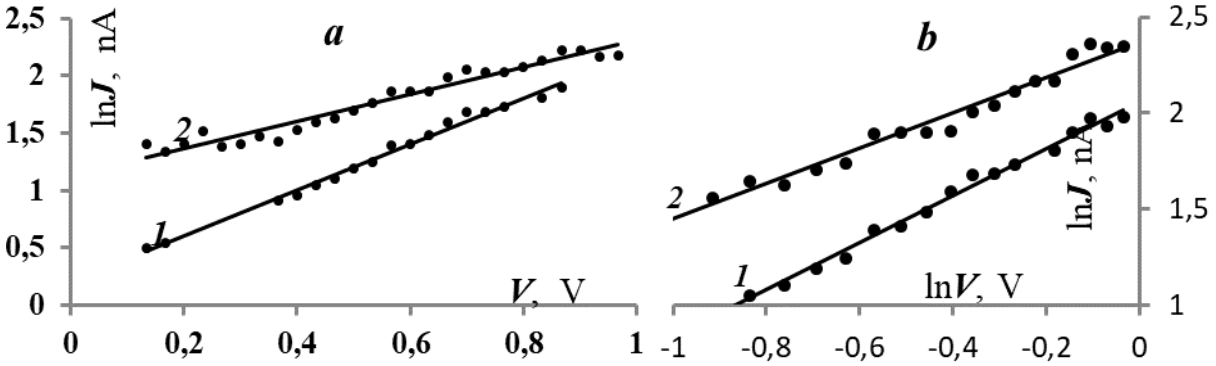


Рисунок 3 – ВАХ в специальных координатах
для интервала напряжения до 1 В: *a* – *N* = 1; *b* – *N* = 4

Во втором случае $(V_j - E_j) \sim 0$, а проводимость делает скачок вверх (рис. 2, *N* = 3 и 5). В этом случае можно говорить об аналогии классического шнурования тока в проводнике с неравномерным распределением в нём проводимости. В связи с этим можно ввести понятие квантового шнурования в системе параллельных цепочек нанокристаллов. Реально в эксперименте, с учётом плотного расположения нанокристаллов между контактами площадью 1 мкм^2 могут расположиться проекции нескольких тысяч параллельных цепочек нанокристаллов. При этом эффект шнурования тока будет лишь в нескольких из них, имеющих наибольшую квантовую проводимость, обусловленную статистическим распределением нанокристаллов по размерам и расположению относительно линий поля.

В модели квантового шнурования задача сводится к расчёту проводимости квантовой нити в отдельности и их совокупности при параллельном включении. Анализ литературы по этому вопросу показывает, что в основе лежит формула баллистической проводимости квантовой нити Ландауэра, дополненная Буттикером формулой для тока в варианте двух симметричных контактов с разностью потенциалов *V* [3]:

$$J = e^2 h^{-1} T^* V \approx 4 \cdot 10^{-5} T^* V, \qquad (6)$$

где T^* – вероятность квантовой передачи.

Коэффициент T^* обычно рассчитывается в модели энергетического зазора между зонами или уровнями размерного квантования. В нашем случае одноэлектронного транспорта величину T^* можно принять как квадрат (по площади) вероятности растекания тока в соседние с основной квантовой нитью. Эту вероятность можно принять как $(\exp)^{-1} \sim 0{,}3$, тогда $T^* \sim 0{,}1$, и квантовая вольтамперная (6) станет:

$$J = e^2 h^{-1} T^* V \approx 4 \cdot 10^{-6} V. \qquad (7)$$

Как видно из рис. 3, $J/V \sim (1\text{–}2) \cdot 10^{-6}$ S, что практически совпадает с расчётным значением (7), подтверждая тем самым правильность модельного решения.

Интересным и оригинальным является полученный результат поведения тока – увеличение для нечётных и провал для чётных чисел нанокри-

сталлов в их цепочке (см. рис. 2). Такое поведение можно объяснить моделью локализации электрона между первым и вторым нанокристаллами с последующей волновой интерференцией в их чётном числе.

Проведённым выше рассмотрением, таким образом, можно объяснить поведение ВАХ типа кривых 1, 3, 4 (см. рис. 1). Оригинальным результатом наших исследований является экспериментальное наблюдение ВАХ кривой типа 2 (см. рис. 1), к которой, собственно, в основном и относится явление квантового транспорта, как такового. На самом деле, электронный транспорт в линейной цепочке нанокристаллов происходит как электронный дрейф в наночастицах и квантовый (туннельный) перескок через нанозазоры между ними. ВАХ будет определено лимитирующим процессом, одним из этих двух. Кривые ВАХ типа 2 (см. рис. 1) характеризуются дрейфовой проводимостью ($I_{QP} \sim V^{\gamma}$) и квантовым проявлением с возникновением больших (резонансных) пиков тока [4]. В этом случае квантовый электронный транспорт обусловлен единым волновым процессом через всю цепочку как квантовую нить, состоящую из нескольких последовательных нанокристаллов с туннельным зазором между ними. Установившийся волновой процесс в такой цепочке возможен только в случае, если нанокристаллы абсолютно одинаковы по своим физическим свойствам. В структуре должен происходить самопроизвольный отбор таких квантовых нитей, число которых определяется технологией и свойствами наноструктуры. В нашем случае правомерно предположить и принять, что доверительный интервал выбирается как $(a_n – \mu) = a_0$, а количество одинаковых по размеру нанокристаллов $N_=$ рассчитывается как доля от всего количества $N_= \approx (1/2)\, N^*(a_0/\sigma)^2$.

Литература

1. Д.Е. Цуриков. Автореф. дисс. канд. физ.-мат. н. С-Петербург. 2015. https://www.dissercat. com/content/modelirovanie-kvantovogo-elektronnogo….
2. G.T. Landi et al. arXiv:2104.14350v42022.
3. В.Г. Дубровский и др. ФТП, **43** (12), 1585 (2009).
4. М.В. Гавриков, Е.Г. Глуховской, Н.Д. Жуков. ФТП, 2023, **57** (5), 338-342. DOI: 10.21883/FTP.2023.05.56200.27k.

QUANTUM ELECTRON TRANSPORT IN TUNNEL-CONNECTED NANOCRISTALLS

Zhukov N.D.

Limited Liability Company "NPP Volga", Saratov.

Calculations of quantum conductivity of tunnel-connected nanocrystals NC-InSb and NC-HbS and comparisons with experiments are carried out. The transport mechanism is defined as an electronic wave with a quantum selection of linear chains with identical nanocrystals, similar to quantum wires. In this case, quantum conductivity can be defined as quantum lacing.

УДК 621.797 26-49

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ОЛОВА С ДОБАВКОЙ ЦИРКОНИЯ

Кошелева Н.Н., Батракова М.С., Свистова Т.В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Синтез пленок оксида олова с добавкой циркония осуществлен методом ионно-лучевого распыления. В едином технологическом цикле изготовлен набор тонких пленок оксида олова с содержанием циркония от 0,97 до 2,46 ат. %. Пленки имеют толщину 0,7–2 мкм, высокую однородность, темно-желтый цвет и высокое поверхностное сопротивление. Пленки обладают прозрачностью T = 60–80 %. Оценка ширины запрещенной зоны дает значение 3,6–3,7 эВ для пленок с содержанием 1,22–1,55 ат. % Zr, и 3,8 эВ для остальных.

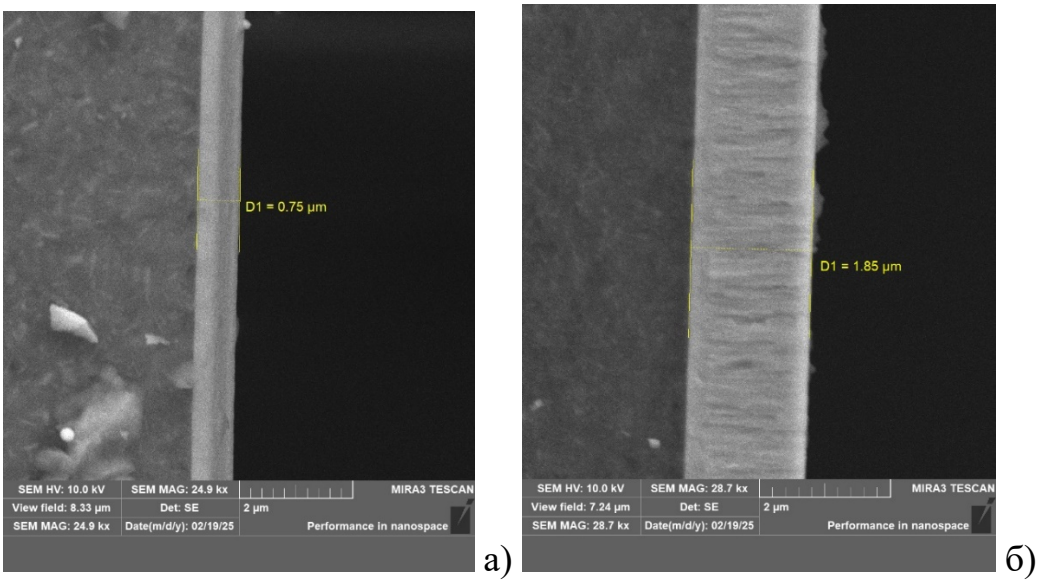
SnO_2 часто применяется в качестве электродов в оптоэлектронных устройствах, где требуется материал, который одновременно прозрачен для света и хорошо проводит электричество. Тонкие плёнки SnO_2 используются в плоских дисплеях, сенсорных панелях, энергосберегающих окнах, фотоэлектрических устройствах [1].

Целью работы является исследование влияния добавки циркония на оптические свойства металлооксидных пленок на основе оксида олова с добавкой оксида циркония, изготовленных ионно-лучевым распылением. Для изготовления пленок было применено высокочастотное ионно-лучевое реактивное распыление составной мишени на стеклянные, кремниевые, ситалловые подложки в атмосфере аргона и кислорода, в соотношении давлений 1:1 в течение 1 часа. Составная мишень изготавливалась из олова чистотой 99,98 и 6 навесок из пластин циркония, расположенных на разном расстоянии друг от друга.

Элементный состав определялся методом энергодисперсионного анализа вторичных электронов на приставке INCA X-MAX к электронному микроскопу TESCAN MIRA 3 LMH. Поверхностное сопротивление измерялось на вычислительно-измерительном комплексе для измерения удельного и поверхностного электросопротивления четырехзондовым методом ВИК-УЭС.

Оптические параметры пленок исследовались на спектрофотометре СПЕКС ССП-715-М. Экспериментально измерена зависимость коэффициента пропускания T от длины волны λ, затем рассчитан коэффициент поглощения α и построена зависимость в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, из которой оценивалась ширина запрещенной зоны [2].

Пленки SnO_2 имеют толщину от 0,7 до 2 мкм, высокую однородность, темно-желтый цвет. На рисунке 1 приведены фотографии профиля образцов, исследованных с помощью электронной микроскопии.



а) б)

Рисунок 1 – Тонкая пленка $(SnO_2)_x(ZrO)_{1-x}$
в боковом срезе, 2,46 ат. % Zr (а), 1,16 ат. % Zr (б)

По результатам элементного анализа пленок содержание циркония изменяется от 0,97 до 2,46 ат. %. Содержание кислорода остаётся практически постоянным на уровне около 71 ат. %. Концентрация олова плавно возрастает от 26,38 до 27,48 ат. %, отражая небольшое увеличение доли основного компонента в составе покрытия. Таким образом, в одном технологическом процессе получена партия с разным содержанием добавки циркония.

Значения поверхностного сопротивления пленок $(SnO_2)_x(ZrO)_{1-x}$ составляет (14–40) кОм/□ при концентрации циркония от 2 до 2,11 ат. %. А при меньшей концентрации добавки циркония (1,15–1,5) ат. % Zr возрастает до (60–80) кОм/□, следовательно, такие высокоомные пленки перспективны для применения в газовой сенсорике [3, 4].

Оптические свойства пленок оценивались с точки зрения их прозрачности в видимом диапазоне света и значений ширины запрещенной зоны. Выявлено, что пленки обладают прозрачностью T = 60–80 % (рисунок 2). Край полосы поглощения для прямых межзонных переходов $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ в зависимости от энергии световых квантов приведен на рисунке 3. Оценка ширины запрещенной зоны дает значение 3,6–3,7 эВ для пленок с содержанием 1,22–1,55 ат. % Zr, и 3,8 эВ для остальных.

Исследованные пленки SnO_2 с содержанием циркония от 0,97 до 2,46 ат. % обладают широкой оптической полосой пропускания (3,6–3,8 эВ) и высоким коэффициентом пропускания во всем видимом диапазоне, что указывает на то, что при его использовании в оптоэлектронном устройстве потери на поглощение могут быть сведены к минимуму.

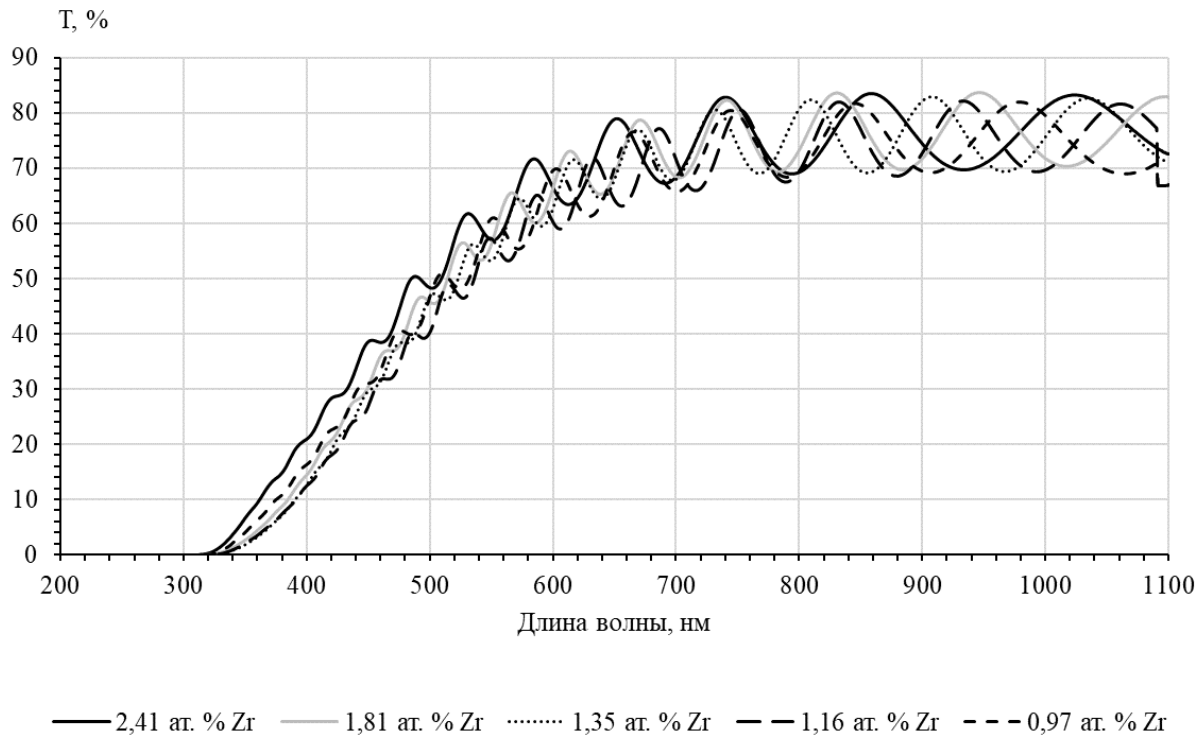


Рисунок 2 – Спектры оптического пропускания пленок $(SnO_2)_x(ZrO)_{1-x}$

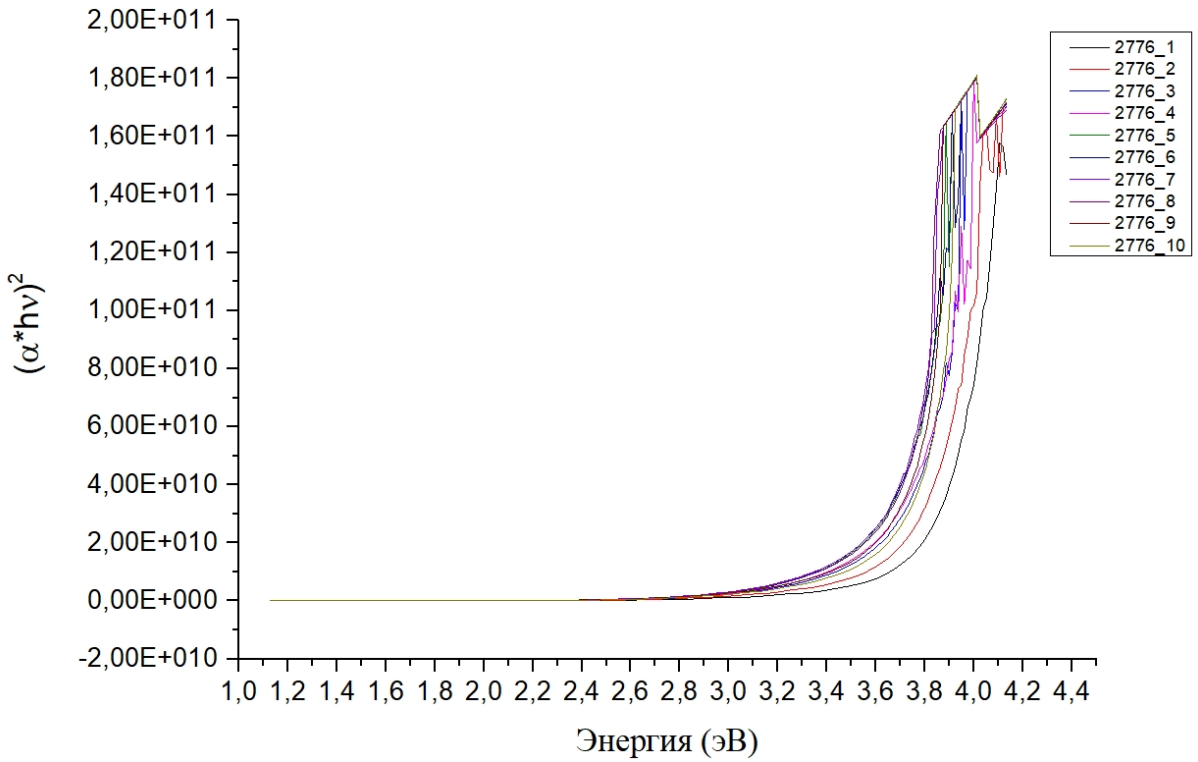


Рисунок 3 – Спектр поглощения пленок $(SnO_2)_x(ZrO)_{1-x}$ в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$

Литература

1. **Dalapati G.K., Sharma H., Guchhait A.** Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review, *Nanomaterials,* 2021, № 11, 976. https://doi.org/10.3390/nano11040976.
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.
3. **Varghese O.K., Malhotra L.K.** Electrode-sample capacitance effect on Ethanol sensitivity of nano-grained SnO_2 thin films, *Sens. Actuators B: Chem.*, 1998, V. 53, P. 19–23.
4. **Dias, J.S.; Batista, F.R.M.; Bacani, R.; Triboni, E.R.** Structural characterization of SnO nanoparticles synthesized by the hydrothermal and microwave routes, *Scientific Reports*, 2020, № 10, 9446.

OPTICAL PROPERTIES OF TIN OXIDE FILMS WITH ZIRCONIUM ADDITION

Kosheleva N.N., Batrakova M.S., Svistova T.V.

Voronezh State Technical University, Voronezh

The synthesis of tin oxide films with zirconium addition was carried out by ion-beam sputtering. A set of thin tin oxide films with zirconium content from 0.97 to 2.46 at. % was made in a single technological cycle. The films have a thickness of 0.7–2 microns, high homogeneity, dark yellow color and high surface resistance. The films have transparency T = 60–80 %. The estimated bandgap width is 3.6–3.7 eV for films with 1.22–1.55 at. % Zr, and 3.8 eV for the rest.

УДК 538.958 535.215 26-50

ПИКОСЕКУНДНЫЙ ФОТООТКЛИК В КРИСТАЛЛАХ СИЛИКАТА ВИСМУТА $Bi_{12}SiO_{20}$

Багиев В.Э., Рустамов Ф.А., Дарвишов Н.Г., Мамедов М.З.

Бакинский государственный университет, НИИ Физических проблем, Баку
v_bagiev@mail.ru

В данной работе изучена релаксация фотоотклика в $Bi_{12}SiO_{20}$ при освещении пикосекундными импульсами лазера. В пределах модели учитывающей влияние RC релаксации цепи на форму фотоотклика, описана кривая кинетики фотопроводимости согласующееся с экспериментом.

Монокристаллы силиката висмута $Bi_{12}SiO_{20}$, являясь фоторефрактивными, вследствие сочетания в них высокой фоточувствительности и электрооптического эффекта, продолжают интенсивно изучаться с целью применения в системах управления, преобразования и записи оптической информации [1, 2]. Исследование кинетики фотопроводимости, индуцированной ультракороткими импульсами света, сохраняет актуальность для выяснения механизма переноса неравновесных носителей тока и моделирования записи динамических голограмм в $Bi_{12}SiO_{20}$. Остаются невыясненными значения времени жизни и подвижности неравновесных электронов в монокристаллах силиката висмута. Имеющиеся исследования в кристаллах из семейства силленитов ограничены длительностью импульса используемых лазеров в несколько наносекунд и более.

В данной работе проведено исследование фотоотклика в $Bi_{12}SiO_{20}$ при освещении пикосекундными импульсами лазера. Исследования проводились с использованием лазеров на основе АИГ: Nd^{3+}. Длительность оптических импульсов была 35 пс при длине волны излучения 0,5398 мкм. Интервал интенсивностей освещения 0,001–1 ГВт/см^2, при максимальной энергии излучения в одиночном импульсе 1,1 мДж. Исследования проводились в области температур 120–400 К. Длина волны освещения лазерного импульса была близка к полосе примесного поглощения с максимумом при 2,38 эВ в спектрах фотопроводимости $Bi_{12}SiO_{20}$ [5, 6].

Фотоотклик имел ассиметричную форму: короткий начальный участок, проходящий через максимум при временах 0,6÷1,0 нс, со значительной задержкой относительно импульса освещения, и спадающий участок фотоотклика длительностью несколько десятков наносекунд (рис. 1, кривая а).

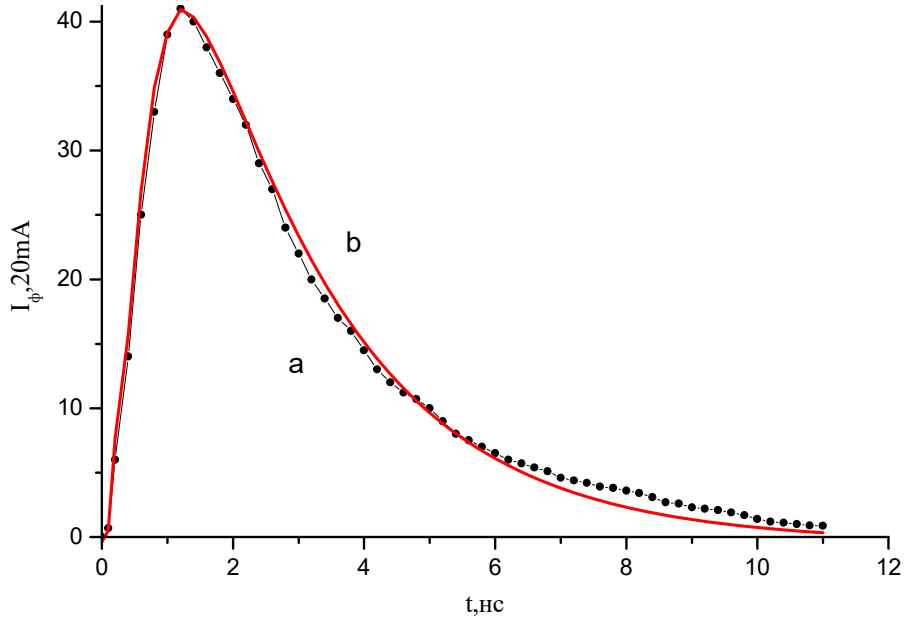


Рис. 1. Релаксация фотоотклика в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$ при T=300 К: a – экспериментальная кривая, b – расчетная

Как было показано нами в работе [3], токи смещения, связанные с формированием приконтактного слоя объемного заряда (ОПЗ) не могут быть существенным фактором, влияющим на форму кривых фотоотклика в системе Me-$Bi_{12}TiO_{20}$-Me при освещении пикосекундными импульсами лазера. Попытка описать кинетику фотоотклика в силикате висмута с учетом токов смещения, также не дало удовлетворительных результатов. Наравне с этим, требует объяснение значительная задержка во времени выхода на максимум фотоотклика (600–1000 пс), по сравнении с длительностью лазерного импульса (35 пс). В связи с этим мы решили учесть влияние на формирование фотоотклика RC-релаксации внешней электрической цепи, определяемой сопротивлением R, с которого берется сигнал, т.е. падение напряжения, на измерительный прибор (в нашем случае осциллограф), и емкостью C внешней цепи.

В работе [4], нами рассмотрена модель учитывающая данное обстоятельство для описания кинетики фотоотклика. Получены выражения для релаксации фотоотклика, показывающие ее задержку относительно импульсов лазера. На участке роста фотоотклика, после прохождения импульса лазера, для сигнала регистрации (падение напряжения на сопротивлении R) получено выражение:

$$U_R(t) = I_{ф0} R \frac{\tau_{рек}}{\tau_{рек} - RC}\left(\exp\frac{-t}{\tau_{рек}} - \exp\frac{-t}{RC}\right). \qquad (1)$$

Здесь $I_{фо}$ – фототок, $\tau_{рек}$ - время рекомбинации неравновесных носителей в зоне проводимости кристалла, выброшенных из примесного уровня под действием лазерного импульса:

$$t_{\max} = \frac{\tau_{\text{рек}} RC}{\tau_{\text{рек}} - RC} \ln \frac{\tau_{\text{рек}}}{RC}. \qquad (2)$$

Для релаксации на участке спада фотоотклика было получено:

$$U_R(t) = I_{\text{ф}0} R \left[\exp \frac{-t}{RC} + \frac{\tau_{\text{рек}}}{\tau_{\text{рек}} - RC} \left(\exp \frac{-t}{\tau_{\text{рек}}} - \exp \frac{-t}{RC} \right) \right]. \qquad (3)$$

Выражения (1) и (3) достаточно хорошо описывают как появление пика, так и релаксацию спада фотоотклика. Подгонка к экспериментальным кривым при T=300 K в данной модели дает лучшую сходимость с учетом наличия центра рекомбинации с $\tau_{\text{рек}} = 2{,}39$ нс, а также времени RC = 0,19 нс (рис. 1b). Время выхода на максимум сигнала фотоотклика (3), рассчитанная с учетом найденных значений $\tau_{\text{рек}}$ и *RC,* дает t_{max}=0,52 нс, которое близко к экспериментальным значениям.

Литература

1. Макаревич А.В., Шепелевич В.В., Ропот П.И., Навныко В.Н. и др. Письма в "Журнал технической физики". - 2015. - Т. **41**, вып. 19, С.46-54.
2. C. Filipic, A. Kios, M. Gajc, D.A. Pavlak et.al. Journal of Advanced Dielectric, v. 5, No 3, (2015), p. (1550023) 1-5.
3. В.Э. Багиев, Ф.А. Рустамов, Н.Г. Дарвишов, М.З. Мамедов, и др. International Scientific-Practical Conference “Modern Problems of Physics of Metals”10-11 June, 2016, Baku, Azerbaijan, Book of Abstracts, p. 312-316.
4. В.Э. Багиев, Ф.А. Рустамов, Н.Г. Дарвишов, М.З. Мамедов и др. Материалы международной конференции “Modern Trends in Physics”, Баку, 20-22 апрель 2017 г., стр.91-94.
5. Efendiev Sh.M., Bagiev V.E., Zeinally A.Ch., Skorikov V.M, Phys.Stat.Sol. (a)1978, v.50, N2, p.K141-K143.
6. Efendiev Sh.M., Bagiev V.E., Mustafaev E.R. et.al., Phys.Stat.Sol. (a) 1994, v. 143, p.413-421.

PICOSECONDS PHOTO RESPONSE OF BISMUTH SILICATE $Bi_{12}SiO_{20}$

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

Baku State University, Institute for Physical Problems, Baku

In this paper, we studied the photo response in $Bi_{12}SiO_{20}$ under illumination with laser picosecond pulses. Within the model taking into account the effect of RC relaxation of the chain on the photoresponse shape, the photoconductivity kinetics curve is described, which is consistent with experiment.

УДК 538.9 26-51

УГЛЕРОДНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СТРУКТУРЫ

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

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Полупроводниковые технологии способствуют созданию полупроводниковых устройств нового поколения на основе углеродных структур, обладающие уникальными электронными свойствами.

Развитие полупроводниковых технологий способствует изучению физических явлений в полупроводниковых материалах для создания полупроводниковых устройств нового поколения, в частности на основе углеродных структур, которые обладают уникальными электронными свойствами, и являются перспективными для применения в электронике и квантовых устройствах [1-6].

Одноатомный слой углерода – графен, обладает уникальными электронными, механическими и оптическими свойствами: высокая электро- и теплопроводность, регулируемая ширина запрещенной зоны, квантовый эффект Холла, высокая подвижность носителей, высокая упругость и хорошие электромеханические характеристики.

Уникальность электронных свойств объясняется расположением атомов углерода в графене. Вблизи уровня Ферми электроны в графене обладают линейным законом дисперсии, а энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости отсутствует.

Не параболичность и неаддитивность электронного спектра графена обуславливает проявления ряда нелинейных кинетических и электродинамических эффектов в материале. По своим электронным свойствам графен является полуметаллом с нулевой запрещенной зоной.

Для создания полупроводниковых структур на основе графена используются различные методы, которые позволяют модифицировать его свойства и получить запрещенную зону. Модифицированный графен (графен со щелью) – в котором искусственно создана запрещенная зона между валентной зоной и зоной проводимости. Величина запрещенной зоны может варьироваться в зависимости от метода создания.

Возможными причинами возникновения щели являются: влияние подложки, спин-орбитальное взаимодействие, сильное электрон-фононное взаимодействие, наличие примесных центров и их ионизация.

Запрещенная зона может быть создана путем формирования графеновых нанолент, квантовых точек, с помощью химического легирования.

Для однослойных нанотрубок важным параметром характеризующим структуру нанотрубки является вектор хиральности, при этом имеет место: две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси нанотрубки, две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси нанотрубки, каждая пара сторон шестиугольника

расположена к оси нанотрубки под углом, отличным от 0° и 90°. Угол ориентации графеновой плоскости относительно оси нанотрубки задает хиральность нанотрубки, при этом нанотрубки могут быть металлическими, или полупроводниковыми. Если индексы нанотрубки равны между собой или их разность делится на 3, она является полуметаллом, в ином случае нанотрубки проявляют полупроводниковые свойства.

Углеродные нанотрубки (УНТ) имеют высокую электрическую проводимость, проявляют большую энергетическую стабильность, возможность регулировать проводимость нанотрубки путем изменения ее структуры.

УНТ обладают высокой чувствительностью к изменениям окружающей среды, способностью поглощать и излучать свет в широком спектральном диапазоне. Полупроводниковые УНТ используются для создания полевых транзисторов, создания газовых, биологических и химических сенсоров, применяются в фотодетекторах, светодиодах и солнечных элементах.

Для синтезирования УНТ применяются традиционные методы – лазерная абляция и дуговой разряд, химическое осаждение из паровой фазы (CVD), что позволяет синтезировать многостенные и одностенные УНТ, вертикально ориентированные массивы.

Литература

1. Chen, S.-C. Electrostatic superlattices on scaled graphene lattices / S.-C. Chen, R. Kraft, R. Danneau, K. Richter. – DOI 10.1038/s42005-020-0335-1 // Communications Physics. – 2020. – Vol. 3. – P. 71.
2. Lv, H. Functional nanoporous graphene superlattice / H. Lv, Y. Yao, M. Yuan, G. Chen. – DOI 10.1038/s41467-024-45503-9 // Nat Commun. – 2024. – V. 15. – P. 1295.
3. A Tunable Graphene Superlattice with Deformable Periodical Nano-Gating / B. Wei, H. Ying, J. Chen [et al.]. – DOI 10.3390/nano14121019 // Nanomaterials. – 2024. – V. 14 (12). – P. 1019.
4. Chalin, D.V. Band structure and inter-tube optical transitions in double-walled carbon nanotubes / D.V. Chalin, S.B Rochal // Physical Review. – 2020. – B 102, 115426.
5. Band structure engineering of 2D materials using patterned dielectric superlattices / C. Forsythe, X. Zhou, K. Watanabe [et al.] – DOI 10.1038/s41565-018-0138-7 // Nature Nanotech. – 2018. - V. 13. – P. 566-571.
6. Recent Progress in Carbon-Based Buffer Layers for Polymer Solar Cells / T.P. Nguyen, D.L. Nguyen, V.-H. Nguyen, T.-H. Le. – DOI 10.3390/polym11111858 // Polymers. – 2019. – Vol. 11(11). – P. 1858.

CARBON SEMICONDUCTOR STRUCTURES

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

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

Semiconductor technologies facilitate the creation of next-generation semiconductor devices based on carbon structures, which possess unique electronic properties.

УДК: 546.92 : 546.97 : 548.736.398 26-52

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ СПЛАВА Pt-Rh

Крамынин С.П.

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

Основываясь на параметрах парного потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннард-Джонса для Pt и Rh и методе «среднего атома» получены концентрационные зависимости решеточных свойств сплава Pt-Rh. Также получены уравнение состояния, температурные зависимости коэффициента теплового расширения, модуля упругости и изобарной теплоемкости для сплава $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$. Указанные температурные зависимости были определены с учетом влияния электронной подсистемы.

Интерес к платине и сплавам платины постоянно растет, поскольку постоянно открываются новые области применения [1]. Сегодня платиновые сплавы, благодаря таким характеристикам, как высокая прочность, хорошая обрабатываемость и, в основном, коррозионная стойкость при высоких температурах, присутствуют в различных областях, таких как производство стекла и азотных удобрений, производство термопар, производство автомобильных катализаторов, ювелирных изделий и так далее. Недавно были разработаны датчики глюкозы на основе наночастиц платиновых сплавов с Ru, Pd и Au на носителе из углерода [2].

В нашей работе были изучены концентрационные свойства термодинамических и решеточных свойств сплава замещения Pt-Rh. Для расчета указанных зависимостей был использован метод «среднего атома» [3]. Для использования метода «среднего атома» необходимо знать параметры потенциала Ми–Леннард-Джонса для каждого метала:

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

где D и r_o – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – параметры. Для ГЦК-Pt параметры потенциала (1) были определены в работе [4] и соответственно равны: $r_o = 2{,}7675\cdot10^{-10}$ м, $D/k_B = 11400{,}7$ K, $a = 3{,}05$, $b = 11{,}65$. Для ГЦК-родия, в работе [5], были получены следующие значения параметров парного межатомного потенциала (1): $r_o = 2{,}681\cdot10^{-10}$ м, $D/k_B = 13800$ K, $b = 11{,}85$, $a = 2{,}15$.

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость межатомного расстояния от концентрации Rh в сплаве Pt-Rh. Сплошная линия – наши расчеты, штриховая – правило Вегарда, линия с окружностями данные из работы [6]. Как видно, наша зависимость незначительно отклоняется от правила Вегарда. На рис. 2 показано отклонение концентрационной зависимости межатомного расстояния от правила Вегарда для сплава Pt-Rh. Сплошной

линией показаны наши расчеты, окружности – экспериментальные данные из [6], треугольники – теоретические расчеты из [6]. На рис. 3 представлены расчеты концентрационной зависимости модуля упругости от концентрации Rh в сплаве Pt-Rh. Сплошная линия – наши расчеты для $P = 0$, $T = 298$ K, штриховая – для $P = 0$, $T = 2000$ K, линия с окружностями данные из работы [6]. На рис. 4 приведены расчеты Концентрационная зависимости поверхностной энергии для двух изотерм (T = 298, 2000 K, при P = 0 – сплошные линии и при R = 1 - штриховые) от концентрации Rh в сплаве Pt-Rh.

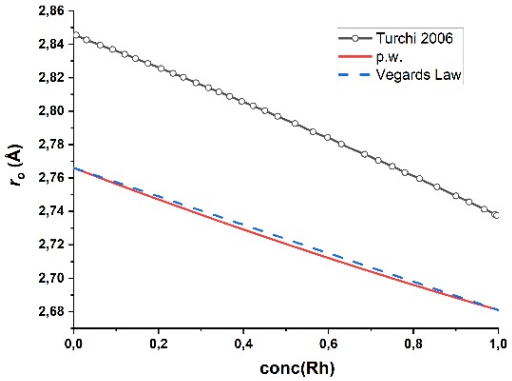


Рис. 1. Концентрационная зависимость межатомного расстояния от концентрации Rh в сплаве Pt-Rh

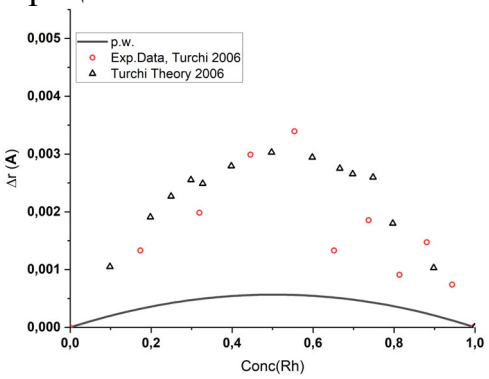


Рис. 2. Отклонение концентрационной зависимости межатомного расстояния от правила Вегарда для сплава Pt-Rh

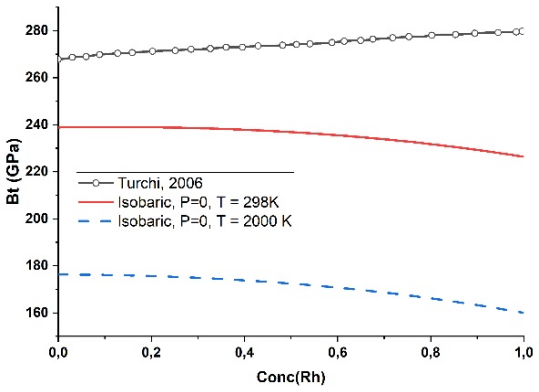


Рис. 3. Концентрационная зависимость модуля упругости от концентрации Rh в сплаве Pt-Rh

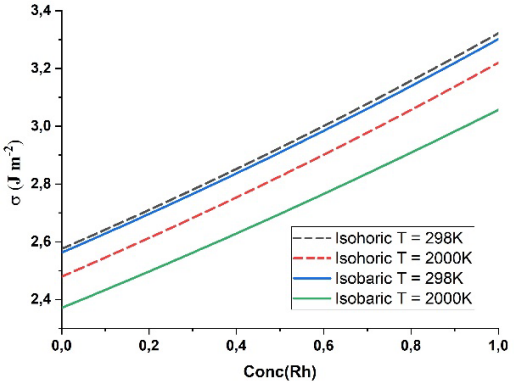


Рис. 4. Концентрационная зависимость поверхностной энергии от концентрации Rh в сплаве Pt-Rh

Для изучения температурных зависимости термодинамических и решеточных свойств сплава замещения Pt-Rh, нами был выбран эквиатомный состав – $Pt_{0,5}Rh_{0,5}$.

Для $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ были получены следующие параметры потенциала (1): $r_o = 2{,}72407 \cdot 10^{-10}$ м, $D/k_B = 12553{,}0175$ K, $a = 2{,}6070$, $b = 11{,}7484$. Расчеты были выполнены с учетом влияния электронной подсистемы, для $Pt_{0,5}Rh_{0,5}$ были использованы следующие параметры: $\gamma_{el} = 2/3$, $\chi_{el} = 6{,}05 \pm 0{,}05$ м Дж/(К^{2}моль), γ_{el} – электронный параметр Грюнайзена, χ_{el} – электронная теплоемкость.

На рис. 5 представлены две изотермы для $T = 298$ K и $T = 2000$ K уравнения состояния для сплава $Pt_{0,5}Rh_{0,5}$. На графиках не приведено сравнение влияния электронной подсистемы, т.к. оно незначительно.

Изобарные температурные зависимости изотермического модуля упругости для $Pt_{0,5}Rh_{0,5}$ полученные при $P = 0$ с учетом электронной подсистемы (штриховая линия) и без нее (сплошная линия) представлены на рис. 6. На рис. 7 представлены температурные зависимости коэффициента теплового расширения для $Pt_{0,5}Rh_{0,5,}$ полученные с учетом электронной подсистемы (штриховая линия) и без нее (сплошная линия). На рис. 8 приведены температурные зависимости изобарной теплоемкости для $Pt_{0.5}Rh_{0.5,}$ полученные с учетом электронной подсистемы (штриховая линия) и без нее (сплошная линия).

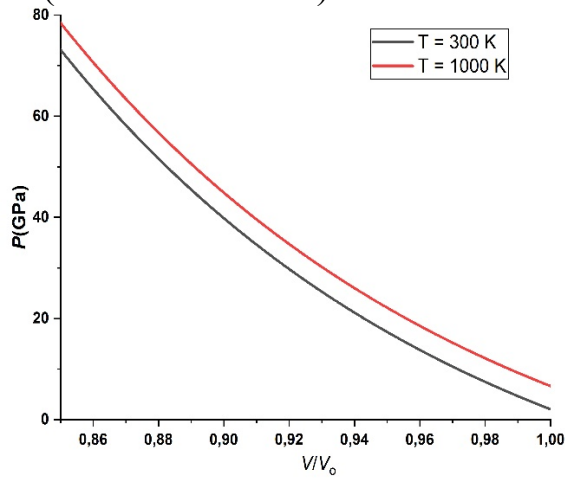


Рис. 5. Изотермы уравнения состояния для сплава $Pt_{0,5}Rh_{0,5}$

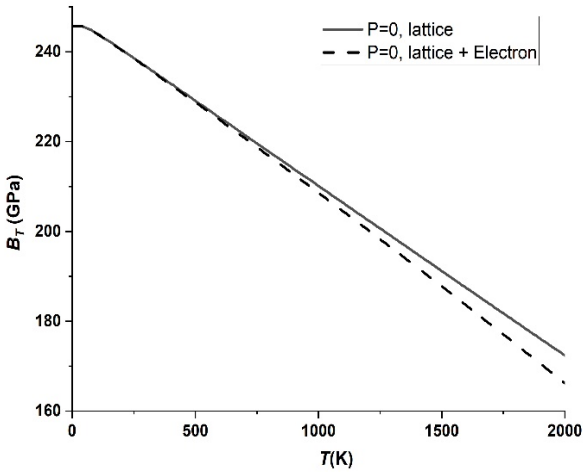


Рис. 6. Изобарные температурные зависимости модуля упругости для сплава $Pt_{0,5}Rh_{0,5,}$ полученные с учетом электронной подсистемы и без нее

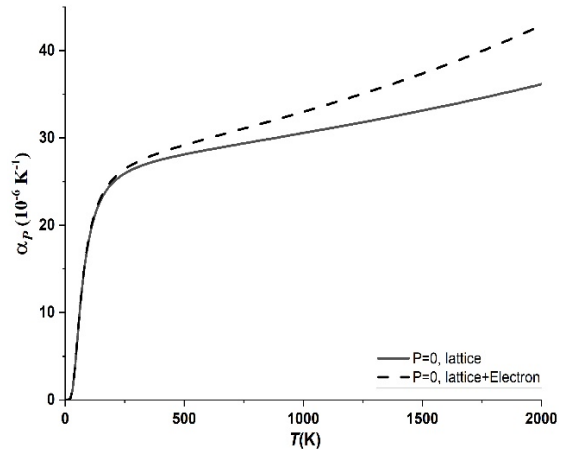


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения для $Pt_{0,5}Rh_{0,5,}$ полученные с учетом электронной подсистемы и без нее

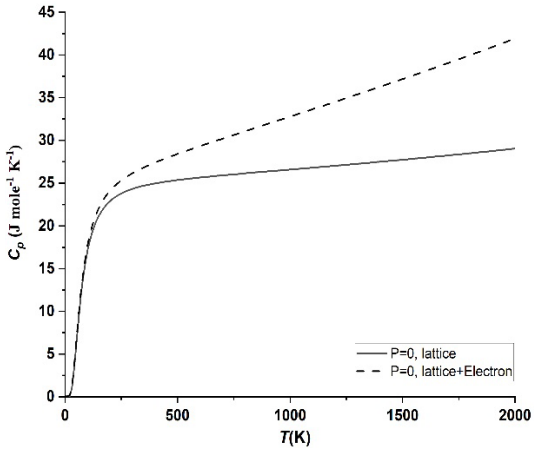


Рис. 8. Температурные зависимости изобарной теплоемкости для $Pt_{0,5}Rh_{0,5,}$ полученные с учетом электронной подсистемы и без нее

Как видно из рис. 6–8, с возрастанием температуры возрастает влияние электронной подсистемы на значения модуля упругости, коэффициента теплового расширения и изобарной теплоемкости сплава $Pt_{0,5}Rh_{0,5}$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00001, https://rscf.ru/project/25-23-00001/.

Литература

1. H. Gavin, Platinum group metals research from a global perspective, Platinum Met. Rev. 54 (2010), pp. 166-171.
2. F. Xiao, F. Zhao, D. Mei, Z. Mo, B. Zeng. Nonenzymatic glucose sensor based on ultrasonic-electrodeposition of bimetallic PtM(M = Ru, Pd and Au) nanoparticles on carbon nanotubes–ionic liquid composite film, Biosens. Bioelectron. 24 (2009), pp. 3481-3486.
3. M.N. Magomedov. Study of properties of fcc-Au-Fe alloys in macro- and nanocrystalline states under various *P-T*-conditions. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2021, V. 151, p. 109905. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109905.
4. С.П. Крамынин. Термодинамические и поверхностные свойства платины при изменении температуры, давления и размера кристалла. ФТТ. 2025, т. 67, в.11, с.2221-2231.
5. M.N. Magomedov. Study of the electronic subsystem influence on the rhodium thermodynamic properties. Vacuum. 2026, v. 247, 115089. DOI: 10.1016/j.vacuum.2026.115089.
6. P.E.A. Turchi. Stability and ordering properties of fcc alloys based on Rh, Ir, Pd, and Pt. Physical Review B. 2006, v. 74, 064202. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.064202.

CONCENTRATION AND TEMPERATURE DEPENDENCES OF THE PROPERTIES OF Pt-Rh ALLOY

Kramynin S.P.

Institute of Physics H.I. Amirkhanova of the Federal State Budgetary Institution of Science of the Dagestan Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala.

Based on the Mie–Lennard-Jones pair potential parameters for Pt and Rh and the "average atom" method, the concentration dependences of the lattice properties of the Pt-Rh alloy were obtained. The equation of state, temperature dependences of the thermal expansion coefficient, elastic modulus, and isobaric heat capacity were also obtained for the $Pt_{0.5}Rh_{0.5}$ alloy. These temperature dependences were determined taking into account the influence of the electron subsystem.

УДК 666.3.7 26-53

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ SiC-BeO

Шабанов Ш.Ш., Кардашова Г.Д., Агамагомедов А.А.

Дагестанский государственный университет, Махачкала

Получена керамика SiC-BeO методом горячего прессования. Исследована теплопроводность и коэффициент термического расширения в зависимости от температуры 300–1200 °С, состава и пористости. Установлено, что максимальная теплопроводность наблюдалась у составов 1,5 % вес. BeO и составляла 90 Вт/м·К, при пористости 7,16 %. КТР с добавлением оксида бериллия понижался вплоть до температуры 400 °С.

Керамические материалы на основе карбида кремния находят всё большее применение в полупроводниковой и атомной промышленности, энергетике и машиностроении благодаря высокой твёрдости, прочности, устойчивости к высоким температурам и высокой теплопроводности. Высокая теплопроводность керамики SiC делает ее широко применимой в качестве материалов для передачи/рассеивания тепла в агрессивных средах. К таким областям применения относятся теплообменники, фильтры горячих газов, подложки для полупроводников. Самое высокое значение теплопроводности керамики SiC получено [1] и составляло 270 Вт/м·К, тогда как теплопроводность монокристаллов SiC различных политипов 3C, 6H и 4H-SiC составляет 490 Вт/мК. Такое снижение теплопроводности в керамических материалах на основе карбида кремния объясняется рассеянием фононов на дефектах, границах зёрен, примесях, порах и различных фазах. Имеются данные о проведении исследований в области тепловых свойств керамических материалов на основе карбида кремния спеченных как методом горячего прессования, так и жидкофазноспеченного [2-6]. В работе [2] показано, что теплопроводность керамики на основе SiC сильно зависит от концентрации добавок, образование твердых растворов и неоднородностей снижающих длину свободного пробега фононов. В работах [3-5] рассматриваются влияние на теплопроводность жидкофазного спекания. Теплопроводность керамики на основе карбида кремния существенно увеличивается после дополнительного отжига с 166 до 200 Вт/м·К [6], что объясняется изменением микроструктуры, состава и фазы. В работе [7] было установлено, что теплопроводность спечённой керамики на основе SiC увеличивается с повышением температуры спекания, а теплоёмкость немного снижается. Теплопроводность керамики SiC спечённых из крупнозернистого порошка выше, чем мелкозернистого. В обзорной работе [8] показаны факторы влияющие на уменьшение теплопроводности карбидкремнияевой керамики. Цель данной работы – рассмотреть влияние микроструктурных факторов, таких как пористость, состав, температура на теплопроводность керамики SiC.

Для получения керамики на основе SiC нами использовался зеленый порошок карбида кремния Запорожского абразивного комбината (ЗАК). Были отобраны две партии ЗАКовского порошка SiC, исходная дисперсность которых составляет 5 и 20 мкм.

В качестве активирующей добавки использовался порошок оксида бериллия, полученный прокаливанием гидроокиси бериллия до 1000 °С. Прокаливанием гидроокиси бериллия при конечной температуре 960 °С получены частицы окиси бериллия, состоящие из кристаллов около 1 мкм. Затем к порошку карбида кремния дисперсностью 2,4 мкм смешивали порошок оксида бериллия в количестве 1–2 % вес. Смешивание проводилось в несколько этапов. В начале процесс проводили в шаровой мельнице, в которой мелющие тела и футеровка состояла из реакционно-спеченного карбида кремния. Затем смешивание продолжалось в вертикальный вибромельнице. Приготовленная шихта обладала хорошей сыпучестью и насыпной плотностью. Далее проводился процесс горячего прессования. Процесс горячего прессования проводился в атмосфере N_2 при температуре 2420 К. Чрезмерное увеличение температуры не приводило к увеличению плотности, а способствовало росту зерен, охрупчиванию материала и «прилипания» (вжигания) пресс-порошка в пуанссоны графитовой пресс-матрицы. Гидравлическое давление при горячем прессовании составляло от 20 до 35 МПа. Варьируя давлением, температурой и временем спекания была получена керамика на основе карбида кремния с мелкозернистой структурой. Измерения плотности и пористости проводилось методом заполнения и гидростатического взвешивания. Образцы готовили в виде дисков диаметром 10, толщиной 3 с различным содержанием основных компонентов: 1–2 % масс. BeO в SiC. Теплопроводность измерялась абсолютным стационарным методом [9], а КТР α-емкостным кварцевым дилатометром [10].

Данные по плотности для карбидокремниевой керамики SiC-BeO спеченной методом горячего прессования в атмосфере N_2, указывают, что общей закономерностью для плотности керамики SiC-BeO, полученной из порошка α-SiC, является повышение плотности матрицы. При составе SiC + 2 % вес. BeO плотность составляла 2,98 г/см^3, что составляет 7,16 % пористости. Такой ход зависимости плотности от состава для керамики SiC-BeO связан с двумя причинами. Во-первых, уменьшением пористости в матрице керамики SiC-BeO, при диффузионном взаимодействии порошков SiC и BeO. При достижении предела растворимости в SiC оксид бериллия все больше остается в межзеренной фазе, и плотность керамики падает.

Теплопроводность SiC с повышением концентрации BeO растет. Максимум наблюдается при 1,4–1,5 вес. % BeO в SiC и при дальнейшем увеличении концентрации BeO, теплопроводность начинает уменьшаться. Выше 3 вес. % BeO в SiC его λ уже меньше, чем у чистого SiC. Такое поведение теплопроводности, а именно рост теплопроводности с повышением концентрации BeO в SiC, возможно объяснить следующими причинами:

1) В процессе горячего прессования порошков SiC-BeO имеет место взаимная диффузия, где определяющими является диффузия оксида бериллия. При этом атомы бериллия, вследствие соразмерности с атомами кремния, могут распределятся по вакансиям Si. Оксид бериллия имеет ограниченную растворимость в SiC. По мере заполнения вакансий Si бериллием, происходит уменьшение рассеяние фононов на вакансиях и соответственно растет теплопроводность;

2) Эффективная теплопроводность поликристаллического SiC и керамики в значительной степени зависят от плотности упаковки карбидной фазы, т.к. передача тепла происходит главным образом по зернам SiC. При горячем прессовании BeO может заполнять межкристаллитное пространство SiC (протекать по межкристаллитам, как бы заполняя их). Растекаясь, в основном, по границам раздела зерен карбидной фазы, примеси уменьшают рассеяние фононов на границах зерен. Это подтверждается также ростом электросопротивления SiC с введением BeO. Зерна SiC имеют низкое электросопротивление относительно BeO. Примеси BeO создают в объеме образцов по границам раздела зерен SiC неэлектрическую сеть.

При дальнейшем увеличении концентрации BeO в SiC, уменьшение λ связано с образованием вторичных фаз, на которых происходит увеличение фонон-фононного рассеяния, происходит дополнительное рассеяние, связанное как с рассеянием на примесях. Температурные зависимости теплопроводности SiC+BeO с П=7,16 и 21,3 % показывают, что теплопроводность для всех исследованных составов с температурой уменьшается как $\lambda \sim T^{-n}$ (n=0,92–0,87). Отклонение зависимости λ от закона Эйкена $\lambda \sim T^{-1}$, можно объяснить наличием в керамике неконтролируемых примесей и вакансий, а также изменением среднего атомного веса.

Нами также исследованы зависимость теплопроводности составов SiC+1; 1,5; 2 % BeO от пористости. Степень пористости заметно влияет на эффективную теплопроводность керамик, хотя $\lambda(T)$ идентичны. Обработка экспериментальных данных показала, что они хорошо описываются экспонентной при любой температуре.

В поликристаллических карбидокремниевых материалах коэффициент термического расширения зависит, в первую очередь, от фазового состава. Активирующие добавки как AI_2O_3, бор увеличивают коэффициент термического расширения карбидокремниевой керамики, а оксид бериллия уменьшает. Причем значение коэффициента термического расширения керамики SiC+1,5 % вес. BeO ниже, чем у монокристаллического карбида кремния вплоть до температура 400 °C. Зависимости КТР от температуры для других составов керамики SiC-BeO с ростом температуры увеличивается и составлял $5–6 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}.

С другой стороны, нами не наблюдалось явной зависимости КТР керамики SiC-BeO от пористости. Уменьшение КТР керамики SiC-BeO можно объяснить аномальными свойствами самого оксида бериллия. Прини-

мая во внимание особенность твердых растворов наследовать свойства исходных компонент, такой эффект не исключен, т.к. добавки BeO, имеющего отрицательные значения КТР, вплоть до 120 К, могут привести к понижению и без того низкого КТР карбида кремния.

Литература

1. Nakano H., Watari K., Kinemuchi Y., Ishizaki K., Urabe K., Microstructural characterization of high-thermal-conductivity SiC ceramics. Journal of European Ceramic Societi, 2004, 24, 3685-3690.
2. Liu D.M., Lin B.W., Thermal conductivity in hot-pressed silicon carbide. Ceram. Int., 1996, 22, 407-414.
3. Zhou Y., Hirao K., Watari K., Yamauchi Y., Kanzaki S., Thermal conductivity of silicon carbide densified with rare-earth oxide additives. J. Eur. Ceram. Soc., 2004, 24, 265-270.
4. Sigl L.S., Thermal conductivity of liquid phase sintered silicon carbide. J. Eur. Ceram. Soc., 2003, 23, 1115-1122.
5. Volz E., Roosen A., Hartung W., Winnacker A., Electric and thermal conductivity of liquid phase sintered SiC J. Eur. Ceram. Soc., 2001, 21, 2089-2093
6. Kinoshita T., Munekawa S., Effect of grain boundary segregation on thermal conductivity of hot-pressed silicon carbide Acta Materialia, 1997, 45, 5, 2001-2012.
7. Byung Koog Jang, Yoshio Sakka, Infuence of microstructure on the thermophysical properties of sintered SiC ceramics J. of Alloys and Compounds, 2008, vol. 463, 493-497.
8. Fan Yang, Yuhong Chen, Wanxin Hai, Shuo Yan, Tihao Cao, Ziting Yuan, Zhengren Huang, Qing Huang, Yinsheng Li, Research progress on high-thermal-conductivity silicon carbide ceramics, Ceramics International, Vol. 51, Is. 4, February 2025, P. 4095-4109.
9. Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г. Прибор для измерения теплопроводности твердых тел и расплавов. Теплофизика высоких температур. 1990. № 1. С. 190-194.
10. Камилов И.К., Магомедов М-Р.М. Дилатометрическая установка с емкостным датчиком для измерения в интервале 95–1000 К. – Тез. докл. Теплофизич. конф. СНГ. Махачкала. 1992. С. 236.

THERMAL PHYSICAL PROPERTIES OF CERAMIC MATERIALS SiC-BeO

Shabanov Sh.Sh., Kardashova G.D., Agamagomedov A.A.

Dagestan State University, Makhachkala

SiC-BeO ceramics were produced by hot pressing. Thermal conductivity and coefficient of thermal expansion were studied depending on temperature 300–1200°C, composition and porosity. It was found that the maximum thermal conductivity was observed in compositions of 1.5% wt. BeO and amounted to 90W/m K, with a porosity of 7.16%. The CTE with the addition of beryllium oxide decreased down to a temperature of 400°C.

УДК 546.26-162: 628.9.037 26-65

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЁНОК, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ И НАСЫЩЕННЫХ АЗОТОМ, ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ В СОЛНЕЧНО-СЛЕПОМ УФ-ДИАПАЗОНЕ

Демидова А.Н., Ильичев Э.А., Корляков Д.А., Петрухин Г.Н., Рычков Г.С., Финогеев Н.В.

Национальный исследовательский университет электронной техники (МИЭТ), Москва, Зеленоград

Исследована фотолюминесценция поликристаллических CVD-алмазных плёнок, легированных бором и насыщенных азотом, при их возбуждении в солнечно-слепой части УФ диапазона (180–250 нм). Измерения проводились с использованием дейтериевой лампы, монохроматора и системы регистрации с фильтром, пропускающим только видимый свет. Установлено, что максимальная эффективность преобразования УФ излучения в видимую люминесценцию (~2,5 % на длине волны 200 нм) достигается в плёнках, выращенных без добавок бора и азота, что связывается с присутствием азота и люминесцирующих NV- центров в исходных (зародышевых) алмазных нанокристаллитах. Введение бора снижает эффективность люминесценции до ~ 0,6%, а последующее насыщение ростовой среды азотом приводит к её частичному восстановлению. Показана возможность управления преобразовательными характеристиками плёнок путём изменения состава газовой фазы в процессе PECVD.

Поликристаллические алмазные плёнки с азотно-вакансионными (NV-) центрами люминесценции рассматриваются как перспективная сенсорно-преобразовательная среда для устройств солнечно-слепой ультрафиолетовой (УФ) оптоэлектроники [1]. Высокая термическая и радиационная стойкость алмаза, его широкозонность и наличие NV-центров, эффективно преобразующих УФ излучение в видимый свет, делают такие структуры привлекательными в качестве активных сред твердотельных преобразователей спектров изображений. Целью настоящей работы является проверка в процессе экспериментов эффективности применений обсуждаемых алмазных плёнок в качестве сенсорно-преобразовательных слоёв твердотельных пропорциональных преобразователей УФ-С изображений объектов в их изображения в видимой части оптического диапазона. В результате экспериментов определялся диапазон возможных технологически управляемых изменений величин коэффициентов спектральных преобразований в зависимости от потоков в камеру роста легирующей и люминесцирующей компонент.

Материалы и методы

Рост поликристаллических алмазных плёнок, легированных бором и насыщенных люминесцирующими центрами, связанными с азотом, осуществлялся PE CVD методом на установке AX5200S (Seki Technotron Corp.). Перед ростом плёнок, на кварцевые подложки КУ 1 наносилась «зародышевая» взвесь из алмазных наноразмерных кристаллитов (средний размер кристаллита ~300 нм, марка АСМ 0.5/0 по ГОСТ 9206-80).

Легирование бором осуществлялось из паров триметилбората $B(OCH_3)_3$, а насыщение азотом и формирование NV-центров обеспечивалось поставкой в камеру роста высокочистого газообразного N_2.

Экспериментальные исследования люминесценции обсуждаемых сенсорно-преобразовательных плёнок выполнялись с использованием измерительного стенда, блок-схема которого представлена на рисунке 1. В его составе: источник УФ-С излучения - дейтериевая лампа ДДС-30 (350…800 нм ~ 30 мВт и 150–250 нм ~ 1 мВт) [2], коллиматор, монохроматор МДР 206, ФПУ с p-n Si фотодетектором, и ФЭУ (используется для калибровки сигналов при измерениях абсолютных величин). Последовательность процедур измерений такова: сформированный источником излучений и коллиматором световой поток проходит монохроматор и, в полосе шириною ~ 2 нм в окрестности излучения в 200 нм, проецирует на приемную поверхность фильтра излучение мощностью в ~ 20 мкВт (корректирующие измерения с использованием ФЭУ дают величину ~ 10 мкВт, т.е. ~ 50 % потери на решётке и зеркале монохроматора).

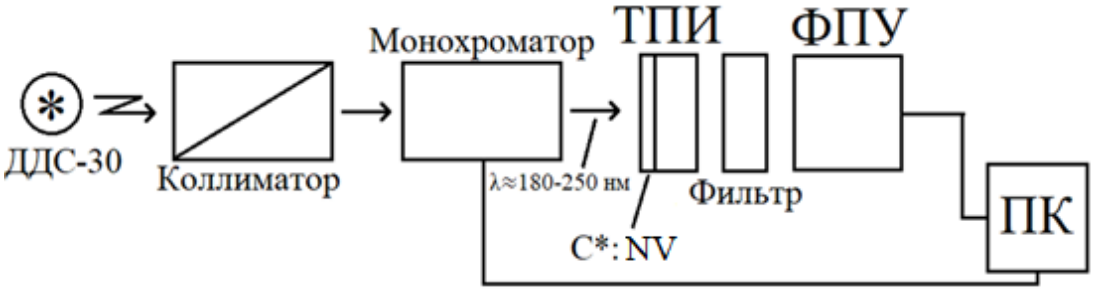


Рис. 1. Блок-схема исследований фотолюминесценции в поликристаллических алмазных плёнках, легированных бором и насыщенных люминесцирующими NV-центрами (обозначены как ТПИ – твердотельный преобразователь спектра изображений)

Присутствие в тракте фильтра препятствует прохождению излучения в 200 нм в полосе ~ 2 нм на *p-n*-детектор ФПУ. С использованием в тракте фильтра ФПУ регистрирует нулевую интенсивность излучений. Установка в тракт ТПИ обсуждаемой плёнки (см. рис. 1) приводит к преобразованию УФ-С излучения в излучение доминирующее в спектральном диапазоне 590–640 нм, которое затем свободно проходит через подложку и фильтр, и

проецируется на p-n детектор ФПУ. Таким образом, ФПУ регистрирует факт преобразований спектра УФ-С излучений в излучение видимого диапазона. Развёртка и исследования спектральной чувствительности излучений в диапазоне 300…150 нм и знание спектральной характеристики источника излучений позволяют получить зависимость коэффициента преобразований исследуемой плёнкой УФ-С излучений в излучения видимой части оптического диапазона. Максимальный коэффициент преобразований спектра излучений наблюдается для возбуждающего излучения длинной волны в ~ 200 нм. Результаты измерений, полученные с использованием блок – схемы измерений (рисунок 1), представлены на рисунке 2.

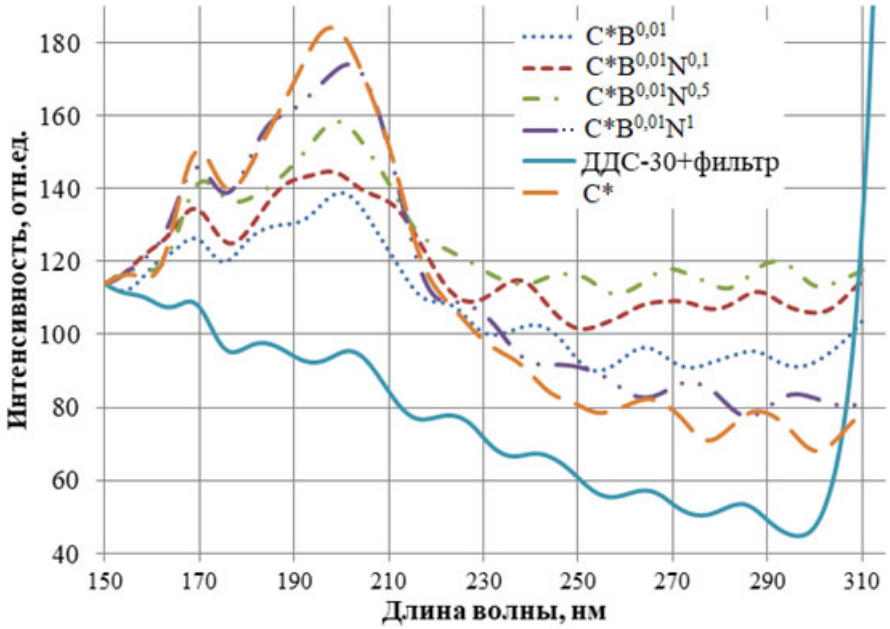


Рис. 2. Спектральная характеристика люминесценции образцов ПК алмазных пленок, легированных бором и насыщенных азотом в процессе роста

Примечательно, что образец ПК алмазной пленки (С*), выращенной без использования бора и азота в процессе роста, демонстрирует наибольший уровень преобразования УФ излучения в излучения видимой части оптического диапазона, тогда как добавление бора (уже на уровне $C^*B^{0,01}$) приводит к его значимому снижению. При этом отношение интенсивности люминесценции излучения в диапазоне 590–640 нм, к интенсивности падающего (возбуждающего) излучения (в области максимума, 200 нм), дает для образцов С* и $C^*B^{0,01}$ значения в 0,025 и 0,006, соответственно. Дальнейшее возрастание потока N_2 в камеру роста при сохранении того же уровня легирования бором приводит к монотонному возрастанию интенсивности люминесценции.

Обсуждаемые сенсорно-преобразовательные плёнки дополнительно были исследованы с использованием метода комбинационного рассеяния света; при этом, поверхность исследуемых образцов возбуждалась лазер-

ным излучением видимого диапазона (~ 532 нм). Для более детального и корректного анализа поверхности, в процессе исследований было выполнено картирование сигналов КР света и фотолюминесценции с шагом в 1 мкм. Этого требовала специфика CVD роста поликристаллической алмазной плёнки (локальные самопроизвольные флуктуации толщины и состава поликристаллической алмазной плёнки).

Результаты такого детального анализа коррелируют с информацией, представленной кривыми на рисунке 2, что увеличивает достоверность измерений. Независимое исследование массивов (зародышевых) алмазных нанокристаллитов выявило наличие в них значимого уровня фоновых загрязнений азотом. Этим может быть объяснен повышенный уровень преобразований УФ-С излучения для образца С* на рисунке 2.

Заключение

Экспериментальные исследования спектральных характеристик фотолюминесценции поликристаллических алмазных плёнок, легированных азотом и насыщенных люминесцирующими NV- центрами, выращенных методом PECVD на кварцевых подложках, доказали их способность эффективно преобразовывать излучения УФ-С диапазона в излучения видимой части оптического диапазона. При этом, легирование плёнок бором приводит к резкому (примерно в 4 раза) снижению интенсивности люминесценции, что может быть вызвано увеличением концентрации структурных дефектов в плёнке. Ввод азота в процесс роста плёнки приводит к росту интенсивности люминесценции в полосе 590–640 нм, что указывает на дополнительное формирование NV-центров. Достигнутая эффективность спектральных преобразований (~ 2,5 %) и возможность их целенаправленного технологического регулирования делают обсуждаемые плёнки перспективным сенсорно-преобразовательным материалом для твердотельных преобразователей спектров изображений приборов солнечно-слепой УФ оптоэлектроники.

Работа выполнена в рамках государственного задания 2026-2028 FSMR-2026-0005 (№075-03-2026-239 от 16.01.2026)

Литература

1. Беспалов В. А. и др. Особенности характеристик солнечно-слепых электронно-оптических преобразователей с алмазными фотокатодами // Письма в журнал технической физики. – 2021. – Т. 47. – №. 9. – С. 3-6.
2. Золотарев П. В. Исследование излучательных характеристик дейтериевой лампы ДДС-30. – 2019.

LUMINESCENCE STUDY OF POLYCRYSTALLINE DIAMOND FILMS DOPED WITH BORON AND SATURATED WITH NITROGEN UNDER SOLAR-BLIND UV EXCITATION

Demidova A. N., Ilichev E. A., Korlyakov D. A., Petrukhin G. N., Rychkov G. S., Finogeev N. V.

National Research University of Electronic Technology (MIET), Moscow, Zelenograd

The photoluminescence of polycrystalline CVD diamond films doped with boron and saturated with nitrogen under excitation in the solar-blind UV range (180–250 nm) has been studied. Measurements were performed using a deuterium lamp, a monochromator, and a detection system with a filter that transmits only visible light. It was found that the maximum conversion efficiency of UV radiation into visible luminescence (~2.5% at a wavelength of 200 nm) is achieved in films grown without the addition of boron and nitrogen, which is attributed to the presence of NV centers in the initial diamond seed crystals. Boron doping reduces the luminescence efficiency to ~0.6%, while subsequent saturation of the growth environment with nitrogen leads to its partial recovery. The possibility of controlling the conversion characteristics of the films by varying the gas phase composition during the PECVD process is demonstrated.

УДК 533.9.082, 533.922, 533.924, 539.216.2, 621.373.8 26-68

ДВУХИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АТОМНО -ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОПТИЧЕСКОМ СТЕКЛЕ

Ермалицкая К.Ф.[1], Пахоменко Р.А.[2]

[1]Белорусский государственный университет, Минск
[2]ОАО «ММЗ имени С. И. Вавилова, оптический завод «Сфера», Минск

Изучены возможности лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии для послойного элементного микроанализа многослойной системы тонких функциональных покрытий. Исследована двухимпульсная лазерная абляция многослойной системы ITO/MgF_2/K8, для определения оптимальных параметров лазерного излучения, обеспечивающих проведение послойного анализа. Предложенная методика может применяться для анализа систем ультратонких диэлектрических/полупроводниковых покрытий на полированных диэлектрических подложках.

Ключевые слова: *лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия; спектральный анализ многослойных покрытий на оптическом стекле; сдвоенные лазерные импульсы; лазерная абляция.*

Введение

Современная оптоэлектроника требует точного контроля состава тонких плёнок ITO и MgF_2. ITO (In_2O_3:SnO_2 = 90:10) — прозрачный проводник с шириной зоны 3.5–4.3 эВ, пропусканием >80 % и удельным сопротивлением ~10^{-4} Ом·см. Он используется в OLED, LCD и солнечных батареях, но его свойства критически зависят от содержания кислорода и олова. MgF_2 – диэлектрик с n ≈ 1.38 и окном прозрачности 120 нм – 8 мкм, применяемый в просветляющих покрытиях и космической оптике. Качество покрытий ухудшается из-за примесей или дефицита фтора.

Традиционные методы анализа (РФА, ВИМС, ЭДС) имеют ограничения: РФА нечувствителен к лёгким элементам, ВИМС требует сложной пробоподготовки и является разрушающим методом, ЭДС даёт вклад подложки.

Альтернатива – лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия (ЛАЭС). Однако для прозрачных материалов (MgF_2, ITO) стандартная одноимпульсная схема неэффективна из-за слабого поглощения [1]. Решением данной проблемы является двухимпульсная ЛАЭС: первый импульс абляции создаёт факел, второй — повторно нагревает плазму, увеличивая интенсивность линий в десятки раз.

Цель работы — исследование двухимпульсной лазерной абляции покрытий ITO (~200 нм) + MgF_2 (~110 нм) на стекле К8 и оптимизация параметров для послойного микроанализа.

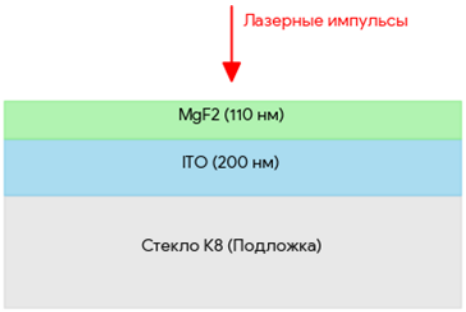


Рис. 1. Схема исследуемой структуры

Экспериментальная установка

Эксперимент проводился на двухимпульсном спектрометре с Nd:YAG-лазером (1064 нм, 10 Гц, 10 нс, энергия 10–100 мДж, диаметр пятна 50 мкм) [3]. Задержка между импульсами регулируется от 0 до 100 мкс. Спектры регистрируются полихроматором SDH-1 (190–800 нм, разрешение 0.1 нм). ПО позволяет задавать режим импульсов, количество выстрелов, очистку поверхности, энергию и перемещение столика с визуальным контролем через микроскоп.

Глубина кратера измерялась микроинтерферометром МИИ-4 (бесконтактно, точность до долей микрона) по смещению интерференционных полос [4]. Это позволяет оперативно оценивать толщину испарённого слоя.

Результаты и их обсуждение

Переход от одноимпульсного метода к двухимпульсной лазерной абляции критичен для анализа наноразмерных систем MgF_2/ITO на стекле К8. При одноимпульсной абляции один импульс должен и испарять вещество, и возбуждать плазму, что требует высокой плотности энергии. Для сверхтонких покрытий (310 нм) это неприменимо: импульс «прошивает» плёнку, вызывая разрушение подложки, в спектре доминирует фон, а линии индия подвержены самопоглощению.

Сдвоенные импульсы значительно повышают аналитический сигнал. Оптимальный межимпульсный интервал зависит от материала и обычно составляет 3–12 мкс. Для многокомпонентных объектов выбирают среднее время, ориентируясь на сигнал примесей. Для субмикронного разрешения необходимо снизить воздействие первого импульса путём расфокусировки лазерного луча [2]. Увеличение диаметра пятна снижает плотность мощности и позволяет послойно удалять покрытие. Возможны два варианта: положительная расфокусировка (фокус над образцом) и отрицательная (фокус внутри образца). Для анализа покрытий ITO + MgF_2 предпочтительна отрицательная расфокусировка: она предотвращает растрескивание хрупкого ITO и обеспечивает «мягкое» проникновение в прозрачный MgF_2, равномерно воздействуя на многослойную структуру.

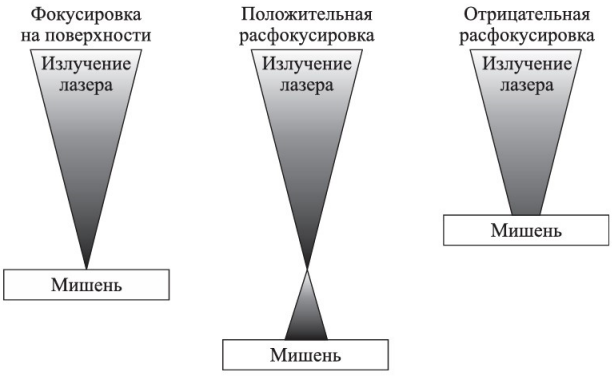
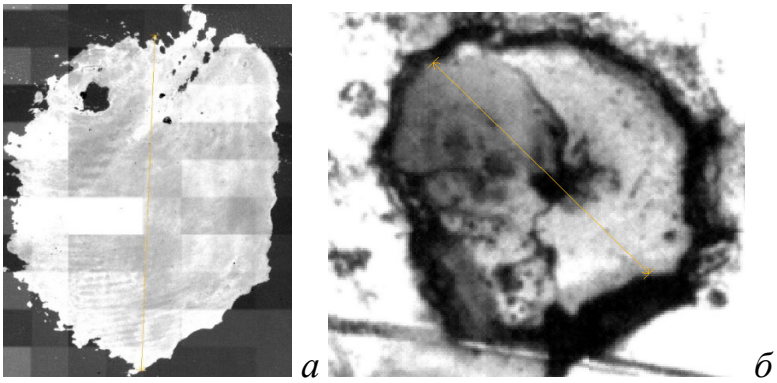


Рис. 2. Различные схемы фокусировки лазерного излучения относительно поверхности образца



а *б*

Рис. 3. Размеры кратеров, образовавшихся при различной фокусировке лазерного излучения на мишени: а – отрицательная расфокусировка лазерного излучения 5 мм (межимпульсный интервал 10 мкс); б – фокусировка лазерного излучения на поверхности (межимпульсный интервал 10 мкс)

Для анализа были выбраны спектральные линии индия, которым соответствуют длины волн 410.114 нм (In (I) 410.114), 464.537 нм (In (II) 464.537), спектральные линии магния которым соответствуют длины волн 516.677 нм (Mg (I) 516.677), 517.216 нм (Mg (I) 517.216), 518.292 нм (Mg (I) 518.292), и спектральные линии кремния которым соответствуют длины волн 455.342 нм (Si (III) 455.342), 493.334 нм (Si (II) 493.334).

При проведении исследования изучалось влияние расфокусировки (от –10 до 10 мм) на интенсивность спектральных линий индия и магния при одноимпульсной лазерной абляции (межимпульсный интервал 0 мкс) и двухимпульсной лазерной абляции (межимпульсный интервал 1–10 мкс с шагом 1 мкс). Одновременно с помощью микроинтерферометра Линника оценивалась деструкция поверхности.

В ходе проведения эксперимента было определено, что оптимальными значениями расфокусировки и временного интервала между сдвоенными лазерными импульсами являются – 5 и 10 мкс соответственно; энергия лазерных импульсов составляла 35 и 40 мДж.

При названных выше параметрах была исследована динамика содержания элементов в образцах по глубине (номеру импульса), оцененная по изменению интенсивности спектральных линий (рис. 4).

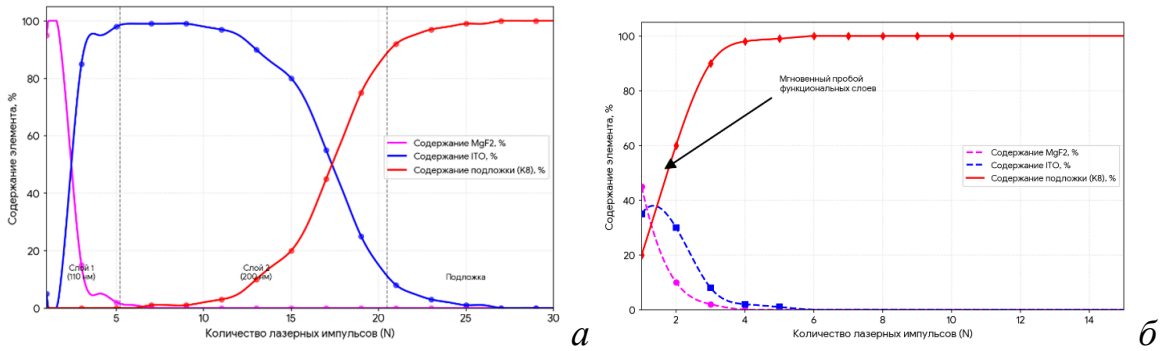


Рис. 4. Зависимость содержания индия, магния и подложки от номера лазерного импульса при двухимпульсной лазерной абляции: а – отрицательная расфокусировка лазерного излучения 5 мм (межимпульсный интервал 10 мкс); б – фокусировка лазерного излучения на поверхности (межимпульсный интервал 10 мкс)

Заключение

Проведенные исследования с использованием двухимпульсного лазерного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра подтвердили высокую эффективность метода ЛАЭС для послойного элементного анализа материалов со сложными свойствами.

Для анализа многослойной системы ITO/MgF_2/K8 определены оптимальные параметры лазерной абляции (использование отрицательной расфокусировки луча (–5 мм), сдвоенных импульсов с временным интервалом 10 мкс и энергией 80 мДж), что позволило устранить эффект самопоглощения спектральных линий галлия и обеспечить детектирование сигнала от подложки.

Анализ изменения интенсивности спектральных линий магния, индия и кремния в серии импульсов в сочетании с интерферометрическим контролем микрорельефа кратера (микроинтерферометр Линника) позволил установить момент достижения границы раздела и оценить толщину испаряемого слоя в многослойной системе ITO/MgF_2/K8. При отрицательной фокусировке – 5 мм MgF_2

Таким образом, настоящая работа демонстрирует возможность прецизионного глубинного анализа многослойных систем и покрытий с высоким пространственным разрешением, подтверждая практическую ценность комплекса ЛАЭС с двухимпульсным возбуждением и гибким управлением параметрами для задач материаловедения и контрольно-аналитического обеспечения.

Литературп

1. Cremers D.A., Radziemski L.J. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. – 2nd ed. – Chichester: Wiley, 2013. – 432 p.
2. Петров П.С., Иванов А.Н. Влияние расфокусировки на эффективность двухимпульсной лазерной абляции прозрачных диэлектриков // Квантовая электроника. – 2020. – Т. 50, № 2. – С. 123–128.
3. Лабораторный практикум по лазерной спектроскопии / Под ред. В.С. Буракова. – Минск: БГУ, 2015. – 120 с.
4. Коломийцев Ю.В., Лысенко В.И. Интерферометрия микрорельефа поверхности // Оптический журнал. – 2008. – Т. 75, № 4. – С. 56–61.

DUAL-PULSE LASER ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY MULTILAYER FUNCTIONAL COATINGS ON OPTICAL GLASS

K.F. Ermalitskaia[1], R.A. Pakhomenka[2]

[1]Belarusian State University, Minsk
[2]OJSC “MMW named after S.I. Vavilov”, Sfera Optical Plant, Minsk

The possibilities of laser atomic emission spectroscopy for layer-by-layer elemental microanalysis of a multilayer system of thin functional coatings have been studied. Two-pulse laser ablation of a multilayer ITO/MgF2/K8 system has been studied to determine the optimal parameters of laser radiation that provide layer-by-layer analysis. The proposed technique can be used for the analysis of ultrathin dielectric/semiconductor coating systems on polished dielectric substrates.

УДК 621.3.032.35 26-70

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОРОШКОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИСУЛЬФИДА ИТТРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ

Чикулина И.С., Вакалов Д.С., Вакалова О.В., Назаретова Е.Д.

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

В работе представлены результаты синтеза и исследования субмикронного порошкового люминофора на основе оксисульфида иттрия, активированного европием $Y_2O_2S:Eu^{3+}$. Синтез осуществляли в три этапа: получение субмикронных оксидов иттрия и европия методом горения с использованием карбамида в качестве топлива; механоактивацию поверхности полученных частиц в среде изопропилового спирта с добавлением ПАВ (ТВИН-80) и плавней (карбонат калия, сера, фторид лития); финальное высокотемпературное прокаливание в восстановительной среде (активированный уголь). Варьируемыми параметрами синтеза выступали концентрация LiF (0,2–0,6 мас. %), диаметр размольных шаров (1–5 мм) и температура прокаливания (1140–1200 °C). Проведен анализ влияния указанных параметров на гранулометрический состав порошков, измеренный методом лазерной дифракции, и на интенсивность люминесценции относительно опорного крупнокристаллического образца. Установлены корреляционные зависимости между условиями синтеза, средним размером частиц и яркостными характеристиками полученных люминофоров.

Ключевые слова: *люминесценция, гранулометрический состава, электронные преобразователи, интенсивность свечения, оксисульфид иттрия*

Основное направление улучшения приборов ночного видения связано с увеличением коэффициента усиления и разрешающей способности. Эти характеристики зависят от качества различных компонентов электрооптического преобразователя (ЭОП), включая люминесцентный экран.

Считается, что активированный европием оксисульфид иттрия Y_2O_2S: Eu, который относится к редкоземельным оксисульфидам, обладает хорошими свойствами люминофора. Он излучает ярко-красный свет и эффективно реагирует на ультрафиолетовое, электронно-лучевое и рентгеновское возбуждения [1, 2]

Гранулометрический состав таких люминофоров играет важную роль: оптимальная толщина слоя влияет на световой поток и разрешение изображения. В работах [2–4] представлены исследования, направленные на изучение влияния гранулометрического состава на светоэмиссионные свойства материала Gd_2O_2S. В своих работах авторы использовали образцы порошковых люминофоров от компании *Phosphor Technology* (Великобритания) для своих экспериментов. Исследователи изучали, как распределе-

ние размеров частиц влияет на оптические свойства на специальной маммографической кассете *Min-R*. Результаты показали, что потери света напрямую зависят от того, как свет распределяется в слоях люминофора.

Поиск оптимальной технологии производства люминофоров на основе оксисульфидов с контролируемым мономодальным распределением размеров частиц является актуальной задачей для создания экранных преобразователей с высокой яркостью и четкостью изображения.

Следует отметить, что способ получения люминофоров определяет физико-химические параметры получаемого материала, такие как гранулометрический состав, интенсивность люминесценции и представляет огромной интерес для исследователя.

Эксперимент

Для синтеза субмикронного порошкового оксисульфида иттрия, активированного европием, использовали исходные реактивы с высокой степенью чистоты: оксид иттрия (99,999 %), оксид европия (99,999 %), карбонат калия (ОСЧ), сера (ОСЧ), карбамид (ОСЧ), азотная кислота (ОСЧ), ТВИН-80, фторид лития (ОСЧ).

Синтез порошка люминофора включает в себя несколько этапов:
1 – получение субмикронных частиц оксида иттрия, европия,
2 – механоактивация поверхности и введение плавней и
3 – высокотемпературный синтез.

Субмикронные оксиды были изготовлены самостоятельно методом горения. В водный раствор азотной кислоты (65%) порционно загружали оксид иттрия и оксид европия, после чего суспензию медленно нагревали до температуры 90 °С при постоянном перемешивании. Перемешивание продолжали до полного растворения порошков оксидов. В кварцевый стакан емкостью 250 мл приливали полученный раствор, а затем, добавляли 3 грамма карбамида (мочевины). После чего кварцевый стакан устанавливали в разогретую до 850 °С муфельную печь и прокаливали суспензию в течение 25 мин. Стакан с помощью тигельных щипцов выгружали из муфельной печи и остужали на воздухе до комнатной температуры. В результате горения получали порошок, который затем подвергали поверхностной обработке в среде изопропилового спирта методом механоактивации с использованием планетарной мельницы. В качестве поверхностно-активного агента применяли ТВИН-80 полисорбат в количестве 0,2 г. Одновременно с ПАВом были добавлены плавни и минерализаторы: карбонат калия, сера и фторид лития. Оптимальное содержание плавней в шихте определяли экспериментально, оценивая влияние концентрации фторида лития в диапазоне значений от 0,2 до 0,6 мас. % на средний размер частиц порошка люминофора и изменение яркостных характеристик. Обработку проводили с помощью циркониевых шаров различного диаметра от 1 до 5 мм, при скорости 150 об/мин, в течение 20 минут. Полученную суспензию высушива-

ли в сушильном шкафу при температуре 70 °С до остаточной влажности не более 3 %. Полученный порошок прокаливали в алундовом тигле с плотно закрытой алундовой крышкой, который устанавливали в тигель большего объёма и засыпали кокосовым активированным углем. Тигли устанавливали в разогретую муфельную печь и выдерживали 45 минут. С целью определения влияния температуры прокаливания на гранулометрический состав порошков, синтез проводили при различных температурах: от 1140 до 1200 °С. Полученные порошки сначала отмывали 1 % водным раствором HCl, разогретым до 70 °С, а затем деионизованной водой до нейтрального значения pH. Порошок сушили при температуре 70 °С до остаточной влажности 3 %. Таким образом, были получены три серии порошков, синтезированные при различных условиях: концентрация спекающей добавки концентрации (LiF) 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 и 0,6 мас. %, диаметр размольных шаров 1, 2, 3, 4 и 5 мм и температура прокаливания 1140, 1150, 1160, 1170, 1180, 1190 и 1200 °С. Проведены исследования влияния перечисленных параметров синтеза на изменение гранулометрического состава порошков люминофора. Получены зависимости интенсивности свечения порошков люминофоров от среднего размера частиц.

Исследование гранулометрического состава порошков проводили методом лазерной дифракции с использованием лазерного анализатора частиц *SALD*-2300 с диапазоном измерения от 0,017 до 2500 мкм. Интенсивность свечения измеряли относительно эталона (опорного образца) – крупнокристаллический порошок Y_2O_2S:Eu с размером частиц 15 мкм.

Обсуждение результатов

При увеличении температуры прокаливания шихты с 1140 до 1200 °С наблюдали равномерный рост частиц порошка люминофора с 0,5 до 3 мкм. На рисунке 1 представлены зависимости изменения гранулометрического состава порошков люминофоров и величины относительной яркости от температуры прокаливания шихты.

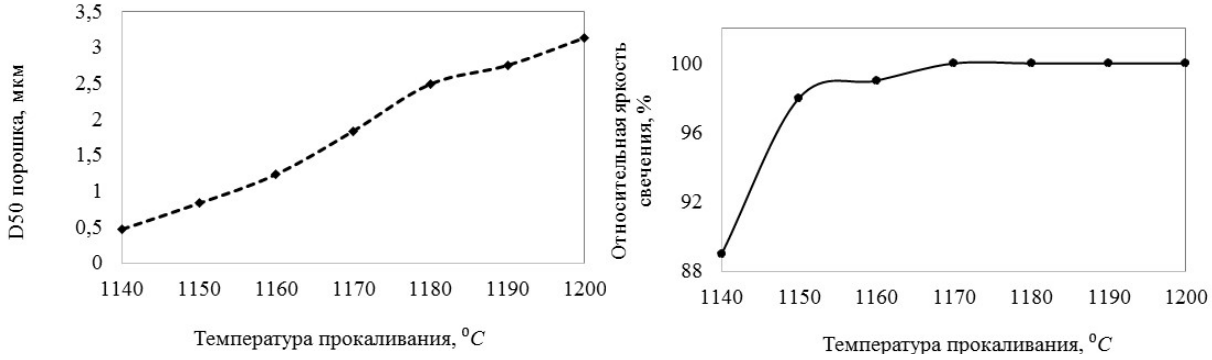


Рисунок 1 – Зависимости среднего размера частиц порошка (слева) и относительной яркости свечения (справа) от температуры прокаливания

Наибольшее увеличение яркости свечения люминофора с 90 до ~ 98 % наблюдалось при увеличении температуры прокаливания с 1140 до 1150 °С

дальнейшее увеличение температуры синтеза не оказывало существенного влияния на яркость свечения люминофора. Таким образом, было определено, что оптимальной для прокаливания шихты является температура 1150 °С. Все последующие эксперименты проводились при данной температуре.

Результаты измерения гранулометрического состава порошков, синтезированных с использованием различных концентрации фторида лития показали, что концентрация плавня оказывает влияние на размер частиц порошка. В исследуемом диапазоне концентраций LiF 0,2 до 0,6 мас. % средний размер частиц порошка увеличивался с 0,4 до 1,18 мкм (рис. 2). При этом с увеличением концентрации LiF с 0,2 до 0,4 мас. % наблюдался рост величины интенсивности свечения люминофора от 89 до 98,5 %, при дальнейшем увеличении концентрации LiF до 0,6 мас. % яркость люминофора не изменялась.

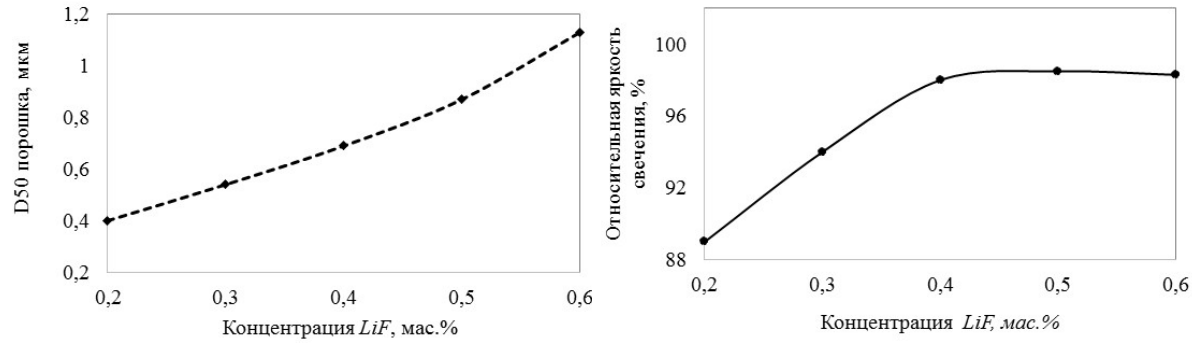


Рисунок 2 – Зависимости среднего размера частиц порошка (слева) и относительной яркости свечения (справа) от концентрации спекающей добавки LiF

Исследование гранулометрического состава порошков, прошедших поверхностную обработку путем механоактивации показали, что с увеличением диаметра шаров от 1 до 5 мм наблюдался рост среднего размера частиц порошка с 0,91 до 2,32 мкм (рис. 3). При этом интенсивность свечения увеличивалась от 95 до 98 %.

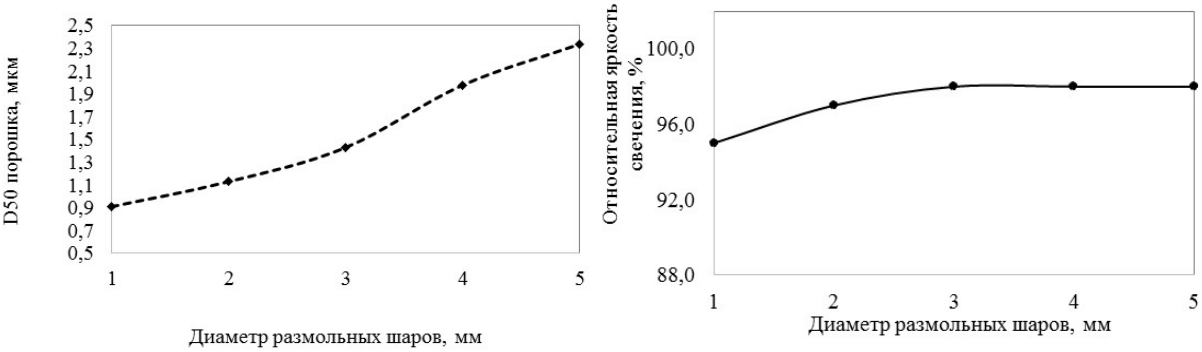


Рисунок 3 – Зависимости среднего размера частиц порошка (слева) и относительной яркости свечения (справа) от размера размольных шаров

Следует отметить, что прирост яркости свечения наблюдался при увеличении размера частиц от 0,91 до ~ 3 мкм, дальнейшее увеличение размера частиц не приводило к изменению яркости.

Заключение

Было определено влияние условий синтеза порошковых люминофоров на основе оксисульфида иттрия активированного европием на гранулометрический состав порошка и изменение относительной яркости свечения от размера частиц порошка. Определены оптимальные условия: концентрация LiF – 0,4 мас %, размер шаров для механоактивации 1–2 мм и температура прокаливания шихты 1150 °С; позволяющие получать люминофор с мономодальным распределением гранулометрического состава порошка люминофора и средним размером частиц порядка 0,8–1,0 мкм, обеспечивающие интенсивностью свечения порядка 98 % относительно эталона. Достигнутые характеристики удовлетворяют требованиям к материалам для производства электронно-оптических экранов в высокой разрешающей способностью.

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

Литература

1. Phosphor Technology Ltd. X-Ray Phosphors. [Electronic resource]. 2022. URL: https://www.phosphor-technology.com/x-ray-phosphors/.
2. E.I. Salnikova, A.V. Matigorov, D.G. Gulomov O.V.A. Synthesis, Morphology of particles, optical properties of $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ // Inorg. Chem. 2019. Vol. 26, № 3. P. 66–72.
3. Liaparinos P. et al. Optical emission characteristics of Gd^2O^2S:Tb powder phosphor under X-ray excitation: the influence of different grain size distributions (GSDs) // Appl. Phys. B. 2022. Vol. 128, № 4. P. 76.
4. Liaparinos P. et al. The effect of the grain size distribution (GSD) on the light emission performance of phosphor-based X-ray detectors // Opt. Mater. (Amst). 2021. Vol. 119. P. 111319.

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF POWDERED PHOSPHORS BASED ON YTTRIUM OXYSULFIDE ACTIVATED WITH EUROPIUM

Chikulina I.S., Vakalov D.S., Vakalova O.V., Nazaretova E. D.

North Caucasus Federal University, Stavropol

This paper presents the results of the synthesis and investigation of a submicron powder phosphor based on europium-activated yttrium oxysulfide $Y_2O_2S:Eu^{3+}$. The synthesis was carried out in three stages: the preparation of submicron yttrium and europium oxides by the combustion method using carbamide (urea) as a fuel; the mechanochemical activation of the surface of the obtained particles in an isopropyl alcohol medium with the addition of a surfactant (TWEEN-80) and fluxes (potassium carbonate, sulfur, lithium fluoride); and the

final high-temperature calcination in a reducing atmosphere (activated charcoal). The variable synthesis parameters were the LiF concentration (0.2–0.6 wt. %), the diameter of the grinding balls (1–5 mm), and the calcination temperature (1140–1200 °C). An analysis was conducted on the influence of these parameters on the particle size distribution of the powders, measured by laser diffraction, and on the luminescence intensity relative to a reference coarse-crystalline sample. Correlations were established between the synthesis conditions, the average particle size, and the brightness characteristics of the obtained phosphors.

УДК 537.9 26-79

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ ПЕТЕЛЬ ГИСТЕРЕЗИСА В МОНОКРИСТАЛЛЕ ТВЁРДОГО РАСТВОРА РЕЛАКСОРА МАГНОНИОБАТА-СКАНДОНИОБАТА СВИНЦА

Дейнека А.В.[1], Филимонов А.В.[1], Королёва Е.Ю.[2], Молоков А.Ю.[2], Вакуленко А.Ф.[1,2]

[1]Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого, Санкт-Петербург
[2]ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

В работе исследована температурная эволюция петель гистерезиса монокристалла твёрдого раствора $0.9PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-$0,1PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PMN–PSN10). В процессе охлаждения наблюдалось зарождение, трансформация и последующее исчезновение двойных петель гистерезиса. Выдвинуто предположение, что при температуре 250 К формирование двойных петель связано со смещением точки Кюри под действием электрического поля, а при 243 К с обратимым переходом между релаксорным состоянием и сегнетоэлектрической фазой.

Классические сегнетоэлектрики (СЭ), релаксоры и антисегнетоэлектрики (АСЭ) представляют собой уникальные классы материалов из-за своих выдающихся свойств, таких как наличие спонтанной поляризации, высокие значения диэлектрической проницаемости и пьезокоэффициентов. Эти материалы являются ключевыми элементами в запоминающих устройствах (FeRAM), конденсаторах, датчиках и актюаторах [1-3]. Несмотря на интенсивные многолетние исследования, сложная природа поляризационного отклика и динамики доменных структур в этих материалах продолжает оставаться областью активных исследований.

Структуру АСЭ можно представить как совокупность двух подрешёток с параллельными дипольными моментами внутри каждой, при этом моменты соседних подрешеток антипараллельны. В слабых полях антипараллельная структура сохраняется, что на P-E зависимости проявляется как линейный отклик. При критических полях параллельная ориентация становится энергетически выгодной, и АСЭ переходит в СЭ состояние, что приводит к появлению двойных петель на P-E зависимости. Похожие двойные «пережатые» петли наблюдаются и у классических СЭ, и релаксоров [4, 5]. Главное отличие от АСЭ двойных петель, что у «пережатой» петли поляризация при нулевом поле не обязательно нулевая. Для установления вида P-E зависимостей твердого раствора релаксора, не испытывающего спонтанного СЭ фазового перехода (магнониобат свинца), с релаксором, в котором такой переход реализуется (скандониобат свинца) была исследована температурная эволюция петель гистерезиса монокристалла твёрдого раствора $0,9PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-$0,1PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PMN-PSN10). Образец представлял собой пластинку толщиной 295 мкм площадью поверхности 5,1 мм^2 и

ориентаций поверхности – (110). Перед измерениями образец отжигался при высоких температурах для исключения влияния эффектов памяти.

Зависимости поляризации и тока переключения PMN-PSN10 от приложенного электрического поля, полученные в режиме охлаждения, представлены на рисунках 1 и 2). На рисунке 3 показана траектория изменения поля при измерении петель. По мере понижения температуры наблюдается зарождение и трансформация двойных петель гистерезиса. При 260 К (рис. 1а) раскрытия петель не происходит, однако на кривой тока переключения можно уже видеть особенности.

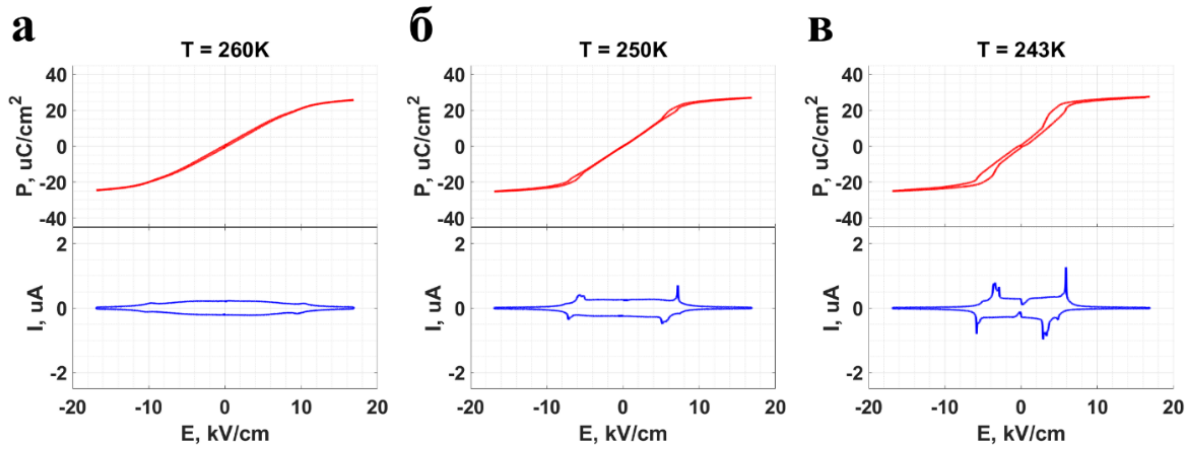


Рисунок 1. Петли гистерезиса и токи переключения PMN-PSN10 при охлаждении при 260, 250 и 243 К

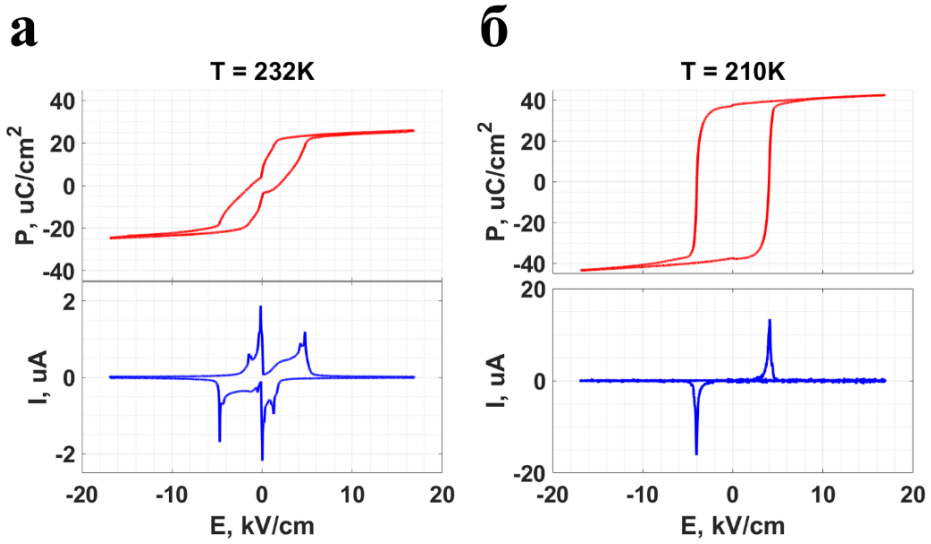


Рисунок 2. Петли гистерезиса и токи переключения PMN-PSN10 при охлаждении при 232 и 210 К

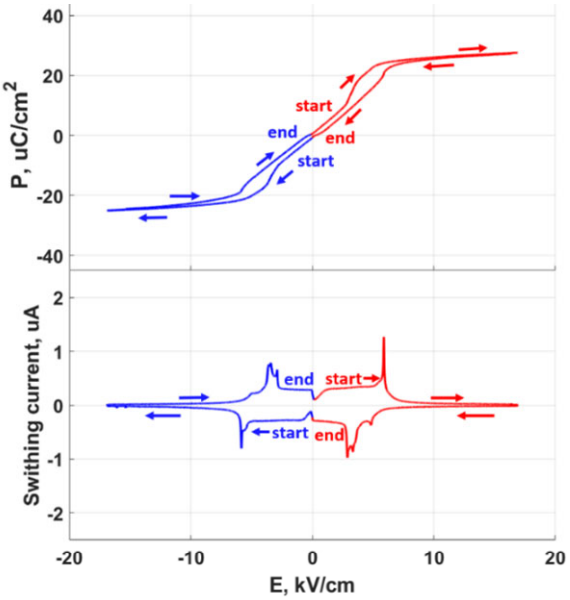


Рисунок 3. Пример петли и токовой зависимости при 243К. Стрелками показана траектория изменения поля

При 250 К (рис. 1б) наблюдаются чёткие пики тока переключения при ±7 кВ/см, и раскрываются двойные петли, которые заметно расширяются при 243 К (рис. 1в). При дальнейшем охлаждении амплитуда пиков на токовой зависимости увеличивается, при этом все они стягиваются к нулю по полю (рис. 2а). При 210 К (рис. 2б) наблюдается нормальная сегнетоэлектрическая петля; при этом на зависимости тока переключения фиксируются два четко выраженных пика, соответствующих положительному и отрицательному коэрцитивным полям ±4 кВ/см.

Можно предположить, что при 250 К механизм образования двойных петель в PMN-PSN10 связан со смещением точки Кюри при приложении поля. В полях меньше критического образец находится в кубической фазе, затем происходит переход в СЭ фазу по полю. Впервые этот механизм для сегнетоэлектриков описал Мерц [4]. В его работе исследовались кристаллы $BaTiO_3$ при температурах вблизи точки Кюри, которая смещалась под действием поля. В работе [6] была разработана микромеханическая термодинамическая модель, описывающая эволюцию двойных петель в $BaTiO_3$ при температурах выше T_C. Авторы отмечают, что в двойных петлях правая ветвь верхней петли формируется за счет фазового перехода, а левая ветвь – за счет переориентации полярных областей (для нижней петли происходит обратный процесс).

Механизм образования двойных петель в PMN-PSN10 при 243К может быть связан с обратимым электрически-индуцированным фазовым переходом между релаксорным состоянием и сегнетоэлектрической фазой с дальним порядком. Данный механизм детально исследован в твёрдых растворах $(1-x)$PMN–(x)PSN [5]. Приложение внешнего поля достаточной величины индуцирует слияние полярных нанообластей и формирование сегнетоэлектрических доменов с макроскопической поляризацией. При снятии поля индуцированное сегнетоэлектрическое состояние становится

термодинамически неустойчивым, и система возвращается в исходное релаксорное состояние [7].

Таким образом в данной работе была исследована температурная эволюция P-E зависимостей монокристалла PMN-PSN10 и выдвинуты предположения о механизмах образования двойных петель гистерезиса в данном материале. Для окончательного подтверждения наших предположений необходимы исследования различных составов твердых растворов этого семейства.

Литература

1. Chang S. C. et al. FeRAM using anti-ferroelectric capacitors for high-speed and high-density embedded memory // 2021 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). – IEEE, 2021. – С. 33.2.1-33.2.4.
2. He Y. et al. Al0.68Sc0.32N/SiC-based metal-ferroelectric-semiconductor capacitors operating up to 1000° C // Nano Letters. – 2025. – Т. 25. – № 12. – С. 4767-4773.
3. Xiao M. et al. Multifunctional MEMS, NEMS, micro/nano-structures enabled by piezoelectric and ferroelectric effects // Nanoscale Horizons. – 2025. – Т. 10. – № 11. – С. 2744-2771.
4. Merz W. J. Double hysteresis loop of BaTiO3 at the Curie point // Physical Review. – 1953. – Т. 91. – № 3. – С. 513.
5. Farber L., Davies P. Influence of Cation Order on the Dielectric Properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O$+(PMN-PSN) Relaxor Ferroelectrics // Journal of the American Ceramic Society. – 2003. – Т. 86. – № 11. – С. 1861-1866.
6. Srivastava N., Weng G. J. A theory of double hysteresis for ferroelectric crystals // Journal of Applied Physics. – 2006. – Т. 99. – № 5.
7. Вакуленко А. Ф., Вахрушев С. Б., Королева Е. Ю. Совместное исследование диэлектрического и пьезотклика релаксора $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ в реальном масштабе времени при приложении электрического поля // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – № 10. – С. 1670-1676.

MECHANISM OF DOUBLE HYSTERESIS LOOP FORMATION IN A SINGLE CRYSTAL OF LEAD MAGNONIOBATE-SCANDIONIOBATE RELAXOR SOLID SOLUTION

Deyneka A.V.[1], Filimonov A.V.[1], Koroleva E.Yu.[2], Molokov A.Yu.[2], Vakulenko A.V.[1,2]

[1]Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg
[2]Ioffe Institute, St. Petersburg

The temperature evolution of hysteresis loops in a single crystal of the solid solution $0.9PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$–$0.1PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PMN-PSN10) was studied. On cooling the nucleation, transformation, and subsequent disappearance of double hysteresis loops were observed. It is suggested that at a temperature of 250 K, the formation of double loops is associated with a shift of the Curie point under an electric field, while at 243 K, it is related to a reversible transition from relaxor to ferroelectric phase.

УДК 543.424.2 26-86

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гаев Д.С., Агоев А.З., Тегаев Р.И., Бавижев З.Р., Коготыжев А.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Работа посвящена исследованию методом рамановской спектроскопии углеродных материалов. Объектами исследования являются: углеродная сажа, полученная технологией электродугового разряда; углеродные пленки осажденные по CVD-технологии, активированный и древесный уголь. В результате анализа рамановских спектров установлено, что древесный уголь обладает наиболее совершенной кристаллической структурой с максимальным размером упорядоченных областей и минимальной плотностью дефектов. Для CVD-пленки характерна наибольшая дефектность. Углеродная сажа, полученная в электродуговом разряде и активированный уголь, занимают промежуточное положение с близкими значениями структурных параметров.

Ключевые слова: *рамановская спектроскопия, углеродные материалы, активированный уголь, дефекты.*

Углеродные нанотрубки (УНТ) и родственные углеродные материалы находят широкое применение в современной электронике, оптоэлектронике и вакуумной технике благодаря уникальному сочетанию электрофизических, механических и эмиссионных свойств [1]. Ключевой характеристикой, определяющей функциональную эффективность этих материалов, является степень совершенства их кристаллической структуры: размеры sp^2-доменов, концентрация дефектов и расстояние между ними непосредственно влияют на проводимость, термостабильность и эмиссионную способность [2–4].

Рамановская спектроскопия, будучи неразрушающим и высокочувствительным методом, позволяет количественно оценивать эти параметры по соотношению интенсивностей D- и G-мод [5, 6]. D-мода (~1350 $см^{-1}$) активируется наличием дефектов решётки, тогда как G-мода (~1580 $см^{-1}$) соответствует совершенным sp^2-областям. Обработка спектров с использованием аппроксимации лоренцевыми контурами и последующий расчёт по моделям Туинстры–Кенига и Луккезе даёт возможность получить значения размера кристаллитов L_a, среднего расстояния между дефектами L_D и плотности дефектов n_D [7, 8].

В настоящей работе методом рамановской спектроскопии исследованы четыре типа углеродных материалов. Первая группа образцов (углеродная сажа) была получена методом электродугового синтеза с применением графитовых электродов марки МГ-1 в среде инертного газа. Вторую группу образцов (CVD-пленки) получали в тлеющем разряде в смеси ме-

тана и водорода. В качестве третьего и четвертого образцов исследовались помолы древесного и активированного угля.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на рамановском микроскопе M532 с длиной волны возбуждающего лазера 532 нм и спектральным расширением 5–7 см$^{-1}$. Мощность лазера на образце составляла 6,3 мВт. Обработка спектральных данных включала вычитание фонового сигнала и аппроксимацию экспериментальных контуров в области 1150–1450 см$^{-1}$ (D-мода) и 1480–1700 см$^{-1}$ (G-мода).

Аппроксимация проводилась методом нелинейной регрессии наименьших квадратов с использованием функции Лоренца:

$$I_{\text{теор}}(\nu) = I_0 \cdot \frac{\gamma^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2} + \gamma_{\text{фон}},$$

где ν_0 – положение пика (см$^{-1}$), γ – полуширина на полувысоте (HWHM, см$^{-1}$), I_0 – интенсивность пика, $\gamma_{\text{фон}}$ – уровень фона.

Полная ширина на полувысоте (FWHM, см$^{-1}$) и интегральная площадь пика A (см$^{-1}$) рассчитывались по формулам:

$$\begin{aligned} FWHM &= 2\gamma \\ A &= \pi I_0 \gamma \end{aligned}.$$

На основе отношений интенсивностей I_D/I_G и площадей A_D/A_G вычислялись структурные параметры. Размер кристаллической области (средний диаметр sp^2-домена) определяли по формуле [7]:

$$L_\alpha(\text{нм}) = \frac{560}{E_l^4}\left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1},$$

где E_l – энергия лазера в электронвольтах. Среднее расстояние между точечными дефектами для лазера 532 нм масштабируется пропорционально λ^4 согласно зависимости, описанной в [7]. Исходное значение для 514,5 нм составляет A=102 нм^2 [8]. Пересчет для 532 нм:

$$A_{532} = 102\left(\frac{532}{514{,}5}\right)^4 \approx 116\,\text{нм}^2,$$

$$L_D(\text{нм}) = \sqrt{\frac{116}{I_D/I_G}}.$$

Аналогично было пересчитано значение плотности дефектов [8]:

$$n_D(\text{см}^2) = \frac{10^{14}}{L_D^2(\text{см}^2)} \approx 8{,}6 \cdot 10^{11}\left(\frac{I_D}{I_G}\right).$$

Рассчитанные структурные параметры исследуемых образцов представлены в таблице.

Таблица. Структурные параметры исследованных образцов

Образец	I_D/I_G	$L\alpha$, нм	L_D, нм	n_D, 10^{11} см$^{-2}$	A_D/A_G
Углеродная сажа	1,028	18,77	10,62	8,84	1,021
CVD-пленки	1,522	12,68	8,73	13,09	1,272
Активированный уголь	0,881	21,91	11,48	7,57	1,294
Древесный уголь	0,273	70,76	20,62	2,35	0,508

Анализ полученных данных позволяет выявить корреляции между условиями синтеза/обработки материалов и степенью совершенства их sp^2-сетки.

Образец древесного угля демонстрирует наибольший размер кристаллитов 70,8 нм и наименьшую плотность дефектов $2{,}35\cdot10^{11}$ см$^{-2}$, что свидетельствует о высокой степени структурной упорядоченности. Низкое значение I_D/I_G=0,27 указывает на незначительное количество дефектов. Это может быть связано с природной структурой древесного угля, формирующей относительно крупные графитоподобные домены.

Углеродная сажа и CVD- пленка характеризуются высокими значениями I_D/I_G 1,03 и 1,52, соответственно, что отражает относительно высокую плотность дефектов. Для них характерны малые размеры структурно упорядоченных областей в пределах 19 и 13 нм и высокие значения плотности дефектов $8{,}8\cdot10^{11}$–$1{,}3\cdot10^{12}$ см$^{-2}$. Такое поведение типично для наноструктурированных углеродных материалов, где большое количество границ нанотрубок или дефектов роста.

Сравнительно высокие размеры упорядоченных областей активированного угля (21,9 нм) может быть связано с термообработкой на этапе пиролитического отжига, в процессе которого частично отжигаются дефекты.

На рисунке приведены нормированные рамановские спектры всех исследованных образцов.

В результате анализа рамановских спектров четырёх углеродных материалов) установлено, что древесный уголь обладает наиболее совершенной кристаллической структурой с максимальным размером sp^2-доменов и минимальной плотностью дефектов, тогда как CVD-пленки характеризуется наибольшей дефектностью. Углеродная сажа, полученная в электродуговом разряде и активированный уголь, занимают промежуточное положение с близкими значениями структурных параметров.

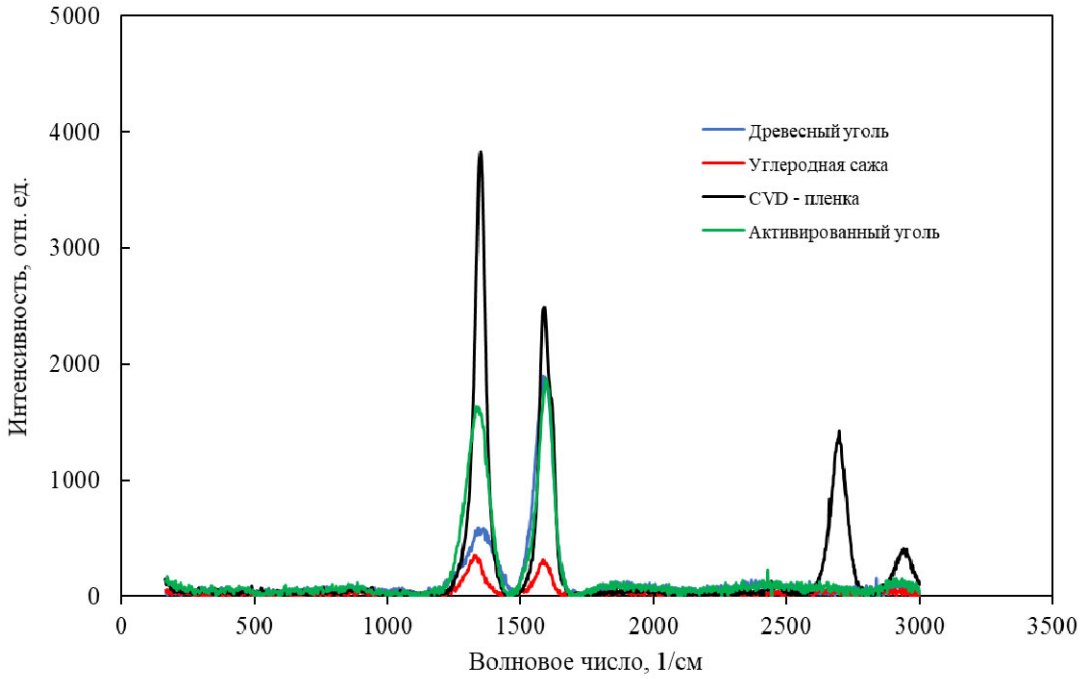


Рис. Сравнение спектров всех образцов

Литература

1. Mubarak N.M. et al. An overview on methods for the production of carbon nanotubes // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – V. 20. – P. 1186–1197.
2. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite // The Journal of Chemical Physics. – 1970. – V. 53. – P. 1126–1130.
3. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical Review B. – 2000. – V. 61. – P. 14095–14107.
4. Cancado L.G. et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies // Nano Letters. – 2011. – V. 11. – P. 3190–3196.
5. Shishanov M.V. et al. Применение рамановской спектроскопии для анализа углеродных материалов // Кокс и химия. – 2024. – № 10. – С. 40–48.
6. Jorio A., Saito R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications // Journal of Applied Physics. – 2021. – V. 129. – 021102.
7. Cancado L.G., Jorio A., Pimenta M.A. General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76, no. 6. – Art. no. 064304. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.064304.
8. Lucchese M. M., Stavale F., Ferreira E. H. M., Vilani C., Moutinho M. V. O., Capaz R. B., Achete C. A., Jorio A. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene // Carbon. – 2010. – Vol. 48, no. 5. – P. 1592–1597. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.12.057.

RAMAN SPECTROSCOPY OF CARBON MATERIALS

Gaev D.S., Agoev A.Z., Tegaev R.I., Bavizhev Z.R.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

This work is devoted to the study of carbon materials using Raman spectroscopy. The objects of study are carbon black obtained using an electric arc discharge source, carbon films deposited using CVD technology, and activated carbon and charcoal. Analysis of the Raman spectra revealed that charcoal has the most perfect crystalline structure with the largest ordered regions and minimal defect illumination. CVD films are characterized by the highest defect density. Carbon black obtained using an electric arc discharge and activated carbon contain an intermediate state with similar structural parameters.

Keywords: *Raman spectroscopy, carbon materials, activated carbon, defects.*

УДК 53.096 26-89

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК CdS НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМОЭДС СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ PbTe

Калмыков Р.М., Жекамухов З.А., Кармоков А.М., Кармоков М.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В работе представлены результаты исследования влияния примеси CdS до 10 мол % в сплавах PbTe на температурные зависимости удельной электропроводности и коэффициента термоЭДС до и после проведения изотермического отжига при температуре 850 К в течение 12 ч. Результаты показывают, что после отжига при температуре 850 К в течение 12 ч приводит к увеличению удельной электропроводности и незначительному уменьшению термоЭДС, а максимумы термоЭДС смещаются в области более низких температур.

***Ключевые слова**: теллурид свинца, селенистый кадмия, термоэлектрический материал, удельная электропроводность, коэффициент термоЭДС.*

Разработка возобновляемых источников энергии является одним из ключевых направлений деятельности современной науки. Особое место занимает термоэлектричество, которое обладает такими достоинствами, как: возможность прямого преобразования тепла в электричество, высокая надежность, длительный срок службы, способность работать автономно, экологическая безопасность, также широкий спектр уникальных областей применения, где альтернативы практически отсутствуют [1-3].

Термоэлектрогенераторы, которые функционируют на основе эффекта Зеебека, позволяют напрямую преобразовать тепловую энергию в электрическую. Эти устройства востребованы в тех случаях, когда необходимы стабильные, долговечные и необслуживаемые источники питания с высокой удельной мощностью. Однако массовое практическое применение термоэлектрических устройств ограничивается низким КПД, который в значительной степени обусловлен недостаточной термоэлектрической добротностью Z полупроводниковых материалов, применяемых в элементах Пельтье и Зеебека.

Одним из наиболее перспективных материалов является теллурид свинца PbTe. Данное соединение плавится при температуре 924 °С и характеризуется узкой областью гомогенности, что требует контроля стехиометрии в процессе синтеза материала с заданными свойствами [4]. Его электрофизические свойства в значительной мере определяются отклонением от стехиометрии и зависят от условий получения и последующей термической обработки [5].

В настоящей работе проведены исследования влияния примесей CdS в матрице основного компонента PbTe до 10 мол % на температурные зависимости удельной электропроводности и коэффициента термоЭДС.

Для проведения исследования были синтезированы сплавы теллурида свинца с добавками частиц CdS (1, 3, 5, 8, 10 мол %) [6,7]. Исходными компонентами были свинец особой чистоты (99,999 %), теллур особой чистоты (99,999 %), а также кадмий сернистый особой чистоты (99,999 %). Процесс синтеза проводился под высокотемпературным флюсом в атмосферной среде при температуре ~ 1190 К. Образовавшийся расплав подвергался постоянному перемешиванию с помощью акустических волн частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт. Затем расплав выдерживался в течение 20 мин при температуре 1220 К. Полученный сплав охлаждался со скоростью ~ 130 град/мин до температуры 850 К, после чего подвергался отжигу в течение 12 ч.

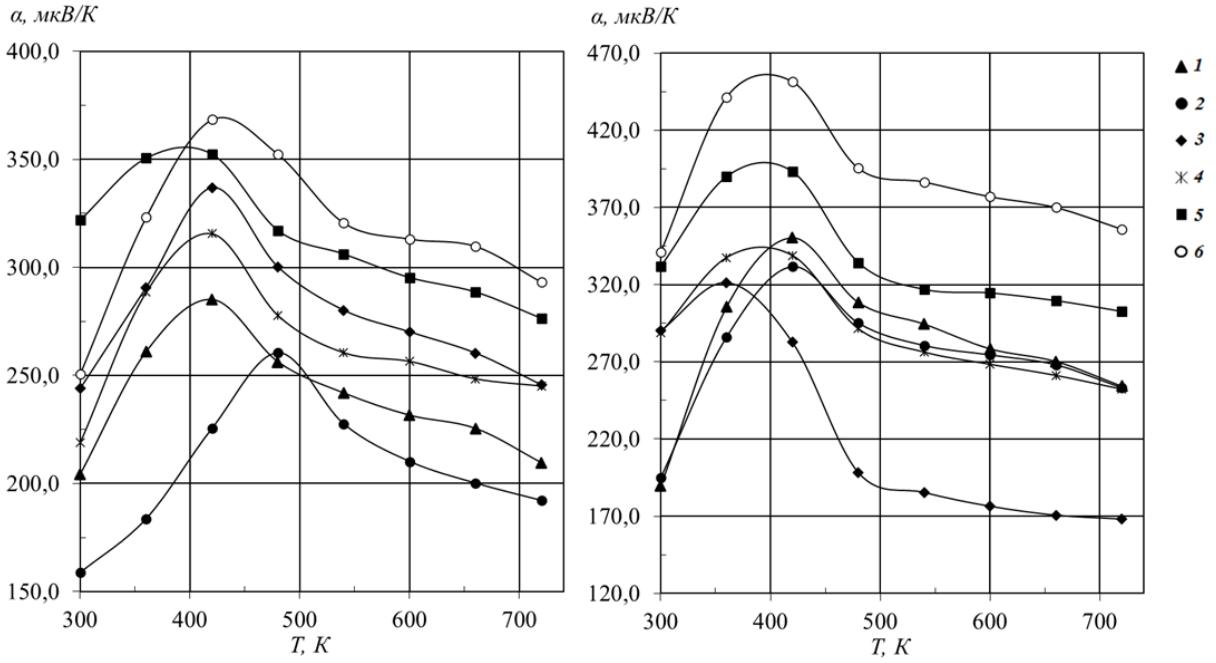
В целях стабилизации структуры исследуемые образцы подвергались повторному изотермическому отжигу в течение 10 ч при температуре 750 К.

Исследования удельной электропроводности проводились четырехзондовым методом в интервале температур от комнатной до 750 К [8].

Исследования температурной зависимости термоЭДС проводились стандартным дифференциальным методом в вакууме, остаточное давление которого составляло 1×10^{-4} мм рт. ст. в интервале температур от комнатной до 750 К [8].

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициента термоЭДС PbTe с добавками до 10 мол% CdS до и после изотермического отжига при температуре 850 К в течение 12 ч.

Результаты исследования коэффициента термоЭДС до проведения изотермического отжига показывают, что в области температур от 300 до 470 К с увеличением температуры наблюдается рост и термоЭДС для всех образцов. Для исходного нелегированного соединения PbTe максимальное значение составляет α = 285,1 мкВ/К при температуре Т = 420 К (рис. 1а, линия 1). Однако после отжига его значение существенно повышается и максимальное значение α = 350,3 мкВ/К приходится при той же температуре (рис. 1б, линия 1). Небольшие добавки концентрации CdS до приводят к незначительному уменьшению коэффициента термоЭДС. Также с увеличением температуры исследования до 720 К для всех сплавов отмечается уменьшение коэффициента термоЭДС и смещение их максимумов в область более низких температур. При этом максимальное значение до отжига составляет α = 368,4 мкВ/К при температуре Т = 420 К для образца с содержанием примеси CdS 10 мол% (рис. 1а, линия 6). После проведения изотермического отжига при температуре 850 К в течение 12 ч максимальное значение термоЭДС составляет α = 451,4 мкВ/К при температуре Т = 420 К для того же образца (рис. 1б, линия 6).

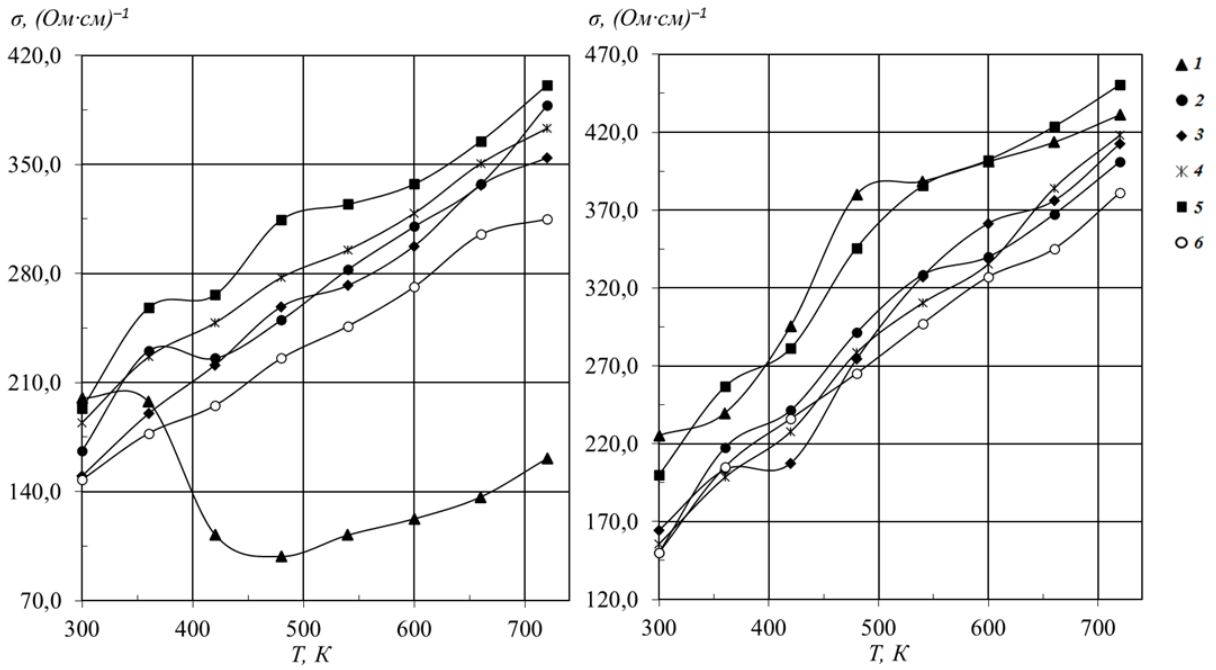


а *б*

Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС PbTe с примесями CdS различных концентраций до изотермического отжига (*а*) и после изотермического отжига при температуре 850 К в течение 12 ч: 1 – PbTe; 2 – 1 мол %; 3 – 3 мол %; 4 – 5 мол %; 5 – 8 мол %; 6 – 10 мол %

На рис. 2 представлены температурные зависимости удельной электропроводности до и после проведения изотермического отжига при температуре 850 К в течение 12 ч для сплавов PbTe с примесями CdS до 10 мол %. Как показывают результаты, для исходного нелегированного соединения PbTe до отжига характерно незначительное изменение температурной зависимости и максимум составляет σ = 200,1 при температуре T= 300 К (рис. 2а, линия 1). Наибольшее значение удельной электропроводности до отжига характерно для сплава теллурида свинца с содержанием концентрации примеси 8 мол% CdS и составляет σ = 401,2 при температуре T = 720 К (рис. 2а, линия 5).

После изотермического отжига при температуре 850 К в течение 12 ч характер температурной зависимости для исходного соединения PbTe существенно изменяется, а максимальное значение соответствует σ = 431,2 при температуре T = 720 К (рис. 2б, линия 1). При этом также наибольшее значение удельной электропроводности характерно для сплава теллурида свинца с примесями 8 мол% CdS и составляет σ = 450,5 при температуре T = 720 К (рис. 2б, линия 5).



а *б*

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС PbTe с примесями CdS различных концентраций до изотермического отжига (*а*) и после изотермического отжига при температуре 850 К в течение 12ч: 1 – PbTe; 2 – 1 мол%; 3 – 3 мол%; 4 – 5 мол%; 5 – 8 мол%; 6 – 10 мол%

Проведенные результаты экспериментальных исследований коэффициента термоЭДС и удельной электропроводности сплавов на основе PbTe с примесями CdS до 10 мол% показывают небольшое уменьшение ширины запрещенной зоны сплавов. Причем эти значения отличаются в областях примесной и собственной проводимости. Проведенный изотермический отжиг при температуре 850 К в течение 12 ч приводит к увеличению удельной электропроводности и незначительному уменьшению термоЭДС.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ за проведенный рентгенодифракционный анализ исследуемых образцов.

Литература

1. Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968 г., 382с.
2. Калмыков Р.М. Влияние примеси CdSe на термоэлектрические свойства сплавов PbTe: дис. канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2020. 146 с.
3. С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. Наноструктурированные халькогениды свинца. – Я.: Ярославский государственный университет, 2011г., 232с.
4. Д.М. Чижиков. Теллур и теллуриды. М.: Изд-во «Наука», 1966 г., с. 286.

5.Калмыков, Р.М. Влияние изотермического отжига на электропроводность и термоЭДС PbTe, легированного CdSe / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков // Прикладная физика. – 2017. – № 4. – С. 55-59.
6. Калмыков, Р.М. Методические особенности синтеза полупроводниковых сплавов на основе теллурида свинца / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков // Известия КБГУ. – 2016. – Т. 6, № 4. – С. 31-34.
7. Патент РФ № 2642890 от 29.01.2018 г. Кармоков А.М., Калмыков Р.М. Способ получения термоэлектрического материала для термоэлектрических генераторных устройств на основе теллурида свинца.
8. Калмыков, Р.М. Температурные и концентрационные зависимости электропроводности и термоЭДС соединения PbTe с примесями CdSe / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков // Известия вузов. Физика. – 2018. – Т. 61, № 3. – С. 76-81.

INFLUENCE OF SMALL CDS ADDITIVES ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND THERMOPOWER OF PBTE-BASED ALLOYS

Kalmykov R.M., Zhekamukhov Z.A., Karmokov A.M., Karmokov M.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
kalmykov.rustam@yandex.ru

The paper presents the results of a study of the effect of CdS impurity up to 10 mol% in PbTe alloys on the temperature dependences of the specific electrical conductivity and the thermoelectric coefficient before and after isothermal annealing at a temperature of 850 K for 12 hours. The results show that annealing at a temperature of 850 K for 12 hours leads to an increase in the specific electrical conductivity and a slight decrease in the thermoelectric coefficient, while the thermoelectric coefficient peaks shift to lower temperatures.

Keywords*: lead telluride, cadmium selenide, thermoelectric material, specific electrical conductivity, thermoelectric coefficient.*

УДК 53.096. 26-90

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОБЪЕМА И ПЛОТНОСТИ СПЛАВОВ PbTe С ПРИМЕСЯМИ CdS

Калмыков Р.М., Жекамухов З.А., Кармоков А.М., А.М., Мамбетов Р.Л.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В работе рассмотрена методика определения объема и плотности сплавов PbTe с примесями CdS до 10 мол % пикнометрическим методом. Для фиксации уровня жидкости использовался катетометр КМ-8, позволяющий с высокой точностью измерять вертикальные отрезки и тем самым уменьшать погрешность отсчета уровня в мерном сосуде. Описан результат экспериментальных операций, расчет объема по изменению уровня жидкости и вычисление плотности по отношению массы к объему.

***Ключевые слова**: катетометр, теллурид свинца, сульфид кадмия, плотность, объем, параметр решетки.*

Важной задачей современной электроники является улучшение прямого превращения тепла в электрическую и создание чувствительных датчиков инфракрасного излучения. Поэтому большой интерес представляет изучение термоэлектрических свойств PbTe и сплавов на его основе [1-3].

Одним из наиболее эффективных способов улучшения термоэлектрических характеристик PbTe является целенаправленное введение примесных элементов [4, 5]. В ряде исследований [6-8] показано, что дальнейшее повышение термоэлектрических показателей может быть достигнуто за счёт увеличения коэффициента мощности при одновременном снижении коэффициента теплопроводности, что обеспечивается наноструктурированием и использованием примесей с низкой теплопроводностью.

В связи с этим в настоящей работе проведены исследования изменения объема и плотности сплавов PbTe при добавлении примесей полупроводниковых соединений CdS различных мольных концентраций.

В рамках исследования были изготовлены образцы теллурида свинца с добавлением частиц CdSe в концентрациях 1; 2; 3; 5; 7 и 10 мол. %. В качестве исходных веществ использовали свинец особой чистоты (99,999 %), теллур особой чистоты (99,999%) и селенид кадмия особой чистоты (99,999 %) в виде дисперсного порошка.

Методика приготовления исследованных материалов более подробно описаны в [9, 10]. Синтез проводили методом высокотемпературного сплавления под флюсом при температуре около 1190 К. В ходе процесса расплав перемешивали под действием акустических колебаний частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт, после чего выдерживали при 1220 К в течение 20 мин. Далее сплав охлаждали со скоростью примерно 130 град/мин до 850 К и подвергали отжигу в течение 10 ч.

Теоретическая оценка плотности полученных сплавов была выполнена методом линейной интерполяции значений плотности PbTe и CdS в соответствии с законом Вегарда:

$$\rho = x \cdot \rho_A + (1 - x) \cdot \rho_B , \quad (1)$$

где ρ_A – плотность CdS (4,82 г/см^3), ρ_B – плотность PbTe (8,16 г/см^3), x – доля добавляемой примеси CdS, выраженная в мол. %. Для экспериментального определения плотности полученных сплавов применяли пикнометрический метод.

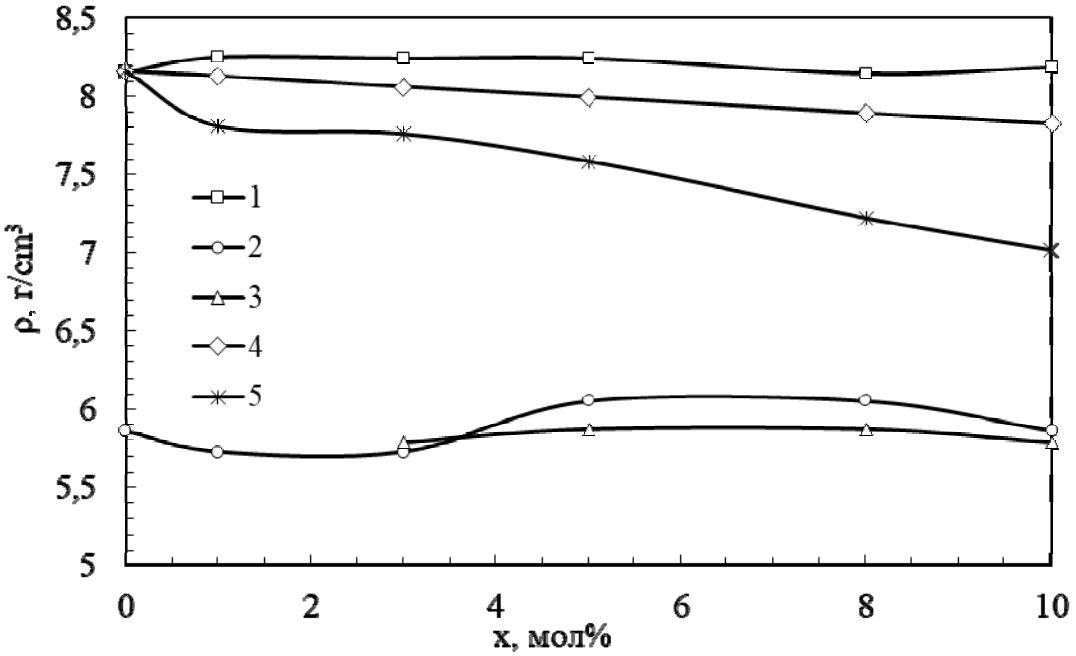


Рис. 1. Влияние концентрации на плотность сплавов PbTe-CdS и образующихся в них фазах CdS: 1 – PbTe; 2 – CdTe; 3 – твердый раствор $CdS_{1-x}Te_x$; 4 – расчеты по закону Вегарда и 5 – экспериментальные результаты, полученные авторами

Плотность фазы CdTe увеличивается при концентрациях 5 и 8 мол%, а после увеличения концентрации начинает снижаться. При этом во всем исследованном диапазоне данная фаза сохраняет кубическую сингонию со структурой сфалерита.

Эти структурные изменения отражаются и на параметрах элементарной ячейки. Так, при содержании 5 и 8 мол % CdS в PbTe объем фазы PbTe уменьшается, а затем при дальнейшем увеличении концентрации до 10 мол % вновь возрастает. Для фазы CdTe при повышении концентрации CdS от 3 до 10 мол % объем элементарной ячейки монотонно уменьшается.

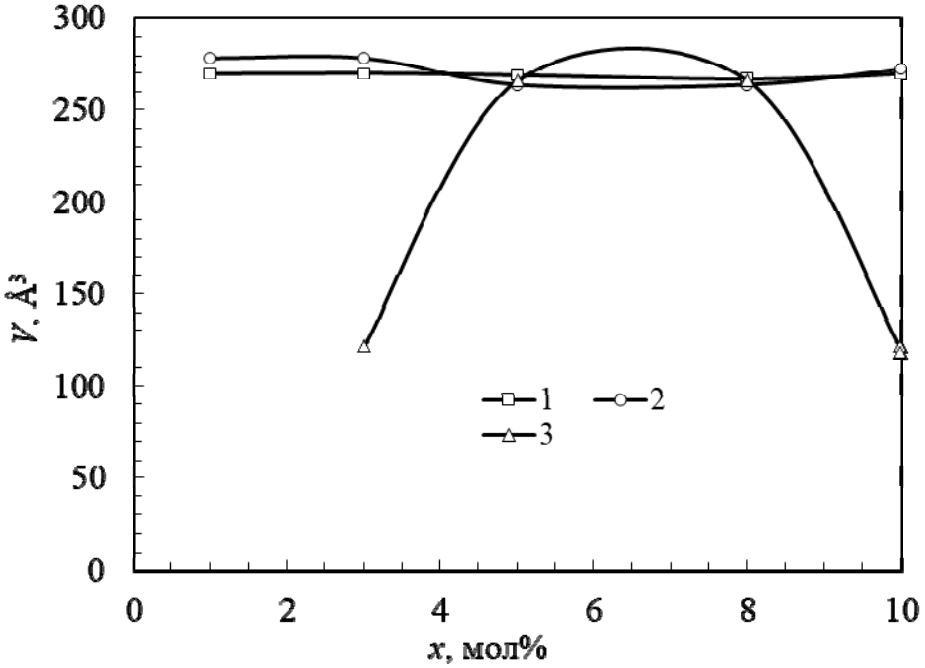


Рис. 2. Зависимость объемов элементарных ячеек PbTe (1), CdTe (2) и твердого раствора $CdS_{1-x}Te_x$ (3) от концентрации CdS в сплавах PbTe – CdS

Таким образом, по результатам рентгенодифракционных исследований в сплавах PbTe с добавкой CdS установлено образование новых наноразмерных фаз, оказывающих влияние на плотность, объем элементарной ячейки, а также на электрофизические свойства материалов, включая электропроводность, термоЭДС и термоэлектрическую мощность.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ за проведение рентгенофазового анализа исследуемых образцов.

Литература

1. Калмыков, Р.М., Жекамухов З.А., Кармоков А.М. Структурные и фазовые изменения в матрице теллурида свинца с примесями сернистого кадмия // Известия КБГУ. – 2025. – Т.15, №4. – С.18-21.
2. С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. Наноструктурированные халькогениды свинца. – Я.: Ярославский государственный университет, 2011г., 232с.
3. Калмыков, Р.М. Термоэлектрическая добротность композита PbTe-углеродные наночастицы / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков, О.О. Молоканова, О.А. Молоканов, М.М. Кармоков, А.Х. Дышекова, А.А. Усаев // Фундаментальные исследования. – 2017. – Т. 1, № 11. – С. 76-81.
4. Абрикосов, Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. – М.: Наука, 1975. – 195с.
5. Дмитриев, А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180, №8. – С. 821-837.

6. Sootsman, J.R. New and old concepts in thermoelectric materials / J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – V. 48. – P. 8616.
7. Tang, Y. и др. «PbTe/PbSe Thermoelectric Nanocomposites: The Impact of Length Scale Selection» // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2022. – V. 648, № 2. – P. 150–159.
8 Liu, W. и др. «Performance Optimization for PbTe Based Thermoelectric Materials» (обзорный материал) // Frontiers in Energy Research. – 2021. – 9. – Article 754532.
9. Калмыков, Р.М. Методические особенности синтеза полупроводниковых сплавов на основе теллурида свинца / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков // Известия КБГУ. – 2016. – Т. 6, № 4. – С. 31-34.
10. Патент РФ №2642890 от 29.01.2018 г. Кармоков А.М., Калмыков Р.М. Способ получения термоэлектрического материала для термоэлектрических генераторных устройств на основе теллурида свинца.

CONCENTRATION DEPENDENCE OF THE VOLUME AND DENSITY OF PBTE ALLOYS WITH CDS IMPURITIES

Kalmykov R.M., Zhekamukhov Z.A., Karmokov A.M., Mambetov R.L.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
kalmykov.rustam@yandex.ru

The paper discusses the method of determining the volume and density of PbTe alloys with up to 10 mol% CdS impurities using the pycnometric method. A KM-8 cathetometer was used to measure the liquid level, which allows for precise measurement of vertical distances and reduces the error in measuring the level in the measuring vessel. The paper describes the results of the experimental operations, the calculation of the volume based on the change in the liquid level, and the determination of the density based on the mass-to-volume ratio.

***Keywords**: catameter, lead telluride, cadmium sulfide, density, volume, lattice parameter.*

СЕКЦИЯ 2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАТЕРИАЛАХ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 666.189.24 26-17

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ АРХИТЕКТУРА МЕЗОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ИНТЕРФЕЙСОМ

Ванина П.Ю.[1], Набережнов А.А.[2], Алексеева О.А.[2], Сысоева А.А.[2], Кумзеров Ю.А.[2], Горшкова Ю.Е.[3]

[1]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург
[2]Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
[3]Лаборатория нейтронных исследований, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Методом SAXS исследована пространственная архитектура мезопористых стекол со средним диаметром пор 7 нм (PG7) с интерфейсом, модифицированным Al_2O_3 и TiO_2. Модификация интерфейса приводит к появлению в области Гинье рассеяния на аморфных наноагломератах модификаторов. Определены фрактальные параметры для образцов PG7+Al_2O_3 и PG7+TiO_2 в областях Порода и соответствующие радиусы гирации для агломератов модификаторов (R_g^{Al2O3}=515(10) Å, R_g^{TiO2}=540(30) Å). На пространственном масштабе ~ 50–100 Å модификаторы интерфейса формируют поверхностные фракталы: для TiO_2 α=3,68(3), а для Al_2O_3 – α=3,78(1).

Интенсивное развитие нанотехнологий в последние годы стимулировало повышенный интерес к нанокомпозитным материалам (НКМ) как к одним из наиболее перспективных объектов для применения. Среди различных методов их получения особое место занимает введение материала в искусственные или природные микро- и мезопористые матрицы – пористые стекла, асбест, опалы и др. В данной работе изучены особенности структуры и пространственной организации пористых щелочно-боросиликатных стекол (ЩБС) со случайной дендритной системой взаимосвязанных сквозных пор и интерфейсом, модифицированным различными материалами, такими как Al_2O_3, углерод C, а также диоксид титана TiO_2. Мезопористые матрицы и нанокомпозиты на их основе находят применение во многих областях: медицина [1], биология [2], электроника [3], оптика и различные датчики [4-6], катализ [7], суперконденсаторы [8] и др. [9]. Актуальность исследований в данной области подтверждается постоянным появлением новых работ, посвященных синтезу и характеризации пористых стекол. В частности, недавно были изучены особенности фазового разделения и формирования пор в щелочно-боросиликатных стеклах с добавками оксидов циркония, титана и молибдена, а также показана возможность получения мезопористых структур с высокой удельной поверхностью [10].

Главная причина столь широкого спектра применений – возможность получения щелочно-боросиликатных стекол с контролируемым диа-

метром пор от единиц до сотен нанометров [11] в зависимости от условий предварительной термообработки (ликвации) исходного боросиликатного стекла и условий травления. Это позволяет последовательно изучать влияние размера наночастиц внедренных материалов и их пространственной организации на макроскопические физические свойства нанокомпозитов.

Пористое ЩБС (Porous Glasses, PG) является удобной в обработке, механически прочной матрицей, достаточно химически стойкой к воздействию большинства кислот. Термостабильность пористого ЩБС сохраняется до 500–600 °C, при более высоких температурах поры «схлопываются». Исследуемые образцы представляли собой мезопористое ЩБС со средним диаметром пор 7 nm (PG7). В качестве материала для создания модифицированных интерфейсов были выбраны углерод, оксид алюминия Al_2O_3 и диоксид титана TiO_2. Для каждого из этих материалов были разработаны собственные технологические методики введения в поровое пространство. Общая пористость полученных образцов составила 26(1) об. % для PG7 и PG7+C, и 25(1) % – PG7+Al_2O_3 и PG7+TiO_2. Объемная доля материала интерфейса V_{if}, которую он занимает в соответствующих мезопористых матрицах с модифицированным интерфейсом в процентах от общего (исходного) объема порового пространства данного пустого мезопористого стекла, получилась следующей: V_{if} для PG7+C составила 9,8(2) об. %, для PG7+Al_2O_3 – 4,7(3) об. %, а для PG7+TiO_2 – 6,7(3) об. %.

Данные образцы PG были исследованы методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (small angle X-ray scattering, SAXS) на установке Xeuss 3.0 (ОИЯИ, Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, г. Дубна) на излучении Mo *K*α (0,71 Å) при комнатной температуре. SAXS это эффективный метод получения информации о пространственной организации изучаемых объектов, а именно: размерах рассеивающих центров (частиц и других областей корреляции) и их фрактальных характеристиках. Он часто используется для изучения различных типов наноструктур, в том числе на основе пористых матриц.

Настоящая работа является продолжением исследования [12] тех же авторов. Благодаря полученным новым данным была уточнена обработка спектров SAXS для образцов PG7+Al_2O_3 и PG7+TiO_2, так как исходные данные, полученные ранее на этих образцах, не представляли возможности провести достоверную обработку. Рентгеновские исследования показали, что модификаторы в порах находятся в аморфном состоянии.

На рис. 1 представлены зависимости рассеяния интенсивности рентгеновского излучения в зависимости от переданного импульса. В исследуемых образцах можно условно выделить четыре области с разными законами рассеяния (рис. 2): I – область Гинье, II – корреляционный пик, III и IV – области Порода с различными параметрами, а также дополнительным квадрированным Лоренцианом в области III, который связан со следами рассеяния, характерного для пустого PG7.

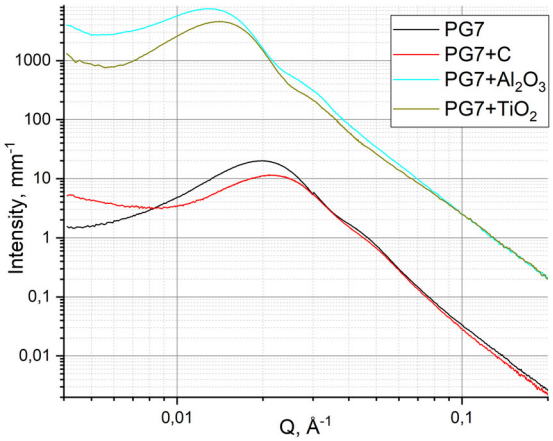


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния для образцов PG7, PG7+C, PG7+Al_2O_3 и PG7+TiO_2

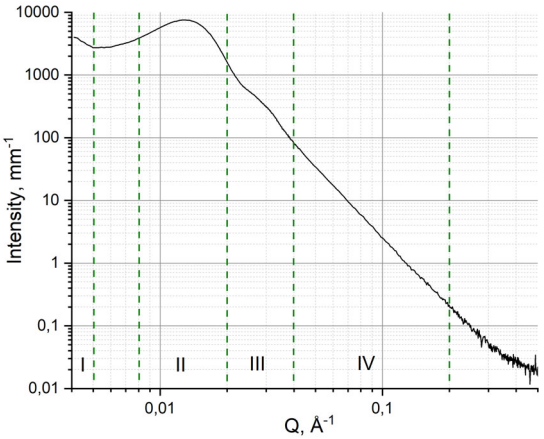


Рис. 2. Области обработки данных интенсивности рассеяния в PG7+Al_2O_3: I – область Гинье, II – корреляционный пик, III и IV – области Порода с различными параметрами

Очевидно, что при модификации интерфейса пористого стекла картина рассеяния изменяется (см. рис. 1). Во-первых, в области Гинье (I область) появляется отчетливый рост, связанный с рассеянием на наноагломератах модификаторов вместе с небольшим «хвостом» корреляционного пика. В данной области было определено среднее значение радиуса гирации R_g для для Al_2O_3 равное 515(10) Å и для TiO_2 – 540(30) Å. Во-вторых, корреляционный пик (II область) и «плечо» в области Порода (III область) смещается либо в сторону больших Q (для углерода), либо в сторону меньших Q (для Al_2O_3, TiO_2) (относительно положения этого пика для пустого PG7), что связано с разностью плотностей амплитуд рассеяния для разных интерфейсов.

В данной работе удалось достоверно аппроксимировать области Порода III (1) и IV (2) для образцов PG7+Al_2O_3 и PG7+TiO_2:

$$I(Q) = \frac{A_1}{Q^{\alpha_1}} + \frac{A_2}{((Q - Q_{max})^2 + \kappa^2)^2} + B_1, \quad (1)$$

$$I(Q) = \frac{A_3}{Q^{\alpha_2}} + B_2 \quad (2)$$

Были получены следующие значения фрактальных параметров α: для PG7+TiO_2 α=3,68±0,03, а для PG7+Al_2O_3 – 3,78±0,01. Полученные значения говорят о том, что на пространственном масштабе ~ 50–100 Å наноагломераты модификаторов интерфейса TiO_2 и Al_2O_3 в PG формируют поверхностные фракталы [13].

Литература

[1] D. Lago, J. Kraxner, D. Galusek, E. Bernardo. Development of porous membranes by alkali activation of borosilicate glass: effect of wastewater acidity on copper adsorption // Developments in the Built Environment. – 2025. – Т. 23. – С. 100705.

[2] Ch. Wu, W. Fan, M. Gelinsky, Y. Xiao, P. Simon, R. Schulze, T. Doert, Y. Luo, G. Cuniberti. Bioactive SrO-SiO_2 glass with well-ordered mesopores: Characterization, physiochemistry and biological properties // Acta Biomaterialia. – 2011. Т. 7. – С. 1797.

[3] M. Bibes. Nanoferronics is a winning combination // Nature Mater. 2012. – Т. 11. – С. 354.

[4] Цветков Р.В., Сушников В.А., Ванина П.Ю., Мешалкина М.Н. Моделирование влияния биения сверла при изготовлении упругого элемента тензорезисторного датчика силы в виде двойной консольной балки на точность измерения датчиков силы // Перспективы науки. – 2024. № 4 (175). – С. 129-133.

[5]Yu.V. Mikhailov, A.S. Lipatiev, T.O. Lipatieva, S.S. Fedotov, M.Z. Ziyatdinova, P.I. Ivanov, V.N. Sigaev. Laser Formation of Luminescent Tracks in the Bulk of Bismuth-Doped Nanoporous Glass //Glass and Ceramics. – 2023. – Т. 80. – № 5. – С. 223-226.

[6] Цветков Р.В., Сушников В.А., Ванина П.Ю., Мешалкина М.Н. Моделирование влияния неточности позиционирования сверла при изготовлении упругого элемента тензорезисторного датчика силы в виде двойной консольной балки // Перспективы науки. – № 4 (175). – С. 134-137.

[7] Q. Chen, Y. Chen, Zh. Wang,Y. Zhou, Ch. Li. Porous Glass with Layered Morphology Prepared by Phase Separation //Materials. – 2025. – Т. 18. – № 5. – С. 1133.

[8] G.A. M. Ali, O.A. Fouad, S.A. Makhlouf, M.M. Yusoff, K.F. Chong. Co_3O_4/SiO_2 nanocomposites for supercapacitor application // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2014. – Т. 18. – С. 2505.

[9] H.K. Raut, A.S. Nair, S.S. Dinachali, V.A. Ganesh, T.M. Walsh, S. Ramakrishna. Porous SiO_2 anti-reflective coatings on large-area substrates by electrospinning and their application to solar modules // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2013. – Т. 111. – С. 9.

[10] Taghavinik M. R., Hamnabard Z., Mohebi M. M. Synthesis and Characterization of Porous Silica Structures based on Phase Separation of Borosilicate Glasses Containing ZrO_2, TiO_2, MoO_3 // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Т. 1030. – С. 180763.
[11] Физика и технология наноструктурированных функциональных материалов: Монография / Под ред. С. Д. Ханина и Ю. А. Кумзерова. – СПб.: Издательство Военной академии связи, 2023. – 392 с.
[12] O. Alekseeva, A. Naberezhnov, A. Sysoeva, M. Enikeeva, Yu. Gorshkova, E. Lukin. Structural characteristics of micro- and macroporous glasses with interfaces modified by C, TiO_2 and Al_2O_3 // Ferroelectrics. – 2025. – Т. 619. – № 1-3. – С. 9-17.
[13] J. Teixeira. Small-Angle Scattering by Fractal Systems // Journal of Applied Crystallography. – 1988. – Т. 21. – С. 781.

SPATIAL ARCHITECTURE OF MESOPOROUS GLASSES WITH MODIFIED INTERFACE

Vanina P.Yu.[1], Naberezhnov A.A.[2], Alekseeva O.A.[2], Sysoeva A.A.[2], Kumzerov Yu.A.[2], Gorshkova Yu.E.[3]

[1]Peter the Great St.-Petersburg Polytechnic University, St.-Petersburg
[2]Ioffe Institute, St.-Petersburg
[3]Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna

The SAXS method was used to study the spatial architecture of mesoporous glasses with a diameter degree of 7 nm (PG7) with an interface modified by Al_2O_3 and TiO_2. The interface modification leads to the appearance of scattering in the Guinier region by amorphous nanoagglomerates of modifiers. Fractal parameters were determined for the PG7+Al_2O_3 and PG7+TiO_2 samples in the Porod regions and the corresponding radii of gyration for the modifier agglomerates (R_g^{Al2O3}=515(10) Å, R_g^{TiO2}=540(30) Å). On a spatial scale ~ 50–100 Å interface modifiers forms surface fractals: for TiO_2 α=3.68(3), and for Al_2O_3 – α=3.78(1).

УДК 537.226.4 26-40

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$

Гусейнов Дж.И.[1], Набиев А.А.[1], Кулиев М.М.[2,3], Алиев Н.Ш.[2]

[1]Азербайджанаский Государственный Педагогический Университет, Баку
[2]Институт физики МНО Азербайджанской Республики, Баку
[3]Азербайджанский технический университет, Баку

В работе исследованы диэлектрические свойства тонких плёнок $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$, выращенных на кремниевых подложках различных типов (3 КЭФ, 3 КДБ, 4 КЭФ и 4 КДБ). Установлено, что с повышением температуры действительная часть диэлектрической проницаемости ε′ возрастает, а максимум в области 390–400 K соответствует фазовому переходу ферроэлектрик–параэлектрик. Показано, что фазовый переход имеет диффузный характер, обусловленный структурной неоднородностью плёнок, внутренними напряжениями и влиянием подложки. Наблюдаемый гистерезис подтверждает неравновесный характер фазового перехода.

Введение

Сегнетоэлектрические тонкие плёнки широко используются в современной микроэлектронике благодаря высокой диэлектрической проницаемости и стабильности свойств. Особый интерес представляют твёрдые растворы типа $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, характеристики которых зависят как от состава, так и от типа подложки и внутренних механических напряжений [1].

В тонких плёнках фазовый переход, как правило, имеет диффузный характер вследствие структурной неоднородности и наличия дефектов. Поэтому исследование диэлектрических свойств плёнок $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$, выращенных на различных кремниевых подложках, представляет как фундаментальный, так и практический интерес [2].

Целью данной работы является исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости тонких плёнок $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ определение характера фазового перехода и анализ влияния подложки.

Материалы и методики эксперимента

Сегнетоэлектрические пленки состава $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ (BSTO) получены методом высокочастотного реактивного распыления керамической мишени в атмосфере кислорода на установке ПЛАЗМА-50 СЭ по методике, представленной в работе [3]. Контакты формировались электроннолучевым методом через теневую маску. В качестве материала омического контакта использовалось золото, обладающее наилучшей адгезией к пленке. Площадь контактов составляла $2{,}7\cdot10^{-4}$ см^2 , толщина 0,1 мкм [4].

Измерения электрических свойств проводились с помощью цифровых измерителей иммитанса Е7-20 (частоты 25−10^6 Гц). Для электрических измерений были изготовлены образцы из сегнетоэлектрических пленок $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ на кремниевых подложках в виде плоских конденсаторов.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε′ тонких плёнок $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$, выращенных на кремниевых подложках 3 КЭФ (1), 3 КДБ (2), 4 КЭФ (3) и 4 КДБ (4). Для всех образцов наблюдается рост ε′ с увеличением температуры, что характерно для сегнетоэлектрических материалов и связано с усилением поляризации и дипольных процессов [5].

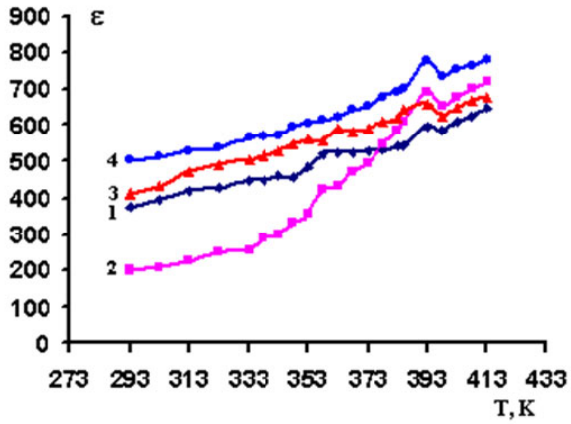


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости тонких пленок $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$

Анализ зависимостей ε′(T) показывает, что в области 380–400 K наблюдается изменение скорости роста и слабый максимум, соответствующий фазовому переходу «сегнетоэлектрик-параэлектрик». Температура Кюри для исследуемых плёнок составляет $T_C \approx 390$–400 K.

Диэлектрические свойства существенно зависят от типа подложки. Наибольшими значениями ε′ характеризуется образец на подложке 4 КДБ, что может быть связано с лучшим структурным согласованием и меньшей плотностью дефектов. Плёнки на подложках 3 КЭФ и 4 КЭФ демонстрируют промежуточное поведение, тогда как образец на 3 КДБ отличается более резким ростом ε′ при повышении температуры.

Отсутствие выраженного острого пика и расширение максимума в широком температурном интервале указывают на диффузный характер фазового перехода, типичный для тонких сегнетоэлектрических плёнок. Это связано с неоднородностью структуры, наличием дефектов и механических напряжений, обусловленных влиянием подложки.

В параэлектрической области ($T > T_C$) поведение материала анализировалось на основе закона Кюри–Вейса:

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{T - T_0}{C}$$

где C – постоянная Кюри, а T_0 – температура Кюри–Вейса. Наблюдаемый гистерезис между кривыми нагрева и охлаждения подтверждает неидеальный характер фазового перехода, что характерно для тонких плёнок и свя-

зано с внутренними механическими напряжениями, структурной неоднородностью и влиянием подложки. Различия между плёнками, выращенными на подложках 3КЭФ и 4КДБ, обусловлены эпитаксиальными напряжениями и несовпадением параметров решёток.

Анализ температурной зависимости обратной величины диэлектрической проницаемости $\frac{1}{\varepsilon'}(T)$ показал, что в параэлектрической области зависимость имеет близкий к линейному характер (рис. 2). В результате линейной аппроксимации определены значения $C \approx (4–5)\cdot 10^5$ K и $T_0 \approx 390–395$ K.

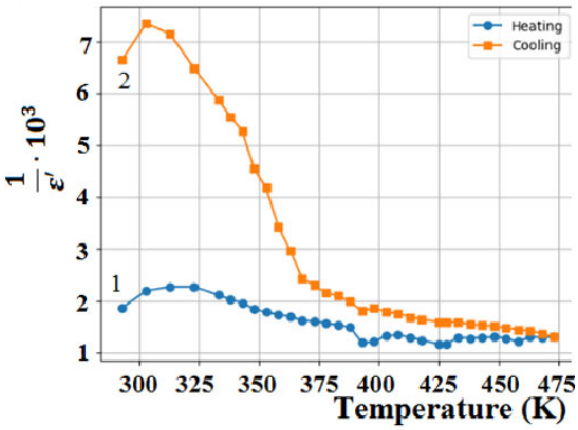


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости тонких пленок $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$: 1 – нагрев, 2 – охлаждение

Близость T_0 к температуре фазового перехода ($T_C \approx 393$ K) указывает на переход, близкий к классическому фазовому переходу второго рода. Вместе с тем отклонение зависимости $\frac{1}{\varepsilon'}(T)$ от линейного закона и размытый максимум $\varepsilon'(T)$ свидетельствуют о диффузном характере фазового перехода, при котором переход происходит в различных микрообластях при разных температурах.

В области низких температур ($T < 370–380$ K) значения $1/\varepsilon'$ относительно велики и уменьшаются с ростом температуры, что связано с увеличением ε' и повышением активности диполей в ферроэлектрической фазе. Нелинейный характер зависимости в данной области является характерным признаком ферроэлектрического состояния.В интервале 390–400 K, как при нагреве, так и при охлаждении, наблюдается резкое изменение зависимости $\frac{1}{\varepsilon'}(T)$ Эта область соответствует ранее определённой температуре Кюри ($T_C \approx 393$ K) и подтверждает наличие ферроэлектрическо–параэлектрического фазового перехода. Отклонение от линейного поведения и размытость максимума свидетельствуют о диффузном характере перехода.

Таким образом, анализ показывает, что фазовый переход в тонких плёнках $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ вблизи 393 K лишь частично подчиняется закону Кюри–Вейсса и имеет диффузный характер, обусловленный структурной неоднородностью, внутренними напряжениями и влиянием подложки.

В параэлектрической области ($T > T_C$) зависимость $\frac{1}{\varepsilon'}(T)$ в интервале примерно 400–700 K близка к линейной, что свидетельствует о частичном выполнении закона Кюри–Вейсса и подтверждает параэлектрический

характер состояния. Однако наблюдаемая кривизна указывает на влияние структурной неоднородности и внутренних напряжений. Кривая охлаждения располагается выше кривой нагрева (ε′ ниже), что свидетельствует о наличии гистерезиса и неравновесном характере фазового перехода. Это связано с запаздыванием отклика доменной структуры и существованием энергетических барьеров.

Отклонение зависимости $\frac{1}{\varepsilon'}(T)$ от идеальной линейности также указывает на диффузный характер фазового перехода, характерный для тонких плёнок. Такая размытость обусловлена структурной неоднородностью, дефектами, границами зёрен и механическими напряжениями, возникающими из-за подложки. В результате фазовый переход происходит в различных локальных областях при разных температурах.

Зависимость диэлектрических потерь tgδ(T) (рис. 3) подтверждает наличие фазового перехода в области 380–400 K, соответствующей аномалии на графиках ε′(T). Рост tgδ с температурой связан с усилением проводимости и процессов дипольной релаксации. Расширение максимума tgδ по температуре свидетельствует о диффузности перехода, а более высокие значения tgδ при охлаждении дополнительно подтверждают наличие гистерезиса. В области высоких температур (T > 420–430 K) быстрый рост tgδ обусловлен преобладанием токов утечки.

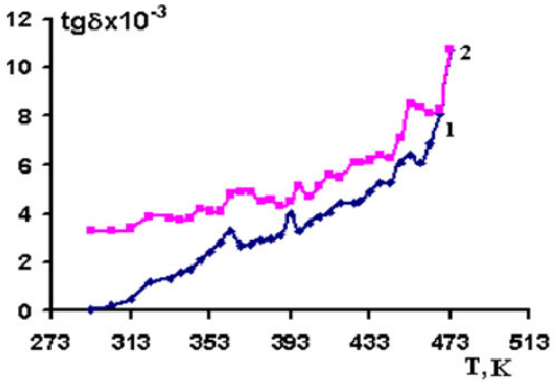


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости тонких пленок $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$: 1 – нагрев, 2 – охлаждение

Таким образом, комплексный анализ показывает, что в тонких плёнках $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ при $T_C \approx 393$ K происходит ферроэлектрическо–параэлектрический фазовый переход. Переход частично подчиняется закону Кюри–Вейсса и носит диффузный характер, обусловленный структурной неоднородностью и внутренними механическими напряжениями.

Выводы

Проведённые исследования показали, что диэлектрические свойства тонких плёнок $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ существенно зависят от температуры и типа подложки. Установлено, что при температуре около $T_C \approx 393$ K наблюдается фазовый переход ферроэлектрик–параэлектрик. Анализ по закону Кюри–Вейсса показал, что постоянная Кюри составляет $C \approx (4–5)\cdot 10^5$ K, а температура Кюри–Вейсса $T_0 \approx 390–395$ K. Близость значений T_0 и T_C указывает на характер фазового перехода, близкий ко второму роду.

Одновременно размытие зависимостей $\varepsilon'(T)$ и $\frac{1}{\varepsilon'}(T)$, широкий температурный интервал максимума и наличие гистерезиса свидетельствуют о диффузном характере фазового перехода. Эти особенности связаны со структурной неоднородностью тонких плёнок, внутренними механическими напряжениями и влиянием подложки. Показано также, что тип подложки существенно влияет на диэлектрические свойства плёнок вследствие различия параметров решётки и условий эпитаксиального согласования.

Литература

1. H.A. Gatea, I.S. Naji *Journal of Advanced dielectrics*, **Vol. 10**, No. 5, 2020, 2050021. DOI: 10.1142/S2010135X20500216/
2. N. Zhang, D. Wang, J. Wang, et al. // *Coatings* 2021, **11,** 1491. https://doi.org/10.3390/coatings11121491.
3. M. Afanasyev, A.Nabiev, G.Chucheva *Key Engineering Materials,* **Vol. 781,** pp. 20-24, 2018; doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.781.20.
4. M.S. Afanasiev, E.I. Goldman, G.V. Chucheva, et al. *Solid State Physics*, 2020, vol. 62, no. 1, p. 121-124.
5. A.E. Nabiyev, J.I. Huseynov, I.I. Abbasov // *Canadian journal of physics*. Vol. 102, N. 6, (2024); https://doi.org/10.1139/cjp-2023-0265/.

DIELECTRIC PROPERTIES AND PHASE TRANSITION FEATURES IN THIN FILMS OF $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$

J.I. Huseynov, A.A. Nabiyev, M.M. Guliyev, N.Sh. Aliyev

Azerbaijan State Pedagogical University, Baku
Institute of Physics, Baku
Azerbaijan Technical University, Baku

The dielectric properties of $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ thin films grown on silicon substrates of different types (3 KEF, 3 KDB, 4 KEF, and 4 KDB) were investigated. It was established that with increasing temperature, the real part of the dielectric permittivity ε' increases, while the maximum observed in the 390–400 K range corresponds to the ferroelectric–paraelectric phase transition. It was shown that the phase transition has a diffuse character caused by structural inhomogeneity of the films, internal stresses, and the influence of the substrate. The observed hysteresis confirms the nonequilibrium nature of the phase transition.

УДК 548.736.442.6;535.34 26-71

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ПРЕКУРСОРОВ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ХЛОРИД-ИОНОВ

Шарафетдинов Д.И.[1,2], *Дулов Е.Н.*[1,2]

[1]Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань
[2]Академия наук Республики Татарстан,
Институт прикладных исследований, Казань

Методом оптической спектроскопии поглощения изучено комплексообразование в растворах прекурсоров галогенидных перовскитов – систем $PbCl_2$-MACl (MA = CH_3NH_3) и $PbBr_2$-MABr в ДМФА. Установлено, что введение малых количеств хлорид-ионов в раствор-прекурсор $PbBr_2$ приводит к увеличению концентрации цепочечного комплекса $[PbBr_3]^-$. Предложен каталитический механизм, включающий в себя образование активированного комплекса $[PbBr_2Cl]^-$, который через опосредованное молекулой ДМФА супрамолекулярное взаимодействие с нейтральным $[PbBr_2]$ инициирует лавинное образование $[PbBr_3]^-$.

Гибридные галогенидные перовскиты с общей формулой $MAPbX_3$ (MA = CH_3NH_3, X = Cl, Br, I) привлекают внимание благодаря своим уникальным оптоэлектронным свойствам, что обусловило их успешное применение в солнечных элементах, светодиодах, фотодетекторах, а в последние годы и в качестве материалов для детектирования ионизирующего излучения [1−4].

Химия прекурсорных растворов играет ключевую роль в формировании перовскитных материалов, поскольку структура и состав комплексов в растворе определяют механизмы нуклеации и роста кристаллов [5]. Метод оптической спектроскопии поглощения является информативным инструментом для изучения галогенидных комплексов свинца в растворах. Ранее в растворе прекурсора PbI_2 была показана последовательность образования комплексов $[PbI_2]$, $[PbI_3]^-$ и $[PbI_4]^{2-}$, сопровождающаяся батохромным сдвигом полос поглощения [6]. Для раствора прекурсора $PbBr_2$ в диметилформамиде (ДМФА, DMF) идентифицированы комплексы $[PbBr_2(DMF)_4]$ и $[PbBr_3(DMF)_3]^-$ с максимумами поглощения при 283 и 310 нм.

Особый интерес представляют смешанные галогенидные перовскиты $MAPbBr_{3-x}Cl_x$, которые демонстрируют уникальные электрофизические свойства при определенных значениях x. В частности, было показано, что кристаллы состава $MAPbBr_{2,94}Cl_{0,06}$ обладают рекордно высокой подвижностью носителей (560 $см^2/В·с$) и удельным сопротивлением ($3{,}6·10^9$ Ом·см) [7]. Однако механизм влияния малых добавок хлора на

структуру бромидных растворов и, как следствие, на свойства формируемых кристаллов, до настоящего времени оставался невыясненным.

Настоящая работа посвящена исследованию комплексообразования в растворах $PbCl_2$ и $PbBr_2$ в ДМФА, а также выявлению роли малых добавок хлорид-ионов в формировании цепочечных комплексов $[PbBr_3]^-$. Установлена корреляция между составом раствора прекурсора и электрофизическими свойствами кристаллов $MAPbBr_{3-x}Cl_x$ и предложен каталитический механизм, объясняющий влияние малых добавок хлора на оптические спектры поглощения.

Ключевым результатом работы является то, что добавка хлорид-ионов (x = 0,02) в раствор $PbBr_2$ в ДМФА резко изменяет спектр поглощения (рисунок 1). Интенсивность пика 310 нм ($[PbBr_3]^-$) возрастает до уровня пика 280 нм ($[PbBr_2]$), одновременно растёт пик 260 нм ($[PbBr]^+$ или полиядерные формы). Поскольку количество введённого хлора на два порядка меньше наблюдаемого изменения, эффект имеет каталитическую природу. При x = 0,03 интенсивность пика 310 нм снижается, при x = 0,06 пик исчезает, спектр возвращается к виду, характерному для чистого $PbBr_2$. Наблюдается пороговый оптимум при x = 0,02.

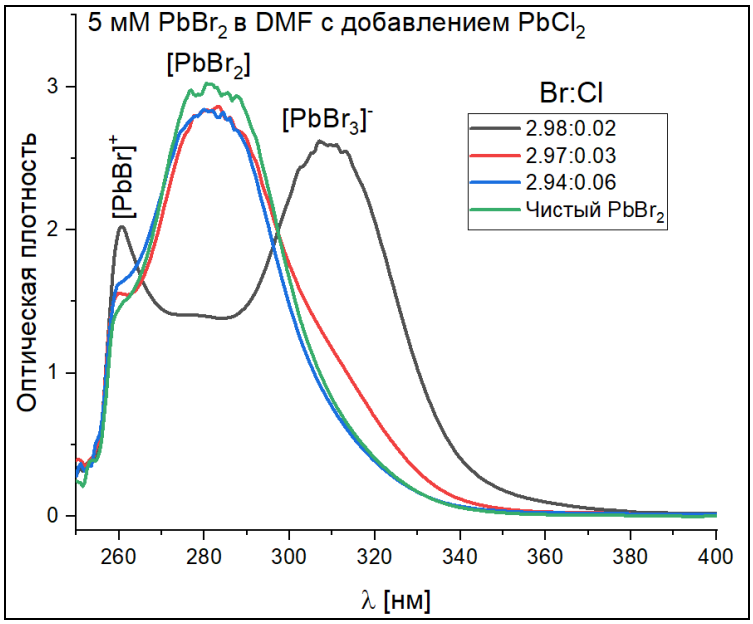


Рисунок 1. Спектры поглощения системы $PbBr_2$–$PbCl_2$ в ДМФА при увеличении концентрации хлорид-ионов

Предлагаемый каталитический механизм показан на Рисунке 2. Исходная форма – комплекс A = $[PbBr_3(DMF)_3]^-$, нейтральный комплекс B = $[PbBr_2(DMF)_4]$. Незначительное количество Cl^- замещает Br^- в A с образованием активированного комплекса A' = $[PbBr_2Cl(DMF)_3]^-$ и высвобождением Br^-:

$$[PbBr_3]^- + Cl^- \rightarrow [PbBr_2Cl]^- + Br^-.$$

Благодаря электроноакцепторному действию хлора A' обладает повышенной электрофильностью атома Pb и взаимодействует с B через координированную молекулу ДМФА, образуя аддукт A'···B. Внутри него происходит согласованная перегруппировка с переносом Br^- от B к A':

$$[PbBr_2Cl]^-\cdots[PbBr_2] \rightarrow [PbBr_3]^- + [PbBrCl].$$

Образовавшийся интермедиат [PbBrCl] реагирует со следующей молекулой B, регенерируя A' и образуя $[PbBr]^+$:

$$[PbBrCl] + [PbBr_2] \rightarrow [PbBr]^+ + [PbBr_2Cl]^-.$$

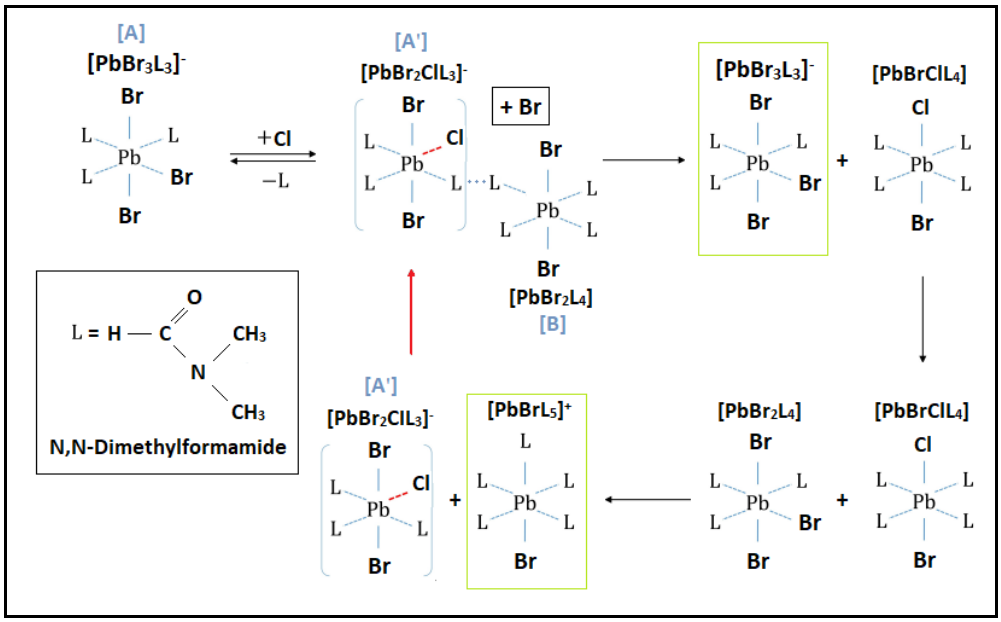


Рисунок 2. Предлагаемый каталитический механизм. В качестве лиганда с условным обозначением L выступает N,N-Dimethylformamide

Суммарно за цикл: $2[PbBr_2] \rightarrow [PbBr_3]^- + [PbBr]^+$, что объясняет одновременный рост пиков 310 и 260 нм.

Подавление эффекта при $x > 0{,}02$ может быть связано с накоплением комплексов, блокирующих катализ. При $x = 0{,}03$ активаторы A' становятся избыточными и взаимодействуют друг с другом. При $x = 0{,}06$ статистически значимы концентрации $[PbBrCl_2]$ и $[PbCl_3]$, которые не способны выполнять роль катализатора и не образуют интермедиат [PbBrCl], выступая в роли ловушек. Воспроизводимость эффекта в серии из 10 экспериментов на чистых растворах $PbBr_2$ составила 50 %, что указывает на высокую сложность процесса и наличие неконтролируемых параметров.

При эквимолярном соотношении $PbBr_2$ и MABr (50 мМ) исходный раствор уже содержит $[PbBr_3]^-$ (пики 260, 280, 310 нм). Добавление $PbCl_2$ в данных экспериментах дало 100 % воспроизводимость. При $x = 0{,}01$ – рост пика 310 нм; при $x = 0{,}02$ – рост пиков 260 и 310 нм при снижении пика 280 нм; при дальнейшем увеличении x – обратная тенденция. Это под-

твердает существование оптимума при x = 0,02 и может указывать на стабилизирующую роль ионов метиламмония.

При x = 0,02 в растворе наблюдается максимальное содержание $[PbBr_3]^-$ при отсутствии $[PbBr_4]^{2-}$. Кристаллы $MAPbBr_{3-x}Cl_x$, выращенные из такого раствора методом контролируемого испарения растворителя, демонстрируют максимальное удельное сопротивление и минимальный коэффициент диффузии ионов, то есть наименьшее количество дефектов [8]. Комплекс $[PbBr_3]^-$ является оптимальным «строительным блоком».

Таким образом, был обнаружен каталитический эффект малых добавок Cl^- (x = 0,02) на образование $[PbBr_3]^-$ в растворах $PbBr_2$ в ДМФА. Предложена модель, включающая активированный комплекс $[PbBr_2Cl]^-$ и супрамолекулярное взаимодействие с $[PbBr_2]$. Показано существование порога $x \approx 0{,}03$, выше которого эффект подавляется из-за накопления комплексов, блокирующих катализ. Установлена корреляция между составом прекурсорного раствора (оптимум x = 0,02) и электрофизическими характеристиками кристаллов перовскитов. Результаты создают основу для направленного контроля свойств перовскитных материалов.

Литература

1. Stranks S.D., Snaith H.J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices // Nature nanotechnology. – 2015. – Т. 10. – № 5. – С. 391-402.
2. Dong Q. et al. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown $CH_3NH_3PbI_3$ single crystals // Science. – 2015. – Т. 347. – № 6225. – С. 967-970.
3. Yakunin S. et al. Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites //Nature photonics. – 2015. – Т. 9. – № 7. – С. 444-449.
4. Wei H. et al. Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals //Nature Photonics. – 2016. – Т. 10. – № 5. – С. 333-339.
5. Shargaieva O. et al. Building blocks of hybrid perovskites: a photoluminescence study of lead-iodide solution species //ChemPhysChem. – 2020. – Т. 21. – № 20. – С. 2327-2333.
6. Valencia A.M. et al. Optical fingerprints of polynuclear complexes in lead halide perovskite precursor solutions //The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2021. – Т. 12. – № 9. – С. 2299-2305.
7. Wei H. et al. Dopant compensation in alloyed $CH_3NH_3PbBr_{3-x}Cl_x$ perovskite single crystals for gamma-ray spectroscopy //Nature materials. – 2017. – Т. 16. – № 8. – С. 826-833.
8. Шарафетдинов Д.И. и др. Оптимизация электронных свойств метиламмония бромида свинца изменением его анионного состава // Журнал прикладной спектроскопии. – 2026. – Т. 93, № 3. – С. 357-363.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF COMPLEXATION IN PRECURSOR SOLUTIONS OF HALIDE PEROVSKITES AND THE CATALYTIC EFFECT OF CHLORIDE IONS

Sharafetdinov D.I.[1,2], *Dulov E.N.*[1,2]

[1]Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan
[2]Tatarstan Academy of Sciences, Institute of Applied Research, Kazan

Using optical absorption spectroscopy, complexation in precursor solutions of halide perovskites – the $PbCl_2$–MACl (MA = CH_3NH_3) and $PbBr_2$–MABr systems in DMF – was studied. It was found that the introduction of small amounts of chloride ions into the $PbBr_2$ precursor solution leads to an increase in the concentration of the chain complex $[PbBr_3]^-$. A catalytic mechanism is proposed, which involves the formation of an activated complex $[PbBr_2Cl]^-$ that, through a DMF-mediated supramolecular interaction with neutral $[PbBr_2]$, initiates an avalanche-like formation of $[PbBr_3]^-$.

УДК: 538.91 26-74

СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ MnAs ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Арсланов Т.Р.[*1], *Риль А.И.*[2], *Лихачева А.Ю.*[3], *Завьялов А.П.*[4], *Ращенко С.В.*[3], *Руткаускас А.В.*[5]

[1]Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала
[2]Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва
[3]Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск
[4]Институт катализа СО РАН, Кольцово
[5]Лаборатория нейтронной физики ОИЯИ, Дубна
[*]e-mail: arslanovt@gmail.com

Орторомбическая фаза высокого давления MnAs исследовалась методами синхротронного излучения (СИ) и упругой нейтронной дифракции (НД) с использованием камер алмазные (до 17 ГПа) и сапфирные (до 5 ГПа) наковальни, соответственно. По дифракционным спектрам СИ выявлено, что при давлении ~46 ГПа возникает неустойчивость орторомбической Pnma структуры с формированием разупорядоченной (модулированной) фазы $Pna2_1$. При давлении 5 ГПа и с понижении температуры ниже 115 К данные НД отмечают появление магнитных пиков вероятно связанных с магнитной неустойчивостью из-за образования волны спиновой плотности.

Введение

MnAs занимает особое место среди соединений пниктитов марганца в связи с большими перспективами в технологиях магнитокалорического охлаждения и спиновой электроники. В отличие от своего родственного соединения MnP, который имеет двойную спиральную спиновую структуру и индуцированную давлением сверхпроводимость [1], MnAs не демонстрирует какого-либо модулированного или неколлинеарного магнитного порядка при атмосферном давлении. Фазовые превращения в MnAs хорошо задокументированы: при нагреве происходит переход первого рода из низкотемпературной ферромагнитной гексагональной фазы [типа NiAs, $P6_3/mmc$] в немагнитную орторомбическую фазу [типа MnP, *Pnma*] вблизи 317 К, за которой следует переход второго рода обратно в гексагональную фазу, являющуюся парамагнитной при 398 К [2].

Согласно *P–T* магнитной фазовой диаграмме [2], гексагональный ферромагнитный порядок исчезает вблизи 0.4 ГПа, где ниже 230 К развивается антиферромагнитная (АФМ) фаза, простирающаяся, по крайней мере, до ~1 ГПа. При дальнейшем сжатии стабилизируется новая орторомбическая ферромагнитная фаза, однако её происхождение остается до сих пор неясным. В связи с этим, в настоящей работе нами выполнены комби-

нированные синхротронные и нейтронные исследования при высоком давлении, направление на установление структурной стабильности и магнетизма орторомбической фазы MnAs.

Методика эксперимента

Угловая дисперсионная рентгеновская дифракция проводилась на 4-й линии накопительного кольца ВЭПП-3 (СЦСТИ, Новосибирск) [3] в диапазоне давлений до 17 ГПа (комнатная температура). В алмазную камеру Diacell Helios DAC (EasyLab) загружали порошок MnAs и золотые сферы для калибровки давления. В качестве гаскеты использовали вольфрамовую прокладку с отверстием 200 мкм. Парафиновое масло использовалось в качестве среды, передающей давление. Дифракционные картины регистрировали с помощью детектора MAR345 (λ=0.3685 Å) и интегрировали с помощью программы FIT2D [4]. Уточнение параметров решетки и кристаллической структуры MnAs методом Ритвельда проводилось с использованием пакета GSAS-II [5] в диапазоне 2θ от 4 до 22°. Нейтронные исследования проводились в камерах высокого давления с сапфировыми наковальнями с использованием спектрометра ДН-12 [6] и импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна). Характерное время, необходимое для измерения одного спектра, составляло около 24 ч. Давление в камере измерялось по смещению линии рубиновой люминесценции с точностью до 0,5 кбар. В экспериментах, при низких температурах, использовался криостат на основе гелиевого холодильника замкнутого цикла.

Результаты и их обсуждение

Среди дифракционных паттернов, полученных при давлении до 17 ГПа, дифрактограммы до 3,64 ГПа, соответствуют орторомбической фазе (пространственная группа *Pnma*). Начиная с 4,6 ГПа, дифракционная картина изменяется, главным образом, за счет роста пика при 7,8°; качество подгонки картины значительно ухудшается, что указывает на изменение пространственной группы. Основываясь на разностной Фурье карт, мы предположили появление неупорядоченной структуры *Pnma* с расщепленными позициями Mn и As. Такое расщепление может происходить за счет смещения атомов от плоскости симметрии в перпендикулярном направлении (ось *b* в структуре *Pnma*). Использование неупорядоченной структуры *Pnma* обеспечивает значительно лучшее соответствие, но недостаточно согласуется с экспериментальной картиной. Следующим шагом было удаление плоскости симметрии и переход к пространственной группе $Pna2_1$ (подгруппа *Pnm*a).

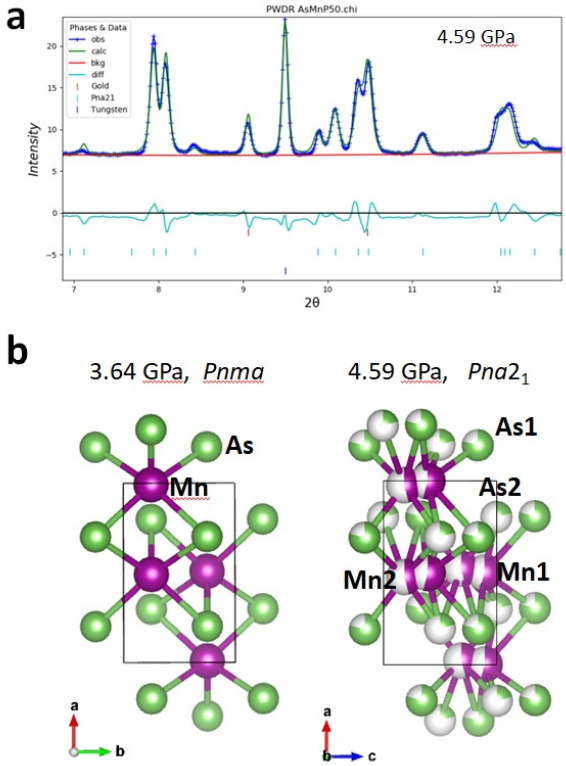


Рис. 1 (a) Результат анализа дифрактограммы MnAs при 4,59 ГПа методом Ритвельда с использованием разупорядоченной структуры $Pna2_1$ и (b) вид данной структуры в сравнении с упорядоченной структурой *Pnma*. Полная или частичная закраска сфер отвечает степени заселенности позиций As и Mn

Теперь параметры соответствия достаточно хороши (рис. 1a), чтобы описать структурные изменения в MnAs по сравнению с упорядоченной фазой *Pnma*. Главное отличие заключается в появлении расщепленных положений Mn и As, расположенных на расстоянии ~0,20 и ~0,34 Å друг от друга вдоль оси *c* (рис. 1b). Сдвиг вдоль двух других осей на порядок (для Mn) и на два порядка (для As) меньше. Различие в заполнении расщепленных позиций велико для As (0.8/0.2). Это может косвенно свидетельствовать об упорядоченной модулированной структуре, где разброс атомных координат соответствует разнице в расщепленных позициях, упомянутой выше. Существование изоморфных подгрупп $Pna2_1$, утроенных в направлениях *a*, *b* и *c* [7], подтверждает возможность модуляции в структуре MnAs с векторными компонентами, близкими к **a***/3, **b***/3 и **c***/3. Следовательно, изменения, наблюдаемые в дифракционной картине при 4,6 ГПа, можно интерпретировать как переход от упорядоченной фазы *Pnma* к неупорядоченной/модулированной фазе $Pna2_1$.

На рис. 2 показаны нейтронные спектры в области двух структурных пиков снятые при давлении 5 ГПа и в температурном окне от 290 до 12 К. Как можно видеть при T<115 К начинают развиваться дополнительные магнито-структурные пики, указывающие о появлении магнитной сверхстру-

ктуры. В предыдущих нейтронных измерениях при 3.8 ГПа эти рефлексы (d_{hkl} = 4,99 и 2,35 Å) относились к магнитной элементарной ячейке с параметрами *a*, *b* и 2*c* [8]; то есть они соответствуют вектору распространения **k** = (0, 0, 1/2). То есть, предполагалось возникновение АФМ структуры которая ниже 110 К сосуществовала с ФМ орторомбической фазой MnAs. Подобное рассмотрение основывалось на предположении о локализованных магнитных моментах Mn. Однако, в с учетом зонного характера магнетизма MnAs под давлением (установленного по измерениям теплоемкости и удельного сопротивления), возникают основания полагать, что появление сателлитных пиков связано с формированием волны спиновой плотности.

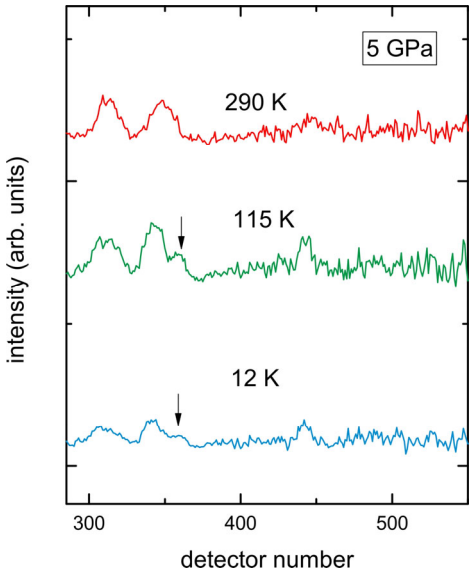


Рис. 2 Нейтронные спектры при 5 ГПа.
Стрелками отмечены сверхструктурные пики

Заключение

На основании синхротронных и нейтронных исследований MnAs под давлением показано, что орторомбическая фаза давления *Pnma* переход в неупорядоченную/модулированную фазе $Pna2_1$. Нейтронная дифракция в низкотемпературной области при 5 ГПа выявила возникновение магнитной сверхструктуры, вероятно обусловленной с проявлением волны спиновой плотности.

В работе использовалось оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ «Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП 2000 в ИЯФ СО РАН. Синхротронные исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ЦКП «СКИФ» Института катализа СО РАН (FWUR-2024-0042). Нейтронные исследования выполнены в рамках пользовательской программы реактора ИБР-2 (ID: 2025-10-12-02-35-42). Авторы выражают благодарность Д.П Козленко и С.Е. Кичанову за консультации во время экспериментов.

Литература

1. J.-G. Cheng, K. Matsubayashi, W. Wu, J. P. Sun, F. K. Lin, J. L. Luo, and Y. Uwatoko, Phys. Rev. Lett. 114, 117001 (2015).
2. N. Menyuk, J. A. Kafalas, K. Dwight, and J. B. Goodenough, Phys. Rev. **177**, 942 (1969).
3. P.A. Piminov, G.N. Baranov, A.V. Bogomyagkov et al., Phys Procedia **84**, 19–26. (2016).
4. A.P. Hammersley, S.O. Svensson, M. Hanfland, A.N. Fitch, D. Hausermann, High Pressure Research **14**, 235–248 (1996).
5. B.H. Toby, and R.B. Von Dreele, Journal of Applied Crystallography, **46**(2), 544-549 (2013).
6. V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, et al., Physica B (Amsterdam) 265, 258 (1999).
7. H. Wondratschek, U. Muller, International Tables for Crystallography, Volume A1: Symmetry Relations between Space Groups, 2nd Edition, 2010, p. 784.
8. V.P. Glazkov, D. P. Kozlenko, K. M. Podurets, B. N. Savenko, and V.A. Somenkov, Crystallography Reports **48**, 54-57 (2003).

SYNCHROTRON AND NEUTRON DIFFRACTION STUDIES OF MNAS AT HIGH PRESSURE

T.R. Arslanov[1], *A.I. Ril*[2], *Yu. Likhacheva*[3], *A.P. Zavyalov*[4], *S.V. Rashchenko*[3], *A.V. Rutkauskas*[5]

[1]Amirkhanov Institute of Physics, DFSC, RAS, Makhachkala
[2]P.N. Lebedev Physical Institute RAS, Moscow
[3]Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk
[4]Synchrotron Radiation Facility – Siberian Circular Photon Source "SKIF" of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Koltsovo
[5]Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR, Dubna

The high-pressure orthorhombic phase of MnAs has been studied by synchrotron radiation (SR) and elastic neutron diffraction (ND) using diamond (up to 17 GPa) and sapphire (up to 5 GPa) anvil cells, respectively. The SR diffraction spectra revealed that at a pressure of ~4.6 GPa, instability of the orthorhombic Pnma structure occurs, forming a disordered (modulated) $Pna2_1$ phase. At a pressure of 5 GPa and with a temperature decrease below 115 K, the ND data indicate the appearance of magnetic peaks, likely associated with magnetic instability due to the formation of a spin density wave.

УДК: 538.91 26-75

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА И ДИОКСИДА ТИТАНА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Курбанов А.З., Арсланов Т.Р.[*]

[1]Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала
[*]e-mail: arslanovt@gmail.com

Проведены исследования полевой зависимости намагниченности M(H) пленки на основе феррита висмута ($BiFeO_3$) и нанотрубок диоксида титана (TiO_2) до давлений 6,3 ГПа. Показано, что намагниченность пленки характеризуется преобладание диамагнитного вклада в широком диапазоне давлений, после вычитания которого кривые M(H) отмечают гистерезисное (ферромагнитное) поведение. Эволюция кривых M(H) с ростом давления указывает о влияние фазы феррита висмута, в результате усиления граничного эффекта, т.е. взаимодействия $BiFeO_3$ с нанотрубками TiO_2.

Введение

Гетероструктуры на основе мультиферроика $BiFeO_3$ (BFO) и диоксида титана (TiO_2) демонстрируют сложное магнитное поведение из-за возникающего взаимодействия на границе раздела фаз. По отдельности каждое из соединений характеризуется своими индивидуальными свойствами. BFO является одним из наиболее изученных мультиферроидных материалов, одновременно обладающим сегнетоэлектрическими ($T_C \approx 1100$ K) и антиферромагнитными ($T_N \approx 643$ K) порядкоми [1]. Благодаря этому BFO представляет значительный интерес для применения в спиновой электроники, энергонезависимой резистивной памяти (ReRAM) и магнитных датчиках. Однако практическое ограничение использование BFO связывается с его высокой плотностью тока утечки в результате наличия кислородных вакансий и примесных фаз, а также слабой магнитоэлектрической связью [2].

Объемное соединение диоксида титана является диамагнетиком, в то время как его наноструктурированные формы, в частности нанотрубки, могут проявлять необычные магнитные свойства. Нанотрубки TiO_2 представляет собой высокоупорядоченную одномерную структуру, как правило, состоящую из анатазной или рутильной фаз [3]. Они синтезируются преимущественно методом анодного окисления титана, что позволяет получать массивы вертикально ориентированных трубок с диаметром от 20 до 200 нм и длиной до нескольких микрон [4]. Уникальная морфология нанотрубок обеспечивает большую удельную поверхность (~100 $м^2/г$) и эффективный транспорт носителей заряда вдоль оси нанотрубок. При этом отмечается, что дефекты структуры и кислородные вакансии играют клю-

чевую роль в возникновении парамагнетизма и даже ферромагнетизма при комнатной температуре в нанотрубках TiO_2 [5,6].

Сочетание свойств BFO и TiO_2 в единой гетероструктуре представляет значительный интерес изучения смешанных эффектов возникающих при контакте BFO с нанотрубками TiO_2. Раннее было показано, что на границе раздела гетероструктур $BiFeO_3/TiO_2$ могут возникать необычные магнитные состояния, такие как обменное смещение (exchange bias) и индуцированный магнетизм [7]. Экспериментальные исследования показывают, что взаимодействие между антиферромагнитным BFO и диамагнитным TiO_2 может приводить к появлению слабого ферромагнетизма, связанного с нарушением спиральной магнитной структуры BFO вблизи на границе раздела [8]. В настоящей работе приводятся результаты исследования намагниченности пленки $BiFeO_3/TiO_2$ в условиях гидростатического давлении до 7 ГПа и магнитного поля до 5 кЭ.

Образцы и методика эксперимента

Синтез пленки $BiFeO_3/TiO_2$(nt) осуществлялся методом атомно-слоевого осаждения, описанного в работе [9]. Для создания высокого давления использовалась пресс камера высокого давления Тороид-15 [10]. Преимуществом данной камеры является генерация широкой области давлений до 9 ГПа в режиме гидростатического нагружения. Для измерения магнитных свойств образцов был адоптирован индукционный метод измерений на переменной частоте. Поскольку рабочий объем капсулы в которой находиться исследуемый образец достаточно мал (~80 мм^3), то реализовывался бифилярный контур, сопоставимый с типичными размерами образов. Таким образом, линейные размеры составляли 2,8×1,2 мм^2. При этом максимальное количество витков контура вирировалось от 10 до 12 (рис. 1). Поле создаваемое такой катушкой не превышает 21,5 Э. Для создания внешнего магнитного поля использовался многовиткой соленоид с напряженностью до 6 кЭ. В качестве среды предающей давление использовалась смесь спиртов метанол-этанол в соотношении 4:1.

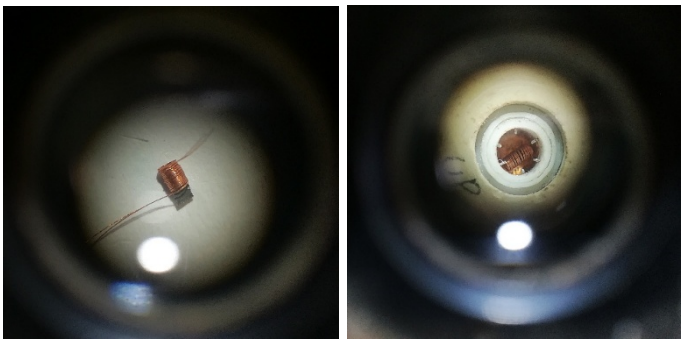


Рис. 1. Слева показан образец, помещенный в индукционную катушку с числом витков n=12. Справа изображен тот же контур помещённую в измерительную ячейку

Результаты и их обсуждение

Использование индукционного метода измерения намагниченности в условиях высокого давления ранее использовалось для кармических образцов BFO, проявляющие слабые ферромагнитные свойства [11]. В этом случае величина измеряемой намагниченности находилась пределах чувствительности индукционного метода (10^{-4}–10^{-6} emu). С целью реализации измерения намагниченности $BiFeO_3/TiO_2$(nt) последовательно производились измерения бифилярной катушки с пленкой $BiFeO_3/TiO_2$(nt) и без нее. Намагниченность в ед. [emu/cm^2] рассчитывалась из выражения $10^3 U_0 A_{eff}/(2\pi f_0)$. Результаты измерений намагниченности до 6 кЭ представлены на рис. 2, в виде зависимости выходного напряжения вторичной катушки от прикладываемого давления.

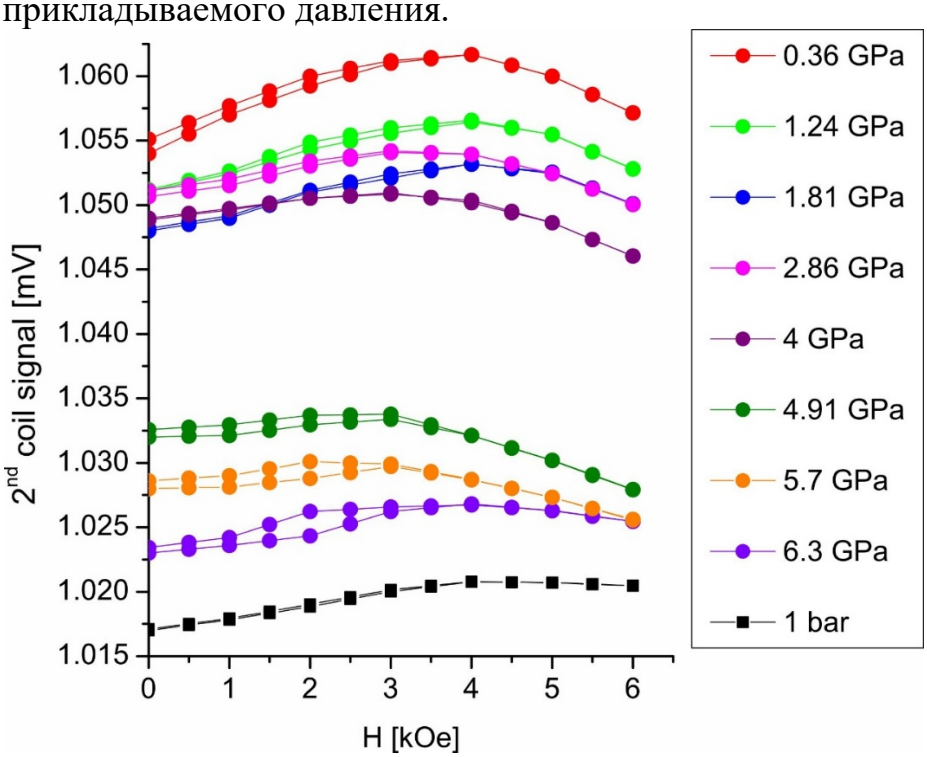


Рис. 2. Зависимость сигнала вторичной катушки (АС намагниченности) от магнитного поля для $BiFeO_3/TiO_2$(nt) при различных давлениях

Из данной зависимости можно видеть преобладание отрицательного наклона кривых $M(H)$. Такое поведение вызвано влиянием диамагнитного вклада, происходящего от подложки Ti. После вычета диамагнитного вклада, кривые намагниченности приобретают вид ферромагнитной характеристики материала – т.е преобладают области насыщения и незначительного расхождения между циклами повышения и понижения магнитного поля (рис. 3). Можно заметить качественную разницу в наборе этих кривых. При атмосферном давлении значение намагниченности значительно ниже чем при давлении 0,36 ГПа, что согласуется с 7 % ростом намагниченности при измерениях намагниченности от давления в нулевом поле. В соответствии с этим, далее намагниченность начинает убывать. Однако, ниже

4 ГПа, кривым намагничивания соответствует уже меньшему поле насыщения (4 кЭ), чем при P<4 ГПа (5 кЭ). С другой стороны кривые выше 4,91 ГПа показывают развитие гистерезисной характеристики, что в общем указывает на не монотонную динамики изменения намагниченности с давлением (вставка к рис. 3). Таким образом, можно полагать, что такое поведение намагниченности обуславливается влиянием фазы феррита висмута, в результате усиления граничного эффекта, т.е. взаимодействия $BiFeO_3$ с нано трубками TiO_2. Наблюдаемые фазовые превращения в $BiFeO_3/TiO_2$(nt) могут быть признаком индуцированного давлением слабого ферромагнитного упорядочения, обусловленного несколькими причинами: передачей спинового момента от Fe^{3+} (BFO) к Ti^{3+}/вакансиям (TiO_2), искажением кристаллической структуры в интерфейсе (по причине структурных изменений происходящих в BFO [11]), нарушением спиральной структуры BFO у границы раздела и изменением обменного взаимодействия.

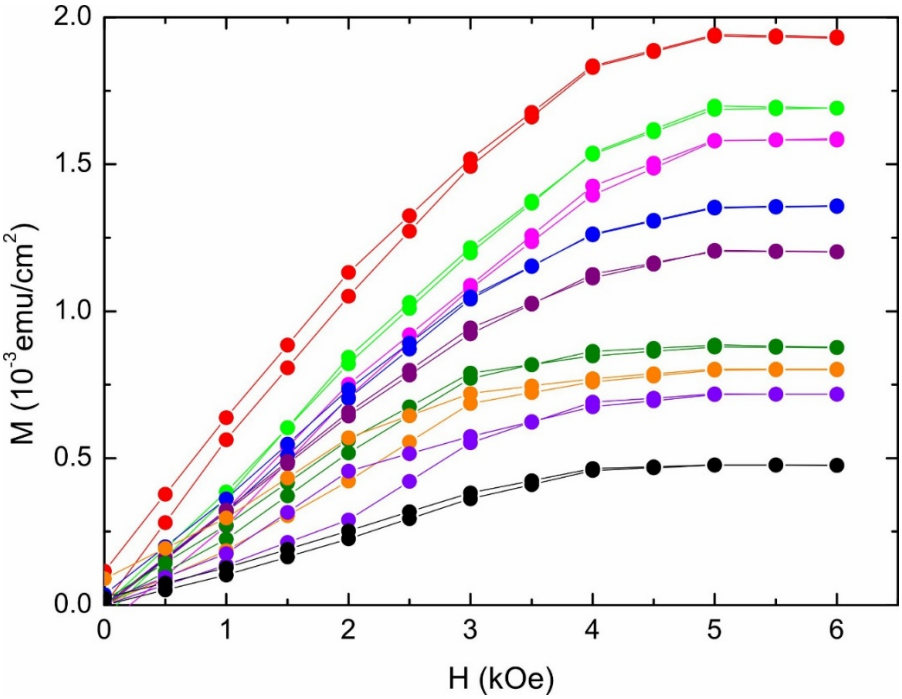


Рис. 3. Кривые $M(H)$ при различных давлениях для $BiFeO_3/TiO_2$(nt) после исключения диамагнитного вклада. Различные цвета кривых $M(H)$ соответствуют значениям давления, приведённых на рис. 2

Заключение

В заключении нами было выполнено экспериментальное исследование полевой зависимости намагниченности пленки $BiFeO_3/TiO_2$(nt). На основании измерений $M(H)$ до давления 6.3 ГПа показано преобладание слабого ферромагнитного поведения, происходящего вероятно из-за влияния фазы BFO, в результате граничного эффекта, т.е. усиления взаимодействия $BiFeO_3$ с нанотрубками TiO_2.

Литература

[1] 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, R. Ramesh, Science **299**, 1719 (2003).

[2] R. Ramesh, N. A. Spaldin, Nature Materials **6**, 21 (2007).

[3] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, Nano Letters **6**, 215 (2006).

[4] J.M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, Current Opinion in Solid State and Materials Science **11**, 3 (2007).

[5] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney, J. M. D. Coey, Nature **430**, 630 (2004).

[6] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, Science **291**, 854 (2001).

[7] S.M. Wu, Sh.A. Cybart, D. Yi, J.M. Parker, R. Ramesh, and R.C. Dynes, Phys. Rev. Lett. **110**, 067202 (2013).

[8] H.J. Liu, L. Sun, X.Y. Huang, L. Zhao, J.J. Wang, W.D. Wu, C.W. Zou, J.L. MacManus-Driscoll, X.H. Zhu, Nature Communications **7**, 12712 (2016).

[9] Г.М. Гаджиев, Ш.М. Рамазанов, Н.С. Абакарова, Т.Н. Эфендиева, ФТТ **66**, 259 (2024).

[10] L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev, V.V. Brazhkin, High Pressure Research **24**, 371 (2004).

[11] Т.Р. Арсланов, С.Н. Каллаев, Л.А. Резниченко, Письма в ЖЭТФ **107**, 499 (2018).

MAGNETIC PROPERTIES OF A FILM BASED ON BISMUTH FERRITE AND TITANIUM DIOXIDE UNDER HIGH PRESSURE

A.Z. Kurbanov, T.R. Arslanov[*]

Amirkhanov Institute of Physics, DFRC RAS, 367003 Makhachkala

[*]e-mail: arslanovt@gmail.com

The field dependence of magnetization M(H) of a film based on bismuth ferrite ($BiFeO_3$) and titanium dioxide nanotubes (TiO_2) has been studied at pressures up to 6.3 GPa. The film magnetization is characterized by a predominant diamagnetic contribution over a wide pressure range. After subtracting this contribution, the M(H) curves exhibit hysteretic (ferromagnetic) behavior. The evolution of the M(H) curves with increasing pressure indicates the influence of the bismuth ferrite phase, resulting from an increase in the boundary effect, i.e., the interaction of $BiFeO_3$ with TiO_2 nanotubes.

СЕКЦИЯ 3

ТЕХНОЛОГИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ. ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА

УДК 621.382.2 26-01

РАЗРАБОТКА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ДАВЛЕНИЯ С ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТЬЮ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ПЕРЕГРУЗОЧНЫХ ДАВЛЕНИЙ

Пригодский Д.М.

ФГУП ВНИИА, Москва

В работе представлены результаты разработки нового кремниевого тензорезистивного МЭМС преобразователя давления прочного к повышенному перегрузочному давлению в сочетании с высокой точностью преобразовательной характеристики.

Разработка преобразователей давления (ПД) с улучшенными метрологическими характеристиками является актуальной задачей, поскольку для развития перспективных электромеханических приборов автоматики, разрабатываемых и выпускаемых ФГУП ВНИИА, требуются новые датчики, способные функционировать в самых жестких внешних условиях. Основными характеристиками, требующими совершенствования, являются: стойкость к двусторонним перегрузочным давлениям, снижение погрешности преобразования сигнала и массогабаритных характеристик.

В ПД на основе технологии кремний на кремнии (КНК) с одной стороны тензочувствительного кристалла диффузией формируются тензорезисторы, а с другой – вытравливается кремниевая мембрана. Такие ПД собственного изготовления используются в серийной продукции ФГУП ВНИИА уже более 15 лет. Они имеют высокий уровень чувствительности и стабильности, но для применения в перспективных разработках такие ПД имеют недостаточную прочность при воздействии перегрузочного давления со стороны мембраны [1]. Самая прочная модификация имеет прочность на отрыв в среднем не более 6 МПа при крайне низкой чувствительности. Это связано со следующими основными недостатками: высокая дефектность стандартных кремниевых пластин, использующихся при изготовлении мембраны ПД; высокая шероховатость кремниевой мембраны ПД после анизотропного травления; неоптимальная конструкция ПД.

Основными параметрами кремниевых пластин, влияющих на качество изготовления МЭМС-приборов и на их прочностные характеристики являются: отклонение толщины по пластине, отклонение кристаллографической ориентации и базового среза, плотность дислокаций, микродефектов и дефектов упаковки, содержание кислорода, углерода и металлических примесей. Выбор качественных кремниевых пластин влияет на свойства конечного продукта, но рассмотрим пути решения остальных проблем при разработке преобразователей разности давлений (ПРД) с повышенной прочностью.

Качество травленой поверхности кремния оказывает существенное влияние на параметры формируемых микроструктур, поэтому от шерохо-

ватости поверхности зависят эксплуатационные показатели всего прибора, в частности, прочность мембраны [2]. Разрушение ПД объясняется концентрацией механических напряжений (МН) в травленой части мембраны вследствие микронеровностей на ее поверхности. Чем меньше шероховатость, тем меньше вероятность возникновения МН в мембране и ее разрушения. При анизотропном травлении мембраны в разогретой щелочи КОН травление кремния идет по определенным кристаллографическим плоскостям, при этом образуется нарушенная поверхность с высоким уровнем шероховатости и большим количеством микродефектов. Для сглаживания оставшихся после анизотропного травления микродефектов проводится обработка мембраны в изотропном растворе $HF:HNO_3:CH_3COOH$. И при определенном соотношении компонентов и глубине травления в соответствии с тройной фазовой диаграммой (рисунок 1) можно найти состав раствора, позволяющий добиться гладкой зеркальной поверхности кремниевой мембраны без острых углов. Таким образом, новая технология химической полировки кремниевой мембраны позволяет снизить шероховатость, размеры дефектов и повысить прочность ПД со стороны мембраны более чем в два раза.

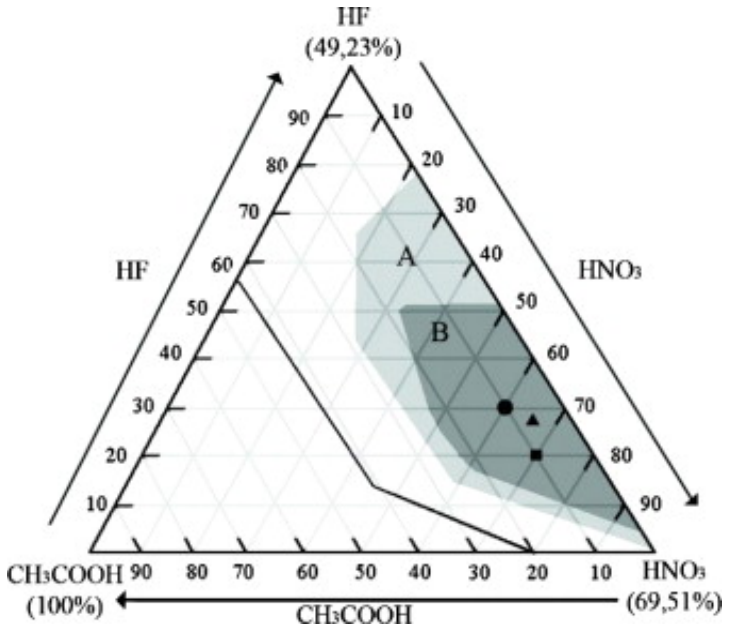


Рис. 1. Качество поверхности кремния в зависимости от состава раствора для изотропного травления. А – шероховатая поверхность с острыми углами; В – гладкая зеркальная поверхность

Ведущие мировые производители ПРД на основе КНК не достигли требуемой для нужд ФГУП ВНИИА прочности на отрыв в сочетании с необходимой погрешностью. В таблице 1 приведены результаты обзора достижений передовых мировых компаний, производящих аналогичные ПРД.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика ПРД различных производителей

Параметр	First Sensor K10-HS20M-		Nova Sensor NPI-15	ВНИИА ТЖИУ.026	
	01М	03М		-05	-06
Прочность с мембраны, МПа	3	7,5	7	6	6
Прочность с тензосхемы, МПа	>6	>15	>14	>27	>27
Чувствительность (1 МПа), мВ	100	33	57	22	11
ТКН, %/10 °С	0,5	1,5	0,1	0,35	0,7
ТГН, %	0,05	0,15	0,35	0,1	0,2
Нелинейность, %	0,3	0,1	0,1	0,02	
Стабильность (1 год), %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Погрешность, %	0,6	1,5	0,38	0,38	0,87

Исходя из анализа открытых источников мировых достижений, можно сделать вывод, что недостаточная прочность при воздействии давления со стороны травленой части кремниевой мембраны является общим недостатком ПРД на основе КНК. Например, ПД фирмы «First Sensor» серии K10-HS20M-03M, Германия имеют высокую погрешность преобразования 1,5 % при прочности 7,5 МПа. ПД фирмы «Nova Sensor» серии NPI-15, США имеют низкую погрешность 0,38 %, но недостаточную для применения во ВНИИА прочность со стороны мембраны 7 МПа. При этом со стороны тензорезисторов прочность имеет более чем двукратный запас. Серийно изготавливаемые ПРД в ФГУП ВНИИА так же не удовлетворяют таким жестким требованиям.

На рисунке 2 изображена типичная конструкция преобразователя высоких давлений (а). После проведения моделирования методом конечных элементов (МКЭ) [3] выявлено слабое место – область соединения прокладки с кристаллом (рисунок 2, в). Разработана новая прокладка с полостью симметричной мембране (рисунок 2, б), что позволило увеличить площадь её соединения с кристаллом и снизить концентрацию МН, в результате увеличилась прочность с 6 МПа до 9 МПа.

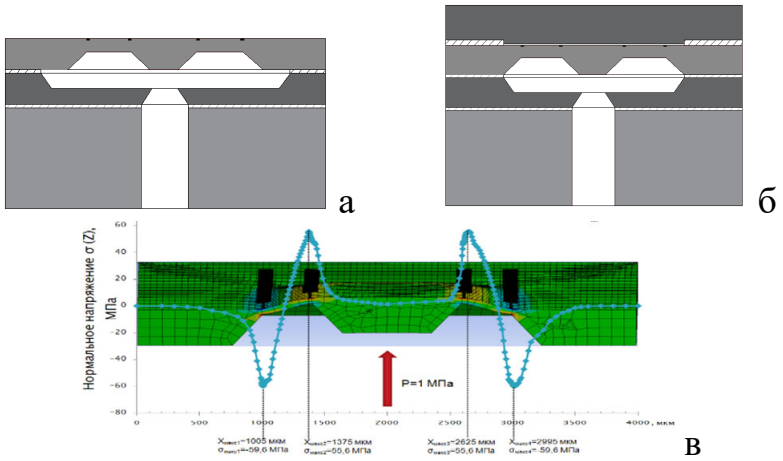


Рис. 2. Преобразователь высоких давлений (а) и модернизированный ПД (б)

Кроме того, разработан новый ограничитель перемещения мембраны с занижением в областях соединения на 9±1 мкм, что позволило увеличить прочность на 2,5±1 МПа [4]. При толщине мембраны 150 мкм, ее перемещение становится заметным примерно на 5 МПа и составляет несколько мкм. Такого зазора невозможно достичь только с помощью припойной пасты из-за недостаточной прочности соединения упора и кристалла при тонком слое пасты порядка несколько мкм. Разработанный ПРД (рисунок 2, б) имеет высокую стойкость к перегрузочному давлению 12,5 МПа, но повышенную приведенную погрешность 0,87 %, так как имеет низкую чувствительность 11 мВ/МПа.

Моделированием МКЭ рассчитана новая конструкция мембраны с большей площадью и тремя ЖЦ (рисунок 3). Определены оптимальные геометрические параметры мембраны для достижения баланса между прочностными и точностными характеристиками ПРД.

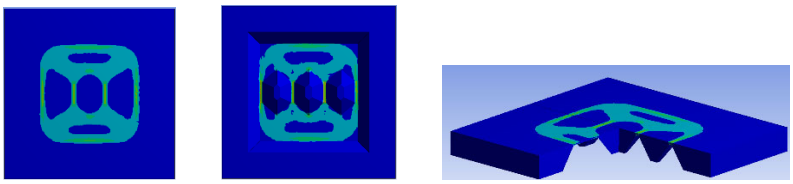


Рис. 3. Моделирование МКЭ

Разработанный ПРД (рисунок 4) имеет прочность 9 МПа, более высокую чувствительность 50 мВ/МПа и низкую погрешность преобразования 0,2 % (таблица 2) в сравнении с ПРД на рисунке 2б.

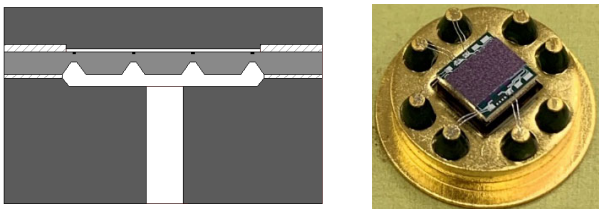


Рис. 4. Новый ПРД с ограничителем

Всего разработано четыре модификации ПРД с повышенной прочностью, в таблице 2 обобщены их геометрические размеры, прочностные и точностные характеристики.

Проведено исследование таких параметров как температурный коэффициент изменения нулевого сигнала (ТКН) и чувствительности (ТКЧ), температурный гистерезис нулевого сигнала (ТГН) и чувствительности (ТГЧ), механический гистерезис нулевого сигнала после воздействия перегрузки (МГН), нелинейность выходного сигнала, по аналогам подтверждена стабильность в течение 7 лет. Определено, что конструкция № 2 (см. таблица 2) имеет максимальную прочность 12,5 МПа, но повышенную погрешность 0,87 %. Конструкция № 4 имеет наиболее подходящее балансное соотношение погрешности 0,2 % и прочности 9 МПа для измерения разности давлений 1 МПа.

Таблица 2 – Основные параметры разработанных ПРД

Параметр	1	2	3	4
Площадь мембраны, мм^2	2,25	2,25	6,8	6,8
Толщина мембраны, мкм	125±3	150±3	140±3	175±3
Количество ЖЦ, шт	1	1	3	3
Прочность с мембраны, МПа	10	12,5	7	9
Прочность с тензосхемы, МПа	>27	>27	>15	>15
Чувствительность (1 МПа), мВ	21	11	85	50
ТКН, %/10 ˚С	0,35	0,7	0,07	0,07
ТГН, %	0,1	0,2	0,1	0,05
ТГЧ, %	0,01	0,02	0,05	0,05
МГН, %	0,1			
Нелинейность, %	0,05			
Стабильность, %	0,24	0,46	0,05	0,08
Погрешность, %	0,45	0,87	0,14	0,20

В сравнении с мировыми аналогами из открытых литературных источников разработанный ПРД превосходит по прочности на 2 МПа, по погрешности в 2 раза (таблица 3).

Таблица 3 – Сравнение разработанного ПРД с мировыми аналогами

Параметр	First Sensor, Германия	Nova Sensor, США	ВНИИА
Прочность с мембраны, МПа	7,5	7	9
Прочность с тензосхемы, МПа	>15	>14	>15
Погрешность, %	1,5	0,38	0,2

Разработан новый высокопрочный ПРД с повышенной точностью преобразовательной характеристики. Чувствительный элемент ПД имеет оптимальный баланс между прочностными и точностными характеристиками, благодаря новой конструкции и технологии изготовления кремниевой мембраны и ограничителя мембраны. Новый ограничитель рассчитан на высокие давления, его применение повышает прочность и снижает МГН при воздействии перегрузки со стороны травленной части мембраны. Оптимальная толщина, прочность, сниженная шероховатость мембраны и ее конфигурация позволили получить высокую чувствительность и снизить ТКН и ТГН – основные некомпенсируемые погрешности.

Литература

1. Пригодский Д.М., Басов М.В. Исследование чувствительных элементов давления с повышенной прочностью // Нано- и микросистемная техника, 2019. Т. 21, №6, с. 368-376.
2. В.Е. Пауткин, Ф.А. Абдуллин, И.Р. Вергазов, А.Е. Мишанин. Исследование травленой в растворе гидроксида калия поверхности кремния // Изв. вузов. Приборостроение. 2018. Т. 61, № 101, с. 915-921.
3. Пригодский Д.М., Басов М.В., Холодков Д.А. Моделирование чувствительного элемента датчика давления на основе биполярного тензотранзистора // Датчики и системы. 2017. №6, с. 17-25.
4. Пригодский Д.М. Преобразователь давления с повышенной прочностью // Патент РФ RU236441/17.04.2025г.

DESIGN OF SEMICONDUCTOR PRESSURE TRANSDUCER WITH INCREASED RESISTANCE TO OVERPRESSURE

Prigodskiy D.M.

FSUE «VNIIA», Moscow

The paper presents the design results of new silicon piezoresistive MEMS pressure transducer resistant to high overpressure and high accuracy of the conversion characteristic.

УДК 621.315 26-02

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИНИТРИДНОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ОБРАБОТКОЙ В АММИАКЕ

Мустафаев Г.А.[1], Черкесова Н.В.[1], Мустафаев А.Г.[2,3]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]МИРЭА – Российский технологический университет, Москва
[3]Дагестанский государственный университет народного хозяйства, Махачкала

В работе изучалось образование оксинитридных слоев путем азотирования предварительно окисленного пористого кремния в аммиаке. Азотирование слоя пористого кремния на пластине в аммиаке при температуре 1000 °С в течение 1 ч приводит к образованию нитридоподобного слоя между нитрированным пористым кремнием и пластиной кремния. Показано, что азотирование монокристаллического кремния в среде аммиака ведет к образованию тонких самоограничивающих слоев Si_3N_4, после отжига в атмосфере чистого аммиака.

Оксинитрид кремния (SiO_xN_y) применяется в интегральных схемах (ИС) в качестве диэлектрического слоя. Тонкие плёнки оксинитрида кремния используются в микроэлектронике в качестве альтернативы диоксиду кремния и нитриду кремния [1–11].

Изучалось образование оксинитридных слоев путем азотирования предварительно окисленного пористого кремния (ОПК) в аммиаке при определенной температуре и времени отжига.

Использовались пластины кремния *p*-типа проводимости с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 1,2 Ом см. Слои пористого кремния толщиной 280–300 нм и пористостью 74 %, получались анодным окислением в электрохимической ячейке с 5 вес. % HF и плотностью тока 0,5 А/см^2. Азотирование пластин с пористым кремнием проводилось при температуре 1000 °С в диффузионной печи в среде аммиака чистотой 99,999 %. Окисление пластин с пористым кремнием осуществлялось в парах воды при температуре 850 °С в течение 1 ч. [5, 6].

Все подготовительные операции, включая загрузку и выгрузку пластин из печи, проводились в среде азота N_2. Конденсаторные структуры изготавливались нанесением алюминия с площадью контакта $3{,}5\cdot10^{-3}$ см^2. Конденсаторы, у которых при напряжении –5 В ток превышал 10 мкА, отбраковывались.

Микроструктура слоя пористого кремния изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На поперечном сечении слоя пористого кремния, прошедшего окисление при температуре 900 °С в течение 1 ч, между слоем окисленного пористого кремния и кремниевой пластиной обнаруживался слой термического окисла SiO_2 толщиной 160–170 нм. В процессе окисления происходило сокращение пор и повышалась

плотность слоя пористого кремния, с одновременным уменьшением от исходной толщины 280–300 нм до 190–200 нм.

Азотирование слоя пористого кремния на пластине, в аммиаке при температуре 1000 °С в течение 1 ч приводило к образованию нитридоподобного слоя толщиной 3,1 нм между нитрированным пористым кремнием (НПК) и пластиной кремния. Дополнительный процесс окисления НПК в парах воды при температуре 850 °С в течение 30 мин увеличивал толщину этого слоя до 3,7 нм. Концентрация (в ат. %) азота, кислорода, кремния и углерода в слоях определялась методом оже-спектроскопии.

Пластины с слоями пористого кремния, прошедшие отжиг в аммиаке при температуре 1000 °С в течение 1 ч, содержали свыше 40 ат. % O_2, 35 % Si, 22 % N_2 и несколько %% углерода с незначительным увеличением концентрации последнего но поверхности НПК-слоя. Азот достаточно однородно распределялся вдоль слоя пористого кремния. Исследования слоев с помощью методов упругого соударения (УС) и анализа ядерных реакций (АЯР) обнаружили отношение кислорода к азоту равное 2:1, что согласовывалось с результатами оже-спектроскопии. Оже-спектры слоев окисленного нитрированного пористого кремния (ОНПК), полученных отжигом НПК в парах воды при температуре 850 °С в течение 30 мин показали, что концентрация N_2 существенно меньше, чем в НПК и составляет 2 % на границе пластины кремния и 5 % на границе НПК с пластиной кремния. АЯР-измерениями установлено, что интегральная слоевая плотность O_2 увеличивалась от $1{,}29 \cdot 10^{17}$ до $2{,}75 \cdot 10^{17}$ $см^{-2}$ в результате окисления НПК-слоя.

Если вначале проводилось окисление слоя пористого кремния в парах воды при температуре 850 °С в течение 30 мин, а затем отжиг при температуре 1000 °С в течение 1 ч в аммиаке, то на границе ОНПК и пластины кремния обнаруживался пик O_2. При этом концентрация N_2 возрастала на границе ОНПК до 40 % и почти линейно падала до 0 к границе с пластиной кремния. Методом УС установлено, что в слоях пористого кремния содержится 1–2 ат. % фтора. ВИМС подтвердила повышенное содержание фтора в слоях пористого кремния и очень, низкое его содержание (<0,01 %) на границе окисленного пористого кремния и SiO_2. Высокая концентрация фтора обусловлена его захватом в анодном процессе роста слоя пористого кремния. В ОНПК и НПК обнаружено также несколько ат. % H_2.

Слои пористого кремния, нитридно окисленного пористого кремния (НОПК), ОНПК и окисленного пористого кремния изучались методом просвечивающей ИК-спектроскопии Фурье (ФПИК). В слоях пористого кремния: НОПК и ОНПК было обнаружено присутствие связей Si-O и Si-N. Абсорбционные пики при волновом числе 3400 $см^{-1}$ соответствовали связям N-H. Потеря азота в результате окисления НПК, проявлялось в уменьшении пика абсорбции при 3400 $см^{-1}$.

Азотирование монокристаллического кремния в среде аммиака ведет к образованию тонких самоограничиваюших слоев Si_3N_4, (6–7 нм) после

отжига при температуре 1200 °C в атмосфере чистого аммиака при давлении $9{,}81 \cdot 10^{-6}$ Па. После короткого периода быстрого роста Si_3N_4 наступает насыщение и замедление роста нитрида из-за малой диффузионной длины атомов азота. Высокое отношение площади поверхности к объему слоев пористого кремния (600 $м^2/см^3$) приводит к образованию НПК-слоев с равномерным распределением N_2, что и наблюдалось в эксперименте.

Меньшая равномерность распределения N_2 в НОПК по сравнению с НПК связана с окислением пористого кремния, приводящем к уплотнению слоев пористого кремния. В результате этого уплотнения лимитирующей стадией азотирования становилась диффузия азота в пористый кремний.

Проводилось изучение электрического пробоя слоев. Самую низкую электрическую прочность имели слои пористого кремния. Из 20 измерений, в 15 случаях напряжение пробоя V_{BV} лежало в интервале от –0,5 до –7,5 В.

Несколько лучшее значение V_{BV} имели ОНПК-слои. Из 20 измерений, в 19 случаях V_{BV} составляло от –1 до –15 В. У окисленного пористого кремния V_{BV} было равно –60 ± 15 В. Слои НОПК имели примерно такое же V_{BV} как и у окисленного пористого кремния. Величина V_{BV} зависела от исходной пористости пористого кремния, микроструктуры пор и температурной обработки. Высокое значение V_{BV} слоев окисленного пористого кремния обусловлена наличием на границе окисленного пористого кремния с пластиной кремния плотного термического слоя SiO_2 толщиной 40 нм. Если этот слой в окисленной пористой кремнии увеличить до 160–170 нм, то V_{BV} возрастает до –100 В. Низкое значение V_{BV} у НПК-слоев связано с наличием очень тонкого (3,5 нм) плотного нитридоподобного слоя на границе НПК и пластины кремния. Этот эффект наблюдается и в ОНПК-слоях. С ростом толщины ОНПК-слоев толщина окисного слоя на границе ОНПК и пластины кремния увеличивается, что приводит к росту V_{BV}.

Литература

1. К. Баят, С.К. Чаудхури и С. Сафави-Найни. Технология низкотемпературного оксинитрида кремния для компактных планарных оптических устройств, совместимых с CMOS. COIN-ACOFT 2007 – Совместная международная конференция по оптическому интернету и 32-я Австралийская конференция по волоконно-оптическим технологиям, Мельбурн, Виктория, Австралия, 2007, стр. 1–3, doi: 10.1109/COINACOFT.2007.4519157.
2. С.Н. Чен и соавт. Высококачественные ультратонкие (1,6 нм) нитридно-оксидные диэлектрики со стековым затвором, полученные сочетанием технологий дистанционного плазменного нитрирования и LPCVD. В IEEE Electron Device Letters, том 22, № 6, стр. 260–262, июнь 2001 г., doi: 10.1109/55.924835.
3. Патент № 2831679 C1 Российская Федерация, МПК H01L 21/30. Способ изготовления полупроводникового прибора: № 2024119012: заявл. 08.07.2024: опубл. 11.12.2024 / Н.В. Черкесова, Г.А. Мустафаев; заяви-

тель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова". – EDN CDPNWV.
4. Патент № 2822580 C1 Российская Федерация, МПК H01L 27/01. Способ изготовления полупроводникового прибора: заявл. 04.12.2023: опубл. 09.07.2024 / Г.А. Мустафаев, Н.В. Черкесова; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова". – EDN IWYDWC.
5. Патент № 2787299 C1 Российская Федерация, МПК H01L 21/336. Способ формирования полевых транзисторов: заявл. 06.04.2022: опубл. 09.01.2023 / А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова, Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова". – EDN XHMMJC.
6. Патент № 2719622 C1 Российская Федерация, МПК H01L 21/336. Способ изготовления полупроводникового прибора: № 2019125678: заявл. 13.08.2019: опубл. 21.04.2020 / А.И. Хасанов, А.Г. Мустафаев, Г.А. Мустафаев [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Чеченский государственный университет". – EDN RRHJXT.
7. Патент № 2752125 C1 Российская Федерация, МПК H01L 21/283, H01L 21/335, B82Y 40/00. Способ изготовления полупроводникового прибора: № 2020138176: заявл. 20.11.2020: опубл. 23.07.2021 / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова". – EDN WHMPKN.
8. Патент № 2770173 C1 Российская Федерация, МПК H01L 21/265, H01L 21/324. Способ формирования оксинитрида кремния: заявл. 27.07.2021: опубл. 14.04.2022 / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова». – EDN UVUHRI.
9. Патент № 2752125 C1 Российская Федерация, МПК H01L 21/283, H01L 21/335, B82Y 40/00. Способ изготовления полупроводникового прибора: № 2020138176: заявл. 20.11.2020: опубл. 23.07.2021 / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова". – EDN WHMPKN.

10. Патент № 2747421 C1 Российская Федерация, МПК H01L 21/285, H01L 21/335. Способ формирования оксинитрида кремния: № 2020131443: заявл. 24.09.2020: опубл. 04.05.2021 / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова". – EDN UXJMPG.
11. Черкесова, Н.В. Процессы нитризации подзатворного диэлектрика и их влияние на изменение плотности межслойных состояний МДП-структур / Н.В. Черкесова, Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – № 15. – С. 1070–1079. – DOI 10.26456/pcascnn/2023.15.1070. – EDN MXGNFI.

FORMATION OF OXYNITRIDE POROUS SILICON BY PROSSESING IN AMMONIA

Mustafaev G.A.[1], Cherkesova N.V[1], Mustafaev A.G.[2,3]

[1]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
[3]MIREA — Russian Technological University, Moskow
[3]Dagestan State University of National Economy, Makhachkala

This paper studies the formation of oxynitride layers by nitriding pre-oxidized porous silicon in ammonia. Nitriding a porous silicon layer on a wafer in ammonia at 1000°C for 1 hour results in the formation of a nitride-like layer between the nitrided porous silicon and the silicon wafer. It is shown that nitriding single-crystal silicon in an ammonia environment leads to the formation of thin, self-limiting Si3N4 layers after annealing in a pure ammonia atmosphere.

УДК 621.315 26-04

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЯЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ДИФФУЗИЮ ФОСФОРА В КРЕМНИЙ

Черкесова Н.В., Здравомыслов Д.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Проведено исследование диффузии фосфора в окисляющей среде. Представлены профили легирования, полученные в результате разгонки в атмосфере азота и сухого кислорода и зависимости коэффициента диффузии от температуры. Показана зависимость коэффициента диффузии от концентрации, температуры и окисляющей среды.

Как известно [1, 2], диффузия фосфора ускоряется в окисляющей среде. В работе проведено исследование этого явления в атмосфере азота и сухого кислорода.

Для исследования были использованы полированные с одной стороны пластины монокристаллического кремния с ориентацией (111), выращенного по методу Чохральского (легирование бором до 1 Ом·см, с концентрацией $1{,}6\cdot10^{16}$ см$^{-3}$); плотность дислокаций не превышала 50 см$^{-2}$. Осаждение фосфорно-силикатного стекла [3] проводили с использованием оксихлорида фосфора в качестве источника (10 мин при температуре 900 °С), после осаждения слой фосфорно-силикатного стекла растворяли в плавиковой кислоте; глубина перехода на этой стадии составляла 0,35 мкм.

Разгонку фосфора [4] проводили в различных условиях, указанных в таблице. Для процесса, проводимого в инертной атмосфере, на поверхность пластины предварительно наносили с помощью катодного напыления слой SiO_2 толщиной 1,5 мкм [5, 6].

Увлажнение кислорода достигалось пропусканием сухого газа через нагретую до температуры 95 °С воду. Значения глубины залегания переходов X_j опроеделяли, согласно модели, учитывающей перераспределение примесей на границе раздела кремний-окисел в результате роста окисла [1]. В расчётах учитывали также зависимость подвижностей носителей от концентрации фосфора [1].

На рис. 1 представлены профили легирования, полученные в результате разгонки в атмосфере азота и сухого кислорода (40 ч при температуре 1000 °С). Некоторое отклонение экспериментальных кривых (2, 4) от теоретических (1, 3) указывает на зависимость коэффициента диффузии от концентрации [1, 7]; величины D в таблице следует считать эффективными значениями.

На рис. 2, показана зависимость эффективного значения коэффициента диффузии D от температуры.

Как видно, коэффициент диффузии D резко возрастает с заменой инертной атмосферы на окисляющую; это особенно заметно при низких температурах.

Таблица. Разгонка фосфора

Температура разгонки, °С	Время разгонки, ч	X_0, мкм	X_j, мкм	D, мкм^2/ч
Чистый азот				
1000	40	–	3,03	$6{,}44\cdot10^{-2}$
1050	13	–	3,16	$2{,}17\cdot10^{-2}$
1100	4	–	3,09	$6{,}77\cdot10^{-2}$
1150	1,33	–	3,03	$1{,}95\cdot10^{-1}$
1200	0,6	–	3,30	$5{,}24\cdot10^{-1}$
90 % азота – 10 % кислорода				
1000	40	0,208	4,60	$1{,}69\cdot10^{-2}$
1050	13	0,150	4,01	$3{,}81\cdot10^{-2}$
1100	4	0,098	3,45	$8{,}93\cdot10^{-2}$
1150	1,33	0,061	3,10	$2{,}10\cdot10^{-1}$
1200	0,6	0,051	3,23	$5{,}08\cdot10^{-1}$
Сухой кислород				
1000	40	0,631	4,92	$2{,}08\cdot10^{-2}$
1050	13	0,450	4,25	$4{,}65\cdot10^{-2}$
1100	4	0,286	3,66	$1{,}05\cdot10^{-1}$
1150	1,33	0,196	3,25	$2{,}38\cdot10^{-1}$
1200	0,6	0,150	3,18	$5{,}08\cdot10^{-1}$
Увлажнённый кислород				
1000	40	3,32	4,34	$2{,}60\cdot10^{-2}$
1050	13	2,16	4,21	$6{,}20\cdot10^{-2}$
1100	4	1,40	3,78	$1{,}47\cdot10^{-1}$
1150	1,33	0,875	3,23	$2{,}90\cdot10^{-1}$
1200	0,6	0,660	3,27	$6{,}12\cdot10^{-1}$

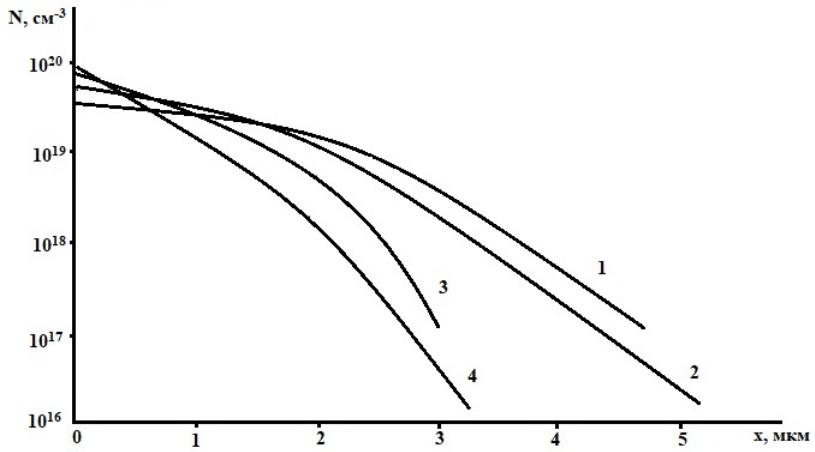


Рис. 1. Профили легирования, полученные в результате разгонки в атмосфере азота 4 и сухого кислорода 2 (40 ч при температуре 1000 °С); экспериментальные кривые (2, 4), теоретические кривые (1, 3)

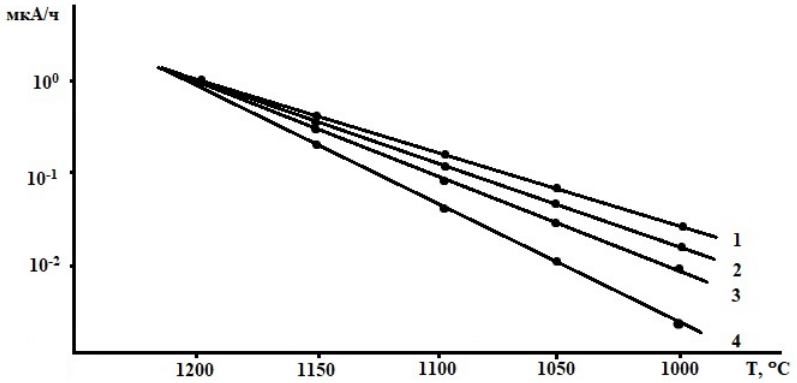


Рис. 2. Зависимость эффективного значения коэффициента диффузии D от температуры: 1 – увлажнённый кислород; 2 – сухой кислород; 3 – азот с кислородом; 4 – азот;

Следует отметить, что коэффициент диффузии фосфора также возрастает с повышением скорости окисления кремния. По данным рис. 2 определены два значения энергии активации для диффузии фосфора в кремнии: $E_j = 1{,}5 \pm 0{,}1$ эВ – для разгонки в инертной атмосфере и $E_0 = 2{,}5 \pm 0{,}1$ эВ – для разгонки в окисляющей атмосфере.

Величина погрешности в значениях E_j и E_0 связана с точностью измерения X_j. Величина E_j хорошо согласуется с оценкой по теории диффузии фосфора при участии Е-центров [1]. Величина E_0 указывает на иной механизм диффузии, по крайней мере, в области низких температур; при высоких температурах, по-видимому, также преобладает диффузия при участии Е-центров. Для проверки возможности повышения коэффициента диффузии за счёт переноса материала в результате роста слоя окисла необходимы количественная оценка воздействия окисления кремния на концентрацию точечных дефектов вблизи поверхности и изучения, связанных с этим, вариаций процесса диффузий.

Литература

1. Технология СБИС/ под ред. С. Зи. М.: Мир, 1986. – 454 с.
2. Физика полупроводниковых приборов / под ред. С. Зи. М.: Мир, 1984. – 406 с.
3. Патент РФ №2680606 Способ изготовления полупроводниковых структур / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Черкесова Н. В., Мустафаев А.Г. Опубликовано 25.02.2019, Бюл. № 6.
4. Патент РФ № 2680607 Способ изготовления полупроводникового прибора / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Черкесова Н. В., Мустафаев А.Г. Опубликовано 25.02.2019, Бюл. № 6.
5. Патент РФ № 2539801 Способ изготовления тонкого слоя диоксида кремния / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. Опубликовано 27.01.2015. Бюл. № 3

6. Mustafaev G.A., Mustafaev A.G., Cherkesova.N.V. Khasanov A.I. Thin Layers of Oxide Coating in Very-Large-Scale Integration // AER-Advances in Engineering Research volume 177 (ISEES 2018), p.p. 377-379.
7. Хасанов А.И., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В. Характеристики слоев кремния после импульсной ионной имплантации / Материалы всероссийской научно-технической конференции «Полупроводниковые материалы в современной микро- и наноэлектронике». Махачкала, 2020, с. 100–105.

INFLUENCE OF OXIDIZING ENVIRONMENT ON DIFFUSION OF PHOSPHORUS INTO SILICON

Cherkessova N.V., Zdravomyslov D.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

Phosphorus diffusion in an oxidizing medium has been studied. The doping profiles obtained as a result of dispersal in an atmosphere of nitrogen and dry oxygen and the dependence of the diffusion coefficient on temperature are presented. The dependence of the diffusion coefficient on the concentration, temperature, and oxidizing medium is shown. as a result of acceleration in an atmosphere of nitrogen and dry oxygen and the dependence of the diffusion coefficient on temperature. The dependence of the diffusion coefficient on the concentration, temperature, and oxidizing medium is shown.

УДК 621.382.2 26-05

ДИОДЫ ШОТТКИ НА ОСНОВЕ Al-Ti-Si С V-ОБРАЗНЫМ ОХРАННЫМ КОЛЬЦОМ ДЛЯ БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИХ БИС

Здравомыслов Д.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В работе проведено исследование диодов Шоттки с мелким охранным кольцом, с охранным кольцом в виде диффузионного p-n-перехода и без охранного кольца. Показано, что диоды Шоттки с V-образным охранным кольцом имеют столь же стабильные характеристики, как и приборы с охранным кольцом в виде p-n-перехода.

В современной электронике диоды Шоттки занимают особое место. В отличие от стандартных выпрямительных диодов, они обладают уникальными характеристиками, которые делают их незаменимыми в высокочастотных и низковольтных цепях [1, 2]. В диодах Шоттки вместо классического *p-n*-перехода используется переход «металл-полупроводник». Это позволяет добиться низкого падения напряжения и высокой скорости переключения.

Основные преимущества диодов Шоттки с охранным кольцом V-образного сечения состоят в том, что они имеют малые размеры, и, следовательно, обеспечивают возможность высокой плотности упаковки, а также, вследствие отсутствия концентрации электрического поля на краях активной области, имеют высокое пробивное напряжение и характеристики, близкие к идеальным. Для сравнения были изготовлены три типа диодов:

– диод с мелким охранным кольцом;

– диод с охранным кольцом в виде диффузионного *p-n*-перехода;

– диод без охранного кольца.

Диоды изготавливались на *p*-Si подложках с ориентацией (100). Для формирования легированных областей использовались процессы имплантации с последующей диффузией [3-6]. Создание канавок V-образного сечения осуществлялось при помощи анизотропного травления Si через окно в маскирующем слое, состоящем из SiO_2 и Si_3N_4 [7-9] толщиной, соответственно, 0,1 и 0,8 мкм. Затем стенки канавок покрывались слоем SiO_2 толщиной 0,5 мкм, после чего канавки заполнялись поликремнием. После этого вскрывались контактные окна для диодов Шоттки и коллекторных контактов, напылялись слои Ti толщиной 5 нм и Al толщиной 0,8 мкм, и формировались структуры требуемой конфигурации [10-13]. Конечная термообработка, формирующая барьер, проводилась при температуре 450 °C в атмосфере азота в течение 30 минут [14, 15]. Активные площади барьеров Шоттки составляли 270, 500 и 500 мкм^2, соответственно, для диодов с V-образным охранным кольцом, с охранным кольцом в виде p^+-*n*-перехода и без охранного кольца.

Прямые ветви вольтамперных характеристик (ВАХ) всех трех указанных выше диодов в широком диапазоне токов описываются соотношением:

$$J_F = J_S\left(\exp\frac{qV_F}{nkT} - 1\right),$$

где J_S – плотность тока насыщения; q – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; V_F – приложенное прямое напряжение; n – константа, определяемая из наклона прямых, и равная 1,06. Плотность тока насыщения определяется соотношением:

$$J_S = A^{**}T^2\exp\left(-\frac{\varphi_B}{KT}\right)^2,$$

где A^{**} – эффективная постоянная Ричардсона, φ_B – высота барьера.

На основе графиков зависимости прямого тока J_F от температуры, было рассчитано значение эффективной постоянной Ричардсона $A^{**}=8{,}354\cdot10^3$. Высота барьера, определенная из анализа ВАХ, оказалась равной 0,610 эВ. При помощи термообработки высоту барьера A-Ti-Si можно изменять от 0,5 до 0,7 эВ, что соответствует случаям Ti- Si и Al-Si.

На рис. 1 в полулогарифмическом масштабе показаны обратные ветви ВАХ диодов Шоттки различных конструкций.

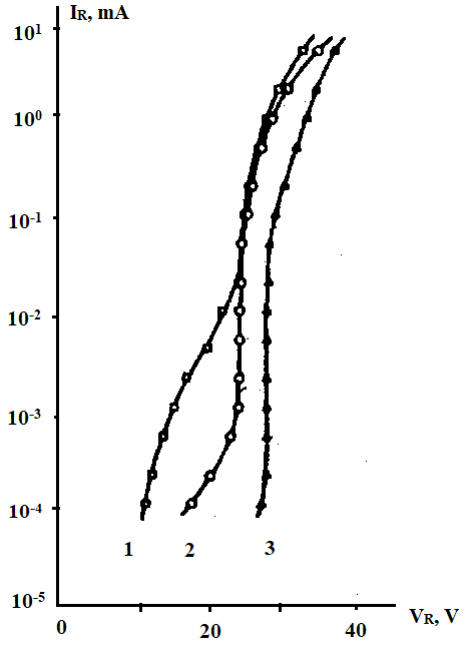


Рис. 1. Обратные ветви ВАХ диодов Шоттки различных конструкций: 1 – без охранного кольца, 2 – с охранным кольцом V-образного сечения, 3 – с охранным кольцом в виде *p*-*n*-перехода

Пробивные напряжения при токе утечки 1 мкА составляют, соответственно, 18, 26,5 и 30 В. Диод без охранного кольца при токе меньше 10 мкА, отличается мягким пробоем, который обусловлен возрастанием поля на периферии структуры. Прибор с охранным кольцом V-образного сечения имеет мягкий пробой при токе утечки менее 1 мкА, т.к. его обедненный слой на границе с охранным кольцом имеет конечную кривизну, которая ограничивает пробивное напряжение. Однако, уровень 26,5 В доста-

точно высок для обычных биполярных схем памяти. Температурная зависимость обратной ветви ВАХ для прибора с охранным кольцом V-образного сечения показала, что эти приборы имеют столь же стабильные характеристики, как и приборы с охранным кольцом в виде *p*-*n*-перехода.

На рис. 2 приведены вольт-фарадные характеристики рассматриваемых трех типов диодов.

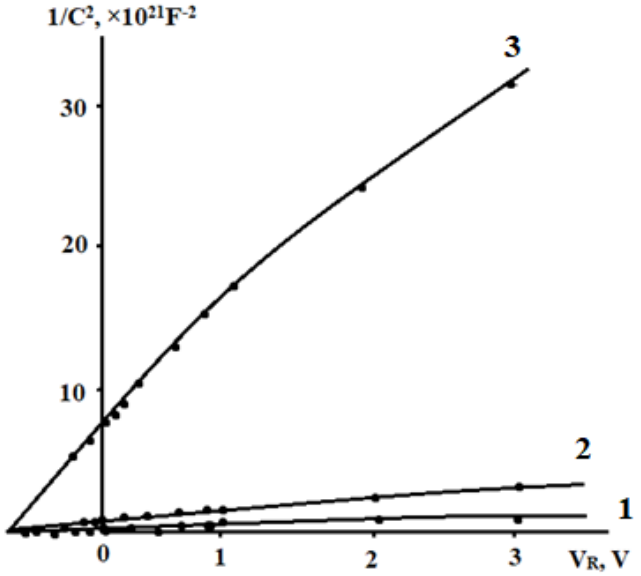


Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики диодов Шоттки различных конструкций: 1 – с охранным кольцом V-образного сечения, 2 – без охранного кольца, 3 – с охранным кольцом в виде *p*-*n*-перехода

Так как охранное кольцо прибора V-образного сечения, структура препятствует боковому распространению обедненного слоя, их емкость при малых напряжениях на 50 % меньше, чем у аналогичных структур без охранного кольца и на 70 % меньше, чем у структур с охранным кольцом в виде *p*-*n*-перехода. В диапазоне обратных напряжений Vд от 0 до нескольких вольт зависимости $1/C^2$ от V_R нелинейны, что является характерной особенностью барьеров Ti-Si. Кроме того, графики этой зависимости, построенные для диодов различных типов, пересекаются с осью напряжений в различных точках, хотя значения высоты барьера, определенные из ВАХ этих диодов, практически совпадают.

Литература

1. Технология СБИС / под ред. С. Зи. М.: Мир, 1986. – 454 с.
2. Физика полупроводниковых приборов / под ред. С. Зи. М.: Мир, 1984. – 406 с.
3. Патент РФ №2476955 Способ формирования легированных областей полупроводникового прибора/ Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. Опубликовано 27.02.2013, Бюл. № 6.
4. Патент РФ №2748335. Способ изготовления мелкозалегающих переходов / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г. Опубликовано 24.05.2021 Бюл. № 15.
5. Патент РФ №2757539. Способ изготовления мелкозалегающих переходов / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г. Опубликовано 18.10.2021 Бюл. № 29.

6. Патент РФ № 2654984 Способ изготовления легированных областей / Мустафаев Г.А., Хасанов А.И., Мустафаев А.Г., Кутуев Р.А. Опубликовано 23.05.2018 Бюл.№ 15.
7. Патент РФ № 2539801 Способ изготовления тонкого слоя диоксида кремния / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. Опубликовано 27.01.2015 Бюл. № 3.
8. Патент РФ №2629656 Способ получения нитрида кремния / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В. Опубликовано 30.08.2017 Бюл. № 25.
9. Mustafaev G.A., Mustafaev A.G., Cherkesova.N.V., Khasanov A.I. Thin Layers of Oxide Coating in Very-Large-Scale Integration // AER-Advances in Engineering Research volume 177(ISEES 2018) p.p. 377-379.
10. Патент РФ №2698540 Способ изготовления контактно-барьерной металлизации / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Черкесова Н. В., Мустафаев А.Г. Опубликовано 10.05.2015 Бюл. № 13.
11. Mustafaev G.A., Khasanov A.I., Cherkesova N.V., Mustafaev A.G. Technology for the formation of refractory metals for micro- and nanoelectronics products // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. С. 12048-012048.
12. Патент РФ № 2751983. Способ изготовления силицида титана./ Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г. Опубликовано 21.07.2021 Бюл. № 21.
13. Патент РФ № 2824474 Способ изготовления контактов / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г. Опубликовано 08.08.2024 Бюл. № 22.
14. Патент РФ №2825815 Способ отжига полупроводниковых структур/ Мустафаев Г.А., Хасанов А.И., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г. Опубликовано 30.08.2024 Бюл. № 25.
15. Патент РФ № 2567117 Способ отжига полупроводниковых структур / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А. Г., Черкесова Н.В. Опубликовано 10.11.2015 Бюл. № 31.

Al-Ti-Si-BASED SCHOTTKY DIODS WITH A V-SHAPED PROTECTIVE RING FOR FAST-PACED BIS

Zdravomyslov D.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

In the work, a study of Schottky diodes with a small protective ring; with a protective ring in the form of a diffusion p-n junction and without a protective ring, is carried out. It has been shown that Schottky diodes with a V-shaped guard ring have the same stable characteristics as devices with a p-n junction guard ring.

УДК 621.382 26-09

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЩЕЛОЧНЫХ ТРАВИТЕЛЕЙ КРЕМНИЯ ПРИ НОРМАЛЬНОЙ И ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Плотникова Е.Ю., Зиновьев А.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Рассматривается анализ методик жидкостного химического травления кремниевой пластины. Используются растворы щелочей KOH 10 % (гидроксид калия), NaOH 40 % (гидроксид натрия), KOH 10 % + $C_3H_8O_3$ (гидроксид калия – «глицерин») с целью удаления слоя Si и определения рельефа протравленной поверхности пластин при температурах 22 и 60 °C.

Химическое травление – это стандартный метод, применяемый для удаления примесей и загрязнений с поверхности кремниевых пластин. Результаты подготовки подложек имеют решающее значение в формировании различных структур и микроэлектронных изделий, которые их формируют. Целью химической очистки кремниевых пластин является удаление загрязнений на их рабочей поверхности.

При проведении экспериментального исследования по методам травления кремния был выполнен анализ влияния времени, состава раствора и температуры на скорость травления кремния. В эксперименте использовались кремниевые пластины, разделенные на квадраты 1×1 см^2. Удельное сопротивление образцов для травления составляет порядка 50 Ом·см, толщина ~ 450 мкм, пластины *n*-типа проводимости.

В ходе исследования было проведено шесть экспериментов по травлению образцов в щелочных растворах:

– 10 % раствор гидроксид калия KOH;

– 40 % раствор гидроксид натрия NaOH;

– раствор (гидроксид калия KOH 10 % об. + добавка глицерин $C_3H_8O_3$ 5 % об.).

При травлении в химическую посуду (чашки Петри) помещались определенные растворы (NaOH, KOH, KOH + $C_3H_8O_3$). Пластины, травящиеся при комнатной температуре (22 °C) выдерживались с периодическим измерением параметров в течение определенного периода времени. Образцы, травящиеся при нагревании, размещались в чашках Петри на нагретом до 60 °C монолитном кварцевом радиаторе модели "Теплоком" с возможностью регулировки температуры. Контроль температуры осуществлялся мультиметром ANENG SZ02 со встроенной термопарой.

По формуле из измеренной на аналитических весах массы рассчитывалась толщина пластин после каждого этапа травления в растворах:

$$m = V \cdot \rho = S \cdot h \cdot \rho,$$

где m – масса пластин, кг; V – объем пластин, м³; ρ = 2,33 г/см^3 – плотность кремния; S – площадь пластин, м^2; h – толщина пластин, м.

Выразим толщину пластин:

$$h = \frac{m}{S \cdot \rho}.$$

Масса элементов кремниевых пластин измерялась до, в процессе и после завершения травления в растворах щелочей на высокоточных весах TL-series. Измерение толщины образцов производилось механическим микрометром.

В таблицах 1–3 приведены результаты измерения: площадь образцов кремниевых пластин (порядка 1 см^2), время травления пластин (t, мин.), масса до и после травления в растворах щелочей образцов (m, г.), толщина образцов до и после травления (h, мкм); рассчитывалась стравленная толщина образцов кремниевых пластин (Δh, мкм). Из табличных данных видно, что в различных растворах травителей в идентичных условиях проведения эксперимента, стравленная толщина образов кремниевых пластин оказалась практически одинаковая. Данные из таблиц визуализированы на рис. 1–3.

Таблица 1. Данные образцов кремниевых пластин S≈1 см^2 в гидроксиде натрия NaOH 40 % травильном растворе при температурах 22 и 60 °С (синий и бежевый цвет, соответственно)

t, мин	m_1, г	m_2, г	h_1, мкм	h_2, мкм	Δh, мкм	m_1, г	m_2, г	h_1, мкм	h_2, мкм	Δh, мкм
40	0,106	0,104	454,94	446,35	8,58	0,116	0,114	497,85	489,27	8,58
60	0,105	0,100	450,64	429,18	21,46	0,112	0,110	480,69	472,10	8,58
80	0,104	0,091	446,35	390,56	55,79	0,108	0,105	463,52	450,64	12,88
110	0,107	0,090	459,23	386,27	72,96	0,112	0,108	480,69	463,52	17,17
140	0,105	0,085	450,64	364,81	85,84	0,110	0,106	472,10	454,94	17,17

Таблица 2. Данные образцов кремниевых пластин S≈1 см^2 в гидроксиде калия КОН 10 % травильном растворе при температурах 22 и 60 °С (синий и бежевый цвет, соответственно)

t, мин	m_1, г	m_2, г	h_1, мкм	h_2, мкм	Δh, мкм	m_1, г	m_2, г	h_1, мкм	h_2, мкм	Δh, мкм
40	0,1	0,1	446,35	442,06	4,29	0,09	0,09	390,56	381,97	8,58
60	0,13	0,12	536,48	523,61	12,88	0,12	0,11	502,15	484,98	17,17
80	0,14	0,13	579,40	562,23	17,17	0,12	0,11	506,44	476,39	30,04
110	0,1	0,1	433,48	407,73	25,75	0,13	0,12	545,06	502,15	42,92
140	0,11	0,1	450,64	412,02	38,63	0,11	0,1	467,81	407,73	60,09

Таблица 3. Данные образцов кремниевых пластин S≈1 см^2 в КОН 10 % + $C_3H_8O_3$ травильном растворе при температурах 22 и 60 °С (синий и бежевый цвет, соответственно)

t, мин	m_1, г	m_2, г	h_1, мкм	h_2, мкм	Δh, мкм	m_1, г	m_2, г	h_1, мкм	h_2, мкм	Δh, мкм
40	0,115	0,114	493,56	489,27	4,29	0,091	0,088	390,56	377,68	12,88
60	0,098	0,095	420,60	407,73	12,88	0,117	0,113	502,15	484,98	17,17
80	0,089	0,085	381,97	364,81	17,17	0,118	0,111	506,44	476,39	30,04
110	0,107	0,103	459,23	442,06	17,17	0,121	0,11	519,31	472,10	47,21
140	0,108	0,102	463,52	437,77	25,75	0,109	0,095	467,81	407,73	60,09

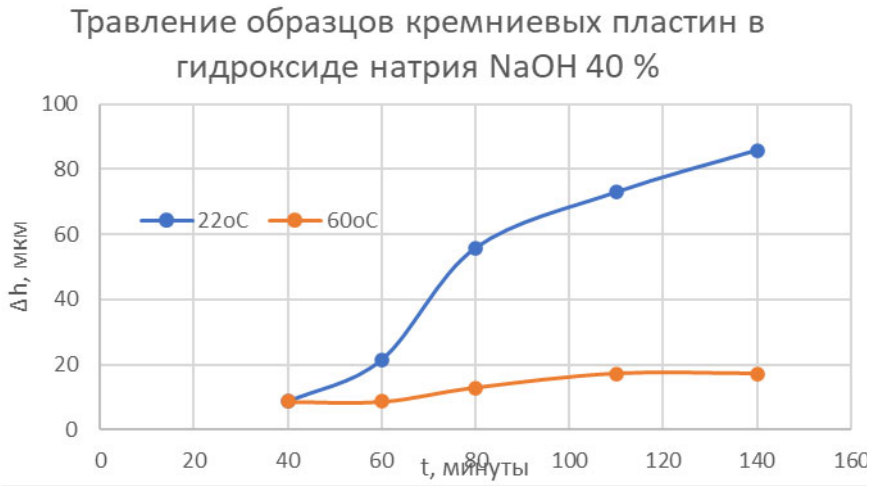


Рис. 1. Стравливание слоя кремния в гидроксиде натрия при комнатной и повышенной температуре

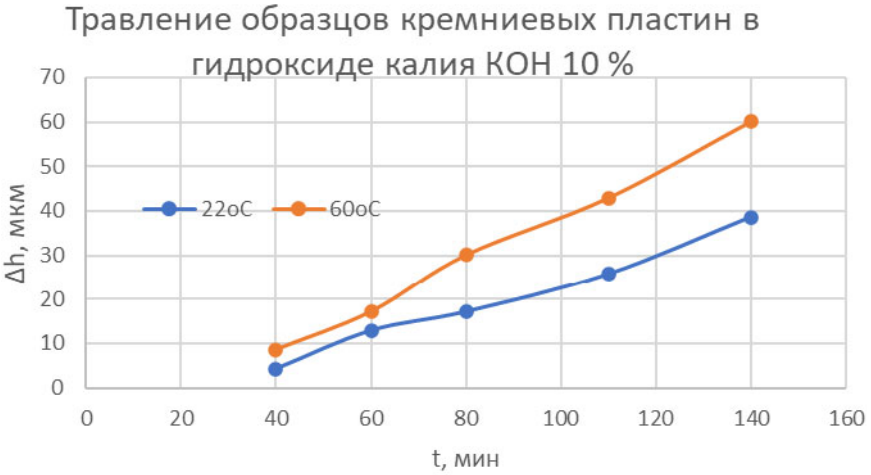


Рис. 2. Стравливание слоя кремния в гидроксиде калия при комнатной и повышенной температуре

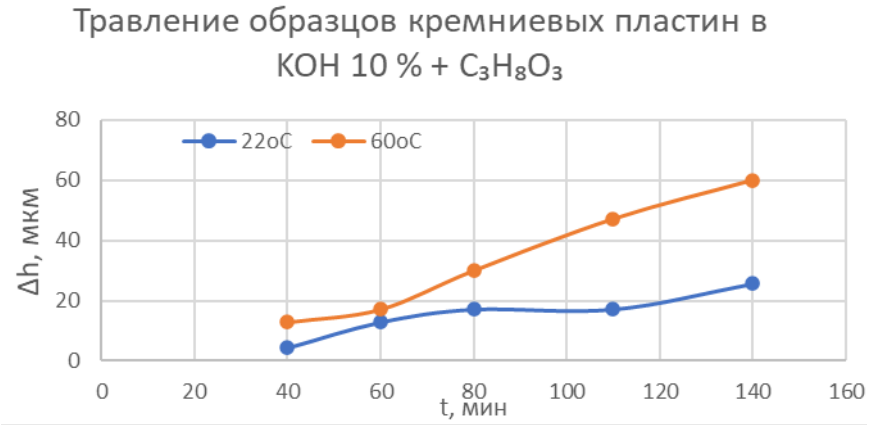


Рис. 3. Стравливание слоя кремния в смеси гидроксида калия и глицерина при комнатной и повышенной температуре

С помощью металлографического микроскопа были получены изображения поверхности образцов после процесса травления растворами KOH, NaOH и KOH + $C_3H_8O_3$ (рис. 4).

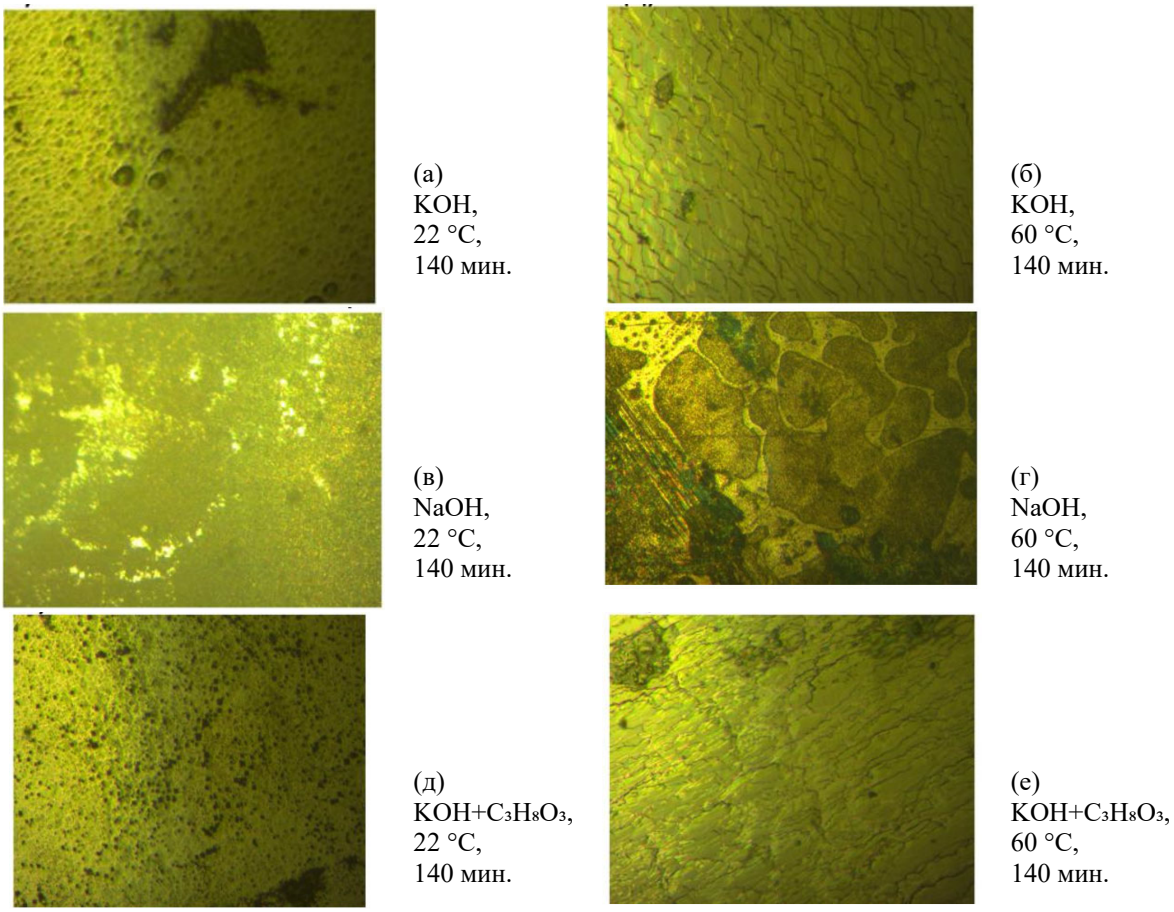


Рис. 4. Поверхность пластины Si после травления в щелочных травителях

Результаты исследований показали, что:

– при увеличении времени травления растет стравленная толщина образцов кремниевой пластины;

– при увеличении температуры с 22 до 60 °С, скорость травления увеличивается в значительной степени;

– выбранные растворы щелочей демонстрируют примерно одинаковые результаты измерения стравленной толщины;

– рельеф поверхности пластины после травления при комнатной температуре и отмывки травителя имеет характер отдельных выступов, а при травлении при повышенной температуре визуализируются слои.

Литература

1. Kern W. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology / W. Kern // J.Electrochem. Soc. - 1990. - Vol. 137, № 6. - P. 1887.

THE EFFICIENCY OF ALKALINE SILICON ETCHANTS
AT NORMAL AND ELEVATED TEMPERATURES

Plotnikova E.Yu., Zinoviev A.A.

Voronezh State Technical University, Voronezh

The analysis of methods of liquid chemical etching of a silicon wafer is considered. Solutions of alkalis KOH 10 % (potassium hydroxide), NaOH 40 % (sodium hydroxide), KOH 10 % + $C_3H_8O_3$ (potassium hydroxide – "glycerin") are used to remove the Si layer and determine the relief of the etched surface of the plates at temperatures of 22 and 60 °C.

УДК 621.37.037 26-11

ТЕХНОЛОГИЯ ПОВЫШЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА УСИЛЕНИЯ ТРАНЗИСТОРОВ С ГЕТЕРОСТРУКТУРОЙ GaAs/AlGaAs

Мустафаев А.Г.[1,2], *Меркулов А.А.*[1]

[1]МИРЭА – Российский технологический университет, Москва
[2]Дагестанский государственный университет народного хозяйства, Махачкала

Описывается технология химической пассивации поверхности GaAs, приводящая к улучшению характеристик биполярного гетеротранзистора (БГТ). Показано, что коэффициент усиления по току ограничивается безызлучательной рекомбинацией неосновных носителей по периметру БГТ, а пассивация приводит к уменьшению скорости поверхностной рекомбинации по периметру эмиттерного перехода и увеличивает коэффициент усиления по току.

Транзисторы на гетероструктуре GaAs/AlGaAs используются в высокочастотной электронике (СВЧ/КВЧ), радиолокации, спутниковой связи и малошумящих усилителях, работающих в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн, благодаря высокой подвижности электронов, низкому уровню шума и стабильной работе при повышенных температурах [1–4]. Для улучшения характеристик транзисторов в гетероструктуре применяют следующие подходы [5–11]:

– потенциальные барьеры, усиливающие локализацию горячих электронов в канале;

– комбинированное легирование в переходных слоях GaAs, увеличивающее подвижность электронов;

– обращённые гетероструктуры с нижним *p*-*i*-*n*-локализующим барьером и верхним барьером из набора слоёв AlAs/GaAs, что повышает коэффициент усиления мощности.

В настоящей работе разработана технология химической пассивации поверхности GaAs для улучшения характеристик биполярного гетеротранзистора (БГТ).

Воздействие на свободную поверхность GaAs большой скорости поверхностной рекомбинации ($S_0 \sim 10^6$ см/с) и высокой плотности поверхностных состояний ($N_s \sim 10^{12}$ см$^{-2}$ эВ$^{-1}$) ограничивает возможность уменьшения размеров таких приборов с неосновными носителями, как биполярные транзисторы. Структура исследованных БГТ показана на рисунке, где: 1 – n^+-GaAs-подложка; 2 – коллектор n^--GaAs толщиной ~0,5 мкм, $N=5\cdot10^{17}$ см$^{-3}$; 3 – база *p*-GaAs толщиной ~0,15 мкм, $p=1\cdot10^{18}$ см$^{-3}$; 4 – эмиттер *n*-$Al_xGa_{1-x}As$ толщиной 0,3 мкм, $N=5\cdot10^{17}$ см$^{-3}$; 5 – n^+-GaAs толщиной ~0,2 мкм с $N=5\cdot10^{18}$ см$^{-3}$. БГТ были изготовлены с помощью химического осаждения из паров металлоорганических соединений. Эмиттеры

имели размеры 50×150, 40×100, 18×40 и 6×20 мкм. Переход эмиттер-база формировался с помощью последовательного наращивания и удаления анодного оксида. Меза-структура была вытравлена с помощью раствора 5:1:1 H_2SO_4:H_2O_2:H_2O. Сплавные химические контакты были реализованы посредством напыления Au/Ge и Au/Be.

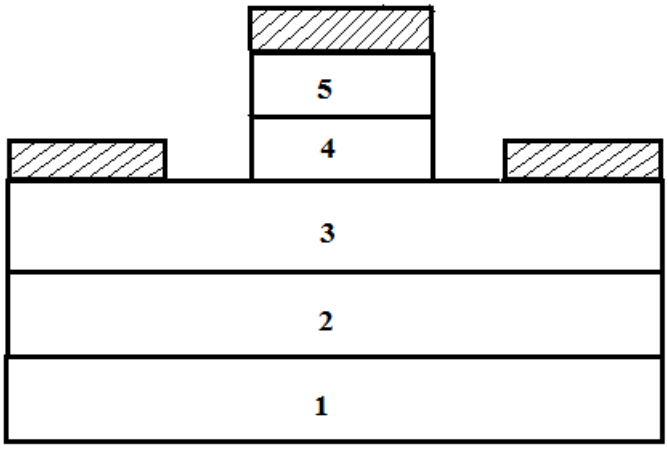


Рис. Структура биполярного гетеротранзистора: 1 – n^+-GaAs-подложка; 2 – коллектор n^--GaAs; 3 – база p-GaAs; 4 – эмиттер n^--$Al_xGa_{1-x}As$; 5 – n^+-GaAs толщиной ~0,2 мкм, N=5·10^{18} см$^{-3}$

Для схемы с общим эмиттером коэффициент усиления по току β изготовленных БГТ достигал ~3000 при коллекторном токе I_k=18 мА, что соответствует плотности тока 720 А/см^2. Большая величина β является следствием значительной диффузионной длины электронов в базе и отсутствия дефектов на гетеропереходе эмиттер-база. Однако установлено, что коэффициент усиления по току β заметно уменьшается при малых уровнях тока и зависит от отношения периметра эмиттерного перехода к его площади. Исследования показали, что в первую очередь β ограничивается безызлучательной рекомбинацией неосновных носителей по периметру БГТ. Следовательно, данные транзисторы представляют собой удобный объект для изучения методов пассивации, поскольку уменьшение скорости поверхностной рекомбинации по периметру эмиттерного перехода должно увеличивать β.

В соответствии с предлагаемым методом пассивации изготовленные структуры вначале погружались на 5 с в раствор 1:8:500 H_2SO_4:H_2O_2:H_2O, после чего промывались в дистиллированной воде. Затем на подложку наносился водный раствор $Na_2S·9H_2O$, после чего образец подвергался центрифугированию в течение 60 с со скоростью 5000 об/мин. После процедуры оставалась бесцветная кристаллическая плёнка, пассивирующее действие которой сохранялось в течение нескольких дней. Толщина плёнки зависела от концентрации $Na_2S·9H_2O$ в растворе. Лучшие результаты получены при концентрациях от 0,5 до 1 моль/л. При концентрациях, близких к верхней границе диапазона, плёнка часто покрывала омические контакты. Подобные толстые плёнки смывали дистиллированной водой и наносили

раствор с меньшей концентрацией. Наиболее значительное улучшение β наблюдалось, когда вся периферия эмиттера была окружена пассивирующей плёнкой.

В работе сравнивались ВАХ БГТ до и после обработки сульфидом натрия (площадь коллектора равна $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ см$^{-2}$). У необработанного БГТ коэффициент усиления по току β ~ 30. После единичного этапа пассивации β увеличивался до ~ 2000. Для проверки повторяемости эффекта обработанная пластина промывалась в дистиллированной воде и вновь протравливалась в растворе 1:8:500 H_2SO_4:H_2O_2:H_2O. После этой процедуры величина β вновь снижалась до ~30. После повторной обработки в $Na_2S \cdot 9H_2O$ коэффициент усиления возрос до прежних значений. Многократное повторение последовательности процедур не приводило к деградации β.

Увеличение β в результате пассивации непосредственно связано с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации. Пренебрегая эмиттерным током, связанным с диффузией дырок, и принимая коэффициент переноса носителей через базу близким к единице, получаем следующее выражение для коэффициента усиления по току β:

$$\beta = I_n / I_s = \sqrt{\frac{v_n \cdot L_k}{S_0^2}} \cdot \frac{\sqrt{A_E}}{P_E}$$

где I_n – электронный диффузионный ток; I_s – ток поверхностной рекомбинации; v_n – скорость диффузии электронов; S_0 – скорость поверхностной рекомбинации; A_E – площадь эмиттерного перехода; P_E – периметр эмиттерного перехода.

Так, увеличение β в 60 раз означает, что S_0 уменьшилась во столько же раз, что свидетельствует о снижении числа активных центров безызлучательной рекомбинации по периметру прибора.

Для подтверждения уменьшения количества электронно-активных поверхностных состояний проведены исследования люминесценции. Сульфидные плёнки наносились на эпитаксиальные слои *n*-GaAs. При комнатной температуре обработка поверхности увеличивала фотолюминесценцию в 250 раз. Подобное резкое улучшение эффективности излучения наблюдается при регистрации инжекционной люминесценции с помощью ИК-камеры. Яркие изображения периферии перехода эмиттер-база получены только для пассивированных БГТ. Таким образом, значительное уменьшение S_0 подтверждается как фотолюминесценцией, так и инжекционной люминесценцией.

Установлено, что БГТ-структуры, пассивированные плёнками $Na_2S \cdot 9H_2O$, в течение нескольких дней после обработки сохраняют повышенный коэффициент усиления. Плёнки обладают и другими преимуществами. Их ионная природа облегчает удаление промывкой в воде. Высокая температура плавления (~920 °C) позволяет нагревать их без существенной

химической деградации. Для проверки этого соображения пассивированные БГТ подвергались нагреву в атмосфере N_2 в течение 30 мин при 200 °C. После смывания основного объёма плёнки $Na_2S{\cdot}9H_2O$ сохранялась значительная степень пассивации: β превышал показатели непассивированных структур в 3–10 раз.

Механизм химической реакции, обеспечивающей пассивацию, может быть описан следующим образом. Собственный оксид и элементарный мышьяк стравливаются, обнажая первичную поверхность, с которой сера образует прочные соединения. Сера формирует стабильные бинарные соединения как с Ga, так и с As, например, GaS и As_2S_3. Важность образования ковалентной связи с серой подтверждается оже-анализом подложек GaAs, обработанных сульфидом при комнатной температуре. Даже после тщательного промывания водой на поверхности обнаруживается ~1/2 монослоя серы. Наиболее вероятен процесс освобождения поверхности от центров захвата электронов, основанный на связывании пар атомов Ga серой. Этим же объясняется образование именно 1/2 монослоя после прополаскивания: гидролиз связей Ga–S–Ga может приводить к разрыву одной связи с замещением её связью с кислородом.

Предложенный метод обработки поверхности, заключающийся в формировании плёнки $Na_2S{\cdot}9H_2O$, может обеспечить аналогичное улучшение характеристик и у других приборов на основе сложных полупроводников.

Литература

1. Sandroff C.J. et al. Passivation of GaAs surfaces by sulfide treatment // Applied Physics Letters. 1987. Vol. 51, № 1. P. 33–35.
2. Lunt S.R. et al. Chemical studies of the passivation of GaAs surface recombination using sulfides and thiols // Journal of Applied Physics. 1991. Vol. 70, № 12. P. 7449–7467.
3. Cao X.-a. et al. Passivation of GaAs/AlGaAs heterojunction bipolar transistors by S2Cl2 solution // Applied Physics Letters. 1997. Vol. 70, № 6. P. 747–749.
4. Chuang H.L. et al. Surface passivation effects of As_2S_3 glass on self-aligned AlGaAs/GaAs heterojunction bipolar transistors // Applied Physics Letters. 1990. Vol. 57, № 20. P. 2113–2115.
5. Hou X.-y. et al. Electrochemical sulfur passivation of GaAs // Applied Physics Letters. 1992. Vol. 60, № 18. P. 2252–2254.
6. Liu W. et al. Comparison of the effects of surface passivation and base quasi-electric fields on the current gain of AlGaAs/GaAs heterojunction bipolar transistors // Applied Physics Letters. 1991. Vol. 59, № 6. P. 691–693.
7. Tiwari S. et al. Surface recombination in GaAlAs/GaAs heterostructure bipolar transistors // Journal of Applied Physics. 1988. Vol. 64, № 10. P. 5009–5015.
8. Bessolov V.N., Lebedev M.V. Chalcogenide passivation of III–V semiconductor surfaces // Semiconductors. 1998. Vol. 32, № 11. P. 1141–1156.

9. Мустафаев Г.А. и др. Способ изготовления полупроводникового прибора: пат. 2755774 Рос. Федерация. 2021.
10. Мустафаев Г.А. и др. Способ изготовления полупроводниковых приборов: пат. 2804604 Рос. Федерация. 2024.
11. Мустафаев А.Г., Меркулов А.А. Способ повышения коэффициента усиления биполярного транзистора с гетероструктурой: пат. 2849712 Рос. Федерация. 2025.

TECHNOLOGY FOR INCREASING THE CURRENT GAIN OF TRANSISTORS WITH GAAS/ALGAAS HETEROSTRUCTURE

Mustafaev A.G.[1,2], Merkulov A. A.[1]

[1]MIREA — Russian Technological University, Moskow
[2]Dagestan State University of National Economy, Makhachkala

The paper describes a chemical passivation technology for the GaAs surface, which improves the characteristics of bipolar heterojunction transistors (BHT). It is shown that the current gain is limited by non-radiative recombination of minority carriers along the BHT perimeter. Passivation reduces the surface recombination velocity at the emitter junction perimeter, thereby increasing the current gain.

УДК 621.382 26-12

ТЕХНОЛОГИЯ КМОП СБИС С САМОСОВМЕЩЕННЫМ СЛОЕМ ВОЛЬФРАМА НА ПОЛИКРЕМНИИ

Мустафаев Г.А.[1], Черкесова Н.В.[1], Мустафаев А.Г.[2,3]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]МИРЭА – Российский технологический университет, Москва
[3]Дагестанский государственный университет народного хозяйства, Махачкала

В работе показано, что для снижения сопротивления проводящих элементов из поликремния и закорачивания переходов в поликремнии поверх него следует формировать слой материала с высокой проводимостью. Показано, что формирования электродов с двухслойной структурой, с самосовмещением слоя W на адгезионном подслое поликремния обеспечивает снижения сопротивления проводящих элементов из поликремния.

С уменьшением размеров элементов приборов одномерное описание распределения потенциалов становится неадекватным. Двумерный характер распределения проявляется в снижении порогового напряжения при уменьшении длины канала. При большом напряжении смещения на стоке сильное боковое распространение поля стока вызывает значительное снижение потенциального барьера между истоком и каналом. Это ведет к неприемлемо большим токам утечки при номинально запертом канале. Особенно чувствительны к деградации такого рода приборы со скрытым каналом, вследствие низкой концентрации легирующей примеси в слое канала и уменьшенной чувствительности проводимости канала к потенциалу затвора. При масштабном уменьшении структуры прибора с достижением субмикронного диапазона требуется тщательный подход к заданию параметров цепи исток-сток [1-4].

Существует и иное решение, состоящее в использовании для затворов материала с большой работой выхода электронов, например, p^+-поликремния для приборов с *p*-каналом; в результате не требуется противоположный тип легирования подложки. В идеале нет необходимости заменять весь и n^+-поликремний на p^+-поликремний, поскольку это приведет к образованию подверженных эффекту прокола приборов со скрытым *n*-каналом, однако на практике технологии такого рода существуют, поскольку для *n*-канала все же легче реализовать достаточную устойчивость к проколу.

Наилучшие результаты дает применение n^+- и p^+-поликремния на приборе с *n*- и *p*-каналом, соответственно; при этом обеспечивается значение работы выхода электронов, близкое к нижней границе зоны проводимости и верхней границе валентной зоны, соответственно. Такой подбор материалов позволяет обходиться без структур со скрытым каналом для приборов с каналами обоих типов проводимости. Применение n^+- и p^+-поликремния одновременно позволяет формировать соответствующие

скрытые контакты. К сожалению, поликремний имеет относительно высокое удельное сопротивление и в нем могут образовываться *p*-*n*-переходы.

Для снижения сопротивления проводящих элементов из поликремния и закорачивания переходов в поликремнии поверх него следует формировать слой материала с высокой проводимостью. При использовании для этой цели силицида тугоплавкого металла быстрая диффузия атомов легирующей примеси через силицид в процессе высокотемпературной термообработки может вызвать изменение уровня или типа легирования соседних участков слоя поликремния, с появлением нестабильности порогового напряжения.

Эта проблема может быть решена нанесением шунтирующего материала. После операции высокотемпературного отжига для электрической активация имплантированной примеси в таком варианте требуется нанесение с самосовмещением, необходимо также низкое сопротивление шунтирующего слоя без дополнительного вжигания. В части литографии требуется дополнительный шаблон для имплантации разнотипных примесей в соответствующие участки слоя поликремния. Наконец, возможность диффузии B (из p^+-участков поликремния) через SiO_2 в процессе термообработки усложняет достижение воспроизводимости работы выхода электронов.

Процесс парофазного химического осаждения (ПФХО) в реакторе пониженного давления в принципе рассчитан на селективное осаждение W именно на Si, делает возможным формирование самосовмещенных контактов истока и стока, но препятствует созданию электродов затвора на SiO_2. Осаждение W на SiO_2 возможно при строго заданных параметрах процесса, но при этом нелегко обеспечить приемлемую адгезию. Решение проблемы состоит в формировании электродов затвора с использованием подслоя с адгезионной функцией из поликремния, металла либо силицида тугоплавкого металла [5, 6]. При выборе материала для такого подслоя (и технологии его нанесения) следует учитывать вероятное изменение работы выхода электронов.

В работе был разработан новый процесс, с формированием боковой изоляции перед селективным осаждением вольфрама. Эта изоляция предупреждает рост слоя W на боковой поверхности электрода затвора из поликремния, что гарантирует изоляцию затвора от истока и стока. Последовательно проводятся операции неселективного и селективного осаждения W. Исходным материалом служат пластины Si(100) *p*-типа (примесь – B 11–20 Ом·см). С помощью стандартного процесса локального окисления создают полевую изоляцию, далее на участках активных структур выращивают окисел затвора (16 нм, окисление при 950 °C). Поверх SiO_2 выращивают адгезионный подслой поликремния (350 нм, осаждение при 900 °C в течение 45 мин с использованием POCl3 для легирования) [7]. Далее выращивают последовательность слоев Si_3N_4 (20 нм), W (100 нм, плазмохимическое осаждение) и SiO_2 (150 нм, низкотемпературный пиролиз); для

улучшения адгезии W к Si_3N_4 проводят отжиг при 750 °C в течение 30 мин, при этой температуре диффузия примеси в поликремнии несущественна. Окисление и реакция с поликремнием в процессе отжига предупреждаются слоями SiO_2 и Si_3N_4, соответственно. Перед литографией для создания электродов затвора верхний слой SiO_2 удаляют травлением. После формирования электродов затвора вновь проводят осаждение SiO_2 (200 нм, изотропный процесс), и выполняют реактивное ионное травление этого слоя (анизотропный процесс) для создания изоляции на боковой поверхности электродов; окончательная толщина этой изоляции составляет ~120 нм. Далее проводят имплантацию примеси (например, As – 100 кэВ, $6 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$) для создания областей истока и стока, после чего слой W с электрода затвора удаляют травлением в перекиси водорода (30 %). Электрическая активация имплантированной примеси достигается отжигом (950 °C, 30 мин) в содержащей O_2 (20 %) газовой среде, при этом происходит окисление поверхности истока и стока, а поликремний при этом закрыт слоем Si_3N_4. После удаления слоя Si_3N_4 проводят селективное осаждение W (на электроды затвора из поликремния) при температуре 275 °C, давлении 30 Па, с расходом H_2 и WF_6 500 и 5 мл/мин, соответственно [8]. Далее наносят фосфоросиликатное стекло (содержание P 8 %), с помощью фотолитографии вытравливают контактные окна, напыляют систему Ti/AlSi (150 и 1000 нм) и создают рисунок межсоединений.

В этой технологии первый, вспомогательный слой W определяет объем, ограничиваемый слоями боковой изоляции на электродах затвора. Этот объем впоследствии вновь заполняется W в процессе селективного осаждения после отжига для электрической активации имплантированной примеси в областях истока и стока. При удалении W первого слоя применяют перекись водорода, которая не действует на Si, SiO_2 и Si_3N_4, т.е. травление проходит с бесконечно высокой избирательностью.

Сопротивление системы W/поликремний составляет 1,3 Ом/□ – в ~20 раз ниже сопротивления поликремния без шунтирующего слоя W. Глубина областей истока и стока равна 0,2 мкм. Измерения тока стока (зависимость от напряжения на затворе в экспериментальных приборных структурах с шириной канала 40 мкм и длиной затвора 2 либо 0,8 мкм, при заземлении истока на подложку) в линейной области и области насыщения (напряжение исток-сток 0,1 и 5 В, соответственно) показали, что при меньшей длине затвора лишь снижается крутизна ВАХ, но в целом полученные кривые весьма сходны.

При малой толщине подслоя возможна некоторая модуляция работы выхода электронов действием слоя W в сочетании с ослаблением адгезии двухслойной структуры к SiO_2. Для проверки этого предположения на пластинах Si(100) *n*-типа (5–10 Ом·см, примесь – P) диаметром 76 мм с помощью термического окисления при 1000 °C выращивали слой SiO_2 толщиной 100 нм; на нем затем выращивали в системе низкого давления (~70 Па,

расход SiH_4 100 мл/мин) слой аморфного Si (при 560 °С) либо поликремния (при 620 °С). Перед процессом ПФХО вольфрама обратную сторону пластин очищали от аморфного Siлибо поликремния плазменным травлением в атмосфере SF_6. После этого выполняли стандартную химическую отмывку, завершавшуюся кратковременным травлением в слабом растворе плавиковой кислоты, и образцы загружали в реактор – рабочая сторона была направлена навстречу газовому потоку. В течение 1 ч в реакторе достигались необходимые условия при расходе чистого N_2 500 мл/мин и давлении ~40 Па; после этого в течение 5 мин реактор продували подачей H_2 (а подачу N_2 прекращали) с расходом 600 мл/мин и затем включали подачу WF_6 с расходом 10 мл/мин. Осаждение W выполнялось при полном давления смеси WF_6 – H_2, равном 41 Па, при 305 °С. За 30 мин осаждения образовывалась пленка W толщиной ~130 нм, с сопротивлением 0,9 Ом/□. Такая пленка успешно выдержала испытание по проверке адгезии с помощью прозрачной клейкой ленты.

Для изучения характеристики пробоя были изготовлены структуры конденсаторов с толщиной слоя 9 нм SiO_2. Из кривых ВАХ следует, что катастрофический пробой происходит в интервале 17,5–26 В – это существенно больше 11 В – обычного напряжения пробоя слоя SiO_2 в отсутствие подслоя Si в структуре электрода. В интервале меньших значений напряжения ток ограничивается инжекцией из подложки; с повышением напряжения ограничивающим фактором становится проводимость через подслой аморфного Si.

Быстрый термический отжиг приводит к деградации свойств тонкого окисла затвора в результате реакции образования силицида; ВЧ-емкость (в режиме малого сигнала) не изменялась при вариациях напряжения смещения на управляющем электроде - это свидетельствует о большой плотности электронных состояний с энергией, близкой к уровню Ферми для Si, вблизи поверхности раздела. Результаты Оже-спектрометрии после отжига показали отсутствие даже следов слоя Si поверх SiO_2, следовательно, весь аморфный Si был поглощен слоем W. Однако количество поглощенногоSi невелико, поскольку не изменилось сопротивление слоя W. Признаки проникновения Wв SiO_2 отсутствовали. Наиболее вероятно, что электронные состояния индуцируются из-за напряжений в тонком слое SiO_2, возникающих в процессе образования силицида.

Итак, разработан процесс формирования электродов с двухслойной структурой, с самосовмещением слоя W на адгезионном подслое поликремния, с созданием боковой изоляции перед осаждением W [9].

Предварительно, с помощью неселективного осаждения формируют вспомогательный (удаляемый на последующих операциях) слой W, толщина которого задает геометрию углубления, ограниченного боковой изоляцией. В этом углублении и создают путем селективного осаждения W на подслой из поликремния верхний слой электрода затвора.

При этом отсутствует вероятность проникновения легирующей примеси в слой поликремния в результате быстрой диффузии, наблюдаемой в структурах с протяженным слоем силицида. Изучены проблемы, относящиеся к стабильности работы выхода электронов для двухслойного W/поликремний электрода затвора и к адгезионным характеристикам этой системы, в зависимости от толщины подслоя поликремния. При разных значениях толщины слоя W подслой из аморфного Si может быть несколько тоньше (чем в случае поликремния). Работа выхода электронов не меняется с уменьшением толщины подслоя из сильнолегированного поликремния вплоть до значения 50 нм.

Литература

1. Мустафаев, Г.А. Влияние конструкции на характеристики субмикронных КНИ МОП-транзисторов / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, А.Г. Мустафаев // Нано- и микросистемная техника. – 2010. – № 7 (120). – С. 8-12. – EDN MVYKTX.
2. Qu X.-P., Lu H., Peng T. et al. Effects of preannealing on the diffusion barrier properties for ultrathin W-Si-N thin film // Thin Solid Films 2004, 67, 462-463.
3. Babbar H.L., Anagnostopoulos C.N., Fischer J.R. $Al/SiO_2/WSi_2/Si$ double-level metallization for charge-coupled-device imagers // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, Volume 3, Issue 6, November 1985, pp.1645-1649.
4. Мустафаев, Г.А. Взаимодействие слоев в системе Al-NiSi при наличии подслоя вольфрама / Г.А. Мустафаев, М.М. Уянаева, А.Г. Мустафаев // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы IV Международной научно-технической конференции, Нальчик, 22–26 сентября 2011 года / Редакционная коллегия: А.М. Кармоков, О.А. Молоканов. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2011. – С. 184-185. – EDN VMGWPO.
5. Образование силицидов на межфазной границе при осаждении тонких слоев вольфрама на кремний / С.В. Плющева, Г.М. Михайлов, Л.Г. Шабельников, С.Ю. Шаповал // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 176-180. – EDN JVSHDB.
6. Технология формирования силицидов тугоплавких металлов для изделий микро- и наноэлектроники / Г.А. Мустафаев, Н.В. Черкесова, А.И. Хасанов, А.Г. Мустафаев // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – 2020. – № 4(51). – С. 28-32. – DOI 10.25744/vestnik.2020.51.4.005. – EDN ZMWWEG.
7. Патент № 2785083 C1 Российская Федерация, МПК H01L 21/265, H01L 21/268, B82B 3/00. Способ изготовления полупроводникового прибора: № 2022102414: заявл. 01.02.2022: опубл. 02.12.2022 / А.Г. Мустафаев, А.И. Хасанов, Г.А. Мустафаев [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

"Чеченский государственный университет имени Ахмата Абдулхамидовича Кадырова". – EDN LMPTYR.
8. Формирование малоразмерных контактов на основе слоя вольфрама / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, А.И. Хасанов [и др.] // Современные методы исследования и диагностики поверхности: Материалы Международной научно-практической конференции, Грозный, 19 мая 2021 года. – Грозный: Чеченский государственный университет, 2021. – С. 70-75. – DOI 10.36684/42-2021-1-70-75. – EDN BVYDHE.
9. Патент № 2786689 C1 Российская Федерация, МПК H01L 21/283. 9/ Способ формирования силицида: № 2022102383: заявл. 02.02.2022: опубл. 23.12.2022 / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова". – EDN RUUZDZ.

CMOS VLSI TECHNOLOGY WITH A SELF-ALIGNED TUNGSTEN LAYER ON POLYSILICON

Mustafayev G.A.[1], Cherkesova N.V.[1], Mustafayev A.G.[2,3]

[1]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
[2]MIREA — Russian Technological University, Moskow
[3]Dagestan State University of National Economy, Makhachkala

This paper demonstrates that to reduce the resistance of conductive elements made of polysilicon and short-circuit junctions in polysilicon, a layer of highly conductive material should be formed on top of it. It has been shown that the formation of electrodes with a two-layer structure, with self-alignment of the layer on the adhesive sublayer of polysilicon, ensures a reduction in the resistance of conductive elements made of polysilicon.

УДК 621.382 26-13

СВОЙСТВА ПЛЕНОК МЕТАЛЛООКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ ПОГРУЖЕНИЯ

Свистова Т.В.[1], Рембеза Е.С.[2], Кошелева Н.Н.[1], Конев М.Д.[1], Чурилов Д.В.[1], Тимащук О.В.[1]

[1]Воронежский государственный технический университет, Воронеж
[2]Воронежский государственный университет, Воронеж

Работа посвящена разработке технологии синтеза тонкопленочных структур SnO_2, ZnO и CuO методом погружения из золь-геля, исследованию электрофизических и электрических параметров пленок и оценке газовой чувствительности плёнок к парам этанола, ацетона и аммиака.

Актуальность темы обусловлена широким применением металлооксидных полупроводниковых пленок в сенсорных устройствах, оптоэлектронике и солнечной энергетике. Метод погружения особенно перспективен благодаря простоте, низкой стоимости и возможности получения пленок без сложного оборудования. Исследование их толщины, оптических и электрических свойств позволяет оценить потенциал для практического использования в современных технологиях.

Целью работы является изучение электрофизических свойств и газовой чувствительности пленок металлооксидных полупроводников, нанесенных методом погружения.

Объект исследования – изготовленные методом погружения из золь--геля прозрачные проводящие покрытия с контролируемыми характеристиками, включая толщину порядка 0,3–1,2 мкм, поверхностное сопротивление от 1–8 МОм и прозрачностью в видимом диапазоне свыше 50–80 %.

Технологический процесс нанесения покрытий включает последовательные стадии: погружение подложки в раствор-прекурсор, выдержку, контролируемое извлечение с заданной скоростью, сушку и термическую обработку.

Разработанная методика демонстрирует широкие возможности для создания тонкопленочных структур на основе оксидов SnO_2, ZnO и CuO с регулируемым уровнем легирования. Важным преимуществом метода является возможность нанесения покрытий на различные типы подложек, включая стеклянные и металлические поверхности, что открывает перспективы для практического применения в таких областях, как производство солнечных элементов, защитно-декоративных покрытий и энергосберегающих стекол.

Спектрофотометрические исследования показали стабильные оптические характеристики плёнок, изготовленных методом погружения, подтверждая перспективность метода для создания функциональных покрытий.

Пленки CuO демонстрируют пропускание 55–60 % с шириной запрещенной зоны 1 эВ, что характерно для непрямозонных переходов мо-

ноклинной фазы. В то же время, пленки SnO_2 показывают более высокую прозрачность (65–70 %) при E_g = 3,35 эВ, соответствующую нелегированному материалу. Введение сурьмы (SnO_2 : Sb) снижает пропускание до 50–55 % и уменьшает E_g до 3,1 эВ, подтверждая влияние легирования на электронную структуру. Для ZnO зафиксировано 70–75 % пропускания при E_g = 3,4 эВ, тогда как легирование алюминием (ZnO : Al) повышает прозрачность до 75–80 % без изменения ширины запрещенной зоны. Полученные результаты свидетельствуют о выраженном влиянии легирующих добавок на оптические свойства SnO_2, в то время как ZnO сохраняет стабильные параметры. Значения E_g согласуются с литературными данными, подтверждая корректность методики измерений

Экспериментальные исследования электрофизических характеристик выявили, что в начальном состоянии синтезированные металлооксидные пленочные структуры демонстрируют исключительно высокие значения поверхностного сопротивления, находящиеся в интервале от 10^7 до 10^8 Ом.

Изменение сопротивления пленок ZnO и CuO от времени исследовалось при режимах отжига (450–500 °C). Исследования показали, что термическая обработка пленок ZnO и CuO существенно изменяет их сопротивление. Для ZnO характерна ступенчатая зависимость, связанная с релаксацией дефектов при циклическом нагреве (рис. 1), тогда как CuO демонстрирует монотонную стабилизацию (рис. 2). Отжиг при 450–500 °C эффективно управляет свойствами пленок, приближая их к равновесному состоянию, что важно для их использования в качестве чувствительных элементов газовых датчиках.

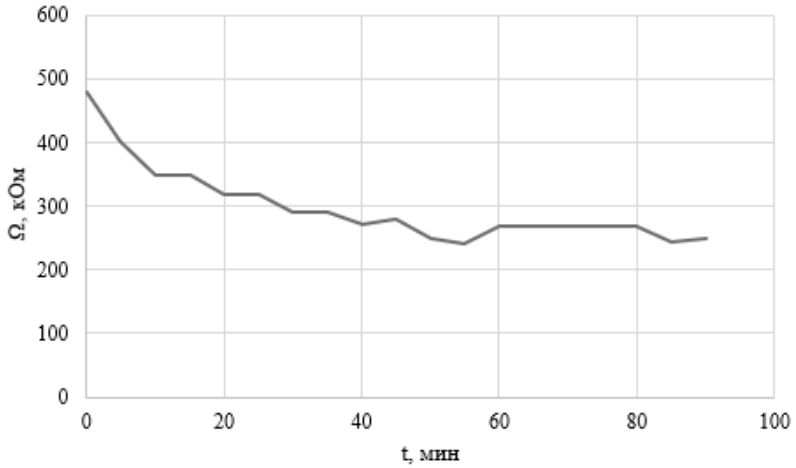


Рис. 1. Зависимость изменения сопротивления пленки ZnO от времени при температуре отжига 450 – 500 °C

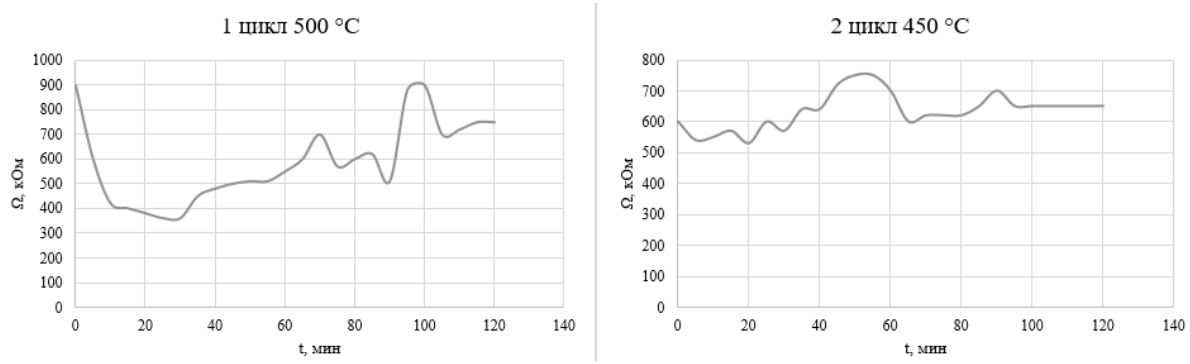


Рис. 2. Зависимость изменения сопротивления пленки CuO от времени

Исследована зависимость сопротивления пленки CuO (10 слоев) от температуры в диапазоне 350–450 °C (рис. 3). При нагреве сопротивление снизилось с 3054 кОм до 944 кОм, что указывает на полупроводниковый характер изменения: с ростом температуры сопротивление уменьшается. Это связано с увеличением концентрации и подвижности носителей заряда, что наблюдается благодаря повышению тепловой энергии, способствующей эксцитации электронов. Такие результаты подтверждают, что пленки CuO имеют большую термическую чувствительность и могут быть использованы в различных сенсорных устройствах [1].

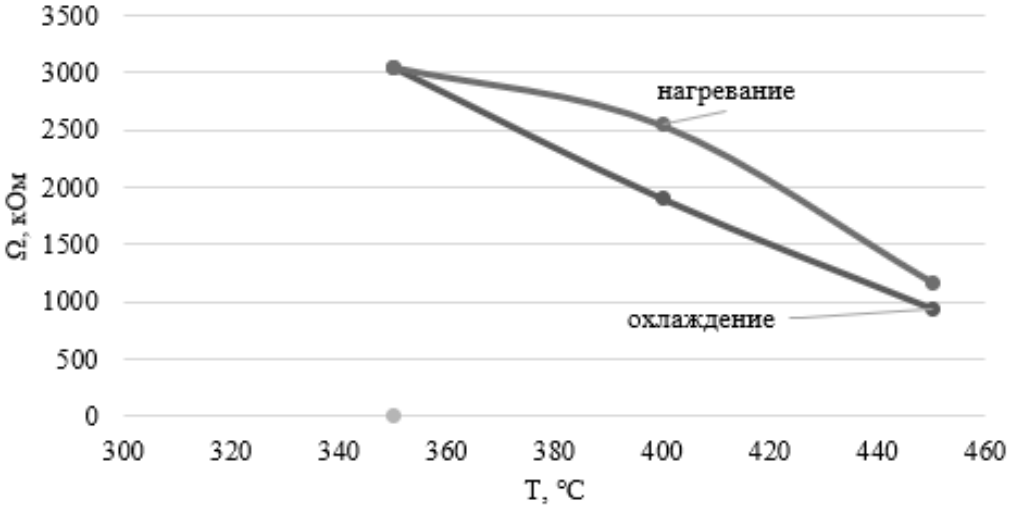


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления пленки CuO

Измерена зависимость сопротивления плёнки SnO_2 (10 слоёв) от температуры (рис. 4). Измерения проводились в диапазоне температур 200–450 °C. При нагреве сопротивление уменьшилось с 7657 до 2177 кОм, что свидетельствует о термоактивационной проводимости. При охлаждении сопротивление возросло с 2545 до 7657 кОм. Эта характеристика может указывать на необратимые структурные изменения в плёнке, происходящие при температурных воздействиях [2].

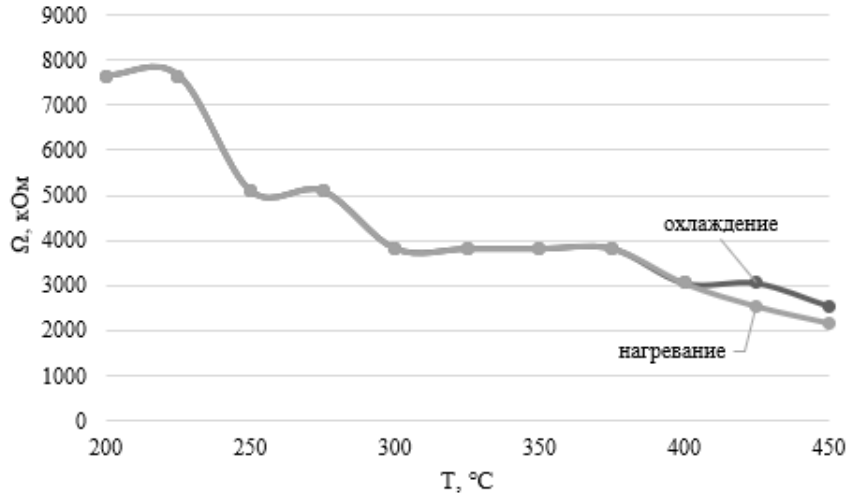


Рис.4. Температурная зависимость сопротивления пленки SnO_2

Исследования температурной зависимости газовой чувствительности S_g выявили чёткие закономерности в поведении металлооксидных пленок. Плёнки ZnO имеют максимальную чувствительность к парам этилового спирта в воздухе (S_g = 2,01 при 300 °C). Для плёнок SnO_2 зафиксирован наибольший отклик на пары аммиака в воздухе (S_g = 1,4 при 425 °C) при сохранении стабильной чувствительности к ацетону (S_g = 1,35) и этанолу (S_g = 1,25 при 375 °C) (рис. 5). В случае плёнок CuO *p*-типа наблюдалось характерное увеличение сопротивления при контакте с восстановительными газами с максимальными значениями чувствительности к этанолу (S_g = 1,34 при 425 °C), ацетону (S_g = 1,17 при 400 °C) и аммиаку (S_g = 1,14 при 425 °C) (рис. 6). Исследование температурной зависимости газовой чувствительности позволяет определить оптимальные условия работы каждого материала для создания селективных газовых сенсоров [3].

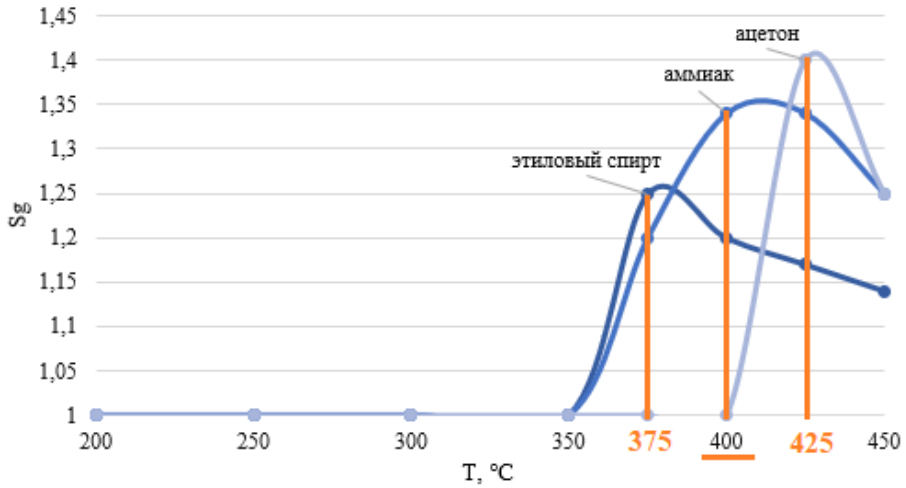


Рис. 5. Температурная зависимость чувствительности пленки SnO_2 к парам этанола (2670 ppm), ацетона (2670 ppm) и аммиака (2670 ppm) в воздухе

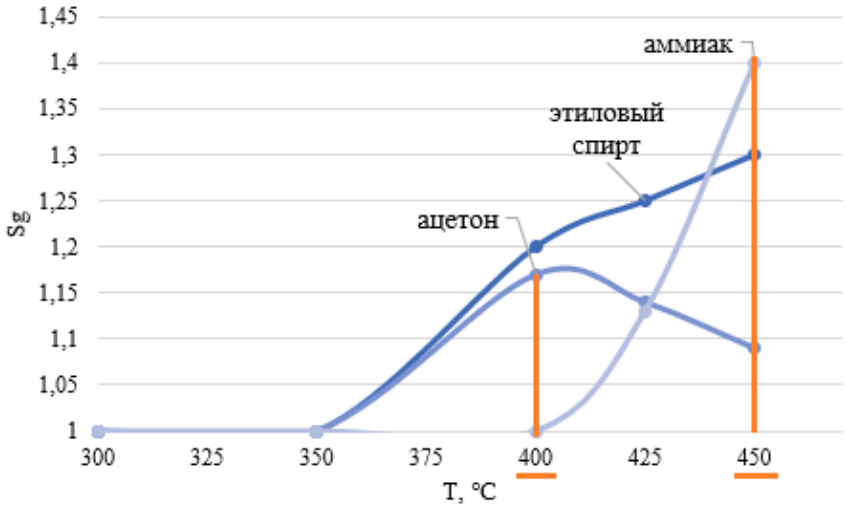


Рис. 6. Температурная зависимость чувствительности плёнки CuO к парам этанола (2670 ppm), ацетона (2670 ppm) и аммиака (2670 ppm) в воздухе

Литература

1. Рембеза С.И. Синтез и свойства металлооксидных пленок: монография / С. И. Рембеза, Е. С. Рембеза, Т. В. Свистова, Н. Н. Кошелева. - Воронеж: ВГТУ, 2017. – 178 с. – Текст: электронный.
2. Петров В.В. Наноразмерные оксидные материалы для сенсоров газов / В.В. Петров, А.Н. Королев. – Таганрог: ТТИ ЮФУ, 2008. - 153 с. – Текст: электронный.
3. Свистова Т.В. Газовые датчики на основе оксидов меди / Т.В. Свистова, С.А. Ромасев // Микроэлектроника и наноэлектроника: актуальные проблемы: сб. науч. тр. Воронеж: ВГТУ, 2021. – С. 83 – 88. – Текст: электронный.

PROPERTIES OF METAL-OXIDE SEMICONDUCTOR FILMS DEPOSITED BY THE DIP-COATING METHOD

Svistova T.V.[1], *Rembeza E.S.*[2], *Kosheleva N.N.*[1], *Konev M.D.*[1], *Churilov D. V.*[1], *Timahchuk O.V.*[1]

[1]Voronezh State Technical University (VSTU), Voronezh
[2]Voronezh State University (VSU), Voronezh

The work is devoted to the development of a synthesis technology for thin-film structures of SnO_2, ZnO, and CuO by the sol-gel dip-coating method, the investigetion of the electrophysical and electrical parameters of the films, and the evaluation of the gas sensitivity of the films to vapors of ethanol, acetone, and ammonia.

УДК 661.847.2: 66.087.7 26-16

ИЗОБУТИЛОВЫЙ СПИРТ КАК ДИСПЕРСИОННАЯ СРЕДА ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ZnO

Рустамов Ф.А.[1], *Мамедов М.З.*[1], *Багиев В.Э.*[1], *Аскерова П.А.*[2]

[1]Бакинский Государственный Университет, НИИ Физических Проблем, Баку
[2]Институт Физики Министерства Науки и Образования Азербайджана, Баку
farhad.rustamov@bsu.edu.az

Электрофоретическое осаждение наночастиц ZnO проведено из его стабильной суспензии в изобутиловом спирте. Осаждение проводилось при напряжениях В, 100 и 200 В в течении 1–30 мин. Все полученные пленки ZnO были макроскопически однородными без трещин. Выявлено что при спекании слоев происходит некоторое укрупнение наночастиц.

Оксид цинка (ZnO) является известным полупроводниковым материалом, имеющим широкий спектр применения, таких как газовые сенсоры, высокоэффективные фотолюминесцентные материалы в голубой и ультрафиолетовой области, светодиоды, прозрачные полупроводники и солнечные элементы [1]. Перспективные применения наноструктур ZnO связано с уникальным набором физических и химических свойств ZnO, таких как его прямая широкая запрещенная зона (~3,37 эВ), высокая электронная подвижность (~115–155 $см^2/В{\cdot}с$), большая энергия связи экситонов (60 мэВ), сильная люминесценция в видимой области [2].

Среди различных методов получения пленок ZnO метод электрофоретического осаждения (ЭФО) наиболее простой и дешевый [3, 4]. Этот метод позволяет получать пленки толщиной до десятков микрон различных микро- и наночастиц из соответствующей суспензии. Считается что использование органических суспензий предпочтительно, так как исключается проблема электролиза воды, выделения пузырьков газа и, следовательно, неоднородность получаемых пленок. Качество полученных пленок, т.е. наличие трещин, пористость, толщина, адгезия в значительной степени зависит от выбранной дисперсионной среды. В качестве таких органических дисперсионных сред часто используется спирты и кетоны. Одним из сред потенциально пригодных для ЭФО является изобутиловый спирт, который имеет относительно большую вязкость и меньшую скорость испарения, что может привести к улучшению качества полученных пленок.

В данной работе проведено исследование влияния изобутилового спирта в качестве дисперсионной среды на процесс электрофоретического осаждения наноразмерного порошка ZnO.

Для приготовления суспензии использовали нанопорошок ZnO (50–70 нм), изобутиловый спирт $C_4H_{10}O$ и добавки нитрата магния $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$. Добавки нитрата магния нужны для обеспечения наночастиц положительным зарядом и усиления адгезии. Сначала в 100 мл изобу-

тилового спирта добавляли 12,8 мг $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Нитрат магния очень плохо растворяется в спиртах. Поэтому этот раствор сначала обрабатывали 1 ч в ультразвуковой ванне, а затем перемешивали на магнитной мешалке 5 ч. Затем в раствор добавляли 200 мг нанопорошка ZnO. Для получения однородной устойчивой суспензии этот раствор также сначала обрабатывали 1 ч в ультразвуковой ванне, а затем перемешивали 8 ч на магнитной мешалке. При ЭФО наночастиц ZnO катодом служила стеклянная пластинка с покрытием FTO с повехностным сопротивлением 10 Ом/□, анодом была пластинка из нержавеющей стали. Площадь активной части составляла 4,4 $см^2$. Перед осаждением катод обрабатывали в ультразвуковой ванне по 10 мин, сначала в бидистиллированной воде, затем ацетоне и изопропиловом спирте и сушили в струе N_2. На электроды, расстояние между которыми было 15 мм, подавалось напряжение 50–200 В в течении 1–30 мин. После завершения ЭФО образцы сначала сушили 1 ч при температуре 120 °С, а затем проводилось спекание 1 ч при температуре 425 °С.

XRD спектр полученных пленок, дающий информацию о пиках, их положении и интенсивности показан на рис. 1.

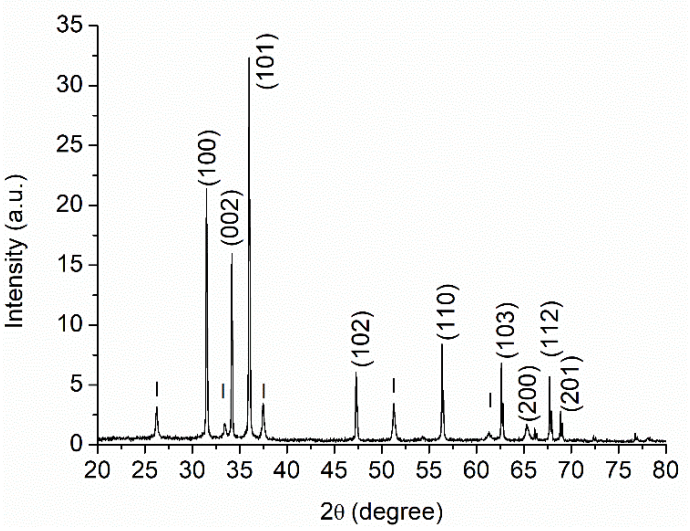


Рис. 1. XRD спектр пленки ZnO на стеклянной подложке с проводящим FTO покрытием (100 В, 10 мин.)

Наблюдаемые пики (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) и (201) соответствуют структуре вюрцита ZnO (JCPDS No 01-079-0206). Другие наблюдаемые пики соответствуют стеклянным подложкам с покрытием FTO на которых получены пленки ZnO. Размеры кристаллитов вычислялись по формуле Шеррера. Средний размер нанокристаллитов ZnO в полученных электрофоретическим осаждением тонких пленках оказался равным ~ 97 нм. Т.е. размер нанокристаллитов в осажденных пленках больше, чем размер нанокристаллитов в исходном порошке. Это указывает на незначительную коагуляцию наночастиц при спекании образца.

На рис. 2 представлены зависимости массы электрофоретически осажденной пленки ZnO от времени при различных значениях приложенного напряжения.

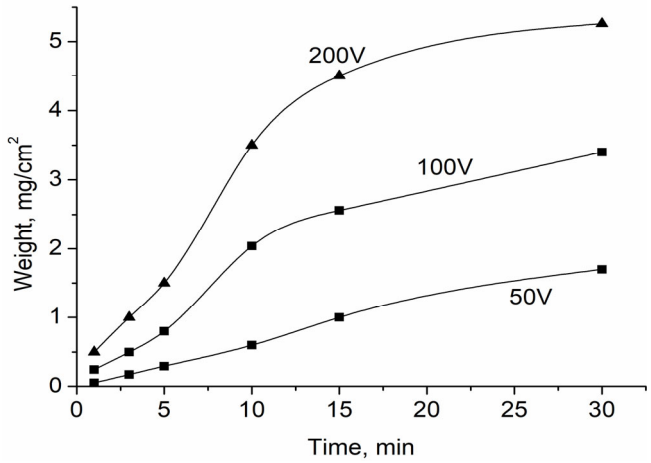


Рис. 2. Зависимость осажденной массы ZnO от времени при различных значениях приложенного напряжения

Как видно из рисунка при малых временах (<10 мин) осаждения масса пленок, а значит и толщина линейно увеличивается со временем. При больших временах осаждения скорость осаждения замедляется. Это замедление характерно для процесса ЭФО и связано с перераспределением приложенного напряжения с ростом толщины слоя ZnO [3, 5]. С ростом толщины пленки возрастает и сопротивление этого слоя, что и приводит к уменьшению скорости осаждения.

На рис. 3 показаны фотографии поверхности полученных пленок. Как видно из рисунка с увеличением времени осаждения происходит укрупнение зерен на поверхности и увеличивается ее шероховатость. Несмотря на это во всех образцах отсутствуют трещины. Отсутствие трещин свидетельствует о хорошем качестве пленок и связано с преимуществом использования изобутилового спирта как дисперсионной среды.

Рис. 3. Фотографии поверхности пленок ZnO полученных при различных временах осаждения: a – 1 мин, b – 10 мин, c – 30 мин

По сравнению с традиционно применяемыми дисперсионными средами давление паров изобутилового спирта низкое, что и приводит к низкой скорости испарения исключая появление трещин при сушке пленок.

Таким образом применение изобутилового спирта как дисперсионной среды позволяя получению стабильной суспензии приводит к получению однородных пленок наночастиц ZnO с контролируемой толщиной.

Литература

1. Moezzi, A.; McDonagh, A. M.; Cortie, M. B., Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, *Chem. Eng. J.,* 2012, **185-186**: 1-22.
2. Klingshirn, C.R.; Meyer, B.K.; Waag, A.; Hoffmann, A.; Geurts, J. *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, 2010, Springer, Heidelberg.
3. Laxmidhar Besra, Meilin Liu. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, 2007, **52(1),** 1–61.
4. Verde, M. EPD-deposited ZnO thin films: a review, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.,* 2014, **53 (4)**, 149-161.
5. Y.-C. Wang, I.-C. Leu, M.-H. Hon. Kinetics of Electrophoretic Deposition for Nanocrystalline Zinc Oxide Coatings. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004, **87**, 1, 84-88.

ISOBUTYL ALCOHOL AS A DISPERSION MEDIUM IN ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF ZNO NANOPARTICLES

Rustamov F.A.[1], Mamedov M.Z.[1], Bagiev V.E.[1], Askerova P.A.[2]

[1]Baku State University, Institute for Physical Problems, Baku
[2]Institute of Physics of Azerbaijan Ministry of Science and Education, Baku

Electrophoretic deposition of ZnO nanoparticles was carried out from its stable suspension in isobutyl alcohol. Deposition was performed at voltages of 50, 100, and 200 V for 1 to 30 minutes. All resulting ZnO films were uniform and crack-free. Sintering of the layers was found to result in some enlargement of the nanoparticles.

УДК 546.05 26-21

ОПТИМИЗАЦИЯ ДОПИРОВАНИЯ ПЕРОВСКИТА $CsPbBr_3$ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Пшуков А.М., Кокоева А.А., Азизов И.К., Якуба Ю.Ф., Кашежев А.З., Ермоленко Д.Н., Шогенова М.М., Ханукаева Е.И.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
pshukov1959@mail.ru

В работе рассмотрена модельная оценка влияния совместного допирования перовскита $CsPbBr_3$ ионами Nd^{3+} и частичного замещения Br^- на Cl^- на фотолюминесцентные характеристики материала. На основе аппроксимационных зависимостей построены графики изменения положения максимума фотолюминесценции и расчетной квантовой эффективности от состава. Показано, что увеличение содержания Nd^{3+} и Cl^- приводит к смещению PL-пика в коротковолновую область, а область наибольшей расчетной эффективности соответствует умеренным концентрациям допирующих компонентов.

Ключевые слова: *$CsPbBr_3$, перовскит, фотолюминесценция, допирование, неодим, квантовая эффективность, моделирование.*

Введение

Галогенидные перовскиты типа $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) относятся к числу перспективных материалов для фотоники и оптоэлектроники. Их интерес определяется высокой интенсивностью фотолюминесценции, относительно узкой спектральной линией, а также возможностью настройки оптических свойств за счет изменения химического состава [1-3]. Для прикладных задач, связанных с источниками излучения и сцинтилляционными детекторами, важны не только высокая эффективность свечения, но и управляемое положение спектрального максимума [4-6].

Одним из способов управления спектром является введение в структуру перовскита примесных ионов. В частности, ионы редкоземельных элементов могут влиять на энергетическую структуру материала и процессы рекомбинации носителей заряда. Дополнительным инструментом настройки является частичное замещение галогенов: переход от Br^- к Cl^- обычно приводит к увеличению эффективной ширины запрещенной зоны и сдвигу излучения в синюю область спектра [7-9].

В настоящей работе рассматривается система $CsPb_{1-x}Nd_{xx}Br_{3-y}Cl_y$. Цель исследования заключается в оценке совместного влияния концентрации Nd^{3+} и степени замещения Br^- на Cl^- на положение PL-пика и расчетную квантовую эффективность. Работа носит расчетно-модельный характер и предназначена для предварительного выбора перспективных областей состава перед проведением синтеза и экспериментальной проверки.

Методика моделирования

Моделирование проводилось для обобщенной системы $CsPb_{1-x}Nd_{xx}Br_{3-y}Cl_y$, где x характеризует долю замещения Pb^{2+} ионами Nd^{3+}, а y отражает степень частичного замещения Br^- на Cl^-. Положение максимума фотолюминесценции рассматривалось в рамках аппроксимационной модели, в которой учитывается вклад катионного и анионного замещения.

Для описания квантовой эффективности использовалась двумерная модельная функция с максимумом в области умеренных концентраций допантов. Такой подход позволяет наглядно показать, что чрезмерное увеличение концентрации примесных компонентов может приводить не только к смещению спектра, но и к снижению эффективности излучения вследствие роста дефектности и усиления безызлучательных каналов рекомбинации.

Расчеты и построение графиков выполнены с использованием Python и библиотеки Matplotlib. Полученные зависимости представлены в виде линейного графика, контурной карты, трехмерной поверхности и карты расчетной квантовой эффективности. Следует подчеркнуть, что приведенные значения являются модельными и должны рассматриваться как ориентир для планирования экспериментального синтеза.

Результаты и обсуждение

На первом этапе была рассмотрена зависимость положения PL-пика от концентрации Nd^{3+} при фиксированном галогенном составе. Как видно из рис. 1, увеличение содержания неодима приводит к последовательному смещению максимума фотолюминесценции в коротковолновую область. В рамках используемой аппроксимации достижение области около 420 нм требует значительной концентрации Nd^{3+}, что в реальном материале может быть ограничено фазовой стабильностью и ростом числа дефектных центров. В таблице 1 приведены примеры сочетаний концентраций Nd^{3+} и Cl^-, позволяющих получить расчётный PL-пик вблизи 420 нм.

Для оценки совместного влияния катионного и анионного замещения была построена контурная карта положения PL-пика. На рис. 2 показано, что как увеличение концентрации Nd^{3+}, так и замещение Br^- на Cl^- способствуют уменьшению длины волны излучения. При этом вклад неодима в данной модели проявляется сильнее, тогда как хлоридная компонента выполняет дополнительную корректирующую роль.

Более наглядное представление расчетной зависимости приведено на рис. 3. Трехмерная поверхность показывает, что переход к коротковолновому излучению может быть достигнут несколькими путями: за счет увеличения содержания Nd^{3+}, за счет роста доли Cl^- или посредством их совместного подбора. Такой подход удобен для выбора экспериментальных составов, поскольку позволяет избежать избыточного легирования одним компонентом.

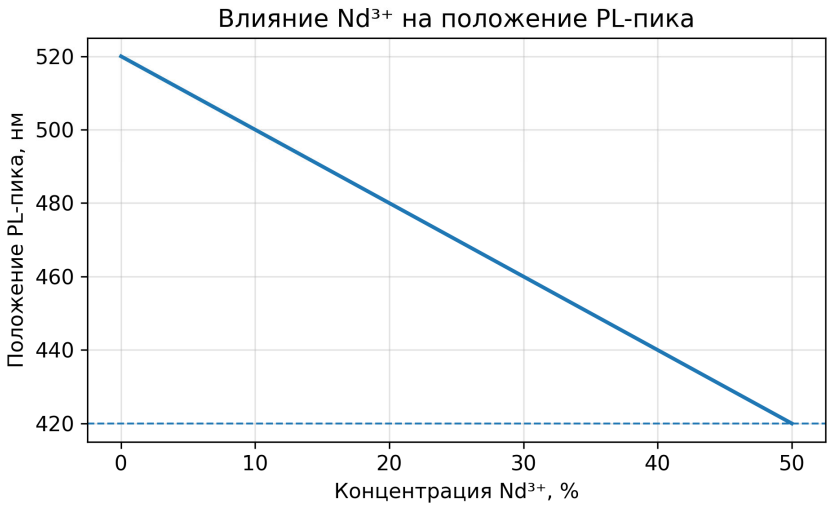


Рис. 1. Зависимость положения максимума фотолюминесценции перовскита $CsPbBr_3$ от концентрации ионов Nd^{3+}. Увеличение содержания неодима приводит к смещению PL-пика в коротковолновую область спектра

Таблица 1. Примеры сочетаний концентраций Nd^{3+} и Cl^-, соответствующих расчетному PL-пику около 420 нм

Nd^{3+}, %	Замещение Br^- на Cl^-, %	PL-пик, нм
30	80	≈420
40	40	≈420
50	0	≈420

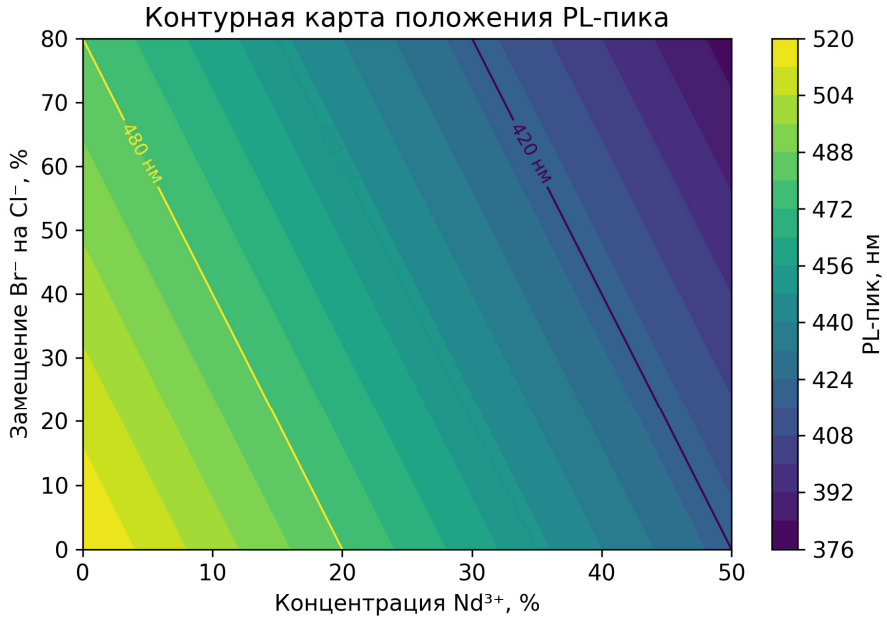


Рис. 2. Контурная карта зависимости положения PL-пика от концентрации Nd^{3+} и степени замещения Br^- на Cl^- в системе $CsPb_{1-x}Nd_xBr_{3-\gamma}Cl_\gamma$. Цветовая шкала отражает рассчитанное положение максимума фотолюминесценции

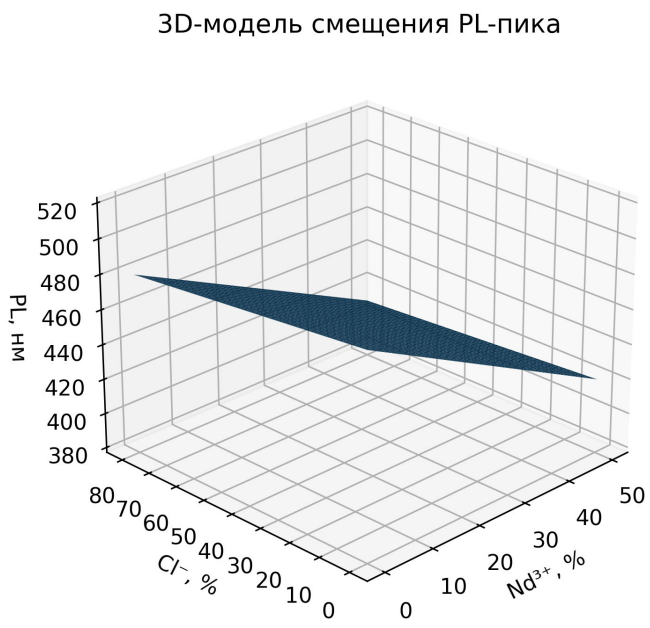


Рис. 3. Трехмерная поверхность зависимости длины волны фотолюминесценции от концентрации Nd^{3+} и степени замещения Br^{-} на Cl^{-}. Модель демонстрирует совместное влияние катионного и анионного замещения на спектральное положение PL-пика

Следующим этапом была оценена расчетная квантовая эффективность. На рис. 4 видно, что максимум эффективности соответствует не предельным, а умеренным концентрациям допирующих компонентов. В рамках данной модели наиболее благоприятная область находится при содержании Nd^{3+} порядка 15–25 % и замещении Br^{-} на Cl^{-} порядка 20–40 %. За пределами этой области эффективность снижается, что можно связать с вероятным увеличением концентрации дефектов и безызлучательных потерь.

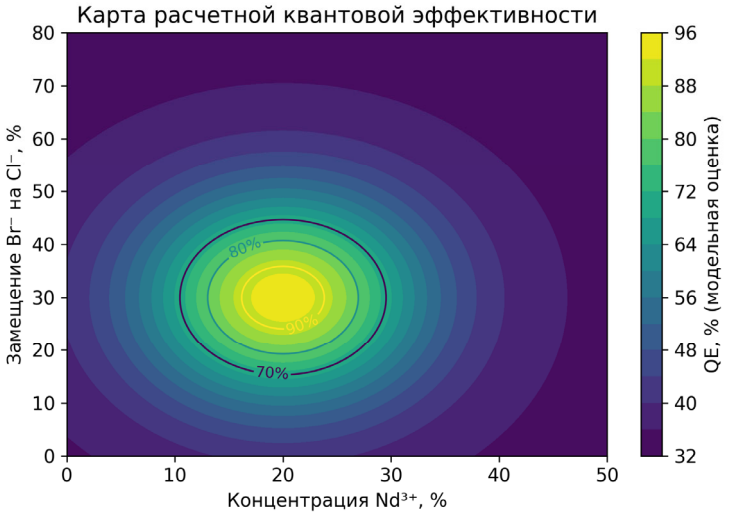


Рис. 4. Карта распределения квантовой эффективности в зависимости от концентрации Nd^{3+} и степени замещения Br^{-} на Cl^{-}. Область максимальных значений соответствует умеренным концентрациям допирующих компонентов

Трехмерная визуализация расчетной поверхности квантовой эффективности представлена на рис. 5. Данный график подтверждает наличие локальной области оптимального состава, в которой сохраняется высокая эффективность излучения. Практический смысл этого результата состоит в том, что при планировании синтеза целесообразно выбирать не максимальные концентрации допантов, а сбалансированное окно состава. В таблице 2 обобщены концентрационные интервалы, соответствующие повышенной расчётной квантовой эффективности (QE> 80 %).

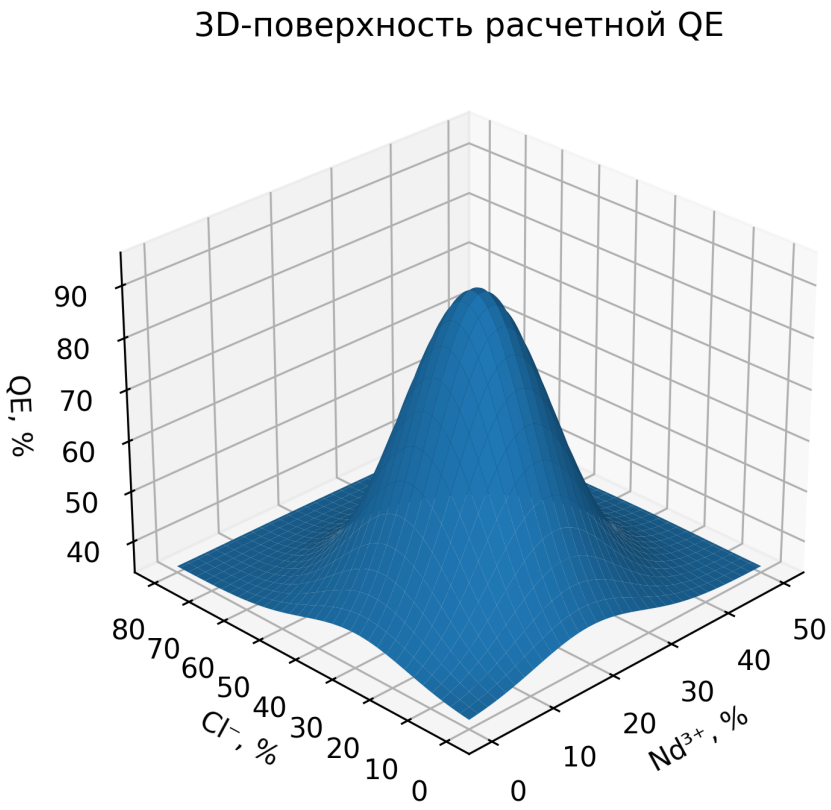


Рис. 5. Трехмерная поверхность расчетной квантовой эффективности для системы $CsPb_{1-x}Nd_xBr_{3-\gamma}Cl_\gamma$. Максимум соответствует области умеренного совместного допирования

Таблица 2. Модельное окно состава с повышенной расчетной квантовой эффективностью

Nd^{3+}, %	Замещение Br^- на Cl^-, %	Расчетная QE, %
20	20	>80
20	30	максимальная область
20	40	>80

Таким образом, результаты моделирования показывают, что для получения синего излучения и сохранения высокой эффективности целесообразно использовать комбинированный подход: умеренное введение Nd^{3+} совместно с частичным замещением Br^- на Cl^-. При этом окончательный

выбор состава должен уточняться экспериментально, поскольку реальная фотолюминесценция зависит от условий синтеза, размера нанокристаллов, поверхностной пассивации и степени дефектности.

Выводы

Показано, что модельное допирование $CsPbBr_3$ ионами Nd^{3+} и частичное замещение Br^- на Cl^- позволяют управлять положением максимума фотолюминесценции.

Установлено, что увеличение концентрации Nd^{3+} оказывает выраженное влияние на смещение PL-пика в коротковолновую область, а замещение Br^- на Cl^- усиливает этот эффект.

Определена область составов с повышенной расчетной квантовой эффективностью: Nd^{3+} порядка 15–25 % и замещение Br^- на Cl^- порядка 20–40 %.

Полученные результаты могут служить основой для планирования дальнейших экспериментов по синтезу перовскитных квантовых точек с управляемыми оптическими характеристиками.

Финансирование

Исследования выполнены за счёт гранта Российского научного фонда, проект № 25-12-00322.

Литература

1. Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M.I. et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ($CsPbX_3$, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. Science. 2015. Vol. 348. P. 192–197.
2. Xie Y. et al. Nd^{3+}-doped $CsPbBr_3$ perovskite nanocrystals with blue emission and enhanced photoluminescence properties. Advanced Science. 2020. Vol. 7. 2001698.
3. Kachhap S. et al. Lanthanide-doped lead halide perovskites: advances in optical properties and stability. Journal of Materials Chemistry C. 2022. Vol. 10. P. 3773–3799.
4. Wang Y. et al. Perovskite nanocrystal scintillators for radiation detection. Nature Communications. 2020. Vol. 11. 6167.
5. Wu J. et al. Efficient perovskite scintillators based on energy-transfer heterostructures. Nature Communications. 2022. Vol. 13. 5389.
6. Zhai Y. et al. Co-doping strategies for improving photoluminescence of lead halide perovskites. Nano Letters. 2019. Vol. 19. P. 5067–5074.
7. Альтудов Ю.К., Кармоков А.М., Пшуков А.М. Фотолюминесцентные свойства водных растворов триглицинсульфата различных концентраций // Письма в Журнал технической физики. 2025. Т. 51. № 17. С. 41-44.

8. Пшуков А.М., Кокоева А.А., Якуба Ю.Ф., Кашежев А.З. Квантовые точки перовскита, легированные ионом неодима: синтез, оптические свойства. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2025. № 17. С. 742-751.
9. Пшуков А.М., Кокоева А.А., Ермоленко Д.Н., Кашежев А.З. О возможности использования нафталиновых кристаллов при получении жидких органических сцинтилляторов для использования в нейтринной физике. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2025. № 17. С. 148-160.

OPTIMIZATION OF CSPBBR$_3$ PERVOSKITE DOPING TO CONTROL PHOTOLUMINESCENT CHARACTERISTICS

Pshukov A.M., Kokoeva A.A., Azizov I.K., Yakuba Yu.F., Kashezhev A.Z., Ermolenko D.N., Shogenova M.M., Khanukayeva E.I.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The paper considers a model assessment of the effect of the joint doping of $CsPbBr_3$ perovskite with Nd^{3+} ions and partial substitution of Br^- for Cl^- on the photoluminescent characteristics of the material. Based on the approximation dependencies, the graphs of the change in the position of the maximum photoluminescence and the calculated quantum efficiency from the composition are constructed. It is shown that an increase in the content of Nd^{3+} and Cl^- leads to a shift of the PL peak to the short-wavelength region, and the region of the highest calculated efficiency corresponds to moderate concentrations of the dopant components.

Keywords: *$CsPbBr_3$, perovskite, photoluminescence, doping, neodymium, quantum efficiency, modeling.*

УДК 546.05 26-22

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $CsPbBr_3$ В КУБИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Пшуков А.М., Кокоева А.А., Азизов И.К., Якуба Ю.Ф., Кашежев А.З., Ермоленко Д.Н., Шогенова М.М., Ханукаева Е.И.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
pshukov1959@mail.ru

Проведено DFT-исследование $CsPbBr_3$ (кубическая фаза, функционал PBEsol). Оптимизированный параметр решётки – 5,999 Å, ширина запрещённой зоны – 1,75 эВ (ниже эксперимента, что характерно для GGA). Сопоставление с экспериментальными спектрами поглощения и пропускания дисперсии в толуоле показало: УФ-полоса около 305 нм связана с растворителем. Край поглощения в видимой области (500–520 нм) соответствует литературным данным для $CsPbBr_3$. Фононный расчёт выявил динамическую нестабильность кубической фазы при 0 К. Полученные результаты подтверждают перспективность $CsPbBr_3$ для оптоэлектроники.

Ключевые слова: *$CsPbBr_3$, галогенидные перовскиты, DFT, PBEsol, электронная структура, оптическое поглощение, квантовые точки, толуол.*

Введение

Галогенидные перовскиты общей формулы ABX_3 в последние годы стали одними из наиболее активно изучаемых материалов для солнечной энергетики, фотодетекторов, светодиодов и других оптоэлектронных устройств [1-3]. Их перспективность связана с сочетанием высокого коэффициента поглощения света, хорошей подвижности носителей заряда, сравнительно низкой стоимости получения и возможности варьирования состава в широких пределах.

Среди неорганических галогенидных перовскитов особое место занимает $CsPbBr_3$ [4-6]. В отличие от гибридных органо-неорганических соединений, таких как $MAPbI_3$, в структуре $CsPbBr_3$ органический катион заменён на ион цезия. Это повышает термическую и химическую стабильность материала, что особенно важно для практического применения. Экспериментально определяемая ширина запрещённой зоны $CsPbBr_3$ обычно находится в диапазоне 2,29–2,36 эВ, что соответствует поглощению в видимой области спектра и делает данный материал перспективным для светодиодов, фотодетекторов и тандемных солнечных элементов [7–11].

В зависимости от температуры $CsPbBr_3$ может существовать в нескольких структурных модификациях: орторомбической, тетрагональной и кубической. При комнатной температуре более устойчивой является низкосимметричная фаза, тогда как кубическая фаза реализуется при повышен-

ных температурах. Несмотря на это, кубическая структура часто используется в теоретических расчётах как удобная модельная система. Высокая симметрия кубической фазы позволяет упростить расчёт и выделить основные особенности электронной структуры материала.

Первопринципное моделирование электронной структуры $CsPbBr_3$ важно для понимания природы валентной зоны и зоны проводимости, роли атомных орбиталей Pb, Br и Cs, а также для интерпретации оптических переходов. При этом следует учитывать, что стандартные GGA-функционалы, включая PBE и PBEsol, как правило, занижают ширину запрещённой зоны полупроводников. Для свинецсодержащих галогенидных перовскитов дополнительным фактором является сильное спин-орбитальное взаимодействие, которое существенно влияет на положение краёв зон. Поэтому результаты расчётов без учёта SOC следует рассматривать как качественное приближение, пригодное для анализа общих закономерностей, но не для точного количественного определения ширины запрещённой зоны.

В настоящей работе выполнен расчёт кристаллической и электронной структуры кубического $CsPbBr_3$ методом DFT-PBEsol. Дополнительно проведено сопоставление расчётных данных с экспериментальными спектрами поглощения и пропускания дисперсии $CsPbBr_3$ в толуоле. Особое внимание уделено корректной интерпретации спектра: интенсивная полоса около 305 нм не рассматривается как характеристическое поглощение $CsPbBr_3$, поскольку, по-видимому, связана с вкладом растворителя и особенностями регистрации в УФ-области. Для анализа оптических свойств перовскитных квантовых точек более значимым является край поглощения в области 500–520 нм.

Методология

Расчёты проводились в программном пакете Quantum ESPRESSO v.6.4.1. В качестве обменно-корреляционного функционала использовался PBEsol, относящийся к классу обобщённой градиентной аппроксимации. Для описания взаимодействия ионов и валентных электронов применялись PAW-псевдопотенциалы из библиотеки PSlibrary 1.0.0.

Энергия обрезания плоских волн составляла 50 Ry, а энергия обрезания плотности заряда – 400 Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось с использованием сетки Монкхорста–Пака 8×8×8 для SCF-расчёта и 12×12×12 для расчёта плотности электронных состояний. Зонная структура рассчитывалась вдоль высокосимметричного пути $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow R \rightarrow X$.

Геометрическая оптимизация выполнялась методом BFGS до достижения остаточных сил менее 10^{-4} Ry/a.e. Спин-орбитальное взаимодействие в настоящей работе не учитывалось. Это ограничение необходимо принимать во внимание при сопоставлении расчётной ширины запрещённой зоны с экспериментальными данными, поскольку для Pb-содержащих перовскитов SOC оказывает существенное влияние на электронную структуру.

Экспериментальные спектры поглощения и пропускания были получены для дисперсии $CsPbBr_3$ в толуоле в диапазоне 190–900 нм. При анализе спектров учитывалось, что коротковолновая УФ-область может содержать вклад растворителя и не всегда отражает собственные оптические переходы перовскитных квантовых точек.

Результаты и обсуждение

1. Кристаллическая структура. После оптимизации структура $CsPbBr_3$ сохранила идеальную перовскитную симметрию Pm-3m. В кубической ячейке ионы Pb^{2+} находятся в вершинах куба, ион Cs^{+} расположен в центре ячейки, а ионы Br^{-} занимают положения, соответствующие формированию октаэдров $PbBr_6$ (рис. 1).

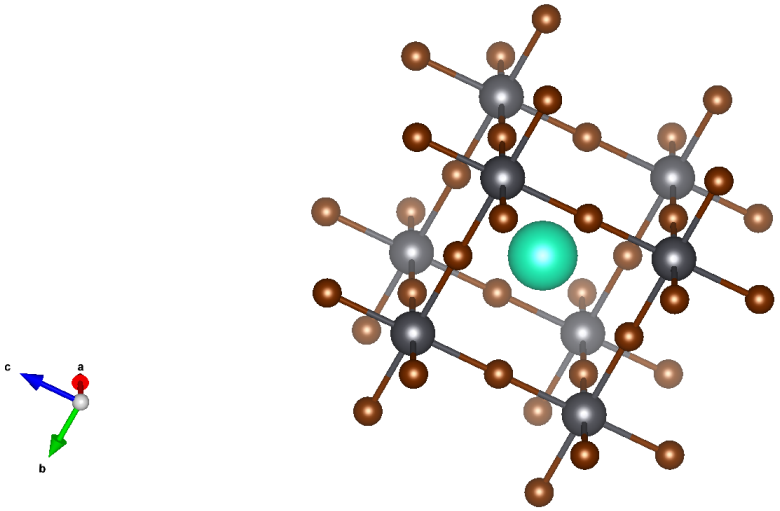


Рис. 1. Геометрия кубической структуры $CsPbBr_3$ после оптимизации

Оптимизированный параметр решётки составил 5,999 Å, что несколько выше экспериментального значения. Такое завышение параметра решётки характерно для расчётов в рамках GGA-подходов и не противоречит известным данным для аналогичных галогенидных перовскитов (таблица 1).

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры $CsPbBr_3$ после оптимизации и сравнение с экспериментальными данными

Параметр	DFT-PBEsol	Эксперимент	Отклонение
Параметр решётки a, Å	5,999	5,874	+2,1 %
Объём ячейки, Å³	215,86	202,8	+6,4 %
Плотность, г/см³	4,460	4,55	−2,0 %
Пространственная группа	Pm-3m	Pm-3m	—

Небольшое завышение параметра решётки на 2,1 % можно считать приемлемым для используемого уровня теории. При этом сохранение кубической симметрии после оптимизации позволяет использовать полученную структуру для дальнейшего анализа электронной плотности состояний, зонной структуры и колебательных свойств.

2. Электронная структура и сопоставление с оптическим поглощением. Полная энергия системы по результатам SCF-расчёта составила −1516,84 Ry. Анализ плотности электронных состояний показывает, что $CsPbBr_3$ является прямозонным полупроводником с расчётной шириной запрещённой зоны 1,75 эВ (рис. 2). Полученное значение ниже экспериментального диапазона 2,29–2,36 эВ, что является ожидаемым следствием использования GGA-функционала. Основные расчётные характеристики электронной структуры CsPbBr3 приведены в таблице 2.

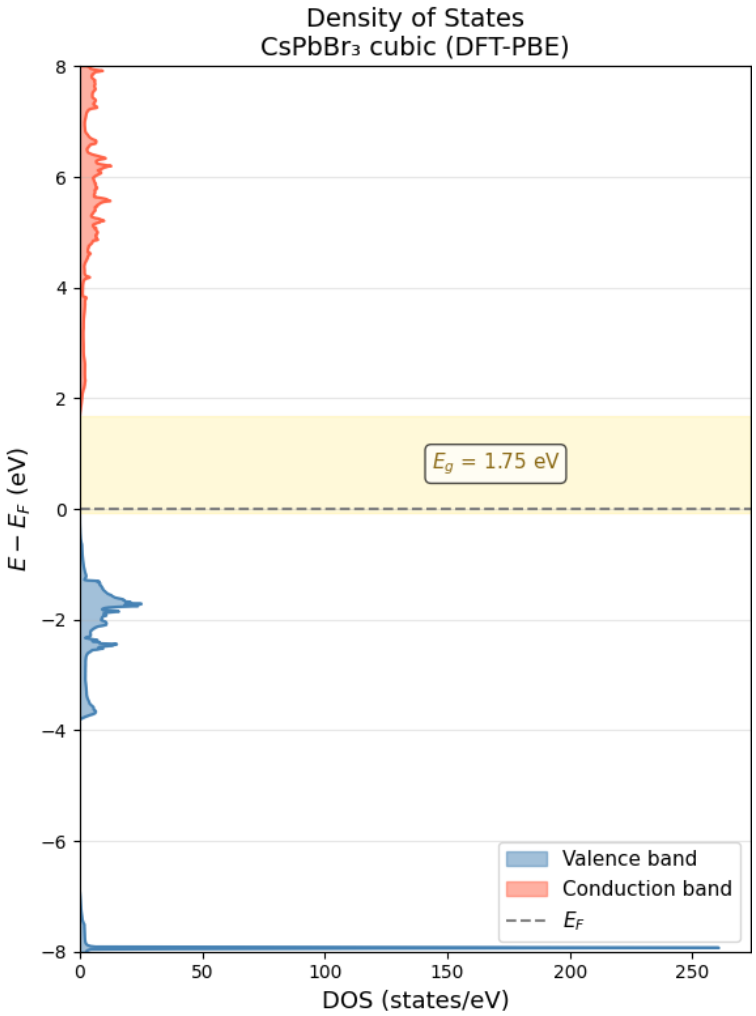


Рис. 2. Полная плотность электронных состояний CsPbBr3, рассчитанная методом DFT-PBEsol

Таблица 2. Основные расчётные характеристики электронной структуры $CsPbBr_3$

Параметр	Значение
Ширина запрещённой зоны Eg	1,75 эВ
Тип перехода	прямой
Уровень Ферми	2,861 эВ
Путь в зоне Бриллюэна	Γ → X → M → Γ → R → X

Занижение ширины запрещённой зоны относительно экспериментальных значений связано с известными ограничениями полулокальных обменно-корреляционных функционалов. Кроме того, в настоящем расчёте не

учитывалось спин-орбитальное взаимодействие, которое для соединений свинца может существенно изменять положение краёв валентной зоны и зоны проводимости. Для более точного количественного описания электронной структуры $CsPbBr_3$ в дальнейшем целесообразно использовать расчёты с учётом SOC, гибридные функционалы или многочастичный подход GW.

Для экспериментального сопоставления были проанализированы спектры оптического поглощения и пропускания дисперсии $CsPbBr_3$ в толуоле в диапазоне 190–900 нм (рис. 3). В спектре наблюдается интенсивная полоса в коротковолновой УФ-области с максимумом около 305 нм. Однако данная полоса, по-видимому, связана преимущественно с поглощением толуола и особенностями регистрации в УФ-диапазоне. Поэтому её нельзя рассматривать как характеристический оптический переход перовскитных квантовых точек $CsPbBr_3$ и нельзя использовать для оценки ширины запрещённой зоны материала.

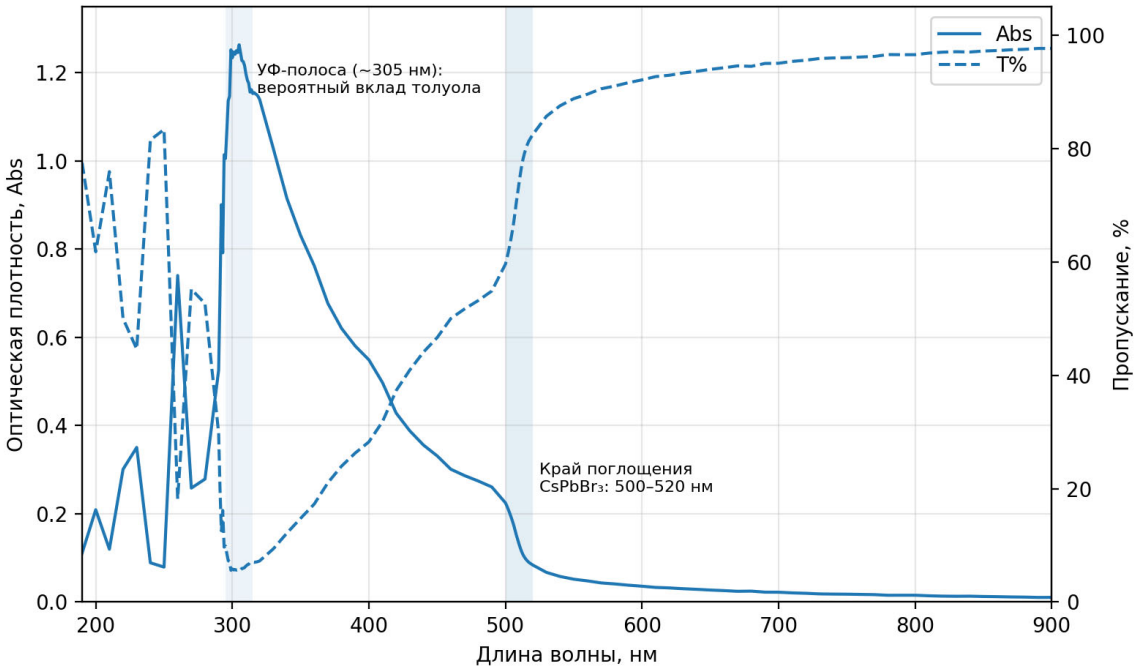


Рис. 3. Экспериментальные спектры оптического поглощения и пропускания дисперсии $CsPbBr_3$ в толуоле в диапазоне 190–900 нм

Более информативной для $CsPbBr_3$ является видимая область спектра. В ней наблюдается выраженное изменение оптической плотности в дипазоне примерно 500–520 нм. Согласно экспериментальным данным, при 500 нм оптическая плотность составляет приблизительно 0,225, при 510 нм – около 0,131, а при 520 нм – около 0,084. Одновременно пропускание возрастает от примерно 59,6 % при 500 нм до более 82 % в области 520 нм. Такой характер изменения спектра указывает на наличие края поглощения, связанного с межзонными оптическими переходами $CsPbBr_3$.

Оценочно край поглощения вблизи 510–520 нм соответствует энергии порядка 2,38–2,43 эВ, что находится значительно ближе к литературным экспериментальным значениям ширины запрещённой зоны $CsPbBr_3$, чем расчётное значение 1,75 эВ, полученное в рамках DFT-PBEsol. Таким образом, экспериментальный спектр подтверждает, что для интерпретации оптических свойств исследуемого образца следует ориентироваться не на УФ-полосу около 305 нм, а на край поглощения в видимой области спектра.

Интенсивная полоса около 305 нм, по-видимому, связана преимущественно с вкладом растворителя и не рассматривалась как характеристический переход $CsPbBr_3$. Для анализа оптических свойств перовскитных квантовых точек наиболее информативен край поглощения в области 500–520 нм.

Следует отметить, что для более строгого определения оптической ширины запрещённой зоны необходимо проводить дополнительную обработку спектров, включая построение зависимости Тауца. Кроме того, для корректного исключения вклада растворителя желательно регистрировать и вычитать спектр чистого толуола, измеренный в тех же условиях и в той же кювете. Тем не менее уже имеющиеся данные позволяют качественно сопоставить экспериментальный край поглощения с расчётной электронной структурой $CsPbBr_3$.

3. Динамическая стабильность. Фононный расчёт был выполнен в рамках теории функционала плотности возмущений. Наличие мнимых частот указывает на динамическую нестабильность кубической фазы $CsPbBr_3$ при $T = 0$ K. Такой результат согласуется с известным представлением о том, что кубическая фаза $CsPbBr_3$ является высокотемпературной и при понижении температуры переходит в низкосимметричные модификации.

Следует подчеркнуть, что расчёт фононов только в точке Г даёт ограниченное представление о динамической устойчивости структуры. Для более полного анализа необходимо рассчитать фононную дисперсию по всей зоне Бриллюэна, включая точки M и R, где для галогенидных перовскитов часто проявляются мягкие моды, связанные с поворотами октаэдров $PbBr_6$. Такой расчёт может быть выполнен в дальнейшем как расширение настоящей работы.

Выводы

Проведённое исследование кубической фазы $CsPbBr_3$ в рамках DFT-PBEsol дало параметр решётки 5,999 Å (отклонение 2,1 % от эксперимента), а расчёт электронной структуры показал, что материал является прямозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны 1,75 эВ – ниже экспериментальных значений (2,29–2,36 эВ) из-за ограничений GGA-функционалов и отсутствия учёта спин-орбитального взаимодействия. Экспериментально обнаружена интенсивная полоса в УФ-области (около 305 нм), связанная с растворителем, тогда как край поглощения в видимой области (500–520 нм) соответствует энергии 2,38–2,43 эВ, что согласуется

с литературными данными. Фононный расчёт выявил мнимые моды, указывающие на динамическую нестабильность кубической фазы при нулевой температуре. В целом $CsPbBr_3$ обладает перспективными для оптоэлектроники свойствами, однако для дальнейшего развития требуется учёт спин-орбитального взаимодействия, расчёт оптических функций, построение зависимости Тауца и корректировка фонового вклада растворителя.

Финансирование

Исследования выполнены за счёт гранта Российского научного фонда, проект № 25-12-00322.

Литература

1. Islam M.T. et al. A comparative study of the mechanical stability, electronic and optical properties of $CsPbX_3$ // RSC Advances. – 2022. – Vol. 12. – P. 26601.
2. Srivastava M. et al. Electronic and optical properties of bulk and surface of $CsPbBr_3$ perovskite // Scientific Reports. – 2021. – Vol. 11. – Art. 20337.
3. Barroso-Flores J. et al. Tuning the Band Gap in the Halide Perovskite $CsPbBr_3$ through Sr Substitution // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – Vol. 14. – P. 40340.
4. Hossain M.K. et al. Harnessing the potential of $CsPbBr_3$-based perovskite solar cells // RSC Advances. – 2023. – Vol. 13.
5. Giannozzi P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Vol. 21. – P. 395502.
6. Giannozzi P. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – Vol. 29. – P. 465901.
7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Physical Review Letters. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865.
8. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Physical Review B. – 1994. – Vol. 50. – P. 17953.
9. Альтудов Ю.К., Кармоков А.М., Пшуков А.М. Фотолюминесцентные свойства водных растворов триглицинсульфата различных концентраций // Письма в Журнал технической физики. 2025. Т. 51. № 17. С. 41–44.
10. Пшуков А.М., Кокоева А.А., Якуба Ю.Ф., Кашежев А.З. Квантовые точки перовскита, легированные ионом неодима: синтез, оптические свойства. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2025. № 17. С. 742-751.
11. Пшуков А.М., Кокоева А.А., Ермоленко Д.Н., Кашежев А.З. О возможности использования нафталиновых кристаллов при получении жидких органических сцинтилляторов для использования в нейтринной физике. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2025. № 17. С. 148-160.

FIRST-PRINCIPLE STUDY OF THE ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF $CsPbBr_3$ IN THE CUBIC PHASE

Pshukov A.M., Kokoeva A.A., Azizov I.K., Yakuba Yu.F., Kashezhev A.Z., Ermolenko D.N., Shogenova M.M., Khanukayeva E.I.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

A DFT study of $CsPbBr_3$ (cubic phase, PBEsol functional) was conducted. The optimized lattice parameter is 5.999 Å, and the band gap is 1.75 eV (lower than the experimental value, which is typical for GGA). Comparison with experimental absorption and transmission spectra of dispersion in toluene showed that the UV band around 305 nm is associated with the solvent. The absorption edge in the visible region (500–520 nm) corresponds to the literature data for $CsPbBr_3$. The phonon calculation revealed the dynamic instability of the cubic phase at 0 K. The obtained results confirm the prospects of $CsPbBr_3$ for optoelectronics.

Keywords: *$CsPbBr_3$, halide perovskites, DFT, PBEsol, electronic structure, optical absorption, quantum dots, toluene.*

УДК: 544.778.4 26-33

НАПРАВЛЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВ-ГРАНАТОВ И ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Хайманов С.А., Накусов А.Т., Цидаева Н.И., Хубаев А.К., Гордеев Г.О.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Образцы на основе материалов $Sm_3Fe_5O_{12}$, $Pr_3Fe_5O_{12}$, $Er_3Fe_5O_{12}$ и $CoFe_2O_4$ в виде порошков синтезированы с использованием технологии гидротермального синтеза. Методами СЗМ и СЭМ исследованы геометрические особенности частиц и структура поверхности полученных материалов. Результаты исследования подтверждают, что уменьшение размеров частиц путем регулирования параметров синтеза улучшает магнитные и адсорбционные свойства исследуемых материалов. Показана методика контроля чистоты синтезированных материалов от примесей Fe_2O_3. Подтверждение и контроль необходимого химического состава объектов исследования осуществлялся методами РФА и рамановской спектроскопии. Поглощательная способность фильтрующих материалов в водном растворе с красителем определялась при помощи ИК-спектроскопии и математических расчетов.

В настоящий временной промежуток наноструктурированные гранатные и шпинельные магнитные материалы привлекают широкое внимание благодаря их применению в таких областях как магнитооптическая запись, магнитно-управляемая доставка лекарств, катализ, хранение данных с высокой плотностью, сенсорах, очистке сточных вод и т. д. [1–3].

Поскольку ферриты-гранаты и ферриты-шпинели обладают уникальными свойствами, которые обстоятельно не изучены, необходимо интенсифицировать исследования данных материалов, что позволит расширить круг их возможного применения в новых областях науки и промышленности.

В настоящее время наиболее перспективным направлением является изучение магнитных и адсорбционных свойств ферритов-гранатов и ферритов-шпинелей. Важным является тот факт, что указанные свойства существенно зависят от особенностей поверхностной микроструктуры и формы частиц.

Исходя из анализа работ по данной тематике, вышедших за последние годы, нами была выбрана цель работы, которую можно сформулировать в следующем виде: *детальное и целенаправленное изучение технологии синтеза и свойств ферритов-гранатов и ферритов-шпинелей с использованием широкого круга современных методик исследования для получения материалов с заданными и необходимыми свойствами*.

Объектами исследования являлись наноструктурированные порошки ферритов-гранатов $Sm_3Fe_5O_{12}$, $Pr_3Fe_5O_{12}$, $Er_3Fe_5O_{12}$ и феррита-шпинели $CoFe_2O_4$.

Актуальность проведенных в представленной работе исследований отображается, с одной стороны, поиском оптимальных параметров технологии гидротермального синтеза, а с другой стороны, изучением свойств синтезированных образцов с применением широкого спектра современных методик, позволившим получить материалы с оптимальными параметрами.

Для достижения одной из частей поставленной цели была использована направленная технология гидротермального синтеза, обладающая - большим спектром преимуществ, такими как достаточная простота воплощения, не требующая дорогостоящего оборудования и расходных материалов, энергоэффективность, не требующая длительного времени для синтеза образцов. Однако присутствует и ряд недостатков, таких как небольшие объемы синтеза порошков и невозможность одновременного синтеза материалов разного химического состава.

Подробно все этапы технологии гидротермального синтеза описаны в работах [4, 5], в данной работе отметим лишь два параметра, при которых проводился синтез, таких как температура синтеза, которая составляла 150, 180, 200 и 240 °C, и количество добавляемой щелочи NaOH 10, 14, 17 и 20 граммов. Данные параметры являются основополагающими при формировании поверхностной микроструктуры, а также формы и размеров частиц при синтезе материалов.

Исследование синтезированных гранатов и шпинелей проводилось в четырех направлениях, а именно: исследование особенностей поверхностной структуры и формы частиц (использовались сканирующая зондовая и электронная микроскопия, а также комбинация методик Раман + АСМ, примененных к одному и тому же участку образца), исследование элементного и химического состава порошков (использовались рентгенофазовый анализ и рамановская спектроскопия), исследование магнитных свойств (использовался вибромагнетометр) и исследование адсорбционных свойств (использовались ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье и математические выражения для вычисления поглощательной способности порошков).

Исследование особенностей поверхностной структуры и формы частиц (СЗМ, СЭМ и Раман + АСМ). Начальные этапы синтеза первых образцов поставили перед нами два вопроса, а именно, образцы обладали большими размерами частиц, которые не соответствовали нашим целям и имели большое количество примеси Fe_2O_3.

Решением стал выбор подходящей температуры синтеза (240 °C) и количества добавляемой щелочи NaOH (14 граммов), это позволило получить образцы с малыми размерами частиц в нанометровом диапазоне и удалить негативно влияющий на свойства образцов примесный материал Fe_2O_3.

Контроль чистоты материала и размеров частиц осуществлялся методами СЗМ, СЭМ и Раман + АСМ. На рисунках 1 и 2 представлены СЗМ- и СЭМ-изображения, позволяющие проследить, как уменьшаются размеры частиц и количество примеси.

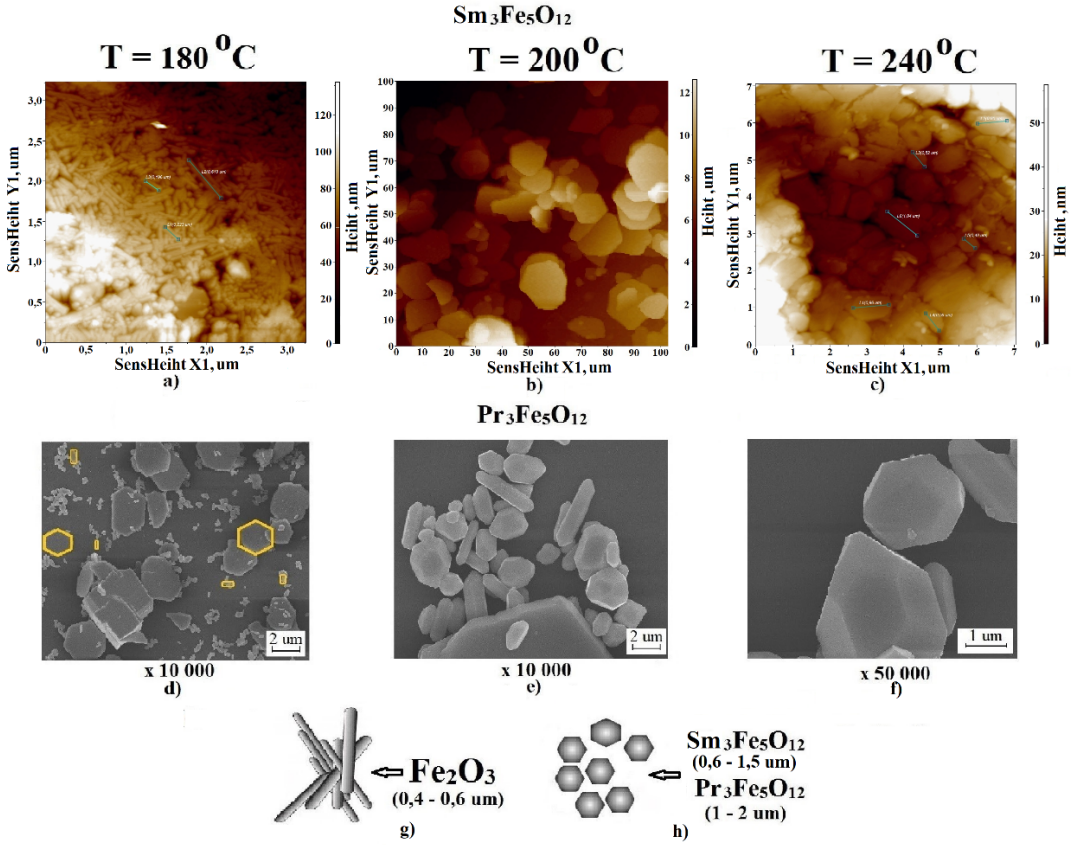


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности порошков $Sm_3Fe_5O_{12}$ при температурах синтеза 180 (a), 200 (b) и 240 °C (c), а также СЭМ – изображения поверхности порошков $Pr_3Fe_5O_{12}$ при температурах синтеза 180 (d), 200 (e) и 240 °C (f)

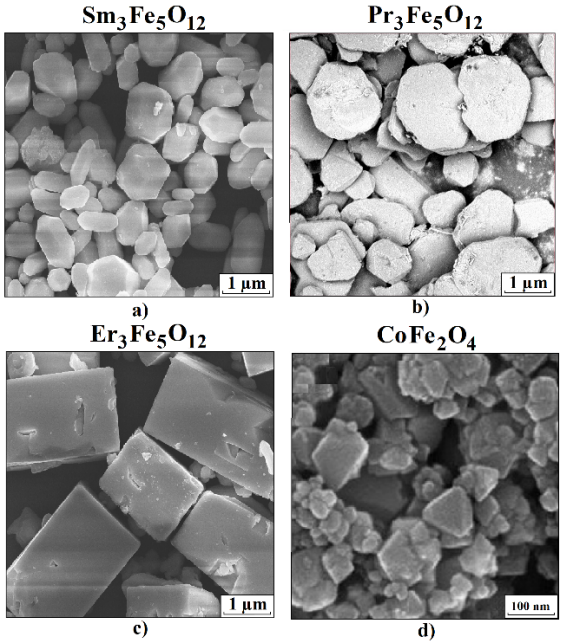


Рис. 2. СЭМ – изображения частиц порошков $Sm_3Fe_5O_{12}$ (a), $Pr_3Fe_5O_{12}$ (b), $Er_3Fe_5O_{12}$ (c) и $CoFe_2O_4$ (d)

Оценка размеров частиц осуществлялась с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 2 представлены результаты данного метода. Интервалы, в которых варьировались размеры частиц, показаны в таблице 1.

Таблица 1. Размеры частиц полученных материалов по данным СЭМ

$Sm_3Fe_5O_{12}$	$Pr_3Fe_5O_{12}$	$Er_3Fe_5O_{12}$	$CoFe_2O_4$
0,6–1,5 мкм	1–2 мкм	2–5 мкм	80–120 нм

Одним из наиболее перспективных и многофункциональных электронно-микроскопических методов исследования поверхности материалов является комбинация АСМ + Раман. В нашей работе данный метод позволил осуществлять не только контроль поверхностных особенностей, но и контроль химического состава поверхности, т.е. одновременно визуализировались геометрические особенности отдельной частицы и ее химический состав [6, 7].

Исследование элементного и химического состава (РФА и Рамановская спектроскопия). Контроль и подтверждение качественного и количественного химического состава синтезированных образцов осуществлялось рентгенофазовым анализом (РФА) и рамановской спектроскопией. Результаты исследований подтверждают, что синтезированные материалы ферриты-гранаты и феррит-шпинель кристаллизуются в кубическую структуру. Пиков, соответствующих отдельным материалам, на дифрактограммах не наблюдается. Видны пики, соответствующие материалам $Sm_3Fe_5O_{12}$, $Pr_3Fe_5O_{12}$, $Er_3Fe_5O_{12}$ и $CoFe_2O_4$. Полученные рамановские спектры также подтверждают химический состав синтезированных материалов. Идентификация пиков на диффрактограммах и спектрах осуществлялась путем сравнения с результатами баз данных.

Исследование магнитных свойств. Одними из основных и перспективных для исследования являются магнитные свойства ферритов- гранатов и ферритов-шпинелей. Определяющим для высоких значений намагниченности насыщения M_s0), остаточной намагниченности M_r и коэрцитивной силы H_c материалов являются размеры частиц, поскольку параметры ферромагнитного состояния наноструктур кардинально отличаются от аналогичных характеристик объемных материалов. Исследование проводилось с применением вибромагнетометра в пределах от +20 до –20 кЭ.

Результаты исследования полевых зависимостей магнитного момента (петель гистерезиса) представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения намагниченности насыщения *Ms*, остаточной намагниченности *Mr* и коэрцитивной силы *Hc* объектов исследования

Материал	Намагниченность насыщения *Ms*, э.м.е./г	Остаточная намагниченность *Mr*, э.м.е./г	Коэрцитивная сила *Hc*, кЭ
$Sm_3Fe_5O_{12}$	0,85	0,19	1000
$Pr_3Fe_5O_{12}$	6,6	0,9	1100
$Er_3Fe_5O_{12}$	78	6	1200
$CoFe_2O_4$	88	38	1250

Исследование адсорбционных свойств. Исследование адсорбционных свойств проводилось в несколько этапов. Изначально были получены спектры поглощения с применением ИК-спектрометра с Фурье- преобразованием, далее была проведена обработка результатов программным обеспечением, полученные результаты использовались при математических расчетах, на завершающем этапе строился график зависимости поглощательной способности материалов от времени.

ИК-Фурье спектры представлены на рисунке 3.

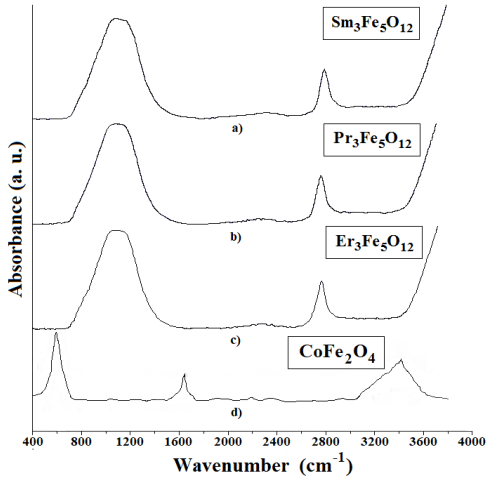
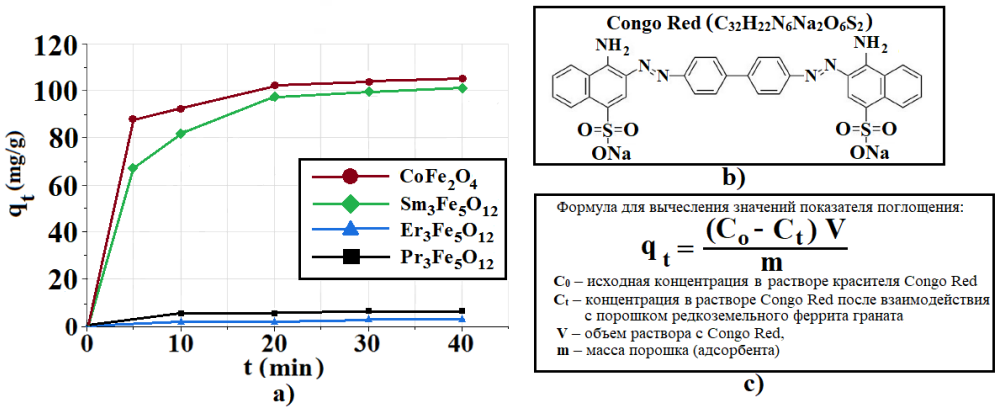


Рис. 3. ИК-спектры с преобразованием Фурье ферритов-гранатов $Sm_3Fe_5O_{12}$ (a), $Pr_3Fe_5O_{12}$ (b), $Er_3Fe_5O_{12}$ (c) и феррита-шпинели $CoFe_2O_4$ (d)

В качестве загрязняющего фактора использовался краситель Congo Red ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$). Временные промежутки взаимодействия образцов с водным раствором загрязнителя составляли 10, 20, 30 и 40 минут. Наибольшую поглощательную способность к данному красителю, которая составляла 98 и 105 мг/г соответственно, проявляли образцы $Sm_3Fe_5O_{12}$ и $CoFe_2O_4$. Результаты исследования и расчета поглощательной способности материалов представлены на рисунке 4.



Материал	$Sm_3Fe_5O_{12}$	$Pr_3Fe_5O_{12}$	$Er_3Fe_5O_{12}$	$CoFe_2O_4$
Максимальное значение показателя поглощения (мг/г)	98	2,4	1,6	105
Время насыщения материала красителем (мин)	20	20	20	20

d)

Рис. 4. Зависимость поглощательной способности от времени взаимодействия материала с красителем (a); химическая формула и схематичное изображение красителя Congo Red (b); математические выражения, используемые для расчетов (c); значения некоторых адсорбционных свойств материалов (d)

Заключение. В ходе работы нам удалось решить несколько возникших принципиальных вопросов, мешавших оптимизировать свойства исследуемых материалов, подобрать оптимальную технологию синтеза, показать, какое значительное влияние оказывают особенности микроструктуры поверхности и размеры частиц на свойства ферритов-гранатов и феррита-шпинели, увеличить до оптимальных величин магнитные и адсорбционные параметры исследуемых материалов. Полученные данные позволят объектам исследования найти новое применение в различных областях промышленности и науки, в частности, перспективным видится их применение в качестве фильтрующих материалов на производстве при очистке сточных вод [8].

Литература

1. Nakusov A.T., Khaymanov S.A., Way Wang., Tsidaeva N. I. Industrial wastewater purification adsorption materials based on rare-earth ferrite garnets $Sm_3Fe_5O_{12}$ // Sustainable Development of Mountain Territories, 2021. Vol. 13, № 4 (50). P. 629-636. DOI: 10.21177/1998-4502-2021-13-4-629-636.
2. Chen R., Wang W., Zhao X., Zhang Y., Wu S., Li F. Rapid hydrothermal synthesis of magnetic $Co_xNi_{1x}Fe_2O_4$ nanoparticles and their application on removal of Congo red // Chemical Engineering Journal, 2014. Vol. 242. P. 226–233. DOI:10.1016/j.cej.2013.12.016.

3. Tsidaeva N., Nakusov A., Khaimanov S., Wang W. Hydrothermal synthesis of various magnetic properties of controlled micro/nanostructured powders and films of rare earth iron garnet// Nanomaterials, 2021. Vol. 11 (4). P. 972. DOI: 10.3390/nano11040972.
4. Tikhonov P.A., Nakusov A.T., Drozdova I.A. Thin Films of Cadmium and Dysprosium Oxides as Gas-Sensitive Elements of Sensors // Glass Physics and Chemistry, 2004, T. 30. № 1. C. 101-106. DOI: 10.1023/B:GPAC.0000016405.75148.8a.
5. Tsidaeva N.I., Abaeva V.V., Magkoev T.T. Mechanisms of the Magneto-Optical Activity of Rare-Earth Ions in Rare-Earth Iron Garnet Single Crystals // Acta Physica Polonica A. 2012. T. 121. № 1. C. 74-77. DOI: 10.12693/APhysPolA.121.74.
6. Tsidaeva, N.I. The magneto-optical activity of rare-earth ion in Y-substituted erbium and neodymium iron garnets// Journal of alloys and compounds. 2006. Vol. 408. P.164-168. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.04.027.
7. Tsidaeva N.I., Nakusov A.T., Khaimanov S.A., Khubaev A.K., Kubalova L.M., Wang W. Microstructure and elemental composition of nanopowders and films of $Sm_3Fe_5O_{12}$ rare-earth garnet ferrites. Technical Physics. 2020. V. 65. № 2. pp. 276-283. DOI:10.1134/s1063784220020243.
8. Pukhova V.P., Voropanova L.A. Wastewater treatment of mining and processing plants using the natural products// Sustainable Development of Mountain Territories, 2019. Vol.11.2(40). P.134-141. DOI: 10.21177/1998-4502-2019-11-2-134-141.

TARGETED HYDROTHERMAL SYNTHESIS TECHNOLOGY AND STUDY OF THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF GARNET FERRITES AND SPINEL FERRITES IN THE CONDENSED STATE

Khaimanov S. A., Nakusov A. T., Tsidaeva N. I., Khubaev A.K., Gordeev G. O.

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

Powder samples of $Sm_3Fe_5O_{12}$, $Pr_3Fe_5O_{12}$, $Er_3Fe_5O_{12}$, and $CoFe_2O_4$ were synthesized using hydrothermal synthesis technology. The geometric features of the particles and the surface structure of the resulting materials were studied using SPM and SEM. The study results confirm that reducing particle size by adjusting synthesis parameters improves the magnetic and adsorption properties of the studied materials. A method for monitoring the purity of synthesized materials to remove Fe_2O_3 impurities is demonstrated. Confirmation and control of the required chemical composition of the studied materials were achieved using X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The absorption capacity of the filter materials in an aqueous solution with a dye was determined using FTIR spectroscopy and mathematical calculations.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79 26-42

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НАПЫЛЕНИЯ НАНОПЛЕНОК ИЗ ОКСИДОВ ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ Al, ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ СПЛАВА ТИТАНА ВТ5 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Ермалицкая К.Ф., Красноперов Н.Н., Воропай Е.С., Зажогин А.П.

Белорусский государственный университет, Минск

Изучены возможности получения нанопленок из оксидов титана, легированных Al, при абляции сдвоенными лазерными импульсами мишени, состоящей из пластинки сплава титана ВТ5. Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Проведены исследования влияния энергии и интервала между сдвоенными импульсами, количества импульсов воздействия излучения на мишень на процессы при целенаправленном формирование компонентного и зарядового состава лазерного факела направляемого на подложку.

В настоящее время тонкие слои диоксида титана широко используются в качестве тонкопленочных фотокатализаторов [1, 2]. Тонкопленочные системы на основе диоксида титана могут применяться для фотодеградации токсичных соединений, изготовления самоочищающихся поверхностей и т.д. Все достоинства оксидов титана связаны с относительно большим временем жизни фотогенерированных носителей заряда (-250 нс) [1–3]; однако при этом TiO_2 обладает низкой квантовой эффективностью из-за слабого разделения фотогенерированных носителей заряда, ограниченным спектром поглощения в ультрафиолетовой области, что ограничивает возможности использование энергии солнечного света. Оксид титана имеет большую ширину запрещенной зоны (3,2 эВ), практически для всех кристаллических модификаций. В последнее десятилетие увеличился интерес к получению и изучению наноразмерных мезопористых порошков диоксида титана. Связано это с тем, что при уменьшении размеров частиц сокращается расстояние до зоны поверхностной реакции, что приводит к более эффективному переносу носителей заряда и лучшему разделению электроннодырочной пары. Также за счет уменьшения размеров частиц возрастает удельная поверхность диоксида титана, что позволяет количественно повысить число реакций, происходящих на поверхности [1,2]. В последние годы было установлено, что в результате допирования тонких покрытий TiO_2, такими металлами, как Fe, Cu, Al, в количестве порядка 1 моль % образуются тонкопленочные системы с высокой фотокаталитической активностью [2].

Одним из возможных подходов к формированию пористых структур с максимально развитой поверхностью является синтез фрактальных структур [4]. Формированию кластеров металлов в лазерном факеле посвящен

ряд работ [4]. 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.

Тонкие пленки оксидов титана и прежде всего оксидов 4-валентного титана TiO_2 в их различных модификациях можно получать разными методами. Химические методы требуют нескольких стадий для получения наноразмерного объекта и утилизации отходов производства.

Разрабатываемый в данной работе подход, для напыления пленок с пористой поверхностью, основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) в атмосфере воздуха мишени из сплава ВТ5. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько миллиметров) 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. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм.

В настоящей работе приведены исследования динамики процессов образования атомов и ионов Ti и Al при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на мишень, состоящую из сплава титана ВТ5 (толщина 150 мкм, Ti (91–95 %), Al (4–6 %) и др.), от энергии импульсов (от 2 до 35 мДж) и. интервала между импульсами от 0 до 14 мкс.

В качестве примера на рис. *а* приведены результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Ti I (430,591 нм) от номера импульсов и энергии импульсов. На рис. *б* зависимости интенсивности линий титана и алюминия от интервала для энегии импульсов 22 мДж. На рис. *в* приведена зависимость интенсивности линий титана Ti I (430,591 нм) и Ti I (519,291 нм) и алюминия Al I 396,53 нм от номера импульса.

Из анализа результатов приведенных на рис. *а* видно, что результаты для энергии импульсов 22 мДж существенно отличаются от других энергий. Интенсивности линий титана и алюминия практически не изменяются, вплоть до пробивки мишени на 48–50 импульсах (рис. *в*).

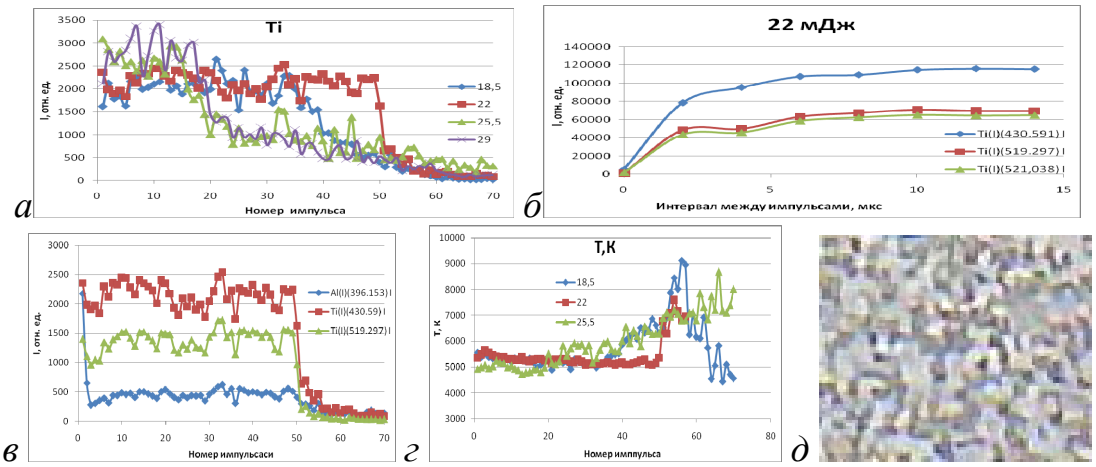


Рис. Зависимости интенсивности линий атомов титана и алюминия от энергии и числа импульсов: *а* – для интервала между импульсами 10 мкс; *б* – суммарная интенсивность от интервалов для энергии 22 мДж; *в* – для интервала 10 мкс и энергии импульсов 22 мДж; *г* – температура приповерхностной плазмы для различных энергий; *д* – фрагмент напыленной поверхности после напыления оксидов титана и алюминия на стекло

С использованием приведенных линий титана с известными параметрами (метод Орнштейна) проведена оценка температуры приповерхностной плазмы (рис. *г*) – примерно порядка 5000 К. Следует отметить, что температура плазмы испаряемой с боковых стенок микроканала, после пробивки мишени, выше примерно на 500–1000 К.

Последние эффекты позволяют существенно уменьшить размеры продуктов абляции, образующихся на поверхности, в результате быстрого охлаждения в расширяющемся облаке, вплоть до нанометровых. Образование нанопорошков оксидов титана легированных алюминием достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного турбулентного перемешивания образующихся продуктов как в канале, так на поверхности стекла. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы.

Изменяя количество лазерных импульсов в серии возможно целенаправлено менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок диоксида титана легированного алюминием. Напыление проводилось на поверхность стекла при воздействии серии из 70 сдвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 60 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 22 мДж, интервал между импульсами 10 мкс (см. рис. 1*д*). Фрагмент поверхности стекла с напыленной пленкой, приведен на рис. 1*г*. Изображение получено с помощью микроскопа Микмед, увеличение в 200 раз.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования процессов в приповерхностной лазерной плазме, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень из сплава ВТ5, позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами, количество импульсов), позволяющими продемонстрировать возможность формирования развитой поверхности из наноструктур оксидов титана легированных алюминием.

Литература

1. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // Chemical Reviews. 1995. V.95. P. 735-758.
2. A. Di Paola, S. Ikeda, G. Marc`ı, et al,Transition metal doped TiO_2: physical properties and photocatalytic behaviour // Int. J. Photoenergy, 2001. V. 3, P. 171–176.
3. Murashkina A.A., Murzin P.D., Rudakova A.V. et al. Influence of the Dopant Concentration on the Photocatalytic Activity: Al-Doped TiO_2 // Journal of Physical Chemistry C. 2015. V. 119. P. 24695–24703.
4. Н.Е. Каск, С.В. Мичурин, Г.М. Федоров. Фрактальные структуры в лазерном факеле // Квантовая электроника. 2003. Т. 33, № 1. С. 437-442.

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF DEPOSITING AL-DOPED TITANIUM OXIDE NANOFILMS BY PULSED LASER SPUTTERING OF VT5 TITANIUM ALLOY IN AIR ATMOSPHERE

Ermalitskaia K.F., Krasnoperov N.N., Voropay E.S., Zazhogin A.P.

Belarusian State University, Minsk

The possibilities of obtaining nanofilms of Al-doped titanium oxides by ablation of a target consisting of a VT5 titanium alloy plate using twin laser pulses have been studied. A laser multichannel atomic emission spectrometer LSS-1 was used for the research. The influence of pulse energy, the interpulse interval between twin pulses, and the number of radiation pulses incident on the target on the processes during the targeted formation of the component and charge composition of the laser plume directed onto the substrate has been investigated.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79 26-43

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДОВ ТИТАНА ЛЕГИРОВАННЫХ Al НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА ТИТАНА ВТ5 ПРИ СКАНИРОВАНИИ ЕЕ СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Ермалицкая К.Ф., Красноперов Н.Н., Воропай Е.С., Зажогин А.П.

Белорусский государственный университет, Минск

Изучено влияние энергии импульсов, величины и типа расфокусировки лазерного пучка, шага сканирования и количества сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование оксидов титана легированных Al на развитой поверхности мишени из сплава ВТ5 сериями сдвоенных лазерных импульсов в воздушной атмосфере. Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Проведенные исследования продемонстрировали возможность формирования наноструктур из оксидов титана легированных Al на поверхности титана при ее сканировании сериями расфокусированных сдвоенных лазерных наносекундных импульсов.

На сегодняшний день диоксиды титана являются одними из самых востребованных сорбентов и фотокатализаторов благодаря высокой фотокоррозионной устойчивости, малой стоимости и каталитической активности. Последняя связана с относительно большим временем жизни фотогенерированных носителей заряда (250 нс) [1, 2]; однако при этом TiO_2 обладает низкой квантовой эффективностью из-за слабого разделения фотогенерированных носителей заряда, ограниченным спектром поглощения в ультрафиолетовой области, что делает невозможным использование энергии солнечного света.

В последнее десятилетие увеличился интерес к получению и изучению наноразмерных покрытий из легированного диоксида титана на сплавах титана. В последние годы было установлено, что в результате допирования тонких покрытий TiO_2, такими металлами, как Fe, Cu, Al, в количестве порядка 1 моль % образуются тонкопленочные системы с более высокой фотокаталитической активностью, чем чистый бездефектный диоксид титана. Также за счет уменьшения размеров частиц возрастает удельная поверхность диоксида титана, что позволяет количественно повысить число реакций, происходящих на поверхности [1,2].

Высокодисперсные порошки TiO_2, производимые химической промышленностью, непригодны для этих целей, так как по завершении процесса очистки возникает необходимость их выделения из очищаемой среды. Поэтому более целесообразно использование TiO_2 в виде высокопористых покрытий [2].

Для получения на поверхности материала структур с минимальными размерами (десятки нанометров), следует выбирать режим воздействия наносекундными лазерными импульсами практически без абляции, с плотностью энергии импульса ниже порога абляции, но выше порога плавления, обеспечивающий процессы сверхбыстрого нагрева, плавления и рекристаллизации поверхности металла.

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию химических реакций (10^{-5}–10^{-8} с) в плазме и на поверхности твердого тела. Выбирая энергию импульсов и между импульсный интервал можно управлять процессами поступления атомов и ионов титана и допируемых элементов, как в плазму, так и на поверхности мишени

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения на поверхности сплава титана ВТ5 микро- и наноразмерных структур из легированных Al оксидов титана методом плавления-абляции сериями расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов.

В отличие от моноимпульсного режима, при использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, нанокластеров, фракталов, образовавшихся при воздействии на поверхность объекта излучения первого импульса, вторым импульсом излучения. При использовании серий последовательных расфокусированных импульсов на поверхности образуется область расплава, на которую последовательно воздействуют следующие друг за другом импульсы.

Последние эффекты позволяют существенно уменьшить размеры продуктов абляции, образующихся на поверхности, в результате быстрого охлаждения в расширяющемся облаке, вплоть до нанометровых. Образование нанопорошков оксидов титана достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного турбулентного перемешивания образующихся продуктов на поверхности мишени. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы.

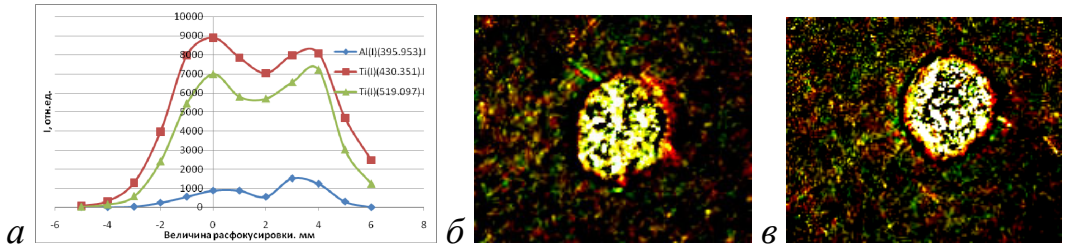
Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1,064 мкм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фо-

кусным расстоянием 104 мм. Размер сфокусированного на поверхности пятна примерно 50 мкм.

Исследована динамика процессов формирования развитой поверхности пластинки из титанового сплава ВТ5 (толщина 150 мкм, Ti (91–95 %), Al (5–7 % и др.) при сканировании поверхности сериями последовательных сдвоенных лазерных импульсов. Для уменьшения плотности мощности воздействующей на поверхность использовался вариант расфокусировки лазерного пучка.

На рис. 1*а* приведена зависимость интенсивности линий титана Ti I (430,591 нм, $E_в$=3,727 эВ), Ti I (519,297 нм, $E_в$=2,408 эВ) и алюминия Al (396,153 нм, $E_в$=3,14 эВ) в зависимости от величины и типа расфокусировки, при энергии импульсов 10 мДж и интервале между импульсами 10 мкс. Использовались серии из 10 сдвоенных импульсов на отдельную точку.

Как видно из приведенного на рис. 1*а* графика при расфокусировке на величину порядка ±6 мм и более процессы абляции поверхности сравнительно малы. Температура приповерхностной плазмы, определенная с использованием двух линий титана (метод Орнштейна), указанных на графике, примерно равна 5500±500 К.



а *б* *в*

Рис. 1. *а* – зависимость интенсивности атомных линий титана и алюминия от величины расфокусировки лазерного пучка; снимки при расфокусировке: *б* – +6 мм и *в* –5 мм (размер кадра 1,5 на 1,25 мм)

Изображения поверхности оксидированного титана с нанесенным рельефом, полученным с использованием выше указанных параметров, приведены на рис. 1*б* и *в*. Снимки сделаны с помощью оптического микроскопа Webbers, совмещенного с цифровой камерой (отраженный свет).

Как видно из последних снимков в зоне сильного поражения на поверхности пластинки видна развитая структура. Островки имеют размер порядка нескольких десятков микрометров, покрытых тонким слоем окислов титана. Толщина оксидного слоя определяет цвет, который отражается от пленки. Толщина слоев изменяется примерно в пределах 10–100 нм. Интенсивность лазерного излучения была максимальной в центре пятна облучения и спадала к его периферии. При многократном импульсном воздействии на один и тот же участок поверхности в центре пятна возникал слаборазвитый кратер из которого произошло удаление материала. Однако

на периферии, где интенсивность лазерного излучения снижалась, наблюдалось только оплавление поверхности.

Для получения образцов с большой площадью использовался метод построчного последовательного сканирования строчек с перекрытием точек. Для перекрытия был использован шаг 200 мкм и 300 мкм. Использовались вышеприведенные параметры установки. Изображения поверхности оксидированного титана с нанесенными пленками, полученные с помощью оптического микроскопа Webbers, и микроскопа МИИ 4, совмещенного с цифровой камерой (отраженный свет) приведены на рис. 2.

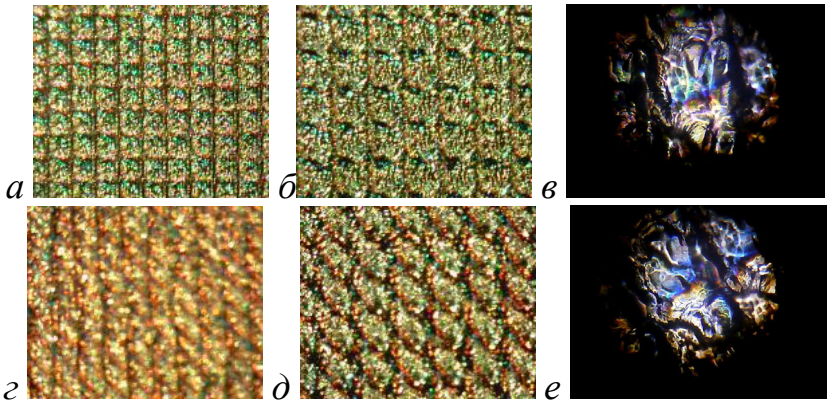


Рис. 2. Изображение поверхности оксидированного титана после обработки лазером по площади, энергия импульсов 10 мДж: *а, б* – расфокусировка + 6 мм, шаг 200 и 300 мкм, соответственно; *г* и *д* – расфокусировка – 5 мм, шаг 200 и 300 мкм, соответственно; *в*, *е* – фрагмент поверхности (шаг 200 мкм): (*а, б, г, д* – увеличение в 10 раз и *в, е* – 25×20 раз МИИ 4)

Как видно из анализа снимков, на поверхности мишени, образуется регулярная структура из выступов с шагом 200 и 300 мкм, покрытых окрашенными нанопленками. В случае положительной расфокусировки видна более сложная структура, причиной которой является то, что во время быстрого образования зоны расплава и возбуждения в ней волн деформаций, на нее осуществляется дополнительное воздействие ударной волны от взрыва конденсата при воздействии второго импульса над поверхностью мишени.

При лазерном нагревании титана на воздухе на его поверхности образуются окрашенные продукты, имеющие различные цвета: прозрачные – оксиды TiO_2, серебряный – Ti_2O (толщина 19–43 нм), золотой – смесь TiO, Ti_2O (толщина 52–69 нм), а также смесь оксидов TiO_2, Ti_2O_3,TiO, Ti_2O которые в зависимости от толщины и температуры поверхности могут иметь цвета: коричневый (толщина 72-88 нм), фиолетовый (99–120 нм), голубой (142–307 нм) [3]. Условия образования каждого из оксидов, а также толщина возникающих пленок окислов соответствуют своему температурному диапазону. Поэтому наиболее вероятной причиной такого лазерного окрашивания поверхности металлов является образование интерференционных пленок (по толщине соизмеримых с длиной волны лазера) в резуль-

тате химического взаимодействия атомов и ионов титана с атмосферными газами при их нагревании. Этому способствует то, что титан имеет низкие величины теплопроводности (κ=18,85 Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$), температуропроводности (a=1,9·10^{-6} м^2/с) и коэффициент отражения (R=0,7). Все эти значения способствуют сохранению довольно высокой температуры подложки в промежутке между импульсами (100 мс) и естественно более благоприятным условиям для образования оксидов.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на титановую мишень из сплава ВТ5, позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами, количество импульсов, величину расфокусировки), шаг сканирования позволяющими продемонстрировать возможность формирования развитой поверхности титана и микро- и наноструктур из легированных оксидов титана на ней при ее обработке сериями расфокусированных сдвоенных лазерных наносекундных импульсов в атмосфере воздуха.

Литература

1. Mills A., Hunte S.L. An overview of semiconductor photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1997. V.108. №1. P. 1–35.
2. П.С. Кулешов, С.И. Миколуцкий, Ю.В. Хомич. Механизмы формирования поверхностного нанорельефа при лазерной абляции // ТВТ, 2024. Т. 62, выпуск 1. С. 112–120.
3. Вейко В.П., Одинцова Г.В., Андреева Я.М. и др. Метод изменения цвета поверхности титана при локальном окислении наносекундными лазерными импульсами. // Изв. вузов. Приборостроение, 2016. Т. 59, № 3. С. 243-248.

STUDIES OF THE FORMATION PROCESSES OF AL-DOPED TITANIUM OXIDES ON THE SURFACE OF VT5 TITANIUM ALLOY UNDER SCANNING WITH SERIES OF TWIN LASER PULSES IN AIR ATMOSPHERE

Ermalitskaia K.F., Krasnoperov N.N., Voropay E.S., Zazhogin A.P.

Belarusian State University, Minsk

The influence of pulse energy, magnitude and type of laser beam defocusing, scanning step, and number of twin laser pulses on the targeted formation of Al-doped titanium oxides on the developed surface of a VT5 alloy target by series of twin laser pulses in air atmosphere has been studied. A laser multichannel atomic emission spectrometer LSS-1 was used for the research. The conducted studies demonstrated the possibility of forming nanostructures of Al-doped titanium oxides on the titanium surface when scanning it with series of defocused twin nanosecond laser pulses.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79 26-44

ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ЭНЕРГИИ ИМПУЛЬСОВ И ПАРАМЕТРОВ РАСФОКУСИРОВКИ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НЕЕ СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Ермалицкая К.Ф., Красноперов Н.Н., Воропай Е.С., Зажогин А.П.

Белорусский государственный университет, Минск

Изучено влияние энергии импульсов, величины и типа расфокусировки лазерного пучка и количества сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование оксидов титана на развитой поверхности титановой мишени сериями сдвоенных лазерных импульсов в воздушной атмосфере. Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Проведенные исследования продемонстрировали возможность формирования наноструктур из оксидов титана на поверхности титана при ее обработке расфокусированными сдвоенными лазерными наносекундным импульсами малой энергии.

На сегодняшний день диоксиды титана являются одними из самых востребованных сорбентов и фотокатализаторов благодаря высокой фотокоррозионной устойчивости, малой стоимости и каталитической активности. Последняя связана с относительно большим временем жизни фотогенерированных носителей заряда (250 нс) [1-4]; однако при этом TiO_2 обладает низкой квантовой эффективностью из-за слабого разделения фотогенерированных носителей заряда, ограниченным спектром поглощения в ультрафиолетовой области, что делает невозможным использование энергии солнечного света. В последнее десятилетие увеличился интерес к получению и изучению наноразмерных мезопористых порошков диоксида титана. Связано это с тем, что при уменьшении размеров частиц сокращается расстояние до зоны поверхностной реакции, что приводит к более эффективному переносу носителей заряда и лучшему разделению электроннодырочной пары. Также за счет уменьшения размеров частиц возрастает удельная поверхность диоксида титана, что позволяет количественно повысить число реакций, происходящих на поверхности [1, 2].

Высокодисперсные порошки TiO_2, производимые химической промышленностью, непригодны для этих целей, так как по завершении процесса очистки возникает необходимость их выделения из очищаемой среды. Поэтому более целесообразно использование TiO_2 в виде высокопористых покрытий [3, 4].

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения на поверхности титана микро- и наноразмерных структур из оксидов титана методом плавления-абляции сериями рас-

фокусированных сдвоенных лазерных импульсов. Для получения структур с характерными размерами меньше нескольких микрон нужно использовать импульсы короче нескольких десятков наносекунд.

Существенным недостатком, ограничивающим применение моноимпульсного лазерного воздействия для получения качественных нанопленок, является механизм объемного испарения, который может быть источником конденсированного вещества и капель в продуктах испарения [3]. В отличие от этого, при использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, нанокластеров, фракталов, образовавшихся при воздействии на поверхность объекта излучения первого импульса, вторым импульсом излучения. При использований серий последовательных расфокусированных импульсов на поверхности образуется область расплава, на которую последовательно воздействуют следующие друг за другом импульсы.

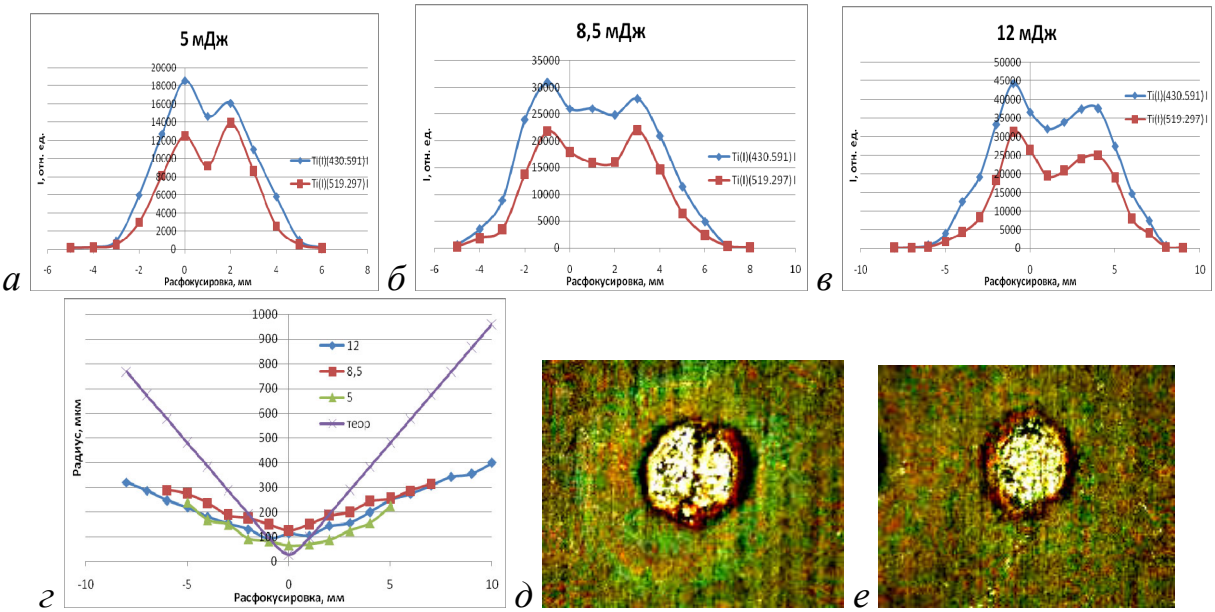
Последние эффекты позволяют существенно уменьшить размеры продуктов абляции, образующихся на поверхности, в результате быстрого охлаждения в расширяющемся облаке, вплоть до нанометровых. Образование нанопленок оксидов титана достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного турбулентного перемешивания образующихся продуктов на поверхности мишени. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы.

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1,064 мкм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм.

Исследована динамика процессов формирования развитой поверхности, при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из титанового сплава ВТ1-0 (толщина 500 мкм). Для уменьшения плотности мощности воздействующей на поверхность использовался вариант расфокусировки лазерного пучка. На рис. *а*, *б* и *в* в качестве примера, приведена зависимости интенсивности линий титана Ti I (430,591 нм, $E_в$=3,727 эВ) и Ti I (519,297 нм, $E_в$=2,408 эВ от величины расфокусировки и энергии импульсов при интервале между импульсами 10 мкс. Использовались серии из 10 сдвоенных импульсов на отдельную точку.

Как видно из приведенного на рис. *а* графика при расфокусировке на величину порядка ±5 мм и более процессы абляции поверхности сравнительно малы. При увеличении энергии величина необходимой расфокусировки постепенно увеличивается (рис. б и в). Особенно это заметно при положительной расфокусировке, при которой второй импульс из пары взаи-

модействует с продуктами в факеле от первого импульса над поверхностью мишени. Последнее обуславливает достаточно большую ударную волну (порядка 1000 атм). Для примера влияния типа расфокусировки на размеры зоны поражения приведены снимки (рис. д и е) для энергии 5 мДж. Видна существенная разница. Снимки сделаны с помощью оптического микроскопа Webbers, совмещенного с цифровой камерой (отраженный свет).



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рис. *а, б* и *в* – зависимости интенсивности атомных линий титана от величины расфокусировки и энергии лазерного пучка; *д* и *е* – снимки при расфокусировке +5 мм и –5 мм, соответственно (размер кадра 1,5 на 1,25 мм)

Как видно из последних снимков в зоне сильного поражения на поверхности пластинки видна развитая структура. Островки имеют размер порядка нескольких десятков микрометров, покрытых тонким слоем окислов титана. Толщина оксидного слоя определяет цвет, который отражается от пленки. Толщина слоев изменяется примерно в пределах 10–100 нм. Интенсивность лазерного излучения была максимальной в центре пятна облучения и спадала к его периферии. При многократном импульсном воздействии на один и тот же участок поверхности в центре пятна возникал слаборазвитый кратер, из которого произошло удаление материала. Однако на периферии, где интенсивность лазерного излучения снижалась, наблюдалось только оплавление поверхности.

На рис. *г* приведены экспериментальные (средние) и теоретические размеры (радиусы) пятен. При анализе графиков видно, что экспериментальные размеры зон поражений при большой расфокусировке заметно отличаются от расчетных параметров гауссового пучка.

В тоже время, необходимо отметить, что в отдельных случаях на поверхности титана возникают и цветовые пигменты. Так, например, при на-

гревании до температуры 1700–1790 К, то есть чуть-чуть выше температуры плавления ($T_{пл}$=1668 К, $T_{кип}$=3280 К), на поверхности титана могут образовываться оксиды титана II, имеющие непрозрачный зеленовато-золотисто-желтый цвет [5,6]. Как видно из анализа снимков (рис. *д* и *е*) такие оксиды могут образовываться и в области вне зоны плавления-абляции. Особенно это заметно в случае положительной расфокусировки пучка (рис. *д*). Размер окрашенной части примерно равен теоретическому размеру расфокусированного гауссового пучка (радиус ≈ 500 мкм).

При лазерном нагревании титана на воздухе на ее поверхности образуются окрашенные продукты, имеющие различные цвета: прозрачные – оксиды TiO_2, серебряный – Ti_2O (толщина 19–43 нм), золотой – смесь TiO, Ti_2O (толщина 52–69 нм), а также смесь оксидов TiO_2, Ti_2O_3,TiO, Ti_2O которые в зависимости от толщины и температуры поверхности могут иметь цвета: коричневый (толщина 72–88 нм), фиолетовый (99–120 нм), голубой (142–307 нм) [5, 6]. Условия образования каждого из оксидов, а также толщина возникающих пленок окислов соответствуют своему температурному диапазону. Поэтому наиболее вероятной причиной такого лазерного окрашивания поверхности металлов является образование интерференционных пленок (по толщине соизмеримых с длиной волны лазера) в результате химического взаимодействия атомов и ионов титана с атмосферными газами при их нагревании. Этому способствует то, что титан имеет низкие величины теплопроводности (κ=18,85 Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$), температуропроводности (a=1,9·10^{-6} м^2/с) и коэффициент отражения (R=0,7) [7]. Все эти значения способствуют сохранению довольно высокой температуры подложки в промежутке между импульсами (100 мс) и естественно более благоприятным условиям для образования оксидов. Температура приповерхностной плазмы примерно равна 5500±500 К. Определение температуры приповерхностной плазмы проводилось методом Орнштейна по указанным линиям титана

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на титановую мишень, позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами, количество импульсов, величину расфокусировки) позволяющими продемонстрироватьи возможность формирования развитой поверхности титана и микро- и наноструктур из оксидов титана на ней при ее обработке сериями расфокусированных сдвоенных лазерных наносекундных импульсов в атмосфере воздуха.

Литература

1. Mills A., Hunte S. L. An overview of semiconductor photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1997. V.108. №1. P. 1–35.

2. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // Chemical Reviews. 1995. V. 95. P. 735-758.
3. Завестовская И.Н., Игошин В.И., Канавин А.П.и др. Теоретическое и численное исследование процессов лазерной аморфизации и получения мелкокристаллических структур. //Труды Физического института им. П.Н. Лебедева, 1993. Т.217. С. 3 – 12.
4. П.С. Кулешов, С.И. Миколуцкий, Ю.В. Хомич, Механизмы формирования поверхностного нанорельефа при лазерной абляции // ТВТ, 2024. Т. 62, выпуск 1. С. 112–120.
5. С. Горный, В. Вейко, Г. Одинцова и др. Цветная лазерная маркировка поверхности металлов // Фотоника. 2013. № 6. С. 34-44.
6. Вейко В.П., Одинцова Г.В., Андреева Я.М. и др. Метод изменения цвета поверхности титана при локальном окислении наносекундными лазерными импульсами. // Изв. вузов. Приборостроение, 2016. Т. 59, № 3. С. 243-248.
7. Самсонов Г.В., Борисова А.Л. и др. Физико-химические свойства окислов: Справочник. – М.: Металлургия, 1978.

STUDIES OF THE PECULIARITIES OF THE INFLUENCE OF PULSE ENERGY AND DEFOCUSING PARAMETERS ON THE PROCESSES OF OXIDE FORMATION ON THE TITANIUM SURFACE UNDER EXPOSURE TO SERIES OF TWIN LASER PULSES IN AIR ATMOSPHERE

Ermalitskaia K.F., Krasnoperov N.N., Voropay E.S., Zazhogin A.P.

Belarusian State University, Minsk

The influence of pulse energy, magnitude and type of laser beam defocussing, and the number of twin laser pulses on the targeted formation of titanium oxides on the developed surface of a titanium target by series of twin laser pulses in air atmosphere has been studied. A laser multichannel atomic emission spectrometer LSS-1 was used for the research. The conducted studies demonstrated the possibility of forming nanostructures of titanium oxides on the titanium surface when treating it with defocused twin nanosecond laser pulses of low energy.

УДК 538.9 26-54

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР С ПАРАМЕТРАМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ

Мустафаева Д.Г.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Уменьшение размеров активной области приборных структур вызывает необходимость применения высокочувствительных методов диагностики. Определение параметров материалов и структур, содержащие полупроводниковые, диэлектрические и металлические слои, поверхностно чувствительными методами способствует в изучении и усовершенствовании параметров; придании им новых характеристик; разработке структур с новыми свойствами.

Прогресс в полупроводниковой технологии приводит к уменьшению размеров активной области полупроводниковых приборов, что ведет к снижению токов утечки и рассеяния электронов, усложнению профиля приборных структур, что в свою очередь вызывает необходимость применения высокочувствительных методов диагностики.

Формирование технологической базы электроники обусловлено применением методов определения параметров полупроводниковых материалов и структур, что способствует в изучении и усовершенствовании параметров существующих материалов; придании им новых характеристик; разработку структур с новыми свойствами. Среди методов диагностики материалов и структур полупроводниковой электроники можно зафиксировать бесконтактные методы диагностики, предназначенные для получения структурно-технологических характеристик. К ним относятся методы оптической спектроскопии, микроскопии, поляризационные [1-8].

При исследовании полупроводниковых материалов и структур необходимо учитывать спектральные свойства среды (нормальная, аномальная дисперсия), физические эффекты в среде (поляризационные, спектральные), структура объекта исследований, методы измерения.

При создании элементов интегральной электроники применяются различные структуры, содержащие полупроводниковые, диэлектрические и металлические слои. При этом применяется контроль поверхности подложек, параметров тонких приповерхностных областей и границ раздела.

Для нахождения связей между физическими характеристиками приборных структур и технологическими операциями используют бесконтактные методы контроля приповерхностных областей и эпитаксиальных слоев. Эффективным методом контроля материалов и структур является поляризационно-оптический метод (эллипсометрия), который основан на исследовании изменения состоянии поляризации электромагнитной волны.

Методу эллипсометрии присуща высокая чувствительность к состоянию поверхности, возможность определения параметров сверхтонких пленок.

Эллипсометрия позволяет по изменению поляризации волны при отражении от плоской поверхности, плоскопараллельной структуры определить параметры отражающей поверхности или структуры.

Для отработки технологических процессов роста полупроводниковых кристаллов применяются инструменты исследования их оптических и электронных свойств. Для данных целей можно применить бесконтактные методы неразрушающей диагностики, в частности модуляционные методы (спектроскопии отражения – фотоотражения, анизотропного отражения). Метод модуляционной спектроскопии отражения позволяет исследовать спектральные особенности полупроводниковых структур. Имеют место следующие режимы электромодуляции: слабополевой, среднеполевой, сильнополевой.

В качестве модулируемого параметра может быть использовано электрическое поле в полупроводниковых материалах и структурах, модуляция которого осуществляется за счет периодического возмущения приповерхностной области полупроводника лазерным излучением (фотоотражения), а также направление линейной поляризации зондирующего излучения (анизотропного отражения). При этом возможно получать информацию об особенностях зонной структуры полупроводников и поляризационных эффектах в них. Применение настоящих методов обуславливает исследование полупроводниковых монокристаллических материалов и структур; получение информации об энергетическом спектре материалов, об анизотропии их поглощения.

Поверхностно чувствительные методы, позволяют изучать электрические свойства поверхностей или границ раздела, определять значение напряженности приповерхностного электрического поля и электрического потенциала, находить концентрацию носителей заряда или легирующей примеси, определять положение уровня Ферми на поверхности.

Помимо измерений спектров фотоотражения, где используется периодическое лазерное воздействие на образец и сигналы детектируются с использованием синхронного детектора, может быть использован подход как разностное отражение, где измеряются спектры коэффициента отражения: при направленном на образец лазерном излучении и при отсутствии воздействия лазера. В этом методе отсутствует синхронное детектирование сигнала, метод не является модуляционным, осуществляется расчет разности коэффициента отражения.

Спектроскопия анизотропного отражения (АО) высокочувствительный неразрушающий вид оптической модуляционной спектроскопии диагностики поверхности полупроводниковых материалов, использует линейно поляризованный свет, направленный на поверхность образца под углом, близким к нормали. При помощи фотоупругого модулятора осуществляется модуляция направления линейной поляризации падающего на образцы

излучения. Поворот поляризации происходит в плоскости поверхности исследуемого образца.

Высокая чувствительность АО позволяет регистрировать на поверхностях материалов адсорбированные пленки и контролировать процесс ионного травления полупроводников. Данный метод спектроскопии применяется при исследовании органических пленок и особенностях их роста на полупроводниковых подложках. При помощи метода спектроскопии могут быть исследованы особенности двумерных полупроводниковых структур.

Литература

1. Misiewicz J., Sitarek P., Kudrawiec R. Semiconductor heterostructures and device structures investigated by photoreflectance spectroscopy // Materials Science. – 2003. – Vol. 21, No. 3. – P. 263-320.

2. Hwang J.S., Chang C.C., Chen M.F., Chen C.C., Lin K.I., Tang F.C., Hong M., Kwo J. Schottky barrier height and interfacial state density on oxide-GaAs interface // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94, No. 1. – P. 348-353.

3. Комков О. С., Пихтин А. Н., Жиляев Ю. В., Фёдоров Л. М. Определение концентрации свободных носителей заряда в сверхчистых эпитаксиальных слоях GaAs методом фотоотражения // Письма в журнал технической физики. – 2008. – Т. 34, № 1. – С. 81-87.

4. Yin X., Chen H. M., Pollak F. H., Chan Y., Montano P. A., Kirchner P. D., Pettit G. D., Woodall J. M. Photoreflectance study of the surface Fermi level at (001) n and p-type GaAs surfaces // Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1992. – Vol. 10. – P. 131-136.

5. Klar P.J., Townsley C.M., Wolverson D., Davies J.J., Ashenford D.E., Lunn B. Photomodulated reflectivity of ZnixMnxTe/ZnTe multiple-quantum wells with below-bandgap excitation // Semiconductor Science and Technology. – 1995. – Vol. 10. – P. 1568.

6. Motyka M., Misiewicz J. Fast differential reflectance spectroscopy of semiconductor structures for infrared applications by using Fourier transform spectrometer // Applied Physics Express. – 2010. – Vol. 3, No. 11. – P. 112401.

7. Weightman P. et al. Reflection anisotropy spectroscopy // Reports on Progress in Physics. – 2005. – Т. 68. – №. 6. – С. 1251.

8. Sassella A. et al. Reflectance anisotropy spectroscopy applied to organic thin films: The role of the substrate //Organic Electronics. – 2018. – Т. 62. – С. 102-106.

RELATIONSHIP BETWEEN THE PHYSICAL CHARACTERISTICS OF DEVICE STRUCTURES AND THE PARAMETERS OF TECHNOLOGICAL OPERATIONS

D.G. Mustafayeva

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

The reduction in the size of the active region of device structures necessitates the use of highly sensitive diagnostic methods. Determining the parameters of materials and structures containing semiconductor, dielectric, and metallic layers using surface-sensitive methods facilitates the study and improvement of these parameters; imparting new characteristics to them; and developing structures with new properties.

УДК 621.383 26-55

ПЕРОВСКИТНАЯ ФОТОВОЛЬТАИКА

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

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Технологический принцип получения солнечных элементов основан на типографском методе нанесения и адаптации подходов, применяемых к гибкой электронике. Процесс нанесения слоев в перовскитных солнечных батареях включает несколько слоев, в зависимости от структуры устройства. Перовскитные солнечные элементы имеют относительно низкий температурный предел обработки сравнительно с тонкопленочными технологиями.

Расширение сферы применения фотоэлектрических альтернативных кристаллическому кремнию.

Существенным изменением технологических принципов получения солнечных элементов преобразователей энергии стимулирует развитие новых технологий, является переход от классических подходов обработки полупроводниковых пластин к типографским методам нанесения и адаптации подходов, применяемых к гибкой электронике. Существует множество направлений развития солнечных батарей нового типа, в числе которых стоит отметить OPV (органическая фотовольтаика), ФЭП (фотопреобразователи) на QD (квантовые точки), ячейки на красителях-сенсибилизаторах. Галогенидные перовскиты обеспечили действительно достижимые конкурентные преимущества [1-5].

Гибридные галогенидные перовскиты (ГП) являются наиболее развитым направлением третьего поколения фотовольтаики. Общая формула ГП – ABX_3, где А – органический катион (метил амин, формамидин) или цезий, В – свинец, Х – йод, бром или хлор. Перовскитные ФЭП – тонкопленочные устройства.

Высокий КПД ФЭП на основе ГП обеспечивается особенностями полупроводниковых свойств: сильное поглощение в видимом диапазоне и настройка ширины запрещенной зоны, относительно низкие концентрации дефектных центров и подавленные темпы безызлучательной рекомбинации, амбиполярный транспорт фотоносителей в пленках ГП с собственной проводимостью, высокие значения диффузионных длин (до нескольких микрон), низкие потери в эффективности сбора фотоносителей на гетероструктурах с нанокристаллическими и аморфными органическими и оксидными полупроводниками.

К несовершенствам перовскитных ФЭП проявляющихся в снижении стабильности эксплуатационных характеристик стоит отнести: процессы разложения перовскитной молекулы с формированием газообразных продуктов, металлических кластеров, йодоводорода, молекулярного йода и т.д., склонность к фазовому переходу в нефотоактивные полиморфные

структуры при термоциклировании в диапазоне эксплуатационных температур (- 40°C + 85°C), образование ионных дефектов, которые обогащают интерфейсы гетероструктур в электрическом поле, индуцируют процессы электрохимической коррозии, окисления контактов, галогенизации и др.

Постоянные исследования направлены на улучшение стабильности галогенидных перовскитных материалов через пассивацию, инженерию интерфейсов и стратегии инкапсуляции [6-10]. Солнечные элементы на основе галогенидных перовскитов обладают большим потенциалом для последующего поколения фотопреобразователей. Для получения высококачественного осаждения галогенидных перовскитов и возможности их применения в солнечных элементах типичные технологические параметры варьируются.

Принцип работы перовскитного солнечного элемента основан на фотовольтаическом эффекте, происходящем на границе раздела между перовскитным светопоглощающим слоем и слоями транспорта заряда (электронным и дырочным транспортными слоями). Свободные носители заряда генерируются при комнатной температуре в объеме пленки и избирательно переносятся к аноду и катоду, что приводит к возникновению внешнего тока.

Основным компонентом солнечного элемента является свет поглощающий материал (полупроводник или краситель), который позволяет эффективно создавать носители заряда. Затем генерированные электроны и дырки переносятся во внешнюю цепь с использованием электрон-транспортного материала (ЭТМ) и, соответственно, дырочно-транспортного (ДТМ). Длинноволновые фотоны, которые проникают в пленку глубже, могут быть эффективно поглощены и вносить свой вклад в ток.

Перовскитная солнечная ячейка рассматривается как p-i-n-переход, где перовскит является собственным (не легированным) полупроводником. Преимущество солнечного элемента p-i-n над солнечным элементом p-n связано с тем, что ширина слоя, где происходит поглощение света, и разделение зарядов распространяется глубоко в устройство, определяемая толщиной i-слоя (перовскита).

Подложки изготавливают из оксида индия-олова (ITO) или легированного фтором оксида олова (FTO), нанесенного на стекло. Также используются гибкие подложки из полимеров. В зависимости от того, на какой транспортный материал изначально падает освещение, эти структуры могут быть классифицированы как обычные n-i-p или инвертированные p-i-n. Из-за различий в методах нанесения и обработки структура устройства определяет выбор контактных (катодного и анодного) материалов и для транспорта зарядов, соответствующих методов подготовки материала.

Методы получения – нанесение из растворов, термическое разложение в окислительной среде. Подложка – прозрачный проводящий оксид (TCO), нанесенный на стекло, такой как легированный фтором оксид олова (FTO) или оксид индия-олова (ITO).

Перовскитный свет поглощающий слой наносят методами осаждения из раствора (струйная печать, растворное покрытие, CVD). Тыльный контакт – проводящий металлический слой, алюминий, медь или серебро, нанесенный методом термического испарения. Для изготовления модулей используются принципы лазерной абляции, аналогичные подходам, применяемым в технологическом цикле СЭ на аморфном кремнии.

Перовскитные солнечные элементы имеют относительно низкий температурный предел обработки по сравнению с кремниевыми и другими тонкопленочными технологиями. Температура изготовления ниже 150-200°C, чтобы предотвратить деградацию органических компонентов (например, катиона метиламмония).

Процесс нанесения слоев в перовскитных солнечных батареях может включать несколько слоев, в зависимости от структуры устройства. Стандартная p-i-n структура включает слои: транспортный слой для дырок (ДТС), активный перовскитный слой, транспортный слой для электронов (ЭТС), а также электроды. Могут быть приобщены дополнительные барьерные или буферные слои для улучшения характеристик устройства.

Изготовление перовскитных тонкопленочных приборных структур представляет собой процесс, включающий этапы: послойное жидкостное нанесение активных слоев; применяются методы нанесения слоев: покрытие (щелевая экструзия), печать (струйная печать); структурирование ячеек в модули; вакуумное осаждение электродов – испарение металлов; ламинация в герметизирующие покрытия.

Перовскитный слой в солнечных элементах выполняет функции – поглощение света, генерацию и разделение зарядов. Для перовскитного слоя важны характеристики, как плотность, однородность, крупные зерна, оптимальная ширина запрещенной зоны для конкретного применения, высокая подвижность зарядов и большая длина диффузии носителей заряда.

В ФЭП с p–i–n структурой морфология перовскитной пленки играет важную роль для качественного нанесения буферных слоев. Буферные прослойки ЭТС, выполняя функции по извлечению электронов, по герметизации, помогает снизить воздействие кислорода и влаги на перовскитный слой. Применяемыми материалами для ЭТС в ФЭП с p–i–n структурой являются фуллерены, полимеры n-типа с сопряженными связями и оксиды металлов n-типа. Эффективные ЭТС соответствуют требованиям: иметь подходящий энергетический уровень для селективного переноса электронов и блокировки дырок, обладать высокой проводимостью и подвижностью.

Литература

1. Robinson J. et al. Recent progress towards roll-to-roll manufacturing of perovskite solar cells using slot-die processing // J. Phys. Energy. 2020. Vol. 2. P. 0–31

2. Qiu L. et al. Hybrid chemical vapor deposition enables scalable and stable Cs-FA mixed cation perovskite solar modules with a designated area of 91.8 cm^2 approaching 10% efficiency // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 7, № 12. P. 6920–6929.

3. Fu Z. et al. Encapsulation of Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells Enables High Temperature and Long-Term Outdoor Stability // Adv. Funct. Mater. John Wiley & Sons, Ltd, 2019. Vol. 29, № 16. P. 1809129.

4. Jeon N.J. et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells // Nat. Mater. 2014. Vol. 13, № 9. P. 897–903.

5. Zhao Y. et al. Recent Progress in High-efficiency Planar-structure Perovskite Solar Cells // Energy Environ. Mater. 2019. Vol. 2, № 2. P. 93–106.

6. Li Z. et al. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys // Chem. Mater. 2016. Vol. 28, № 1. P. 284–292.

7. Tan S. et al. Shallow Iodine Defects Accelerate the Degradation of α-Phase Formamidinium Perovskite // Joule. Cell Press, 2020. Vol. 4, № 11. P. 2426–2442.

8. Dagar J. et al. Compositional and Interfacial Engineering Yield High-Performance and Stable p-i-n Perovskite Solar Cells and Mini-Modules // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2021. Vol. 13, № 11. P. 13022–13033

9. Motti S.G. et al. Controlling competing photochemical reactions stabilizes perovskite solar cells // Nat. Photonics 2019 138. Nature Publishing Group, 2019. Vol. 13, № 8. P. 532–539.

10. Christians J.A. et al. Stability at Scale: Challenges of Module Interconnects for Perovskite Photovoltaics // ACS Energy Lett. American Chemical Society, 2018. Vol. 3, № 10. P. 2502–2503.

PEROVSKITE PHOTOVOLTAICS

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

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

The technological principle for producing solar cells is based on the printing method and the adaptation of approaches used in flexible electronics. The layer deposition process in perovskite solar cells involves several layers, depending on the device structure. Perovskite solar cells have a relatively low processing temperature limit compared to thin-film technologies.

УДК 621.383 26-56

ТЕНДЕНЦИИ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

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

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Развитие перовскитной направленности основано на оптоэлектронных и полупроводниковых свойствах материала – перестраиваемая ширина запрещенной зоны, большой коэффициент поглощения. Немаловажный подход к стабилизации фазы перовскита содержится в подборе катионов, для эффективной настройки коэффициента между значениями, соответствующими малым и большим радиусам катиона. Перовскиты получают с использованием различных методов, одностадийного жидкофазного нанесения, двух стадийной взаимной диффузии, химическим осаждением из паровой фазы, спрей пиролизом, струйной печатью и термическим напылением.

Область фотовольтаических исследований значительно развилась до степени возобновляемой солнечной энергетики. Успех кремниевой фотовольтаики способствовал развитию новых направлений в тонкопленочной технологий, таких как органическая фотовольтаика (ОФВ), сенсибилизированные красителем (СКФВ) и гибридная металлоорганическая (перовскитная) фотовольтаика (ПФВ).

Основным компонентом солнечного элемента является свет поглощающий материал (полупроводник или краситель), который позволяет эффективно разделять носители заряда. Фото-генерированные электроны и дырки переносятся во внешнюю цепь с использованием электрон-транспортного материала и дырочно-транспортного. Подложки изготавливают из оксида индия-олова или легированного фтором оксида олова, нанесенного на стекло. Также используются гибкие подложки из полимеров.

Перовскитная фотовольтаика показала стабильный рост эффективности работы солнечных элементов. Успех перовскитной направленности основан на оптоэлектронных и полупроводниковых свойствах материала: перестраиваемая ширина запрещенной зоны (Eg от 1,24 до 3,53 эВ), большой коэффициент поглощения ($\alpha = 5 \times 10^3$ см$^{-1}$ при 700 нм), длина диффузии носителей микронного диапазона, амбиполярный перенос носителей заряда, низкая плотность ловушек ($8{,}6 \times 10^{16}$ см$^{-3}$) и слабая энергия связи экситона. Фотоактивный и зарядо-транспортные слои могут быть нанесены с использованием низкотемпературных жидкостных методов нанесения растворов прекурсоров. Основной фокус в перовскитной фотовольтаике направлен на повышение эффективности и стабильности работы устройства [1-6].

Один из перспективных материалов, используемых в качестве неорганического дырочно-транспортного слоя оксид никеля (NiO_X), для p-i-n

ПСЭ за счет его выраженных полупроводниковых свойств: высокая подвижности дырок (до 10^1см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$), оптимальное положение валентной зоны и большая ширина запрещенной зоны (> 3,4 эВ). Слой NiO_X может быть нанесен жидкостным методом.

Пассивация тонкими полимерными пленками интерфейса NiO_x/перовскит обеспечивает снижение структурных дефектов на поверхности, адаптацию морфологии поверхности и предотвращение диффузии ионных дефектов. Отсутствие дефектных состояний, крупный размер зерен, значительная диффузионная длина носителей, масштабируемость и простота процесса нанесения характеризуют метод двухстадийной кристаллизации перовскита, которая обеспечивает высокую кристалличность перовскитных пленок), и снижает концентрацию дефектов в объеме и на поверхности слоя [7-12].

Модульные структуры металлоорганического перовскита с различными комбинациями катионов A, B и анионов X, и твердыми растворами между ними делают галогенидные перовскиты гибкими в плане перестраиваемости.

Существенный подход к стабилизации фазы перовскита заключается в подборе катионов A, для эффективной настройки коэффициента t между значениями, соответствующими малым и большим радиусам катиона A. Размер радиуса катиона A регулирует наклон октаэдров BX_6 и структурные искажения, отклоняющиеся от идеальных валентных углов X-B-X, определяя способность образовывать стабильный перовскит и воздействуя на оптоэлектронные свойства.

Принцип работы перовскитового солнечного элемента состоит в том, что свободные носители заряда фотогенерируются в объеме пленки, диффундируют через пленку и избирательно переносятся к аноду и катоду, что приводит к возникновению внешнего тока.

Механизм работы солнечного элемента зависит от доли экситонов, которые термически диссоциируют на свободные электроны и дырки, вызывая необходимый перенос свободного заряда. Фотогенерированная электронно-дырочная пара связана притягивающим кулоновским взаимодействием. Как следствие, связанное с экситоном поглощение или излучение появляется при энергиях ниже основной запрещенной зоны. В полупроводниках эффективная масса носителей обычно меньше массы свободных электронов. Кроме того, взаимодействия носителей экранируются решеткой.

Для электронно-дырочной пары в кристалле энергия связи экситона зависит от эффективной массы носителей и диэлектрической проницаемости кристалла.

При низких температурах они ведут себя как обычный полупроводниковый кристалл, однако при более высоких температурах появляется кристалло-жидкостное поведение, сопровождающееся значительным увеличением диэлектрического экранирования. Имеет место двойственная природа металлогалогенидных перовскитов.

Кристаллическая решетка перовскита имеет широкую вариативность заполнения элементами из таблицы Менделеева, удовлетворяющим условиям фактора заполнения и октаэдрического фактора. Изменение компонентного состава (изменение ширины запрещенной зоны материала), показывает широкий спектр поглощения и большой коэффициент оптического поглощения (10^4 –10^5 $см^{-1}$).

Коэффициент поглощения перовскита сопоставим со значениями для традиционных тонкопленочных солнечных элементов, что дает преимущество эффективного поглощения падающего света при сохранении малой толщины слоя фотопоглотителя.

Замена элементов в перовските ABX_3 это один из инструментов контроля зонной структуры и оптических свойств. Изменение края поглощения перовскита влияет на ширину запрещенной зоны, уровни проводимости и валентной зоны, при увеличении содержания брома в перовските, наблюдается систематический сдвиг начала поглощения в коротковолновую область спектра по сравнению с иодидным перовскитом. Содержание органического катиона в структуре перовскита приводит к колебаниям катионной и анионной подрещетки, провоцируя расщепление края зоны проводимости.

В перовскитных солнечных элементах (ПСЭ) слой перовскита является основным компонентом, Одним из направлений по повышению эффективности и стабильности устройств является оптимизация кристаллизации перовскита [13-16]. Синтез слоя перовскита включает в себя сложные химические реакции и процессы кристаллизации, которые необходимо точно регулировать для образования однородного, компактного и хорошо кристаллизованного слоя. Химическая реакция обуславливает образования ядер перовскита.

Выбор растворителя основан на физических параметрах: диэлектрическая проницаемость, порядок связи Майера и число доноров Гутмана. Увеличение количества растворителей влияет на качество кристаллизации, морфологию пленки и фотоэлектрические характеристики перовскитных пленок.

Для получения эффективных солнечных элементов необходимы высококачественные пленки перовскита с крупными зернами. Медленная кристаллизация приводит к получению высококачественных перовскитных пленок. Кристалличность перовскита влияет на подвижность, диффузионную длину времени жизни носителей и их перенос в солнечном элементе на электроды. Больший размер зерна приводит к более высокой плотности тока короткого замыкания и напряжению холостого хода.

Имеют место две структуры для ПСЭ: n-i-p и p-i-n, которые отличаются расположением разноименных транспортных слоев по обе стороны от фотопоглощающего слоя

Значительный интерес к галогенидным перовскитным полупроводникам увеличился из-за быстрого роста эффективности преобразования энергии.

Увеличение выходной мощности ПСЭ достигнуто сочетанием оптических и полупроводниковых свойств поглощающих пленок. Слои галогенидного перовскита имеют сильное поглощение (>10^5 $см^{-1}$), перестраиваемость ширины запрещенной зоны (1,3–2,7 эВ), относительно высокую диффузионную длину носителей заряда по сравнению с органическими полимерами, и относительно высокую подвижность (~10^1 $см^2В^{-1}с^{-1}$) в микрокристаллических пленках.

Одним из наиболее перспективных селективно транспортных материалов p-типа является нестехиометрический оксид никеля (NiO_x). Использование тонких пленок NiO_x в приборных структурах перовскитных солнечных элементов p-i-n-структуры обеспечивает высокие значения плотности фотогенерируемого тока, благодаря минимизации потенциального барьера квази-уровней Ферми между поглощающим перовскитным слоем и зарядо-транспортным.

Некоторые внутренние свойства галогенидных перовскитов обуславливают структурную нестабильность материала под воздействием внешних факторов деградации, таких как тепло и взаимодействие с влагой.

Потери в мощности ПСЭ связаны с процессами разложения молекул перовскита в фотопоглощающем слое и миграцией точечных дефектов. Несовершенства кристаллической структуры, поверхностные состояния на границах зерен и точечные дефекты воздействуют разлагающе перовскитных пленок и деградации интерфейсов в устройстве.

Перовскиты могут быть получены с использованием различных методов, одностадийного жидкофазного нанесения, двухстадийной взаимной диффузии, химическим осаждением из паровой фазы, спрей пиролизом, струйной печатью и термическим напылением.

Литература

1. Muchuweni E. et al. Photovoltaics: background and novel carbon-based materials for third-generation solar cells // Handbook of Emerging Materials for Sustainable Energy. Elsevier, 2024. P. 197–235.

2. Ballif C. et al. Status and perspectives of crystalline silicon photovoltaics in research and industry // Nat Rev Mater. 2022. Vol. 7, № 8. P. 597–616.

3. Hao D. et al. Solar energy harvesting technologies for PV self-powered applications: A comprehensive review // Renew Energy. 2022. Vol. 188. P. 678–697.

4. Yaghoobi Nia N. et al. Perovskite solar cells // Solar Cells and Light Management. Elsevier, 2020. P. 163– 228.

5. Wu T. et al. The Main Progress of Perovskite Solar Cells in 2020–2021 // Nanomicro Lett. Springer Singapore, 2021. Vol. 13, № 1. P. 1–18.

6. Alghamdi A.R.M. et al. Surface Passivation of Sputtered NiO x Using a SAM Interface Layer to Enhance the Performance of Perovskite Solar Cells // ACS Omega. 2022. Vol. 7, № 14. P. 12147–12157.

7. Alkhalifah G. et al. Defect-Polaron and Enormous Light-Induced Fermi-Level Shift at Halide Perovskite Surface // J Phys Chem Lett. 2022. Vol. 13, № 29. P. 6711–6720.

8. Bisquert J., Orcid E.J.J., Orcid E.J.J. The Causes of Degradation of Perovskite Solar Cells: editorial // J Phys Chem Lett. American Chemical Society, 2019. Vol. 10. P. 5889–5891.

9. Liao Q. et al. Self-assembled donor-acceptor hole contacts for inverted perovskite solar cells with an efficiency approaching 22%: The impact of anchoring groups // Journal of Energy Chemistry. 2022. Vol. 68. P. 87–95.

10. Ni Z. et al. Evolution of defects during the degradation of metal halide perovskite solar cells under reverse bias and illumination // Nat Energy. Nature Research, 2022. Vol. 7, № 1. P. 65–73.

11. Tan S. et al. Shallow Iodine Defects Accelerate the Degradation of α-Phase Formamidinium Perovskite // Joule. Cell Press, 2020. Vol. 4, № 11. P. 2426–2442.

12. Chen B. et al. Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells // Chem Soc Rev. 2019. Vol. 48, № 14. P. 3842–3867.

13. Gostishchev P. et al. Ion-Beam Sputtering of NiO x Hole Transporting Layers for p–i–n Halide Perovskite Solar Cells // ACS Appl Energy Mater. 2024. Vol. 7, № 3. P. 919–930.

14. Wang Z. et al. Manipulating the crystallization kinetics of halide perovskites for large-area solar modules // Commun Mater. 2024. Vol. 5, № 1. P. 131.

15. Sangale S.S. et al. Influence of interfacial roughness on slot-die coatings for scaling-up high-performance perovskite solar cells // Commun Mater. 2024. Vol. 5, № 1. P. 201.

16. Mei A. et al. Stabilizing Perovskite Solar Cells to IEC61215:2016 Standards with over 9,000-h Operational Tracking // Joule. 2020. Vol. 4, № 12. P. 2646–2660.

TRENDS IN PHOTOVOLTAIC ENERGY CONVERTERS

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

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

The development of perovskite technology is based on the optoelectronic and semiconductor properties of the material, including a tunable band gap and a high absorption coefficient. An important approach to perovskite phase stabilization involves the selection of cations to effectively adjust the coefficient between values corresponding to small and large cation radii. Perovskites are produced using various methods, including single-stage liquid-phase deposition, two-stage interdiffusion, chemical vapor deposition, spray pyrolysis, inkjet printing, and thermal evaporation.

УДК 541.64 26-58

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ НАНОУГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Белугин М.В., Будаев А.В.

Курский государственный университет, Курск

Проведено исследование влияния многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT) и оксида графена (GO) на структуру, электропроводность и механическую прочность композитных пленок на основе полианилина (ПАНИ) и поливинилового спирта (ПВС). Пленки получали методом смешения полимеров в растворе с осаждением, методом дроп-кастинга. Установлено, что введение 5,00 мас. % MWCNT увеличивает проводимость в 7 раз по сравнению с ненаполненным композитом, но приводит к формированию структуры с дефектами ступенчатого характера кластерного типа и снижению прочности на разрыв. Оксид графена в той же концентрации дает меньший прирост проводимости (в 3,6 раза) и большее снижение прочности.

Введение. Полимерные композиты на основе проводящих полимеров и термопластичных матриц привлекают внимание благодаря сочетанию электропроводности, гибкости и технологичности [1]. Особый интерес представляют композиты полианилин/поливиниловый спирт для использования в органических мемристорах, сенсорах и гибких электродах. Переход от чистого полианилина к композитным структурам позволяет направленно изменять как электрические, так и механические характеристики, что важно для создания двухслойных мемристивных устройств. Однако система ПАНИ/ПВС обладает ограниченной проводимостью, характеризуется недостаточной механической прочностью для многократного резистивного переключения. Одним из способов модификации структуры является введение наноуглеродных наполнителей – многостенных углеродных нанотрубок и графеновых материалов [2, 3]. Данная работа направлена на систематическое исследование влияния многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT) и оксида графена (GO) на структуру, электрические и механические свойства композитных пленок ПАНИ/ПВС.

Методика эксперимента. Композитные пленки получали методом смешивания полимеров в растворе. Раствор ПВС (марка 16/1, «Русхим») концентрации 5 мас. % готовили в дистиллированной воде, подкисленной ледяной уксусной кислотой (АО «Вектон») до pH 3,5, при нагревании до 80–90 °C в течение 6–8 часов до полного растворения. К охлаждённому раствору добавляли ПАНИ (Macklin) в соотношении ПАНИ:ПВС = 1,4:1. В качестве пластификатора добавили диэтиленгликоль («Нижнекамскнефте-

хим», Россия) в количестве 2 г на 100 г раствора ПВС. В полученный многокомпонентный раствор вводили загрузки многостенных углеродных нанотрубок (Chengdu Bravecount Trading Co., Ltd.) или оксида графена (АО «Русграфен») в количествах 0,09 % и 0,45 % от массы раствора. Смесь перемешивали на магнитной мешалке 3 суток, затем вводили глутаровый альдегид (0,30 % от массы раствора) и перемешивали ещё 3 часа. Пленки формировали методом дроп-кастинга (капельного нанесения) на поверхности чашки Петри и сушили при 18–23 °С в течение 3 суток. Структуру изучали методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп Quanta 650 FEG). Состав контролировали ИК-Фурье спектроскопией (ФСМ 1201) в диапазоне 400– 4000 $см^{-1}$. Прочность на разрыв определяли на самодельной установке (ширина образца 0,5 см, нагрузка увеличивалась ступенчато), представленной на рисунке 1 а. Удельную проводимость измеряли при помощи установки для определения удельного сопротивления четырёхзондовым методом (прибор комбинированный Щ4300), электрическая схема измерения представлена на рисунке 1 б. Значение удельной проводимости вычислялось по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{0{,}1 \cdot R \cdot d \cdot 4{,}532}$$

где σ – удельная проводимость в См/см; ρ – удельное сопротивление в Ом·см; R – поверхностное сопротивление образца в Ом, d – толщина пленки в мм; 0,1 – множитель, учитывающий перевод из мм в см при расчете; 4,532 – поправочный коэффициент для тонких пленок [4].

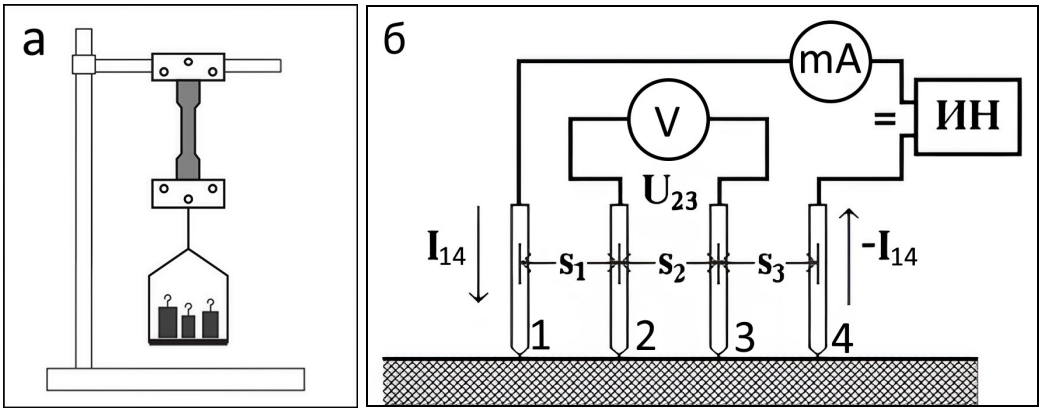


Рисунок 1 – Схема измерения прочности на разрыв (а)
и удельного сопротивления (б) композитных пленок ПАНИ/ПВС

Результаты и их обсуждение

Электропроводность. В таблице 1 представлены значения удельной проводимости для ненаполненного композита и для образцов с MWCNT и GO. При концентрации MWCNT в пленке 5 мас. % повышается проводимость почти в 7 раз. Оксид графена в той же концентрации обеспечивает

рост проводимости в 3,6 раза. При меньшей концентрации наполнителей (1,00 мас. %) в пленке эффект значительно слабее – проводимость возрастает лишь в 1,3 раза. Полученные данные свидетельствуют о том, что в целом MWCNT формируют более эффективную перколяционную проводящую сеть.

Таблица 1 – Электрические характеристики композитных пленок ПАНИ/ПВС

№ состава	Тип и загрузка наноуглеродного наполнителя, в % от массы пленки	Толщина пленки, мм	R – измеренное значение поверхностного сопротивления четырёхзондовым методом, кОм	σ – удельная проводимость, См/см
1	–	0,19	9,1	$1{,}3*10^{-3}$
2	MWCNTS – 1,00	0,20	7,1	$1{,}6*10^{-3}$
3	MWCNTS – 5,00	0,21	1,2	$8{,}8*10^{-3}$
4	GO – 1,00	0,18	7,5	$1{,}6*10^{-3}$
5	GO – 5,00	0,22	2,2	$4{,}6*10^{-3}$

Прочность на разрыв. Результаты механических испытаний (таблица 2) – определения прочности пленок ПАНИ/ПВС на разрыв σ_B рассчитывали по формуле:

$$\sigma_B = \frac{F}{S},$$

где σ_B – прочность пленки на разрыв в МПа, F – сила в момент разрыва в Н (масса груза, кг · 9,81 м/с^2), S – площадь поперечного сечения образца в м^2.

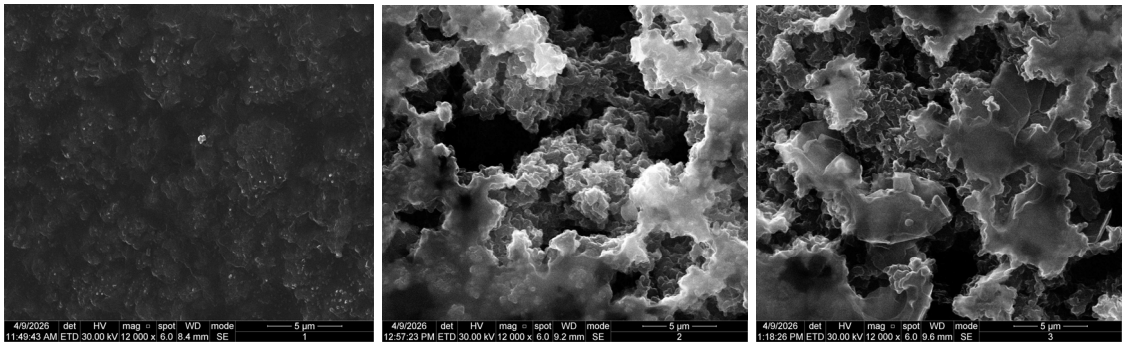
Таблица 2 – Прочность на разрыв композитных пленок ПАНИ/ПВС

№ состава	Тип и загрузка наноуглеродного наполнителя, в % от массы пленки	Толщина пленки, мм	Предельная нагрузка, г	σ_B – прочность пленки на разрыв, МПа
1	–	0,19	320	3,31
2	MWCNTS – 1,00	0,20	310	3,04
3	MWCNTS – 5,00	0,21	290	2,71
4	GO – 1,00	0,18	315	3,43
5	GO – 5,00	0,22	270	2,41

Ненаполненный композит имеет прочность 3,31 МПа. Введение 5,00 мас. % MWCNT снижает прочность до 2,71 МПа, а 5,00 мас. % GO – до 2,41 МПа. При концентрации 1,00 % GO в пленке наблюдается ее незначительное упрочнение (до 3,43 МПа) – это объясняется равномерным распределением наполнителя и отсутствием агломератов.

Морфология пленок. На рисунке 2 показаны изображения поверхности пленок. Ненаполненный образец (рис. 2 а) имеет плотную, однородную структуру с слабовыраженным микрорельефом в виде равномерно распределённых пологих возвышений. При введении 5,00 мас. % MWCNT (рис. 2 б) в состав композита ПАНИ/ПВС формируется развитая структура

с дефектами ступенчатого характера кластерного типа. Оксид графена (рис. 2 в) также вызывает образование подобной структуры. Образование дефектов ступенчатого характера кластерного типа объясняется особенностью процесса сшивки поливинилового спирта в присутствии наноуглеродных наполнителей.



(а) (б) (в)

Рисунок 2 – Изображение СЭМ поверхности пленок ПАНИ/ПВС: а) без введения наноуглеродных наполнителей, б) с добавлением 5,00 мас. % MWCNTS, в) с добавлением 5,00 мас. % GO

ИК-спектроскопия. ИК-спектр пленки №4 состава ПАНИ/ПВС (рисунок 3) содержат характерные полосы ПАНИ (1585 $см^{-1}$ – валентные колебания связей C=C хиноидноиминных фрагментов, 1495 $см^{-1}$ – бензоидных колец, 1298 $см^{-1}$ – связей $C–N_{Ar}$, 800 $см^{-1}$ – C–H) и широкие полосы для ПВС (3300 $см^{-1}$ – O–H, 2910 $см^{-1}$ – C–H). Существенных сдвигов пиков при введении наполнителя (GO) не обнаружено, что указывает на физический характер взаимодействия углеродных частиц с полимерной матрицей. Подобные результаты получены также в работе [5] для системы ПВС/ПАНИ/карбоксилированный оксид графена.

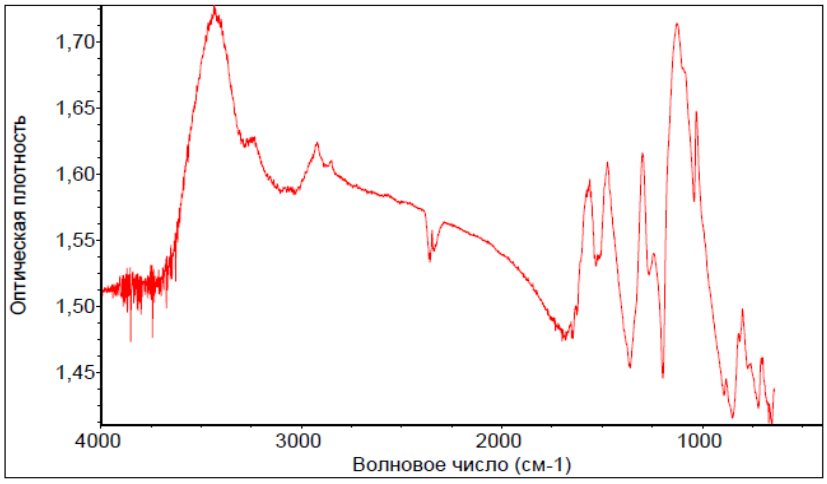


Рисунок 3 – ИК-спектр пленки ПАНИ/ПВС № 4, полученной методом смешивания полимеров растворе

Заключение. Проведённые исследования показали, что введение наноуглеродных наполнителей в композит ПАНИ/ПВС позволяет направленно регулировать электропроводность и механические свойства. Наиболее эффективным для повышения удельной проводимости является добавление MWCNT в количестве 5,00 мас. % в пересчете на массу композита (рост удельной проводимости в 7 раз), однако это сопровождается снижением прочности и образованию структуры ступенчатого характера кластерного типа. Оптимальным с точки зрения баланса свойств можно считать введение 1,00 мас. % GO, что даёт незначительное упрочнение пленки при некотором росте проводимости композитной пленки. Полученные результаты могут быть использованы при разработке гибкой органической электроники и композитных структур, например, с мемристивными свойствами, где требуется комбинация высокой проводимости и механической стабильности.

Литература

1. Bhadra S., Khastgir D. High-performance supercapacitor electrode based on chemically synthesized PVA/PANI thin film // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 8570–8576.

2. Kondawar S.B., Thakre P.R. Electrical Conductivity of Polyaniline-Polyvinyl Alcohol Blends // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 502. – P. 297–302.

3. Abdul-Hassan I.A., Essa A.F., Hameed N.J. Study of the Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Poly(Vinyl Alcohol)/Polyaniline Blend Film // International Journal of Nanoscience. – 2023.

4. Бурлаков Р. Б., Ковивчак В. С. К вопросу об измерении удельного сопротивления проводящих слоев четырехзондовым методом // Вестник ОмГУ. 2014. № 2 (72).

5. Abu-Rayyan A., et al. Polyvinyl Alcohol/Polyaniline/Carboxylated Graphene Oxide Nanocomposites for Coating Protection of Cast Iron in Simulated Seawater // Polymers. – 2022. – Vol. 14, № 9. – P. 1791.

STUDY OF THE EFFECT OF NANOCARBON FILLER INCORPORATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE FILMS BASED ON POLYANILINE AND POLYVINYL ALCOHOL

Belugin M.V., Budaev A.V.

Kursk State University, Kursk

A systematic study of the effect of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and graphene oxide (GO) on the structure, electrical conductivity and mechanical strength of composite films based on polyaniline (PANI) and polyvinyl alcohol (PVA) was carried out. Films were prepared by solution blending followed by drop-casting. It was found that the introduction of 5,00 wt. % MWCNT increases conductivity by a factor of 7 compared to the unfilled composite but leads to a porous structure and reduces tensile strength. Graphene oxide at the same concentration yields a smaller increase in conductivity (by a factor of 3,6) and a greater reduction in strength.

УДК 546.26-162: 628.9.037 26-64

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ И НАСЫЩЕННЫХ АЗОТОМ В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Демидова А.Н., Ильичев Э.А., Корляков Д.А., Петрухин Г.Н., Ромашкин А.В., Рычков Г.С.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Зеленоград

Исследовано влияние условий плазмохимического осаждения из газовой фазы на люминесцентные свойства поликристаллических алмазных плёнок, легированных бором и насыщенных азотом. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) построены карты распределения интенсивности КР и люминесценции NV- и SiV-центров. Показано, что легирование бором снижает интенсивность люминесценции NV- и SiV-центров, тогда как добавление азота увеличивает сигнал от NV-центров. Разработанный подход к нормировке на алмазный пик КР позволяет корректно сравнивать образцы с различной морфологией и локальной долей алмазной фазы. Результаты подтверждают перспективность использования таких плёнок в качестве сенсорно-преобразовательных сред.

Актуальными являются разработки активных сред на основе алмазных плёнок для приборных применений в областях ультрафиолетовой оптоэлектроники и силовой СВЧ электроники [1]. Причина тому – широкозонность алмаза, высокие значения коэффициентов его теплопроводности и вторичной эмиссии электронов, электрическая прочность и наличие отрицательной энергии сродства для некоторых кристаллографических граней алмазных кристаллитов. Настоящая статья посвящена изучению технологических особенностей получения и использования ещё одного примечательного свойства алмазных плёнок – наличия в них центров люминесценции в виде комплексов азота (либо кремния) с вакансиями углерода. Овладение технологиями насыщения алмазных приборных структур упомянутыми люминесцирующими центрами, а также разработка методик контроля за процессами их формирования, обеспечат возможность технического системного освоения солнечно-слепой и экстремальной частей ультрафиолетового диапазона.

Материалы и методы

Поликристаллические алмазные плёнки, легированные бором и насыщенные азотом, выращивали методом PECVD в реакторе AX5200S (Seki Technotron Corp.). Источник углерода – высокочистый метан CH_4. Легирование бором осуществляли из паров триметилбората $B(OCH_3)_3$, насыщение

азотом – подачей в камеру роста газообразного N_2. Основные технологические параметры приведены в таблице 1. Длительность процесса роста для всех образцов была одинаковой.

Таблица 1. Основные технологические параметры процесса роста поликристаллических алмазных пленок, легированных бором и насыщенных азотом, полученных в процессах PECVD, представленных для исследования

№	$W_{СВЧ}$, Вт	$T_{ст}$, °C	$B(OCH_3)_3$, г/мин	N_2, см^3/мин | %
C*	800	300	0,00	0 | 0
1C*$B^{0,01}$	800	300	0,01	0 | 0
2C*$B^{0,01}$	800	300	0,01	0 | 0
C*$B^{0,01}N^{0,1}$	800	300	0,01	0,1 | 0,038
C*$B^{0,01}N^{0,5}$	800	300	0,01	0,5 | 0,188
C*$B^{0,01}N^{1}$	800	300	0,01	1 | 0,37

Плёнки выращивали на кварцевых подложках КУ1 (прозрачность >80 % при λ ~ 200 нм) с предварительно нанесённым массивом зародышей из наноразмерных кристаллитов алмаза (средний размер кристаллита ~300 нм, марка АСМ 0.5/0 по ГОСТ 9206-80).

Специфика обсуждаемого PECVD роста поликристаллической алмазной пленки сопровождается развитой морфологией поверхности и вариациями оптических и электрофизических параметров пленки. Причины тому – случайная ориентация кристаллитов наноразмерных зародышей по площади поверхности подложки, при различиях в скорости роста вещества на различных гранях алмазных кристаллитов [2, 3]. Поэтому, для адекватного сравнения величин изучаемых параметров плёнок различных образцов были получены и изучены карты КР света и люминесценции в диапазонах:

1) 900 – 1800 см-1 – комбинационного рассеяния света;
2) 3480 – 4180 см-1(~652 – 684 нм) – люминесценции в присутствии в плёнке NV0 и NV- центров люминесценции в алмазе;
3) 4910 – 5480 см-1(~720 – 751 нм)– расположение «правого плеча» пиков фононных линий NV0- и NV--центров люминесценции в алмазе, а также бесфононной линии SiV-центра люминесценции в алмазе (~5250 см-1, 738 нм).

Картирование в указанных областях спектра КР света и люминесценции выполнялось на площадях 30х15 мкм с шагом сканирования 1 мкм. Мощность излучения в лазерном пятне составляла ~1 мВт (спектрометр Centaur U HR, Nano Scan Technologies Ltd., Долгопрудный, Московская область, Россия). Длина волны лазера – 532 нм. Использовался объектив M Plan Apo 100× с числовой апертурой 0,95 (Olympus, Япония).

При обработке карт учитывались фоновый сигнал от не алмазных структур. Фон в точке 1250 см$^{-1}$ связывали с нанокристаллическим алма-

зом и полиацетиленовыми структурами, в точке 1350 см$^{-1}$ – с D-пиком sp^2-углерода и с G-пиком sp^2-углерода, легированного кремнием (~1440–1470 см$^{-1}$) [4–6]. Алмазный пик выделяли в диапазоне 1325–1346 см$^{-1}$ (с учетом смещения пика алмаза в отдельных точках и средней ширины пика на полувысоте ~7–8 см$^{-1}$) с вычитанием фона 1250–1350 см$^{-1}$. Пример усреднения фонового сигнала при разложении представлен на рисунке 1а. Сигнал люминесценции в каждой точке карты нормировали на интенсивность алмазного пика, что нивелировало вариации объёмной доли алмазной фазы.

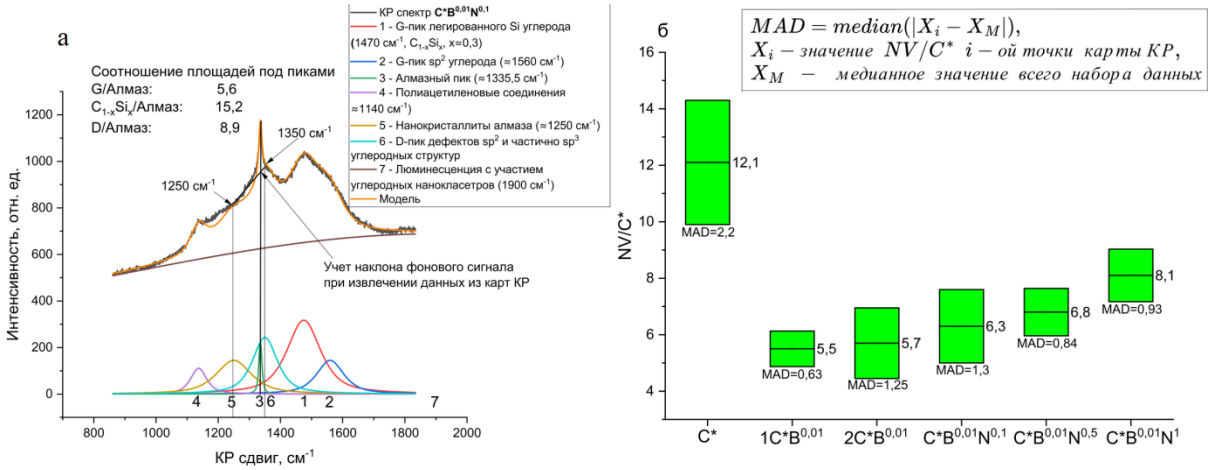


Рис. 1. а. Разложение «среднего» по величине сигнала КР в выбранных точках карты для образца с долей азота 0,04 % в газовой смеси (указаны модель и точки построения линии фонового сигнала), время накопления 3 сек.; б - изменение медианного значения сигнала люминесценции фононной линии NV^0 (≈650-670 нм или 3450 – 3850 см$^{-1}$), нормированного на интенсивность пика алмазной структуры для образцов ПК алмазной пленки с различным содержанием легирующих компонент

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1б приведена медианная оценка, полученная из карт для сигнала люминесценции, связанной с присутствием SiV- и NV- центров в алмазе. Она нормирована на величину сигнала алмаза. Там же представлен диапазон разброса медианного значения нормированного сигнала как медианное абсолютное отклонение (MAD). Медианные меры выбраны как устойчивые к возможным выбросам величин параметров (к их резким отклонениям). Следует отметить, что среднеквадратическое отклонение, примерно, в 3 раза больше, чем приведенные значения MAD, что и делает необходимым анализ карт для выявления различий между образцами с высокой неоднородностью.

Обратимся к информации представленной на рисунке 1б. Для образца алмазной пленки С* медианная оценка величины люминесценции фононной линии NV^0 (650-670 нм.) и фононной линии левого плеча NV$^-$, нор-

мированные на сигнал алмаза, имеют максимальное значение. Легирование поликристаллических алмазных плёнок бором (C*B) приводит к существенному снижению интенсивности люминесценции с участием как NV-, так и SiV- центров. Это подтверждается и оригинальными публикациями в научной литературе. Причиной тому может быть значимая генерация в процессе легирования структурных дефектов, с образованием электрически активных глубоких энергетических центров в запрещенной зоне алмаза, и ростом темпа безизлучательной рекомбинации [8, 9]. Косвенно, это подтверждается результатами разложения кривых интенсивностей спектров КР и люминесценции на базовые функции, с последующей оценкой нормированных вкладов в интенсивность излучений со стороны sp^2-гибридизированного углерода и C-H соединений. С увеличением потока азота в камеру роста для плёнок легированных бором наблюдается монотонный рост величины люминесценции, который носит сублинейный характер. Указанный сублинейный характер роста интенсивности люминесценции может быть обусловлен наличием конкурирующего (параллельного) канала снятия фото возбуждений посредством фотоэлектронной эмиссии с NV-центров с поверхности плёнки.

С целью выяснения причины наличия люминесценции исходных нелегированных бором и азотом плёнок, в спектральном диапазоне отвечающем присутствию центров связанных с азотом, выполнены исследования и оценки параметров люминесценции фононных линий NV центров от массива используемых в процессе роста плёнок зародышевых алмазных нанокристаллитов. Важно отметить, что эта оценка сделана для правого плеча фононной линии NV^0 в диапазоне 4910 – 5480 $см^{-1}$. Медианное значение сигнала люминесценции NV- центров исходного массива зародышей, нормированное на медианное значение сигнала алмаза даёт величину NV/C* ~ 7.2. Такая же оценка (~7,2) для отношения NV/C* получена для правого плеча функции фононных линий NV- центров люминесценции образца выращенного сенсорно-преобразовательного слоя C*. В то же время, оценка вклада именно фононной линии NV^0 дает величину для NV/C* в ~12,1.

Таким образом, экспериментально установлено, что в исходных зародышевых наноразмерных кристаллитах присутствует азот, в том числе и в виде NV- центров. Указанное фоновое содержание азота в зародышевых алмазных нанокристаллитах оказывает значимое влияние на люминесценцию как исходных, так и легированных бором и насыщенных азотом пленок.

Заключение

С использованием спектроскопии КР определён диапазон технологических параметров формирования PECVD методом поликристаллических алмазных пленок для применений в качестве слоев сенсоров – преобразователей фотокатодов приборов эмиссионной электроники и твердотельных преобразователей спектров изображений. В экспериментах про-

демонстрирована технологическая управляемость характеристиками плёнок, определяющими их электрофизические и оптические свойства в зависимости от уровня легирования бором и насыщения люминесцирующими (NV-) центрами. Введение легирующей компоненты (бора) приводит к снижению люминесценции связанной с NV- и SiV-центрами, тогда как увеличение потока азота в камеру роста способствует возрастанию интенсивности люминесценции связанной с NV-центрами. Показано наличие значимого вклада в упомянутую люминесценцию от присутствия фоновой примеси азота в зародышевых нанокристаллитах. Использованный подход к нормировке люминесценции на сигнал алмаза позволяет корректно сравнивать образцы с различной морфологией и различной локальной долей (самопроизвольные вариации) алмазной фазы. Результаты подтверждают перспективность использования изучаемых поликристаллических алмазных плёнок в качестве сенсорно-преобразовательных сред приборов ультрафиолетовой оптоэлектроники.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию в рамках проекта FSMR-2025-0004.

Литература

1. Bespalov V.A. et al. Image converter tubes with diamond photocathodes and electron flow multipliers // Diamond and Related Materials. – 2021. – Vol. 120. – P. 108603.
2. Van der Drift A. Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers // Philips Res. Rep. – 1967. – Vol. 22. – P. 267.
3. Martyanov A. et al. Microcrystalline and nanocrystalline structure of diamond films grown by MPCVD with nitrogen additions: Study of transitional synthesis conditions // Journal of Crystal Growth. – 2024. – Vol. 648. – P. 127916.
4. Mermoux M. et al. Raman spectroscopy study of detonation nanodiamond // Diamond and Related Materials. – 2018. – Vol. 87. – P. 248-260. и Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical review B. – 2000. – Vol. 61. – N. 20. – P. 14095.
5. Kuzmany H. et al. The mystery of the 1140 cm− 1 Raman line in nanocrystalline diamond films //Carbon. – 2004. – Vol. 42. – N. 5-6. – P. 911-917.
6. Ferrari A.C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy // Diamond and related materials. – 2002. – Vol. 11. – N. 3-6. – P. 1053-1061.
7. Kokorina A.A. et al. Luminescent carbon nanoparticles: synthesis, methods of investigation, applications // Russian Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 86. – N. 11. – P. 1157-1171.

8. Grudinkin S.A. et al. Effect of Boron Doping on Luminescent Properties of Silicon-Vacancy and Germanium-Vacancy Color Centers in Diamond Particles Obtained by Chemical Vapor Deposition // Phys. Solid State. – 2022. – Vol. 64. – N. 1506. – P. 10.21883.
9. Kunuku S. et al. Influence of B/N co-doping on electrical and photoluminescence properties of CVD grown homoepitaxial diamond films // Nanotechnology. – 2022. – Vol. 33. – N. 12. – P. 125603

RAMAN SPECTROSCOPY OF POLYCRYSTALLINE DIAMOND FILMS DOPED WITH BORON AND SATURATED WITH NITROGEN DURING PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Demidova A. N., Ilichev E. A., Korlyakov D. A.,
Petrukhin G. N., Romashkin A. V., Rychkov G. S.

National Research University of Electronic Technology (MIET),
Moscow, Zelenograd

The effect of plasma-enhanced chemical vapor deposition conditions on the luminescence properties of polycrystalline diamond films doped with boron and saturated with nitrogen was studied. The films are intended for optoelectronic devices operating in the ultraviolet range, which is insensitive to solar radiation. Using Raman spectroscopy, maps of the Raman scattering and luminescence intensity distributions for NV and SiV centers were obtained. It was shown that boron doping reduces the luminescence intensity of NV and SiV centers, while the addition of nitrogen increases the NV center signal. The developed approach for normalizing the luminescence signal using the diamond Raman peak enables the correct comparison of samples with different morphologies and local fractions of the diamond phase. The results confirm the potential of these films for use as sensor-converter media.

УДК 681.586.73 26-70

МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЁНОК ПАЛЛАДИЯ И КИНЕТИКА ИХ НАВОДОРАЖИВАНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ В СВЕТЕ ПРИМЕНЕНИЯ В СЕНСОРАХ ВОДОРОДА

Буляков Б.Р.[1,2], Ахметова Э.М.[1,2], Янилкин И.В.[1,2], Петров А.В.[1,2], Гумаров А.И.[1,2], Рогов А.М.[1], Юсупов Р.В.[1,2], Тагиров Л.Р.[2,3]

[1]Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
[2]Институт прикладных исследований
Академии наук Республики Татарстан, Казань
[3]Казанский физико-технический институт ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

В статье представлены результаты синтеза тонких пленок палладия различной морфологии и исследований кинетики изменения коэффициента оптического пропускания этих пленок при их экспозиции в атмосфере, содержащей водород. Работа направленна на определение перспектив использования тонких пленок палладия в качестве высокоизбирательных и высокочувствительных элементов в сенсорах водорода.

Введение

Глобальный энергопереход к низкоуглеродной экономике выводит водород на роль ключевого энергоносителя будущего [1,2]. Однако его широкое внедрение сдерживается высокими рисками: водород легко воспламеняется, взрывоопасен и невидим для органов чувств человека. В этой связи высокочувствительные и быстродействующие сенсоры водорода превращаются в стратегический элемент защиты инфраструктуры, позволяя предотвращать утечки и гарантировать надежную эксплуатацию установок, использующих водород [3-5].

В статье приведены результаты синтеза и изучения кинетики изменения коэффициента оптического пропускания для тонких пленок палладия с разной морфологией при взаимодействии с водородом. Исследование нацелено на выявление возможностей применения таких пленок в качестве сенсоров водорода. Объектами исследования были слои палладия с номинальной толщиной 10 нм. Эти пленки осаждались таким образом, чтобы формировать сплошную монокристаллическую эпитаксиальную пленку на подложке MgO (001), поликристаллическую пленку с зернистой структурой, а также пленку с островковой морфологией на подложках Al_2O_3 (0001). Обнаружена зависимость характера кинетики, скорости и амплитуды изменения коэффициента оптического пропускания образцов при заданной концентрации водорода в газовой смеси от морфологии пленок и температуры.

Приготовление образцов

Монокристаллические эпитаксиальные пленки палладия получены на подложке оксида магния с использованием трехстадийной методики, подробно описанной в работе [6]. На первом этапе был сформирован слой палладия номинальной толщиной 4 нм при температуре подложки 400 °C. На втором этапе нанесены оставшиеся 6 нм палладия при комнатной температуре подложки. На третьем этапе проведен высоковакуумный отжиг при температуре 600°C в течение одного часа. Скорость напыления составляла 10 нм/ч. Данная методика обеспечивает получение на поверхности MgO(001) монокристаллических эпитаксиальных пленок палладия с низкой шероховатостью и минимальным количеством дефектов.

Пленки палладия с поликристаллической структурой, как сплошные, так и островковые, напылялись на подложку оксида алюминия с той же скоростью. Для формирования сплошной пленки палладий наносился на подложку при комнатной температуре. Для получения островковой пленки температура подложки составляла 800 °C. Номинальная толщина всех пленок составила 10 нм, что было измерено с помощью нанопрофилометра Bruker DektakXT.

Структурный анализ пленок выполнен с использованием оборудования для дифракции медленных электронов (ДМЭ), интегрированного в молекулярно-лучевую вакуумную камеру. Элементный состав пленок исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) *in situ* в аналитической камере SPECS, и показал отсутствие загрязняющих элементов на уровне чувствительности спектрометра 0,1 ат. %. Морфология поверхности проанализирована на атомно-силовом микроскопе Bruker FastScan. Исследование выявило высокую гладкость поверхности на атомарном уровне для эпитаксиальной пленки, а также нанокристаллическую структуру пленки и островковую текстуру пленки, напыленной на сапфировую подложку при повышенной температуре.

Результаты измерений

Измерения коэффициента пропускания пленок палладия проводились на эллипсометре Woollam VASE (J.A. WOOLLAM Co., USA) в диапазоне длин волн от 0,3 до 2,5 мкм с использованием специальной проточной газовой ячейки. В процессе измерений учитывалось поглощение, обусловленное как ячейкой, так и подложками. Водород подавался в ячейку в смеси с азотом в соотношении 4 об. % H_2 в N_2, после чего ячейка продувалась чистым аргоном. Оба газа использовались при давлении в 1 бар.

На рисунке 1 представлено относительное изменение прозрачности поликристаллической пленки палладия при нагружении водородом из его смеси с азотом и релаксации при продувке чистым аргоном. Рисунок 2 представляет результаты подобных измерений для островковой пленки.

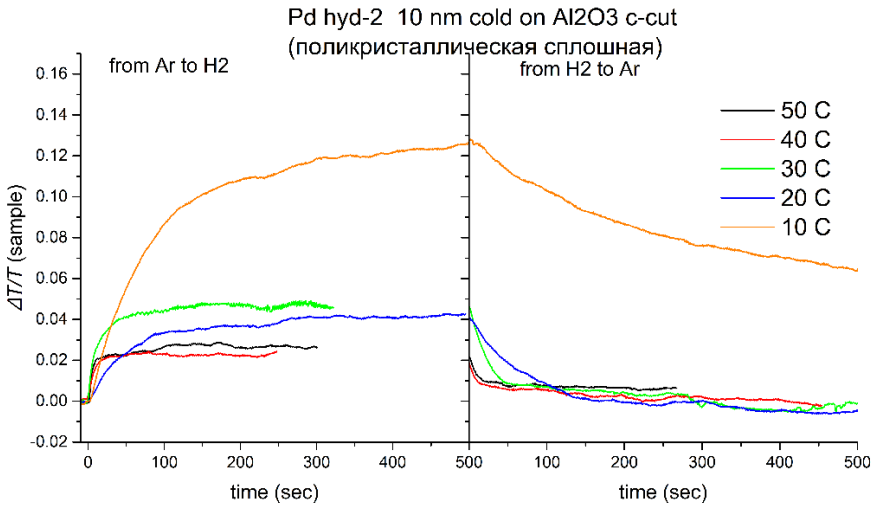


Рисунок 1. Относительное изменение прозрачности поликристаллической пленки палладия при продувке измерительной ячейки смесью 4 об. % водорода в азоте (левая панель) и чистым аргоном (правая панель)

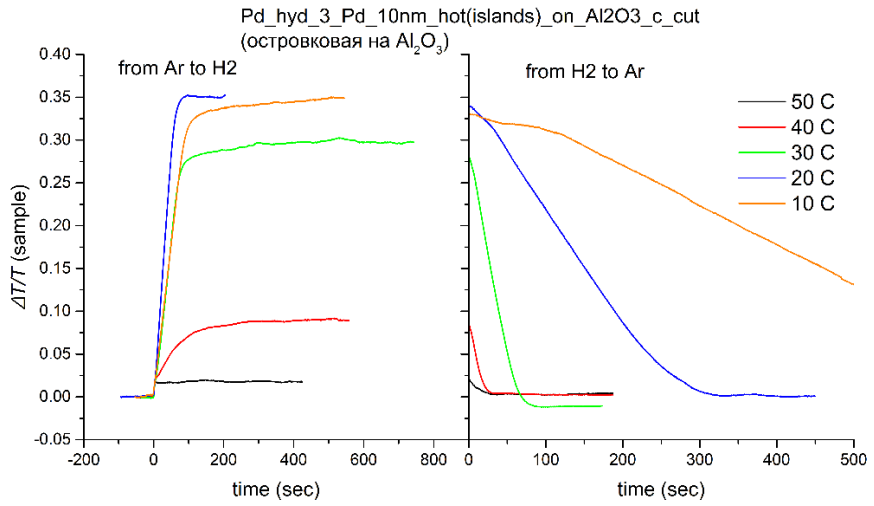


Рисунок 2. Относительное изменение прозрачности островковой пленки палладия при продувке измерительной ячейки смесью 4 об. % водорода в азоте (левая панель) и чистым аргоном (правая панель)

Заключение

Проведенное исследование динамических и статических характеристик трех типов палладиевых пленок позволяет сформулировать следующие рекомендации для создания оптических водородных сенсоров на их основе: (1) островковые пленки Pd являются наиболее перспективными благодаря сочетанию высокой амплитуды отклика (до 40 % при 10 нм толщине) и технологической простоты их синтеза; (2) полученные данные по кинетике десорбции показывают, что при внешних температурах ниже +10 °C может потребоваться подогрев пленки до ~40°C для ускорения десорбции водорода.

Работа выполнена за счет предоставленного в 2025 году Фондом науки и технологий Республики Татарстан гранта № 35 на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан.

Литература

1. Яруллин Р.С., Угрюмов О.В., Васюков С.И., Ткачева В.Э. Водород – топливо будущего: аналитический обзор. *Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2018. 544 с.*
2. Митрова Т., Мельников Ю., Чугунов Д. Водородная экономика – путь к низкоуглеродному развитию. *М.: Центр энергетики Московской школы управления СКОЛКОВО, 2019. 62 с.*
3. Hübert T., Boon-Brett L., Black G., Banach U. Hydrogen sensors – A review. *Sensors and Actuators B: Chemical. 2011, V. 157, P. 329–352.*
4. Luo Y., Zhang C., Zheng B., Geng X., Debliquy M. Hydrogen sensors based on noble metal doped metal-oxide semiconductor: A review. *Int. J. Hydrogen Energy. 2017, V. 42, No 31, P. 20386–20397*.
5. Hübert T., Boon-Brett L., Buttner W. Sensors for safety and process control in hydrogen technologies. *CRC Press, 2018*.
6. Esmaeili A., Yanilkin I.V., Gumarov A.I., Vakhitov I.R., Gabbasov B.F., Kiiamov A.G., Rogov A.M., Osin Yu.N., Denisov A.E., Yusupov R.V., Tagirov L.R. Epitaxial growth of $Pd_{1-x}Fe_x$ films on MgO single-crystal substrate. *Thin Solid Films. 2019, V. 669, P. 338–344*.

MOLECULAR BEAM SYNTHESIS OF PALLADIUM THIN FILMS AND THE KINETICS OF THEIR HYDROGEN APPLICATION AND RELAXATION IN LIGHT OF APPLICATION IN HYDROGEN SENSORS

B.R. Bulyakov[1,2], E.M. Akhmetova [1,2], I.V. Yanilkin[1,2], A.V. Petrov[1,2], A.I. Gumarov[1,2], A.M. Rogov[1], R.V. Yusupov[1,2], L.R. Tagirov[2,3]

[1]Institute of Physics, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan
[2]Tatarstan Academy of Sciences, Institute of Applied Research, Kazan
[3]E.K. Zavoisky Physical-Technical Institute,
Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan

The article presents the results of synthesizing palladium thin films of varying morphologies and studying the kinetics of optical transmittance changes in these films upon exposure to a hydrogen-containing atmosphere. The aim of this work is to determine the potential for using palladium thin films as highly selective and sensitive elements in hydrogen sensors.

УДК 681.586.73 26-72

КОРРЕКЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ДРЕЙФА ПОКАЗАНИЙ ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА БЫТОВОГО ГАЗА

Шарафетдинов Д.И.[1,2,3], *Салихов Х.М.*[2,3,4], *Стоянов Н.Д.*[4], *Молчанов С.С.*[4], *Ахметова Э.М.*[1,2,3], *Дулов Е.Н.*[1,2,3], *Ямщикова В.А.*[1,2,3], *Малинин Ю.Г.*[2,3], *Буляков Б.Р.*[2,3], *Салахов* М.Х.[2], *Тагиров Л.Р.*[1,2]

[1]Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
[2]Академия наук Республики Татарстан,
Институт прикладных исследований, Казань
[3]ООО «ЛЕД Микросенсор НТ», Санкт-Петербург
[4]ООО «НТПИ», Казань

В работе предложен метод коррекции температурного дрейфа оптического сенсора бытового газа, основанный на измерении температуры фотодиода по его дифференциальному сопротивлению. Такой подход исключает влияние градиента температуры и необходимость в отдельном термодатчике. Показано, что использование вольт-амперной характеристики фотодиода позволяет отслеживать изменения температуры с точностью до 0,1 °С. Экспериментальная реализация сенсора на основе пары светодиод–фотодиод в диапазоне температур +5…+45 °С и тестовой смеси метана в азоте (1 % об.) обеспечила точность измерения объёмной доли метана 1000 ppm.

Введение

Оптоэлектронные сенсоры метана, работающие на принципе поглощения инфракрасного излучения среднего диапазона, обладают высокой селективностью, чувствительностью и быстродействием, что обусловило их широкое распространение. Однако задача улучшения их характеристик остаётся актуальной [1–3]. Развитие элементной базы (светодиодные излучатели вместо термоэмиссионных, энергоэффективные микроконтроллеры) позволяет создавать компактные, экономичные и надёжные сенсоры.

Одной из задач при проектировании оптоэлектронных сенсоров метана является компенсация температурного дрейфа показаний, который, главным образом, обусловлен температурной зависимостью чувствительности ИК-фотодиода, регистрирующего оптическое поглощение [1]. Для этого предусматривается возможность изменения температуры отдельным термодатчиком, который размещается поблизости от фотодиода. Для исключения влияния градиента температуры на показания сенсора необходимо иметь как можно меньшее расстояние темодатчик-фотодиод.

В настоящей работе предлагается использование температурной зависимости дифференциального сопротивления фотодиода для измерения

температуры. Такое решение исключает эффект градиента температуры и не требует дополнительного термодатчика.

Практическая реализация

Одним из типовых способов получения сигнала от фотодиода (ФД) является преобразование ток-напряжение на операционном усилителе, так называемый фотовольтаический режим (рисунок 1a). В этом способе фотодиод находится при околонулевом смещении, которое определяется сдвигом нуля операционного усилителя (ОУ). Можно видеть, что эквивалентная схема фотовольтаического режима представляет собой также усилитель по напряжению, коэффициент усиления которого определяется дифференциальным сопротивлением ФД $r_d(T)$. Температурная зависимость коэффициента усиления операционного усилителя (ОУ) приводит к усилению сдвига его нуля, что требует учёта при ограниченном динамическом диапазоне. В настоящей работе предлагается введение малого контролируемого смещения ΔV, превышающего его регламентированный сдвиг нуля (рисунок 1b). При этом схема фотовольтаического режима не теряет свойств преобразователя ток-напряжение, но позволяет отслеживать изменения $r_d(T)$. Выходной сигнал преобразователя ток-напряжение с контролируемым ΔV и пропорционален дифференциальной проводимости.

$$V = \Delta V \frac{R}{r_d} \propto T^2 e^{-\frac{E_g}{\eta k T}} \quad V = \Delta V \frac{R}{r_d} \sim T^2 \; e^{-\frac{E_g}{\eta k T}}. \qquad (1)$$

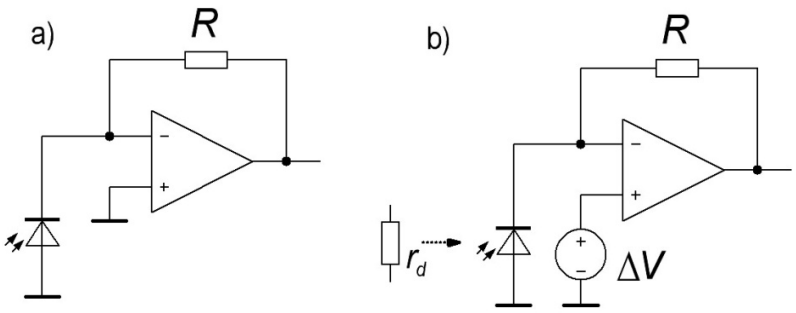


Рисунок 1. Фотовольтаический режим a) и контролируемый сдвиг нуля операционного усилителя в фотовольтаическом режиме b)

Обозначив через V_0 отклик регистрирующей схемы при температуре T_0 = 300 K, можно записать:

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 \exp\left[\frac{E_g}{\eta k}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad \frac{V}{V_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 \exp\left(\frac{E_g}{\eta k}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right). \qquad (2)$$

В работе использованы узкозонные InAs/InAsSbP фотодиоды, для которых можно считать $\eta = 1$.

Реализация фотовольтаического режима с контролируемым сдвигом нуля включает в себя оптический сенсор с длиной оптического пути 36 мм на основе пары светодиод-фотодиод Lms34LED и Lms36PD производства LED Microsensor NT, операционный усилитель TP8606ARZ (TECH PUBLIC) и микроконтроллер STM32F103C8B8 (ST) со встроенным 12-битным АЦП последовательного преобразования. Время преобразования АЦП выбрано 1,5 мкс, измерения проводились с частотой 1 кГц, при этом чередовались измерения с включенным и выключенным светодиодом. Из разницы замеров при включенном и выключенном светодиоде извлекалась информация о поглощении ИК-излучения в анализируемом газе, а замеры при выключенном светодиоде использовались для определения температуры. Измеренные значения пропускались через цифровой фильтр Калмана 1-го порядка с постоянной времени 1 с. Для компенсации температурного дрейфа чувствительности сенсора и анализа температурного сигнала исполь зовалось выражение (2). Измерения проводились в термокамере KOMEG KM-64 в диапазоне температур +5..+45°C. Тестовая газовая смесь содержала 1 об.% метана в азоте. Продувка сенсора выполнялась чистым азотом.

Для независимого измерения температуры использовался встроенный в микроконтроллер термодатчик с заводской точностью калибровки температуры ±2 °C.

Результаты измерений

На рисунке 2 представлена зависимость выходного напряжения ОУ (при выключенном светодиоде) от температуры, измеренной термодатчиком микроконтроллера. Гистерезис обусловлен расхождением температур фотодиода и микроконтроллера, удалённых на 3 см. Температура в камере циклически изменялась от комнатной до +5 °C, затем до +45 °C. Показан также результат аппроксимации методом наименьших квадратов по формуле (2) с постоянной составляющей, введённой для учёта динамического диапазона ОУ. В модели МНК варьировались ширина запрещённой зоны, постоянная составляющая и значение сигнала при $T_0 = 300$ K. Ширина запрещённой зоны, полученная МНК, $E_g = 0{,}37$ эВ, хорошо согласуется с длиной волны максимума излучения светодиода 3,3 мкм.

На рисунке 3 показан результат испытаний с периодической кратковременной подачей газовой азот-метановой смеси (1 % об.) с последующей продувкой азотом. Данные газового сенсора скорректированы на измеренную с помощью фотодиода температуру.

Уровень шума и воспроизводимость показаний при различных температурах позволяют оценить точность измерений по порядку величины как 1000 ppm. Увеличение уровня шума при низких температурах, вероятно, также связано с дифференциальным сопротивлением фотодиода и его тепловым шумом по напряжению.

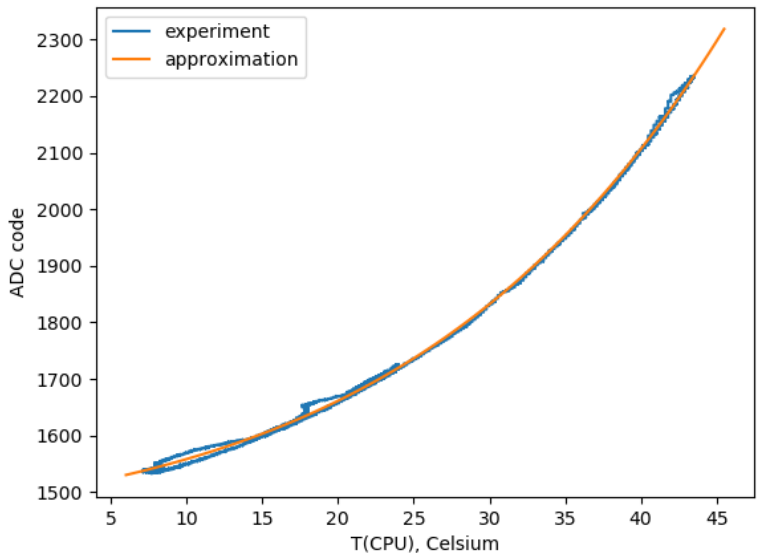


Рисунок 2. Температурная зависимость дифференциальной проводимости фотодиода

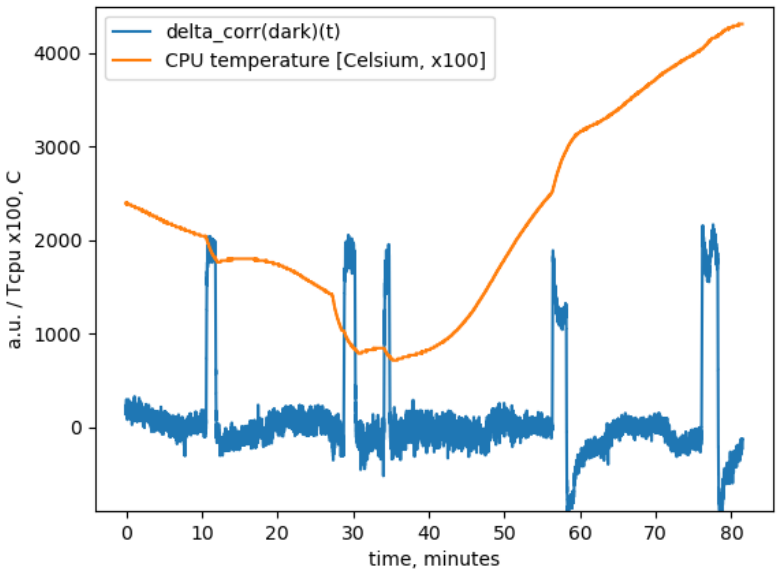


Рисунок 3. Скорректированные на температуру сенсора показания оптического поглощения и температура, измеренная встроенным датчиком микроконтроллера

Заключение

Использование температурной зависимости вольт-амперной характеристики фотодиода для коррекции температурного дрейфа его показаний позволяет избежать эффекта градиента температуры, а также позволяет отказаться от дополнительного температурного датчика в конструкции оптического сенсора бытового газа. Настоящая работа не задействует в полной мере возможности цифровой обработки сигнала и не касается вопроса приближения рабочего выражения более просто вычисляемыми микроконтроллером функциями. Эти вопросы остаются открытыми. Первая реализа-

ция оптического сенсора метана с измерением температуры фотодиода через его дифференциальное сопротивление демонстрирует хорошие характеристики в диапазоне температур +5...+45°С на тестовой азотно-метановой газовой смеси с объёмной долей метана 1 %.

Работа финансировалась государственным заданием Института прикладных исследований Академии наук Республики Татарстан.

Литература

1. Zhao Qing-Chuan. Research on key technology of infrared methane detector based on LED light source. *J. of Phys: Conf. Series, 2020, vol. 1601, P. 042037*.
2. O.V. Vovna et al. Development and investigation of mathematical model of an optoelectronic sensor of methane concentration. *Theoretical and Applied Electrical Engineering, 2018, vol, 16, N. 3, P.350.*
3. Zipeng Zhu et al. A one ppm NDIR methane gas sensor with single frequency filter denoising algorithm. *Sensors, 2012, vol 12, P.12729.*
4. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. *1977. 448 с.*

CORRECTION OF TEMPERATURE DRIFT OF OPTICAL HOUSEHOLD GAS SENSOR READINGS

D. I. Sharafetdinov[1,2,3], Kh. M. Salikhov[2,3,4], N. D. Stoyanov[4], S. S. Molchanov[4], E. M. Akhmetova[1,2,3], E. N. Dulov[1,2,3], V. A. Yamshchikova[1,2,3], Yu. G. Malinin[2,3], B. R. Bulyakov[2,4], M. Kh. Salakhov[2], L. R. Tagirov[1,2]

[1]Institute of Physics, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan
[2]Tatarstan Academy of Sciences, Institute of Applied Research, Kazan
[3]LLC “LED Microsensor NT”, Saint Petersburg
[4]LLC “NTPI”, Kazan

The paper proposes a method for correcting the temperature drift of an optical methane sensor, based on measuring the photodiode temperature via its differential resistance. This approach eliminates the effect of temperature gradient and the need for a separate temperature sensor. It is shown that using the current-oltage characteristic of the photodiode allows temperature changes to be tracked with an accuracy of 0.1 °C. An experimental implementation of the sensor based on an LED–photodiode pair in the temperature range of +5…+45 °C with a test methane-in-nitrogen mixture (1 vol. %) provided a measurement accuracy of the methane volume fraction of no less than 1000 ppm.

УДК 533.9.082, 533.922, 533.924, 539.216.2, 621.373.8 26-73

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАЗМЫ МЕТОДОМ БОЛЬЦМАНА ПРИ ДВУХИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МНОГОСЛОЙНОЙ СИСТЕМЫ MgF_2/ITO/K8

Ермалицкая К.Ф.[1], Пахоменко Р.А.[2]

[1]Белорусский государственный университет, Минск
[2]ОАО «ММЗ имени С. И. Вавилова – управляющая компания холдинга «БелОМО», оптический завод «Сфера», Минск

Методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии (ЛАЭС) проведено исследование многослойной системы MgF_2 (110 нм) / ITO (200 нм) на стекле K8. Для определения температуры плазмы использован метод Больцмана по спектральным линиям индия, магния и кремния. Показано, что оптимизация параметров абляции (отрицательная расфокусировка –5 мм, межимпульсный интервал 10 мкс, суммарная энергия 80 мДж) позволяет достичь температур плазмы 6500–8500 K в зависимости от слоя. Установлена корреляция между температурой плазмы и эффективностью возбуждения аналитических линий. Результаты подтверждают применимость двухимпульсной ЛАЭС для послойного анализа с высоким разрешением.

Введение

Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия (ЛАЭС) является эффективным методом элементного анализа твёрдых материалов, включая тонкие плёнки и многослойные структуры [1]. Однако при анализе прозрачных диэлектриков и проводящих оксидов, таких как MgF_2 и ITO, стандартная одноимпульсная схема часто приводит к слабому поглощению лазерного излучения и низкой интенсивности аналитического сигнала. Решением является двухимпульсная лазерная абляция, при которой первый импульс создаёт факел, а второй – дополнительно нагревает плазму, увеличивая интенсивность спектральных линий в десятки раз [2].

Для корректного количественного анализа и понимания процессов в плазме необходимо знать её температуру. Наиболее распространённым методом является метод Больцмана, основанный на измерении относительных интенсивностей спектральных линий одного элемента с различными энергиями возбуждения [1]. Температура плазмы влияет на степень иониизации, заселённость уровней и, следовательно, на интенсивность аналитических линий.

Цель настоящей работы – определение температуры плазмы, образующейся при двухимпульсной лазерной абляции многослойной системы MgF_2/ITO/K8, методом Больцмана. Исследовано влияние параметров абляции (расфокусировка, межимпульсный интервал) на температуру плазмы для каждого слоя.

Методика эксперимента

Исследовались образцы многослойной структуры (рис.): на стекло K8 (SiO_2 – 70%, B_2O_3 – 10%, Na_2O – 10%, K_2O – 7%, BaO – 3%) методом магнетронного напыления нанесены слой ITO (In_2O_3:SnO_2 = 90:10) толщиной 200 нм и поверхностный слой MgF_2 толщиной 110 нм. Общая толщина покрытия 310 нм.

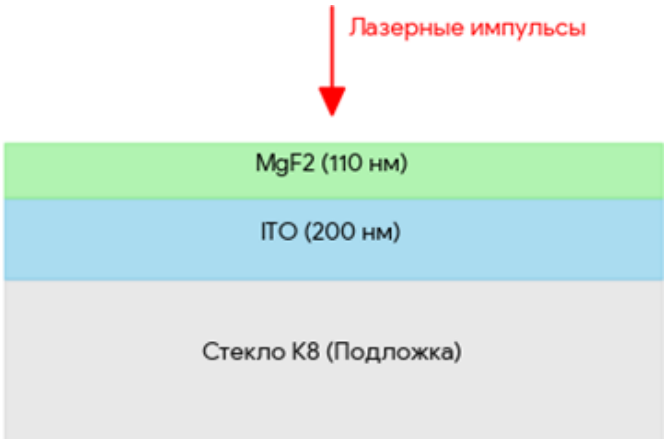


Рис. Схема исследуемой структуры

Эксперименты проводились на двухимпульсном лазерном спектрометре с Nd:YAG-лазером (длина волны 1064 нм, частота 10 Гц, длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе 10–100 мДж, диаметр пятна в фокусе 50 мкм). Временная задержка между сдвоенными импульсами регулировалась от 0 до 100 мкс. Спектры регистрировались полихроматором SDH-1 (диапазон 190–800 нм, разрешение 0.1 нм). Для фокусировки использовалась линза с фокусным расстоянием 100 мм; расфокусировка задавалась смещением образца относительно фокальной плоскости.

Глубина кратера контролировалась микроинтерферометром МИИ-4 (точность 0.1 мкм). Оптимальные параметры абляции, определённые в предыдущих исследованиях: отрицательная расфокусировка –5 мм (фокус внутри образца), межимпульсный интервал 10 мкс, энергия первого импульса 35 мДж, второго – 45 мДж (суммарная 80 мДж).

Для определения температуры плазмы методом Больцмана использовались линии одного элемента, принадлежащие одному зарядовому состоянию (нейтральные атомы). Для слоя MgF_2 выбирались линии Mg I: 516.677, 517.216, 518.292 нм; для слоя ITO – линии In I: 410.114, 451.131, 468.222 нм; для стекла K8 – линии Si I: 288.158, 390.552, 412.807 нм. Параметры линий взяты из базы данных NIST [3].

Метод Больцмана основан на уравнении:

$$\ln\frac{I_{ki}\lambda_{ki}}{g_k A_{ki}} = -\frac{E_k}{K_B T} + C,$$

где: I_{ki} – интенсивность линии; g_k, A_{ki}, E_k – статистический вес, вероятность перехода и энергия верхнего уровня соответственно; K_B – постоянная Больцмана.

Построив зависимость $\ln(I\lambda/(gA))$ от $E_к$, по угловому коэффициенту прямой определяют T [7].

Для каждой серии импульсов (соответствующей определённой глубине) регистрировался спектр, проводилась идентификация линий и измерение интенсивностей. Для уменьшения погрешности усреднялось не менее 5 спектров.

Для каждого слоя регистрировались спектры на разных стадиях абляции: для ITO – импульсы 4–10 (толщина ~200 нм), для стекла K8 – импульсы 11–20 (подложка). Температура плазмы определялась для каждого импульса, затем усреднялась по слою.

Для слоя ITO использовались три линии In I. Полученная температура составила 8100 ± 500 K. Разброс температуры по импульсам внутри слоя не превышал 8 %.

Для стекла K8 температура плазмы, определённая по линиям Si I, составила 6800 ± 600 K. Несколько более низкое значение по сравнению с ITO объясняется частичным поглощением энергии лазера вышележащими слоями и меньшей теплопроводностью стекла. Однако двухимпульсный режим всё равно обеспечивает достаточную температуру для возбуждения линий кремния.

Исследовано влияние межимпульсного интервала на температуру плазмы для слоя ITO. При интервале 5 мкс температура составила 7400 K, при 10 мкс – 8100 K. Оптимальный интервал 10 мкс соответствует максимальному времени для расширения плазмы первого импульса и эффективного поглощения второго.

Расфокусировка также влияет на температуру. При фокусировке на поверхности (0 мм) температура плазмы ITO составила 6500 K, при –5 мм – 8100 K, при –10 мм – 5900 K. Отрицательная расфокусировка –5 мм обеспечивает оптимальное сочетание плотности мощности и объёма абляции.

Полученные значения температуры плазмы (6500–8500 K) типичны для двухимпульсной ЛАЭС при атмосферном давлении [2, 6]. Высокая температура в слое ITO объясняется его металлической проводимостью и высоким поглощением на длине волны 1064 нм.

Температура подложки K8 несколько ниже, что может быть связано с экранированием плазмой вышележащих слоёв. Тем не менее, сигнал кремния регистрируется уверенно.

Метод Больцмана показал хорошую воспроизводимость (относительное стандартное отклонение не более 10 %). Основные погрешности связаны с неточностью параметров линий (A, g) и с возможным отклонением от локального термодинамического равновесия (ЛТР). Однако для используемых условий (атмосферное давление, задержка 10 мкс) приближение ЛТР обычно выполняется [1].

Сравнение с одноимпульсным режимом подтверждает, что двухимпульсная схема существенно повышает температуру плазмы, что улучшает отношение сигнал/шум и снижает пределы обнаружения.

Заключение

В работе методом Больцмана определена температура плазмы при двухимпульсной лазерной абляции многослойной системы MgF_2/ITO/K8. Установлено, что температура плазмы зависит от материала слоя и составляет: для ITO – 8100 К, для стекла K8 – 6800 К.

Оптимальные параметры (отрицательная расфокусировка –5 мм, межимпульсный интервал 10 мкс, суммарная энергия 80 мДж) обеспечивают максимальную температуру и интенсивность аналитических линий.

Полученные данные могут быть использованы для калибровки количественного анализа и моделирования плазменных процессов. Двухимпульсная ЛАЭС в сочетании с методом Больцмана является надёжным инструментом для послойного анализа многослойных структур с субмикронным разрешением.

Литература

1. Cremers D.A., Radziemski L.J. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. – 2nd ed. – Wiley, 2013. – 432 p.
2. Stratis D.N., Eland K.L., Angel S.M. Dual-pulse LIBS for analysis of thin films // Applied Spectroscopy. – 2001. – Vol. 55, № 10. – P. 1297–1303.
3. NIST Atomic Spectra Database [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://physics.nist.gov/asd (дата обращения: 10.05.2025).
4. Петров П.С., Иванов А.Н. Влияние расфокусировки на эффективность двухимпульсной лазерной абляции прозрачных диэлектриков // Квантовая электроника. – 2020. – Т. 50, № 2. – С. 123–128.
5. Kim H., Horwitz J.S., Kushto G.P. et al. Indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 79, № 3. – P. 284–286.
6. Corsi M., Cristoforetti G., Hidalgo M. et al. Effect of laser pulse energy in laser induced breakdown spectroscopy // Spectrochimica Acta Part B. – 2003. – Vol. 58, № 2. – P. 191–202.
7. Gornushkin I.B., King L.A., Smith B.W. et al. Line broadening in laser-induced plasma spectroscopy // Spectrochimica Acta Part B. – 1999. – Vol. 54, № 8. – P. 1207–1217.

PLASMA TEMPERATURE DETERMINATION BY BOLTZMANN METHOD FOR TWO-PULSE LASER ABLATION OF A MULTILAYER MGF_2/ITO/K8 SYSTEM

K. F. Ermalitskaia[1], R. A. Pakhomenka[2]

[1]Belarusian State University, Minsk
[2] OJSC "MMW named after S. I. Vavilov – Management Company of Holding "BelOMO", Sfera Optical Plant, Minsk

A multilayer MgF_2 (110 nm) / ITO (200 nm) system on K8 glass was studied using the method of dual-pulse laser atomic emission spectroscopy (LNPP). To determine the plasma temperature, the Boltzmann method was used along the spectral lines of indium, magnesium and silicon. It is shown that the optimization of ablation parameters (negative defocusing -5 mm, pulse interval 10 μs, total energy 80 mJ) makes it possible to achieve plasma temperatures of 6500–8500 K depending on the layer. A correlation between plasma temperature and excitation efficiency of analytical lines has been established. The results confirm the applicability of the dual-pulse LNPP for high-resolution layer-by-layer analysis.

УДК 538.975 : 621.793.14 : 661.66 26-76

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ПУТЕМ ОДНОВРЕМЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ ДВУХ НЕЗАВИСИМЫХ ИСПАРИТЕЛЕЙ

Хамдохов З.М.[1], Маргушев З.Ч.[1], Лосанов Х.Х.[2], Тешев Р.Ш.[2]

[1]Институт информатики и проблем регионального управления КБНЦ РАН, Нальчик

[2]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

hamdohov@mail.ru

В работе предложен метод осаждения прочных металл-углеродных пленок путем одновременного электродугового распыления углерода и металла из двух независимых испарителей в вакууме. Из результатов проведенных исследований следует, что в полученных металл-углеродных плёнках образуются нанографиты и наночастицы карбидов металлов. Данный метод позволяет варьировать соотношением углерода и металла в процессе напыления, что позволяет получать плёнки разного химического и фазового состава

Ключевые слова: *электродуговое распыление, металл-углеродные пленки, два испарителя, нанографиты, карбиды*

Углеродные плёнки широко применяются для создания приборов электроники и микроэлектроники. Однако, как правило, они не имеют хорошего сцепления с подложкой. По этой причине наряду с задачей формирования углеродных пленок актуальна проблема адгезии этих пленок к подложке. Известно, что легирование углеродных пленок металлами используются для улучшения адгезии покрытий к подложке [1-3].

В связи с этим нами разработан способ осаждения прочных металл-углеродных пленок методом электродугового распыления углерода и металла из двух независимых испарителей.

Процесс осуществляется в вакуумной камере с использованием двух испарителей. Один испаритель содержит графитовый катод, другой — металлический катод (например, Cr, Ti, Fe, Cu). При зажигании дугового разряда на каждом катоде происходит испарение материала, и плазменные потоки углерода и металла одновременно направляются на подложку. В результате на ней осаждается композитная плёнка.

Для испарителя с графитовым катодом применяется система магнитной сепарации, которая удаляет микрочастицы графита из потока плазмы. Это улучшает качество плёнки. Для обеспечения непрерывности горения дугового разряда в откаченную камеру напускается аргон до определённого парциального давления.

На рисунках 1 и 2 представлены соответственно схема осаждения пленки методом электродугового распыления из двух испарителей и фотография металл - углеродной плазмы.

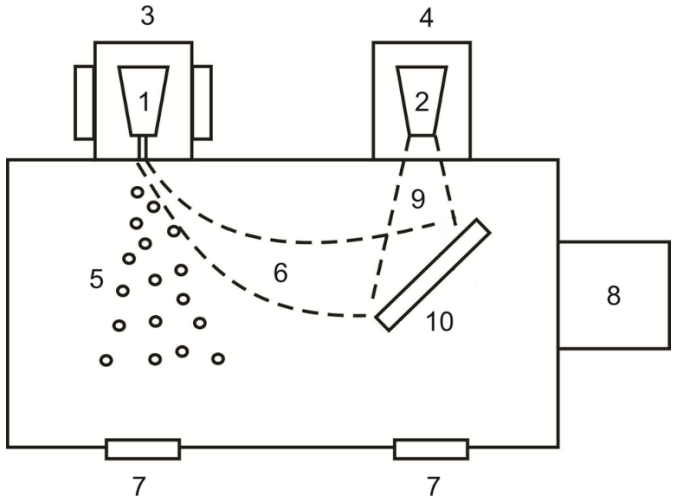


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – графитовый катод; 2 – металлический катод; 3 – испаритель с магнитной сепарацией; 4 – испаритель без магнитной сепарации; 5 – микрочастицы графита; 6 – углеродная плазма; 7 – смотровые окна; 8 – ионная пушка; 9 – металлическая плазма; 10 – подложка

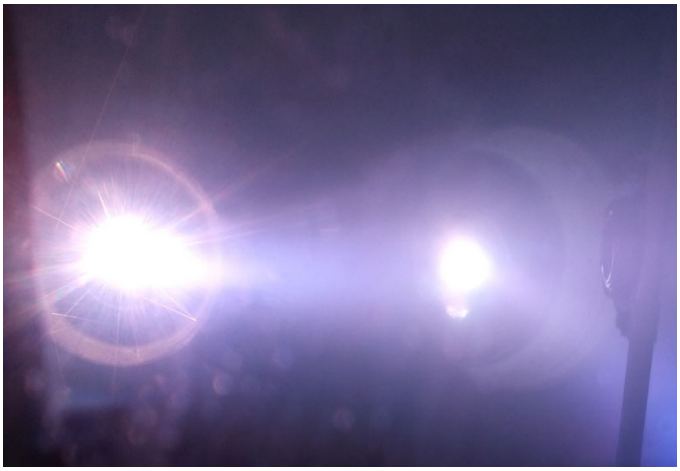


Рис. 2. Фотография металлической и углеродной плазмы

Из результатов проведенных исследований следует, что в плёнках, полученных путем одновременного распыления металла и графита, образуются нанографиты и наночастицы карбидов металлов.

Описанный выше метод позволяет варьировать соотношением углерода и металла в процессе напыления, что позволяет получать плёнки разного химического и фазового состава.

Литература

1. Р.А. Андриевский // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 57.

2. Písařika P. Mechanical properties of Cr-DLC layers prepared by hybrid laser technology / P. Písařika, M. Jelíneka, J. Remsaa, Z. Toldec // Acta Polytechnica CTU Proceedings, 2017, № 8. – P. 20–23.
3. 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.

PRODUCTION OF METAL-CARBON FILMS BY SIMULTANEOUSLY APPLYING TWO INDEPENDENT EVAPORATORS

Z. M. Khamdokhov[1], Z. Ch. Margushev[1], and Kh. Kh. Losanov[2], Teshev R.Sh.[2]

[1]Institute of Informatics and Regional Management Problems of the Kabardino-Balkarian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Nalchik
[2]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
hamdohov@mail.ru

The paper proposes a method for depositing durable metal-carbon films by simultaneous electro-arc sputtering of carbon and metal from two independent evaporators in a vacuum. The results of the conducted studies show that nanographites and metal carbide nanoparticles are formed in the resulting metal-carbon films. This method allows for varying the ratio of carbon and metal during the sputtering process, resulting in films with different chemical and phase compositions.

Keywords: *electric arc spraying, metal-carbon films, two evaporators, nanographites, carbides.*

УДК 621.382.00 26-84

К ТЕХНОЛОГИИ КОНДЕНСАТОРНЫХ СТРУКТУР ТРЕХМЕРНОЙ МИКРООБРАБОТКИ КРЕМНИЯ

Гаев Д.С.[1], Бойко А.Н.[2], Рехвиашвили С.Ш.[3], Агоев А.З.[1], Коготыжев А.Х.[1], Хотов А.А.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]Научно-исследовательский университет «МИЭТ», Москва
[3]ИИПРУ КБНЦ РАН, Нальчик

Работа посвящена анализу потенциала технологии трехмерной сборки в задаче изготовления интегральных конденсаторных структур на переходе металл/полупроводник. Приведена технология изготовления тестовых структур и дается сравнительный анализ результатов исследования экспериментальных образцов.

Целью данных экспериментальных работ было изготовление структур конденсаторов «колодцевого» типа по технологии трехмерной микрообработки кремния необходимых для уточнения физико-топологической модели интегрального конденсатора, базовые принципы которой заложены в работе [1].

Исходной заготовкой для изготовления тестовых образцов были выбраны кремниевые однослойные эпитаксиальные структуры $n^- n^+$ структуры ⌀100 50 КЭФ 2/380 КЭС 0,01 (111) (АО «Эпиэл», г. Зеленоград). Типовая структура тестового элемента представлена на рисунке 1.

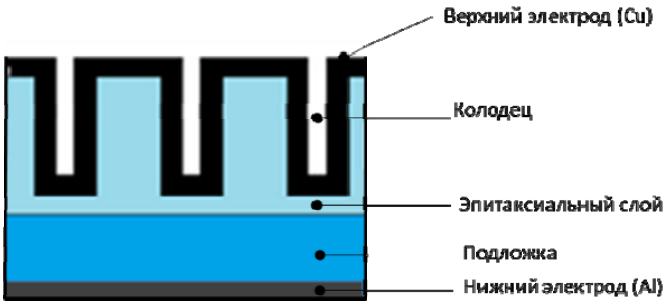


Рис. 1 – Типовая структура тестового образца

Рельеф (типа «колодец») на поверхности кремниевых исходных структур формировался по технологии «Bosch» - процесса. На рисунке 2 представлены РЭМ изображения фрагмента тестовой структуры в плане и плоскости скола до процесса металлизации электродов.

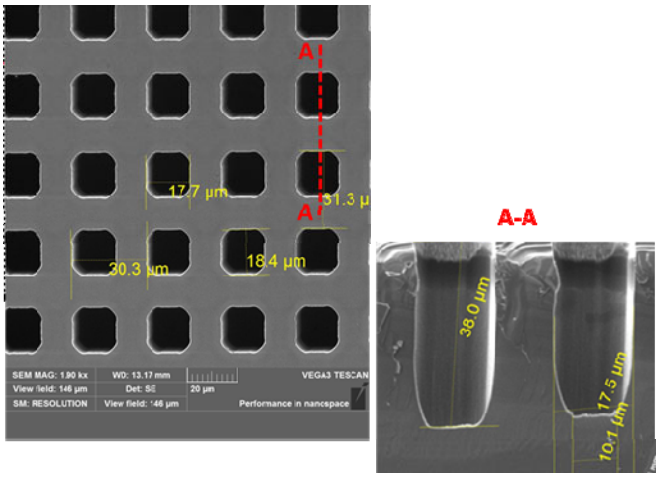


Рис. 2 – РЭМ изображение после формирования рельефа

Пластины с рельефом методом лазерного скрайбирования по обратной стороне разделялись на чипы топологическим размером 1×1 см^2. Полученные

кремниевые заготовки с формированным рельефом обрабатывались в растворах КАРО и АПР, после промывки в деионизованной воде, подвергались травлению ″до скатывания″ в 10 % растворе плавиковой кислоты, промывались в деионизованной воде в проточной ванне. Затем заготовки устанавливались на карусель в камере установки вакуум-термического испарения. В условиях остаточного давления в камере на уровне 10^{-5} мм. рт. ст. при температуре 250 °С производился термический отжиг в течении 15 минут. Совмещенно, после отжига на тыловую сторону тестовых структур, вакуум-термическим распылением наносился алюминиевый электрод в виде пленки толщиной порядка 1 мкм.

Рельефный контакт формировали электрохимическим осаждением меди. Осаждение проводили в однокамерной электрохимической ячейке вертикального типа с применением сетчатого платинового электрода. Общий вид электрохимической ячейки и ее схема приведены на рисунке 3.

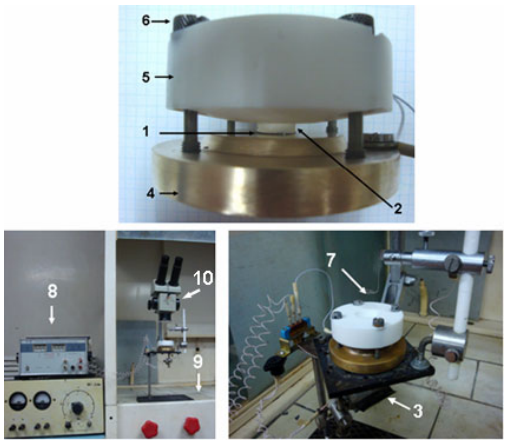


Рис. 3 – Общий электрохимической ячейки и стенда для электрохимического травления: 1 – образец Si; 2 – кислотостойкая прокладка; 3 – окно для подсветки; 4 – медная подложка; 5 – фторопластовая ячейка; 6 – крепежный винт; 7 – платиновый электрод; 8 – источник переменного (постоянного) тока; 9 – вытяжной шкаф; 10 – микроскоп.

Перед осаждением меди с поверхности кремния удаляли пленку естественного окисла посредством обработки в 5 %-ном растворе фтористоводородной кислоты с последующей промывкой ячейки в деионизован ной воде. После промывки, ячейка заправлялась 1 % водным раствором $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ с добавлением этилового спирта. Процесс электрохимического осаждения проводился при плотности тока на образце в пределах 0,1 мА/см^2. После осаждения структура промывалась и подвергалась вакуумной сушке и отжигу при температуре 350 °С в течение 30 мин. На рисунке 4 представлены микрофотографии фрагмента поверхности тестовых структур, снятых на микроскопе Latimet 20.

На начальной стадии осаждение меди начинается по стенкам и дну колодца. После заполнения поверхности колодца, рост пленки идет по кромке и по поверхности структуры. Указанный характер осаждения визуально наблюдается в режиме in situ под микроскопом. Микрофотография поверхности образца сделана в момент завершения осаждения поверхности колодца (см. рис. 4б). На рисунках 5 и 6 представлены РЭМ изображения локализованных участков развитого электрода на планарной поверхности и поверхности скола.

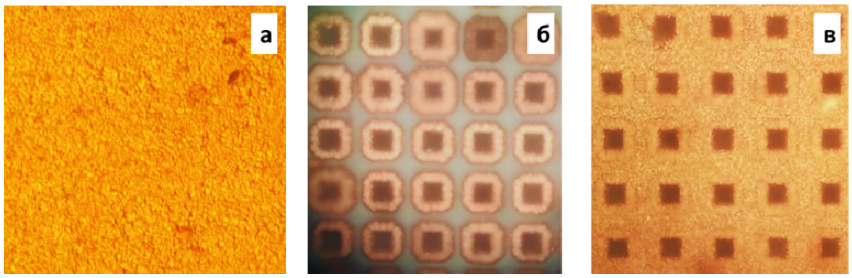


Рис. 4 – Микрофотографии поверхности тестовых структур после электрохимического осаждения меди (плотность тока 0,1 мА/см^2, температура 23 ^{o}C): а – без рельефа, сплошная поверхность; б – с металлизацией «колодцев»; б – с полной металлизацией рельефного электрода

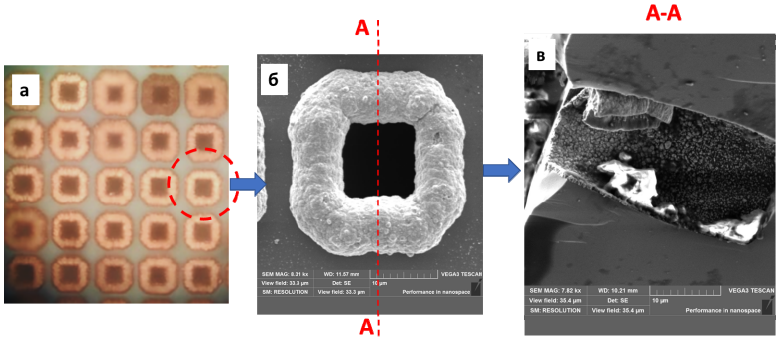


Рис. 5 – РЭМ изображение планарной поверхности и поверхности скола в зоне - локализации не связанного «колодца»

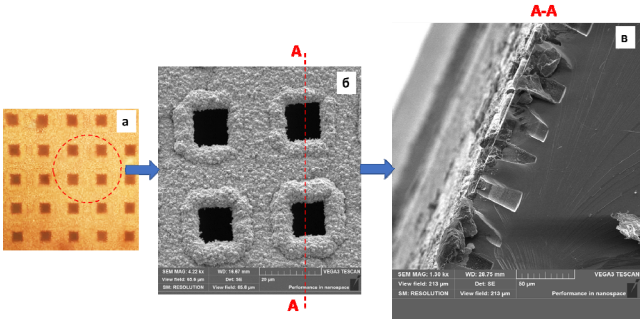


Рис. 6 – РЭМ изображение планарной поверхности и поверхности скола в зоне локализации связанных «колодцев»

Измерения электрической емкости структур определяли прибором UT622C. Средняя емкость по тестовым структурам с планарной поверхностью составила 16,2 нФ с разбросом по выборке не более 10 %. Усредненная емкость по образцам с рельефом составила 32 нФ с разбросом по выборке в 30%. При ожидаемом расчетном соотношении емкостей 1:3 экспериментальные результаты приводят к отношению 1:2. Заниженные значения электрической емкости связываем с некачественным формированием контактной систем внутри колодцев. Анализ структур на электронном микроскопе показал (рис. 7) нарушение сплошности осаждаемого слоя металла на боковых поверхностях внутри колодцев.

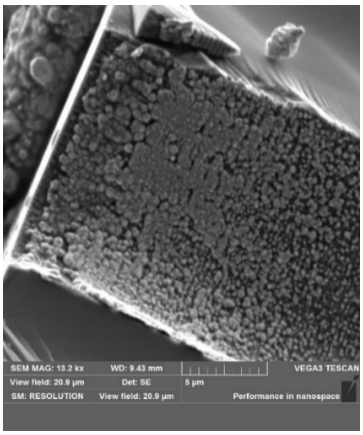


Рис. 7 – РЭМ изображение боковой поверхности колодца.

Данный факт имеет системный характер для исследованных структур и требует более глубокой проработки технологии электрохимического осаждения применительно к данной задаче. Полученные результаты учтены при верификации SPICE-модели с распределенными параметрами конденсатора на основе барьера Шоттки с трехмерной развитой структурой.

Литература

1. Рехвиашвили С.Ш., Гаев Д.С., Бойко А.Н. Физико-топологическая модель объемной конденсаторной структуры. Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 5. С. 384-389.

TOWARDS THE TECHNOLOGY OF CAPACITOR STRUCTURES FOR THREE-DIMENSIONAL MICROMACHINING OF SILICON

Gaev D.S.[1], Boyko A.N.[2], Rekhviashvili S.Sh.[3], Agoev A.Z.[1], Kogotyzhev A.Kh.[1], Khotov A.A.[1]

[1]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
[2]MIET Research University, Moscow
[3]IIPRU KBSC RAS, Nalchik

This paper analyzes the potential of 3D assembly technology for the fabrication of integrated capacitor structures at metal/semiconductor junctions. The technology for fabricating test structures is presented, and a comparative analysis of the results of testing prototypes is offered.

УДК 539.232 26-81

МЕТОД СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК CuO НА ПОДЛОЖКЕ ITO

Агоев А.З., Кармоков А.М., Дышекова А.Х., Коготыжев А.Х., Тешев Р.Ш.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Предложен комбинированный метод получения плёнок CuO, объединяющий золь-гель технологию и электрохимическое осаждение в едином процессе из одного раствора. Сформировано сплошное покрытие фазы тенорита с нанокристаллической структурой (средний размер кристаллитов ~28 ± 8 нм) и иерархической морфологией типа «цветок» из вертикально ориентированных нанослоёв. Полученные плёнки перспективны для применения в фотовольтаике, сенсорике и электрокатализе.

Оксид меди (II) (CuO) – полупроводник p-типа с шириной запрещённой зоны 1,2–1,8 эВ [1], перспективный для фотоэлектрических преобразователей и электрокаталитических приложений, таких как восстановление нитратов [2]. Свойства плёнок CuO определяются методом синтеза. В литературе освещены различные подходы: магнетронное распыление [3], золь-гель синтез [4, 5], спрей-пиролиз [6], электрохимическое осаждение [7, 8] и другие. Магнетронное распыление [3] требует дорогостоящего вакуумного оборудования, спрей-пиролиз [6] – специализированных и нередко токсичных прекурсоров. Электрохимическое осаждение [7, 8] обеспечивает хороший контроль толщины, однако требует тщательного подбора электролита и дополнительной пост-термообработки. Золь-гель метод [4, 5] привлекателен простотой и низкой стоимостью, но его применение ограничено недостаточной сплошностью покрытий и склонностью к микротрещинам при отжиге [9].

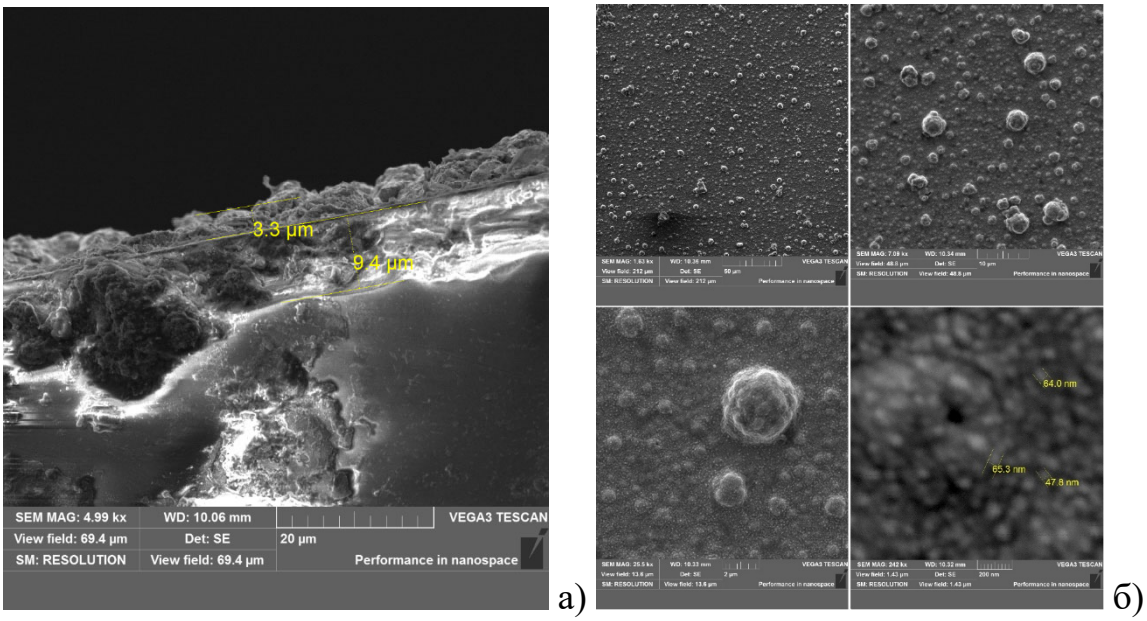
В настоящей работе предложен новый комбинированный метод синтеза плёнок CuO, объединяющий золь-гель технологию и электрохимическое осаждение в едином технологическом процессе из одного исходного раствора. Метод заключается в предварительном осаждении проводящего подслоя непосредственно из золь-гель раствора на подложку ITO с последующим нанесением того же золя и совместным термическим отжигом. В отличие от известных подходов, где затравочный слой формируется из иного прекурсора в отдельной стадии [10], предлагаемая методика использует единую химическую систему на всех этапах, что упрощает процесс и обеспечивает химическую идентичность подслоя и основного покрытия.

Синтез золь-гель раствора проводили в два этапа. На первом этапе к водному раствору лимонной кислоты порционно добавляли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Cu^{2+}:$C_6H_8O_7$ = 1:0,9); лимонная кислота выступала хелатирующим агентом, предотвращая преждевременный гидролиз. Затем вводили изопропанол (H_2O:i-PrOH = 1:1) для снижения полярности среды и замедления гид-

ролиза. На втором этапе добавляли $NaHCO_3$ (Cu^{2+}:$NaHCO_3$ = 1:1,85); выделение CO_2 смещало pH в щелочную область, инициируя образование гидроксокомплексов меди и формирование стабильного золя. Подложки ITO очищали последовательной мойкой в ПАВ, дистиллированной воде, ацетоне и изопропаноле.

Затравочный подслой осаждали в режиме стабилизации напряжения (6 В, 3 мин) из золь-гель раствора в двухэлектродной ячейке (катод – ITO, ~3,1 $см^2$; анод – графит). Начальная плотность тока ~15 $мА/см^2$ снижалась по мере роста слоя меди: $[CuCit]^- + 2e^- \rightarrow Cu^0 + Cit^{3-}$. Отжиг проводили при 450 °C (1,5 ч, воздух); окисление меди и термолиз золя формировали сплошную оксидную фазу.

Результаты СЭМ поперечного скола (рис. 1а) показывают чёткую границу между плёнкой CuO и подложкой ITO/стекло; толщина плёнки ~3,3 мкм. Поверхность (рис. 1б) имеет иерархическую морфологию типа «цветок» из плотно упакованных вертикальных нанослоёв с размером видимых частиц 47–65 нм.



а) б)

Рис. 1. СЭМ-изображения плёнки CuO:
а) поперечный скол; б) поверхность

На дифрактограмме (рис. 2) интенсивные пики соответствуют тенориту (CuO, PDF 01-073-6234), слабые — ITO подложки (PDF 01-083-3351). Примеси Cu_2O и Cu отсутствуют. По данным Ритвельда, содержание CuO – 95,5 %, ITO – 4,5 %, что указывает на плотное сплошное покрытие.

Оценку нижней границы размера кристаллитов проводили по формуле Дебая–Шеррера [11, 12] и показаны в таблице 1.

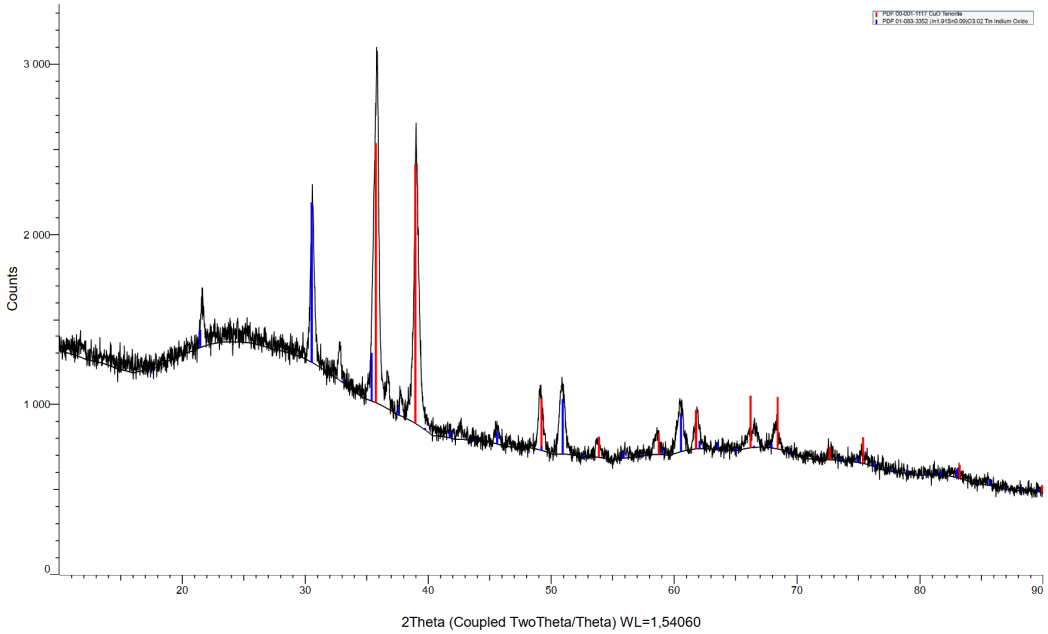


Рис. 2. Дифрактограмма плёнки CuO на подложке ITO

Таблица 1. Размеры кристаллитов по данным РФА

2θ, град	(hkl)*	D, нм
35,76	(002)/(11$\bar{1}$)	20,4 ± 4
39,01	(200)	27,8 ± 5
49,11	(20$\bar{2}$)	35,7 ± 6

Средний размер кристаллитов: 28 ± 8 нм. Реальный размер кристаллитов может быть больше из-за неучтённых микронапряжений. Расхождение с СЭМ (47–65 нм) типично: видимые частицы – агрегаты кристаллитов [13, 14]. Сравнение полученных результатов с данными других авторов представлены в таблице 2.

Предложенный метод сочетает простоту золь-гель технологии с преимуществами электроосаждения в едином процессе из одного раствора и, в отличие от подхода с затравочным слоем [10], не требует отдельного синтеза затравки. Иерархическая морфология типа «цветок» редко достигается без темплатов. Её формирование обусловлено совместным действием двух факторов: равномерное электроосаждение меди создаёт развитую поверхность подслоя, а цитрат-ионы выступают структуро-направляющим агентом при отжиге. Полученные плёнки перспективны для дырочно-транспортного слоя солнечных элементов (чистая фаза CuO, большая площадь интерфейса), газовых сенсоров (нанокристалличность, ~28 нм) и электрокатализа (открытая пористость). Электрофизические характеристики и тестирование в прототипах устройств – предмет дальнейших исследований.

Таблица 2. Сравнение морфологии и структуры
плёнок CuO полученные различными методами

Метод	T, °C	Фазовый состав	Морфология	Сплошность	Ссылка
Магнетронное распыление	25–300	CuO, иногда Cu_2O	зернистая, столбчатая	высокая	[3]
Спрей-пиролиз	350–500	CuO	зернистая	средняя	[6]
Электро-осаждение + отжиг	25 + 300–500	CuO, возможен Cu_2O	зависит от режима	средняя	[7, 8]
Золь-гель + отжиг	450–500	CuO	компактная, зернистая	высокая (ITO)	[4, 5]
Золь-гель с затравкой	450	CuO	игольчатая	высокая	[10]
Работа авторов	450	CuO	иерархический, «цветок»	высокая	–

Литература

1. Çavuşoğlu H. Band-gap control of nanostructured CuO thin films using PEG as a surfactant // European Journal of Science and Technology. 2018. No. 13. P. 124–128. DOI: 10.31590/ejosat.417941.
2. An S., Ren J., Xue Y., Tian J. In Situ Construction of Cu^{1+}/Cu^0 and Cu^{2+}/Cu^0 Pairs of Cu-Based Catalysts for Electrocatalytic Nitrate Reduction // Advanced Science. 2025. e17773. DOI: 10.1002/advs.202517773.
3. Бабинов Н.А., Шарковский Д.С., Ибрагимова Я.Г., Куликов В.В. Получение тонких пленок металлов и их оксидов на PET-подложках методом магнетронного распыления для создания атермальных покрытий // Вестник РВО. – 2024. – № 4(6). – С. 68–77.
4. Lun T.-T., Liu C.-Q., Wang N., Zhai X.-N., Song M.-S., Ge Q., Zhang X.-Y., Liu S.-M., Wang H.-L., Jiang W.-W., Ding W.-Y. Preparation of compact CuO films by sol-gel spin coating technique // Materials Letters. 2019. Vol. 256. 126745. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126745.
5. Kolobkova E.V., Ba Minh Dinh, Kochetkova A.S. Формирование наноструктурированной пленки CuO на поверхности фторофосфатных стекол // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2017. Т. 17. № 1. С. 46–51. DOI: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-46-51.
6. Moumen A., Hartiti B., Comini E., El khalidi Z., Munasinghe Arachchige H.M.M., Fadili S., Thevenin P. Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films using spray pyrolysis technique // Superlattices and Microstructures. – 2018. – DOI: 10.1016/j.spmi.2018.06.061.

7. Dhanasekaran V., Mahalingam T., Chandramohan R. Post Heat Treatment Effect on Electrochemically Synthesized CuO Thin Films // ECS Meeting Abstracts. 2012. MA2012-01. 1420.
8. Miura R., Kitada A., Fukami K., Murase K. Thermodynamic Design of Electrolyte for CuO/Cu_2O Bilayer by Anodic Electrodeposition // Journal of The Electrochemical Society. 2021. Vol. 168. 062506. DOI: 10.1149/1945-7111/ac064c.
9. Евстропьев С.К., Никоноров Н.В. Жидкостные методы получения наноструктурированных материалов: учеб. пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. – 240 с.
10. Zhu C., Panzer M. J. Seed Layer-Assisted Chemical Bath Deposition of CuO Films on ITO-Coated Glass Substrates with Tunable Crystallinity and Morphology // Chemistry of Materials. – 2014. – Vol. 26, № 9. – P. 2960–2966. DOI: 10.1021/cm500762w.
11. Стадниченко А.И., Сорокин А.М., Боронин А.И. Исследование наноструктурированных пленок оксида меди CuO методами РФЭС, УФЭС и СТМ // Журнал структурной химии. 2008. Т.49. №2. С.353-359.
12. Williamson G.K., Hall W.H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram // Acta Metallurgica. 1953. Vol. 1. P. 22–31.
13. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, // Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen. Mathematisch-Physikalische Klasse, 2, 98-100.
14. Suttiponparnit K., Jiang J., Sahu M., Suvachittanont S., Charinpanitkul T., Biswas P. Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties // Nanoscale Research Letters. 2011. Vol. 6. P. 1-8.

METHOD FOR SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE CuO FILMS ON AN ITO SUBSTRATE

Agoev A.Z., Karmokov A.M., Dyshekova A.Kh., Kogotyzhev A.Kh , Teshev R.Sh.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

A combined method for the preparation of CuO films is proposed, which integrates sol-gel technology and electrochemical deposition into a single process using one solution. A continuous coating of the tenorite phase with a nanocrystalline structure (average crystallite size ~28 nm) and a hierarchical flower-like morphology composed of densely packed vertically oriented nanosheets has been formed. The obtained films are promising for applications in photovoltaics, sensing, and electrocatalysis.

УДК 538.975, 539.216.2 26-88

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК MoS_2, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

Станчик А.В.[1,2], *Гременок В.Ф.*[1,2], *Петросян С.Г.*[3], *Хачатрян А.М.*[3], *Троян Е.Ф.*[2], *Смирнов А.Г.*[2], *Королик О.В.*[4]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск
[2]Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск
[3]Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак
[4]Белорусский государственный университет, Минск

В работе методом импульсного лазерного осаждения успешно синтезированы пленки MoS_2 на стеклянных подложках. Установлено, что количество импульсов является критическим параметром, определяющим морфологию, стехиометрию и толщину слоев. Выявлено аномальное изменение толщины и состава при переходе от 15 к 20 импульсам, сопровождающееся трансформацией структуры от мелкозернистой к выраженной крупноблочной с избытком серы ([S]/[Mo] = 2,89). Данные КРС подтвердили формирование фазы 2H-MoS_2, при этом наилучшее кристаллическое качество достигается при 15 и 20 импульсах.

Введение. Полупроводниковое соединение MoS_2 привлекает большое внимание благодаря своей слоистой структуре, уникальным электронным и оптоэлектронным свойствам [1,2]. Ранние исследования показали, что канал MoS_2 в тонкопленочных полевых транзисторах обладает выраженными характеристиками *n*-типа с высокой подвижностью и большим соотношением тока включения и выключения, что указывает на возможность использования слоистого MoS_2 в интегральных и логических схемах [2]. Кроме того, возможность регулирования оптической ширины запрещенной зоны соединения MoS_2 путем модуляции количества атомных слоев в пленке открывает широкий спектр его применений в оптоэлектронных устройствах, включая фототранзисторы и фотодетекторы [2]. Однако несмотря на то, что физические свойства MoS_2 являются предметом интенсивных исследований с конца 1960-х годов, масштабируемое и надежное производство устройств на их основе остается сложной задачей [2]. Большинство современных электронных устройств основаны на механически отслоенных атомарно-тонких слоях MoS_2, что часто ограничивает их воспроизводимость и масштабируемость [2].

Цель работы – исследование морфологии и структурно-фазовых характеристик пленок MoS_2, осажденных на стеклянных подложках, в зависимости от параметров импульсного лазерного осаждения (ИЛО).

Методика эксперимента. Тонкие пленки MoS_2 были получены на стеклянных подложках методом импульсного лазерного осаждения. В ка-

честве источника энергии использовался лазер YAG:Nd^{3+} с длиной волны излучения 1064 нм и диаметром луча 20 мм. Длительность и энергия одного импульса во всех случаях составляли 30 нс и 0,35 Дж, соответственно. Частота повторения импульсов лазера была равна 0,1 Гц, а их общее число за весь цикл напыления пленки составляло 10, 15 и 20. Для осаждения была использована мишень, представляющая собой прессованную таблетку с атомным соотношением Mo:S = 1:4. Перед процессом осаждения пленок, подложки нагревались до 200 ºС.

Микрофотографии и данные об элементном составе пленок MoS_2 получены с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S-4800 (разрешение 1,0 нм), оснащенного энергодисперсионной приставкой. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на конфокальном спектрометре Nanofinder HE (LOTIS TII, Беларусь-Япония) со спектральным разрешением не хуже 3 $см^{-1}$. Возбуждение КРС осуществлялось твердотельным лазером на длине волны 532 нм.

Результаты и их обсуждение. Энергодисперсионные рентгеновские спектры (ЭДС) пленок MoS_2, полученных на стеклянных подложках, имеют схожий характер независимо от количества импульсов. На всех спектрах присутствуют пики, соответствующие Mo и S, что подтверждает наличие данных элементов на поверхности подложки (рис. 1). Анализ образцов указывает на отсутствие в их составе посторонних элементов в пределах чувствительности метода. Наиболее интенсивный пик в области 1,7 кэВ соответствует кремнию, что обусловлено вкладом материала подложки (стекло). Остальные низкоинтенсивные пики принадлежат элементам, также входящим в состав стекла (O, Na, Ca, Mg, K).

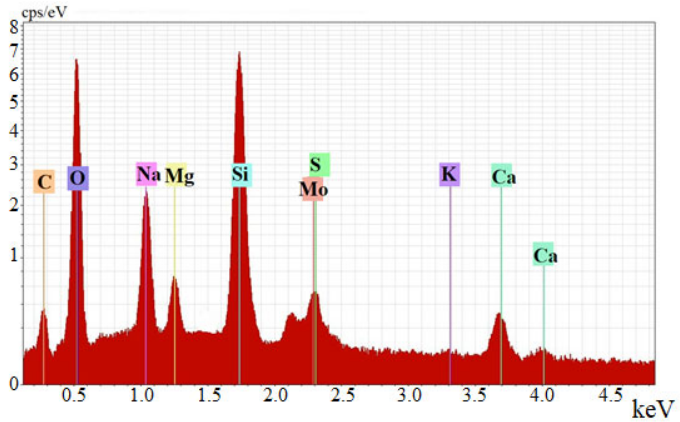


Рис. 1. Типичный ЭДС-спектр тонких пленок MoS_2 на стекле

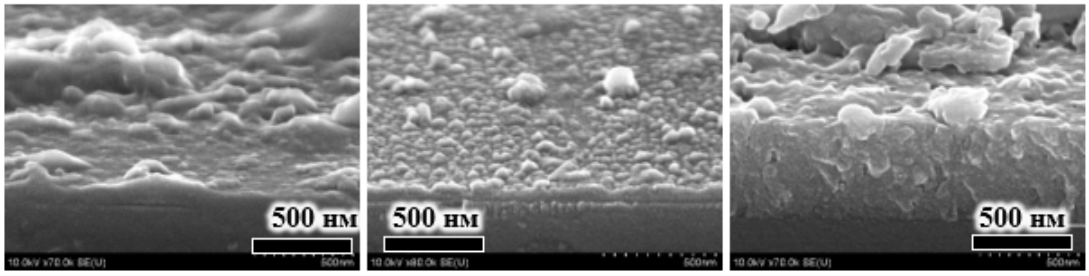
Характерной особенностью элементного анализа соединения MoS_2 методом ЭДС является практически полное наложение аналитических линий Mo и S. Незначительная разница в энергиях (~20 эВ) существенно меньше энергетического разрешения используемых детекторов, что приводит к формированию единого неразрешенного пика (см. рис. 1). Данный

эффект наложения затрудняет раздельное определение концентраций Mo и S и вносит дополнительную погрешность в количественный расчет стехиометрии. Тем не менее, использование математических методов позволяет провести оценочный количественный анализ, результаты которого для синтезированных пленок MoS_2 представлены в табл. 1. Как видно из данных, ни один из образцов не соответствует идеальной стехиометрии дисульфида молибдена ([S]/[Mo] = 2). Образцы, полученные при 10 и 15 имп., являются обедненными серой, тогда как образец, полученный при 20 имп., напротив, демонстрирует ее избыток. По-видимому, при количестве лазерных импульсов между 15 и 20 можно было бы получить пленки с наиболее близкими к стехиометрии составом.

Таблица. Элементный состав пленок MoS_2

Номер образца	Количество имп.	Элементный состав, ат. %		Атомное соотношение, [S]/[Mo]
		Mo	S	
1	10	65,6	34,4	0,52
2	15	66,2	33,8	0,51
3	20	25,7	74,3	2,89

На рис. 2 представлены микрофотографии синтезированных пленок MoS_2. Согласно полученным данным, изменение количества импульсов лазерного напыления оказывает нелинейное влияние на морфологию и толщину слоев. В случае образца № 1, несмотря на малое число импульсов, формируется сплошной слой толщиной ~90 нм. Характерной особенностью поверхности является наличие крупных агломератов, выступающих из основного слоя. Это может быть связано с эффектом «капельной фазы», характерным для метода ИЛО, когда из мишени вылетают крупные кластеры материала.



№1 №2 №3

Рис. 2. Микрофотографии тонких пленок MoS_2 на стеклянных подложках

При увеличении числа импульсов до 15 наблюдается аномальное уменьшение толщины до ~60 нм. Морфология поверхности становится более мелкозернистой, а выраженные крупные выступы практически исчезают. Такое поведение системы может указывать на превалирование процес-

сов распыления уже осажденного материала последующими импульсами лазера или на изменение плотности упаковки пленки. При достижении 20 импульсов фиксируется резкий рост толщины до ~500 нм. Пленка имеет плотную структуру с развитым рельефом.

Анализ КРС-спектров (рис. 3) подтверждает формирование гексагональной фазы 2*H*-MoS_2 во всех образцах. Для 2*H*-MoS_2 характерны две моды: A_{1g} (внеплоскостные противофазные колебания атомов S) ~408 см$^{-1}$ и E^1_{2g} (плоскостные колебания атомов Mo и S) около ~383 см$^{-1}$ [2].

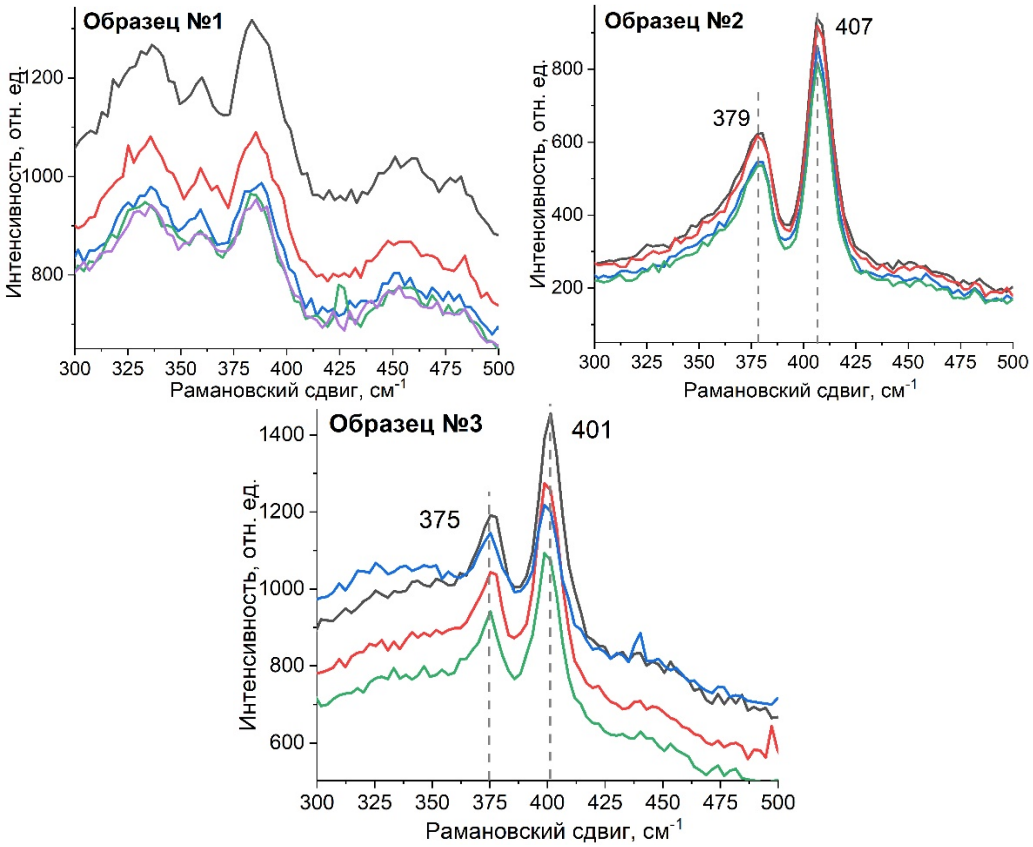


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света тонких пленок MoS_2. Спектры сняты в 4–5 различных точках для каждого образца

Для образца № 1 спектры сильно зашумлены, пики уширены и плохо разрешены, что указывает на аморфную фазу или сильно разупорядоченную структуру дисульфида молибдена. Вероятно, при 10 имп. полноценная кристаллическая решетка MoS_2 не успевает сформироваться. Для образцов № 2 и № 3 наблюдаются четкие и узкие пики. Положение пиков и их высокая интенсивность указывают на хорошее кристаллическое качество образцов. В случае образца № 3 наблюдается смещение мод A_{1g} и E^1_{2g}, что может быть обусловлено влиянием избыточной концентрации серы и возникающими механическими напряжениями в толстом слое. Стоит отметить, что КРС-спектры в различных точках практически накладываются друг на друга для образцов № 2 и № 3, что подтверждает высокую однородность пленок по поверхности подложки.

Заключение. Методом ИЛО синтезированы пленки MoS_2, в которых увеличение числа импульсов приводит к переходу от дефектных мелкозернистых слоев к кристаллическим структурам, подтвержденным методом КРС. Понимание механизмов роста и возможности управления составом пленок в процессе ИЛО критически важно для развития современной оптоэлектроники и систем хранения энергии.

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ (№ Т24КИТГ-013) и задания ГПНИ «Современное материаловедение, перспективные материалы и новые технологии» (2026–2030 гг.). Авторы работы благодарят начальника сектора физико-технического анализа ГЦ «Белмикроанализ» НТЦ ОАО «ИНТЕГРАЛ» Д.В. Жигулина за помощь в проведении исследований образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

Литература

1. A review on advances in epitaxial growth technology of MoS_2 2D materials / Yang Wang [et al.] // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2026. – Vol. 11. – P. 101168.
2. Heterojunction Hybrid Devices from Vapor Phase Grown MoS_2 / Chanyoung Yim [et al.] // Scientific Reports. – 2014. – Vol. 4. – P. 5458.

STUDY OF MoS_2 THIN FILMS OBTAINED BY PULSED LASER DEPOSITION

Stanchik A.[1,2], Gremenok V.[1,2], Petrosyan S.[3], Khachatryan A.[3], Troyan E.[2], Smirnov A.[2], Korolik O.[4]

[1]Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, Minsk
[2]Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk
[3]Institute of Radiophysics and Electronics of the National Academy of Sciences of Armenia, Ashtarak
[4]Belarusian State University, Minsk

In this study, MoS_2 films were successfully synthesized on glass substrates using pulsed laser deposition. The number of pulses was found to be a critical parameter determining the morphology, stoichiometry and thickness of the layers. An anomalous change in thickness and composition was observed upon switching from 15 to 20 pulses, accompanied by a transformation of the structure from fine-grained to a pronounced coarse-block structure with excess sulfur ([S]/[Mo] = 2.89). Raman spectroscopy data confirmed the formation of the 2H-MoS_2 phase, with the best crystalline quality achieved at 15 and 20 pulses.

УДК 538.975 26-62

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ И СОСТАВА РАБОЧЕГО ГАЗА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnO-In_2O_3, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

Мурлиев Э.К.[1,2], Ахмедов А.М.[2], Асваров А.Ш.[2], Палчаев Д.К.[1]

[1]Дагестанский государственный университет, Махачкала
[2]Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала

Представлены технологические параметры осаждения прозрачных аморфных пленок In_2O_3–ZnO магнетронным распылением на постоянном токе и результаты исследования их электрических и оптических характеристик. Показано влияние соотношения Ar/O_2 в газовой среде и температуры подложки на скорость роста пленок, а также спектры пропускания.

В настоящее время аморфные пленки на основе оксидов In_2O_3 – ZnO (IZO) представляют особый интерес для использования в качестве прозрачных электродов в оптоэлектронных устройствах, благодаря высокому коэффициенту пропускания, хорошим электрическим свойствам, гладкой поверхности и др. [1-3]. Другим преимуществом таких пленок является возможность их получения методом магнетронного распыления [4] на относительно низкотемпературных подложках. Концентрация и подвижность носителей заряда таких пленок существенное зависят от парциального давления кислорода в среде Ar/O_2 при их осаждении [5].

Настоящие исследования направлены на установление влияния соотношения Ar/O_2 в газовой среде и температуры подложки на структуру и свойства пленок In_2O_3–ZnO. В перспективе это позволит создавать многослойные структуры на их основе из чередующихся слоев с высокими значениями концентрации электронов и их подвижности.

Тонкие пленки ZIO на подложках из боросиликатного стекла были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе в смеси рабочих газов Ar/O_2 с различным содержанием O_2 при температурах подложки: комнатной, 100, 200 и 300^{o}C. При изготовлении мишеней использовались порошки In_2O_3 и ZnO чистотой более 99,95 % в массовом соотношении 9:1. Из этих порошков методом искрового плазменного спекания (950^{o}C, 5 минут) был получен керамический диск, который после механической шлифовки отжигался на воздухе при 900^{o}C.

Скорость осаждения (υ) тонких пленок IZO при различной концентрации кислорода $c(O_2)$ в среде рабочего газа O_2/Ar показана на рисунке 1.

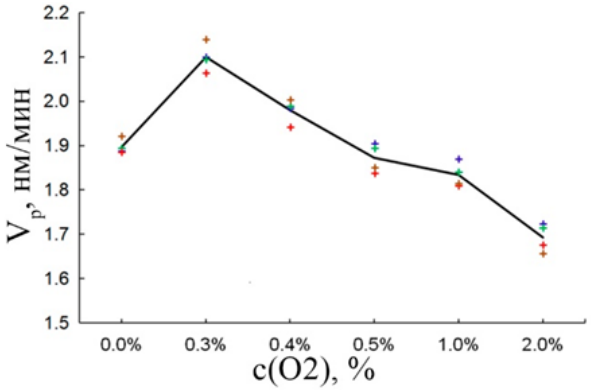


Рис. 1. Скорость осаждения тонких пленок IZO при различной концентрации кислорода в составе рабочего газа O_2/Ar

Как видно, скорость осаждения возрастает вплоть до значения $c(O_2)$=0,3 %, но дальнейшее увеличение концентрации O_2 привело к ее снижению. Такое возрастание $\upsilon(c)$ может быть связано [4] как с окислением избытка Zn, так и полуоксида In_2O, который при распылении в инертной атмосфере может сравнительно легко испариться из-за высокого давления паров. Полное окисление напыленных частиц приводит к более высоким значениям υ. В свою очередь, снижение скорости осаждения при увеличении содержания кислорода выше $c(O_2)$=0,3 % приводит как к образованию тонкого оксидного слоя на поверхности мишени IZO, так и к снижению степени бомбардировки ионами аргона поверхности мишени [5].

На рисунке 2 представлена зависимость поверхностного сопротивления (R_S) от температуры подложки пленок, напыленных в атмосфере $c(O_2) \leq 0{,}5$ %. Измерения проводились стандартным четырехзондовым методом при комнатной температуре. У пленок, полученных при $c(O_2)<0{,}3$ %, сопротивление $R_S>10^5$ Ом/кв оказалось выше, чем допустимые значения для прозрачных проводящих пленок. Из представленных данных (рис. 2) видно, что для каждой концентрации O_2поверхностное сопротивление пленок заметно снижается с увеличением температуры подложки от комнатной до 100^{o}C, а дальнейшее повышение температуры подложки приводит к многократному увеличению R_S. Этот результат указывает на отличие IZO от других тонкопленочных материалов, например, оксида индия и олова [6]. Для установления причин такого поведения R_S пленок IZO были выполнены измерения эффекта Холла при комнатной температуре с использованием геометрии Ван дер Пау. На рисунке 3 представлены зависимости удельного сопротивления (ρ), холловской подвижности (μ) и концентрации носителей (n) в зависимости от содержания кислорода в рабочей атмосфере. Как видно, у пленок, осажденных при температуре подложки 100 ^{o}C (рис. 3 a), значения удельного сопротивления минимальны, как и значения R_S (рис. 2). Однако, наблюдается тенденция возрастания ρ (рис. 3a), независимо от температуры подложки, при увеличении $c(O_2)$, причем заметное изменение происходит, начиная с 0,4%. Такое поведение электрических свойств есть результат конкуренции характеров изменения n и μ (рис. 3 b, c). Анализ результатов электрических свойств пленок IZO

показал, что минимальные ρ соответствуют пленке, напыленной при температуре подложки не выше 100°С. Подвижность носителей в таких пленках возрастает примерно в 1,5 раза при c(O_2) до 0,4 %. Несмотря на некоторое снижение n, значения $\rho \leq 6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см (R_S менее 15 Ом/кв. при толщине пленок 400 нм), что отвечает общепринятым требованиям, предъявляемым к качеству прозрачных пленок. С ростом температуры подложки и содержания O_2 в газовой среде выше оптимальных значений (100 °С и 0,4 % O_2 соответственно) электрические характеристики пленок ухудшаются за счет снижения n и μ.

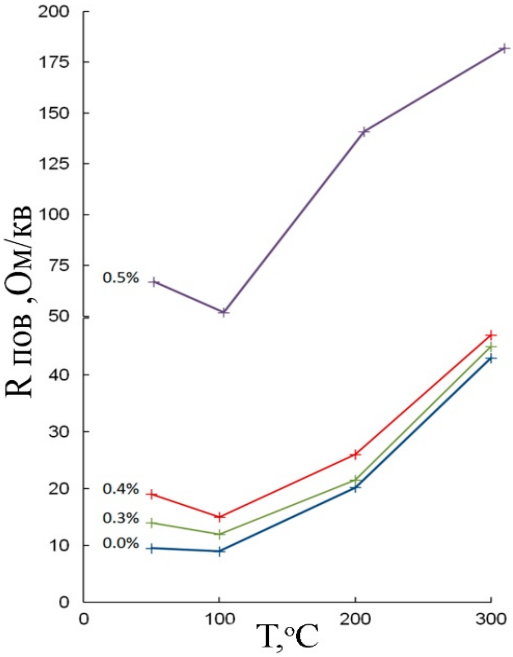


Рис. 2. Поверхностное сопротивление R_S пленок IZO, осажденных при различном содержании кислорода, в зависимости от температуры подложки

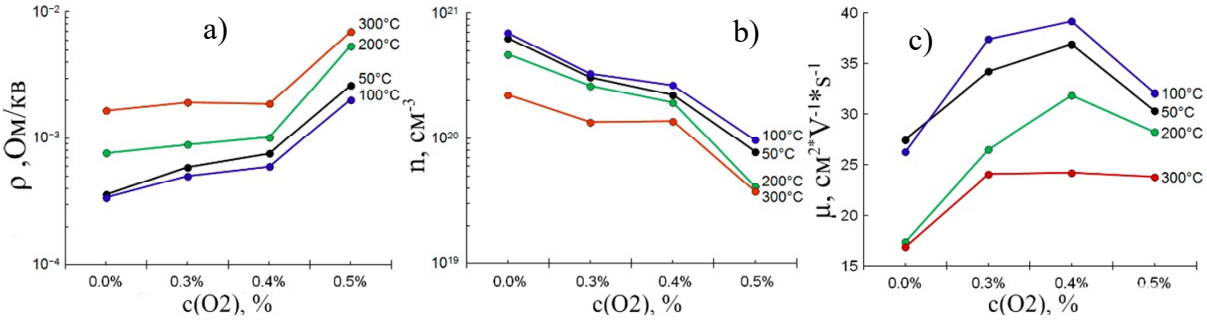


Рис. 3. Электрические свойства тонких пленок IZO, нанесенных при различных температурах подложки, в зависимости от содержания кислорода c(O2)

Оптическое пропускание T_o пленок IZO, осажденных в чистом Ar, при различных температурах подложки приведено на рисунке 4а. Четкие интерференционные полосы свидетельствуют об их гладкой поверхности.

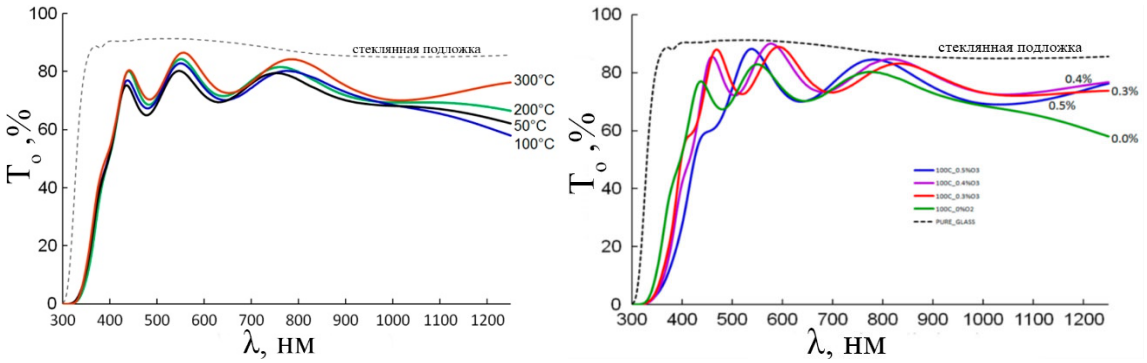


Рис. 4. Оптическое пропускание пленок IZO: (a) – осажденных в Ar, при различных температурах подложки; (b) – нанесенных при температуре подложки 100°C с различным $c(O_2)$

Прозрачность пленок в диапазоне 400–800 нм повышалась с ростом температуры подложки. В ближнем инфракрасном (БИК) диапазоне от 800 до 1250 нм коэффициент пропускания коррелирует с поведением n в пленках, выращенных при различной температуре подложки. Пленка, осажденная при 100°C имеет минимальную прозрачность в этой области спектра, т.к. у нее максимальная концентрация электронов. Спектры пропускания пленок, напыленных при температуре подложки 100°C, в атмосфере с различной $c(O_2)$ показаны на рисунке 4b. Максимальная прозрачность у пленок, полученных при $c(O_2)$ = 0,3–0,4%. Для них средний коэффициент пропускания в диапазоне 400–800 нм выше 77%, а при более низком и высоком содержании O_2 в газовой среде он снижается до ~ 73,5 и 75,8 % соответственно. При увеличении $c(O_2)$ до 0,5% в области 380–470 нм наблюдается «провал». Пленки, полученные в атмосфере Ar/O_2, более прозрачны по сравнению с пленкой, напыленной при $c(O_2)$ = 0 %. У пленок, осажденных на подложку при T=100 °C наблюдается наибольшее «красное» смещение края поглощения в области 350 нм. Это согласуется с известным сдвигом Бурштейна–Мосса [7], связанным с возрастанием почти на порядок концентрации носителей при уменьшении $c(O_2)$ от 0,5 до 0,0 %.

Работа выполнена при поддержке ГЗ FZNZ-2025-0003

Литература

1. Lewis B.G., Paine D.C. Applications and processing of transparent conducting oxides // MRS Bulletin. – 2000. – V. 25. – P. 22.
2. Morales-Masis M. Transparent Electrodes for Efficient Optoelectronics / M. Morales-Masis, S. DeWolf, R. Woods-Robinson, J.W. Ager, C. Ballif // Advanced Electronic Materials. – 2017. – V. 3. – No. 7. – P. 1600529.
3. Kumar A. Predicting efficiency of solar cells based on transparent conducting electrodes // Journal of Applied Physics. – 2017. – V. 121. – P. 014502.
4. Akhmedov A. The ZnO-In2O3 Oxide System as a Material for Low-Temperature Deposition of Transparent Electrodes / A. Akhmedov, A. Ab-

duev, E. Murliev, A. Asvarov, A. Muslimov, V. Kanevsky // J. Materials. – 2021. – V. 14. – P. 6859.
5. Li Y.L., Lee D.Y., Min S.R., et al. Effect of Oxygen Concentration on Properties of Indium Zinc Oxide Thin Films for Flexible Dye-Sensitized Solar Cell // Jpn. J. Appl. Phys. – 2008. – V. 47. – P. 6896.
6. Akhmedov A.K. et al. A Multi-Position Drum-Type Assembly for Simultaneous Film Deposition at Different Temperatures in a Single Sputter Cycle–Application to ITO Thin Films // J.Coatings. – 2020. – V. 10. – P. 1076.
7. Burstein E. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb//Phys. Rev. – 1954. –V. 93. – P. 632-633.

EFFECT OF SUBSTRATE TEMPERATURE AND WORKING GAS COMPOSITION ON THE ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO-In_2O_3 FILMS PRODUCED BY MAGNETRON SPUTTERING

Murliev[1,2] E.K., Akhmedov[2] A.K., Asvarov[2] A.Sh., Palchaev[1] D.K.

[1]Dagestan State University, Makhachkala
[2]Institute of Physics, Dagestan Federal Research
Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala

The process parameters for depositing transparent amorphous In_2O_3–ZnO films using magnetron sputtering (DC) method are presented, along with the results of studying their electrical and optical characteristics. The influence of the Ar/O2 ratio in the gas environment and the substrate temperature on the film growth rate and transmission spectra is demonstrated.

УДК 666.112.4 26-87

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СВИНЦОВОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С87-2 НА ХАРАКТЕР ЕГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ

Лосанов Х.Х.[1], *Молоканов О.А.*[1], *Кармоков А.М.*[1], *Молоканова О.О.*[1,2]

[1]Кабардино–Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]Балтийский федеральный университет, Калининград

Исследовано влияние морфологических изменений приповерхностного слоя свинцовосиликатного стекла С87-2 на характер газовыделения и электропроводности при высокотемпературном отжиге. Описаны экспериментальная установка и методика исследований газовыделения и удельной объемной электропроводности. Показано, что в результате высокотемпературного отжига исследованного образца происходит структурное изменение, выражающегося в образовании наноразмерных кристаллических фаз, как на поверхности, так и в объеме материала, а также в увеличении удельной объемной электропроводности.

Ключевые слова: *свинцовосиликатное стекло, газосодержание и газовыделение стекла, наноразмерные кристаллические фазы, структурное изменение, удельная объемная электропроводность.*

Благодаря функциональным свойствам свинцовосиликатное стекло С87-2 нашло широкое применение в производстве электронно-оптических преобразователях (ЭОП), а также микроканальных пластин (МКП) для регистрации пространственного распределения световых потоков и заряженных частиц [1]. При определенных термодинамических условиях обработки состав, а следовательно, и свойства поверхности и приповерхностной области стекла изменяются, что приводит к изменению вторично-эмиссионных и электрических свойств этих областей. Поэтому технологические условия обработки стекла и изделия в целом являются важными для обеспечения высокой стабильности работы приборов целевого назначения. В связи с этим исследование влияния температуры, давления и среды на свойства стекла является актуальным для оптимизации технологических процессов при производстве МКП и ЭОП.

Для проведения исследований нами была создана специальная установка, позволяющая проводить высокотемпературный отжиг в условиях высокого вакуума (5·10–3 Па). В данной установке предусмотрено на всех этапах нагрева, отжига и охлаждения измерять интегральные и парциальные потоки газовыделения из образца, а также измерять электропроводность образца с защитой от токов поверхностных утечек, как это принято для электрометрических измерений.

Установка включает в себя рабочую камеру, двухступенчатую систему откачки, систему контроля вакуума с ионизационными преобразователями ПМИ-2 (для высокого вакуума) и ИМ-12 (для сверхвысокого вакуума), измеритель парциальных давлений ИПДО-2А с омегатронным датчиком РМО-4С.

Внутри рабочей камеры располагается нагревательно-измерительная ячейка образца, смонтированная на гермовводе, расположенном на верхнем съемном фланце камеры. Для задания термостабильных условий внутренние стенки камеры оснащены тепловыми экранами. На внешней поверхности камеры располагается нагреватель для её обезгаживания при температуре до 350 °С.

Соответственно геометрии образцов нагревательно-измерительная ячейка представляет собой коробчатую конструкцию из танталовой фольги толщиной 0,1 мм, окруженную тепловыми экранами. Нагреватель образца в форме меандра вытравлен из нихромовой фольги. Плоский образец вдвигается в ячейку по желобкам. Термопара при этом входит в контакт с центром образца. Тепловые экраны имеют также коробчатую форму. Для электрических измерений на верхнюю и нижнюю поверхность напылялись хромовые электроды, как это принято для электрометрических измерений. Изолированные друг от друга полукоробки экранов соединены с точками подвода тока к нагревателю.

Фото фланца со смонтированной ячейкой и ячейки без тепловых экранов показаны на рисунке 1.

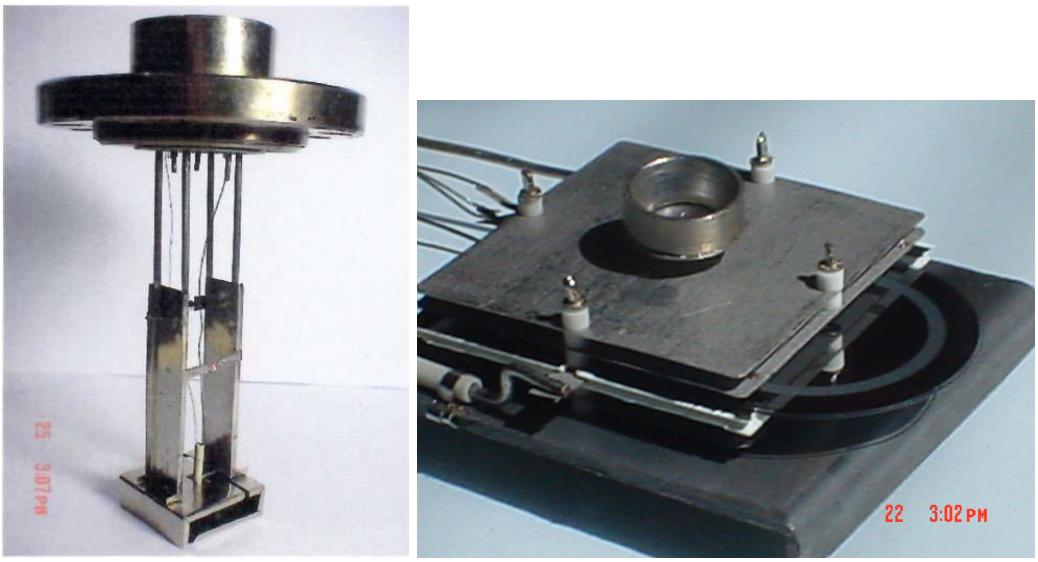


Рис. 1. – Фото фланца со смонтированной ячейкой (слева) и ячейки без тепловых экранов (справа)

Схема электрометрической части установки для измерения объемного удельного сопротивления материала при температурах от комнатной до 450 °С показана на рисунке 2.

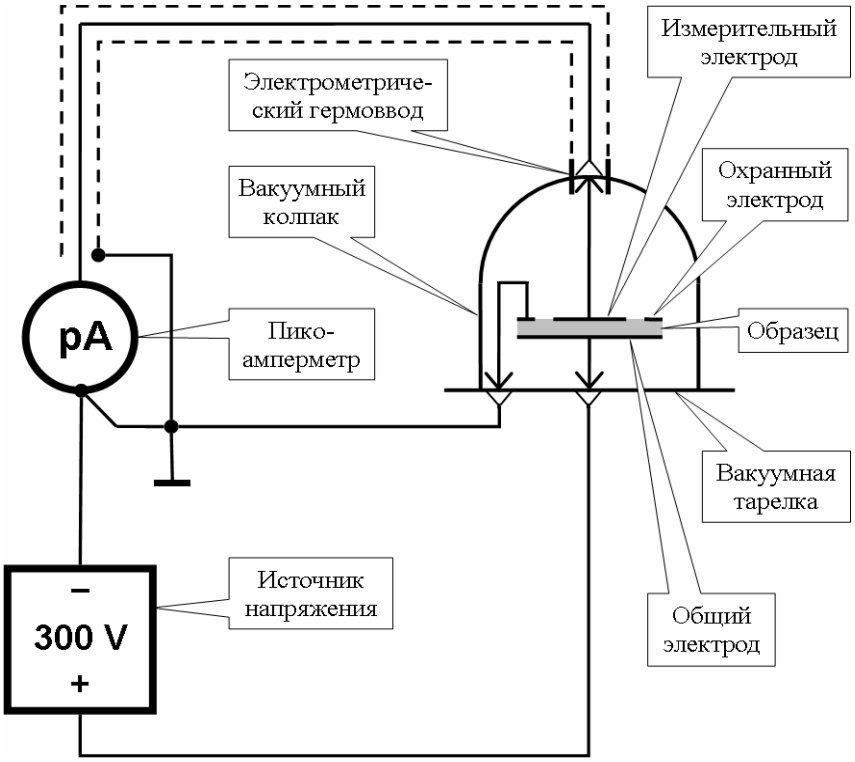


Рис. 2. – Схема электрометрической части установки

Ранее нами в работе [2] было выявлено, что при некоторых термических процессах происходит существенное изменение морфологии поверхности стекол, в частности стекла С87-2. Так, например, при температуре 400 °С происходило существенное увеличение параметров шероховатости поверхности, что является отражением структурных превращений на поверхности и в некоторой приповерхностной области. Этот фактор приводит к значительному увеличению фактической площади поверхности, что может сказываться на интенсивности газовыделения, а также и на электрических характеристиках. При этом отжиг в вакууме дает больший прирост фактической поверхности, нежели отжиг в воздушной атмосфере.

Рентгенофазовый анализ образцов до (рисунок 3) и после (рисунок 4) высокотемпературного отжига показывает происходящую при нагреве и выдержке при высокой температуре существенную перестройку структуры образца с формированием кристаллических фаз в исходно-аморфном стекле.

Как видно из этих рисунков, в исходном состоянии на рентгенограмме присутствует только так называемое аморфное гало с центром при угле дифракции $2\Theta \approx 26°$, что говорит о полной аморфности образца до высокотемпературного отжига, а после отжига при температуре 450 °С образец содержит значительное количество кристаллофаз. То есть, в процессе отжига, происходит образование наноразмерных кристаллических фаз, в основном свинца и его оксидов. Причем, с течение времени отжига интенсивность рентгенодифракционных пиков возрастает, что говорит об увеличении объемов кристаллофаз.

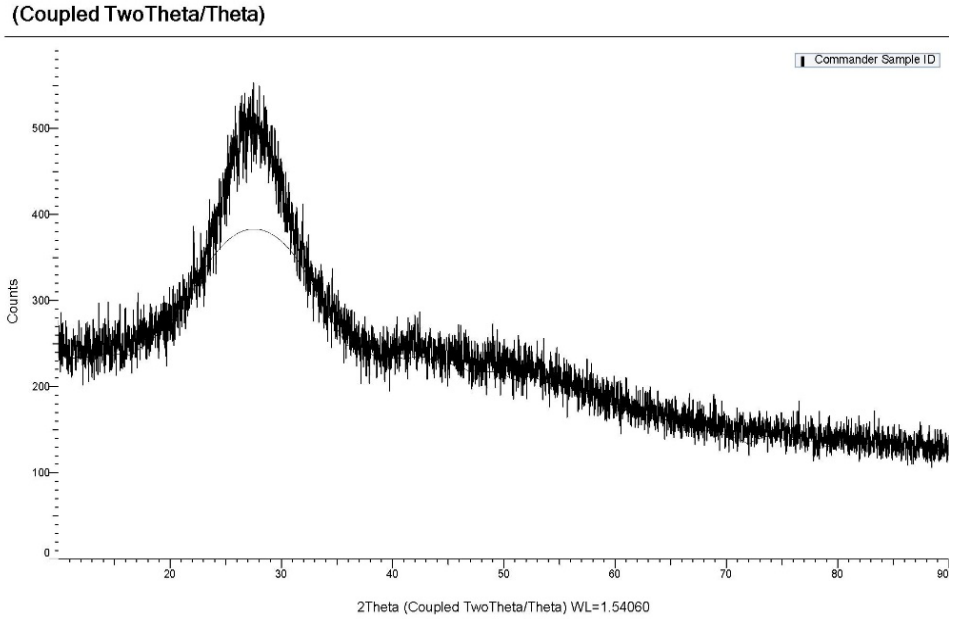


Рис. 3. Рентгеноспектральный анализ стекла С87-2 до отжига

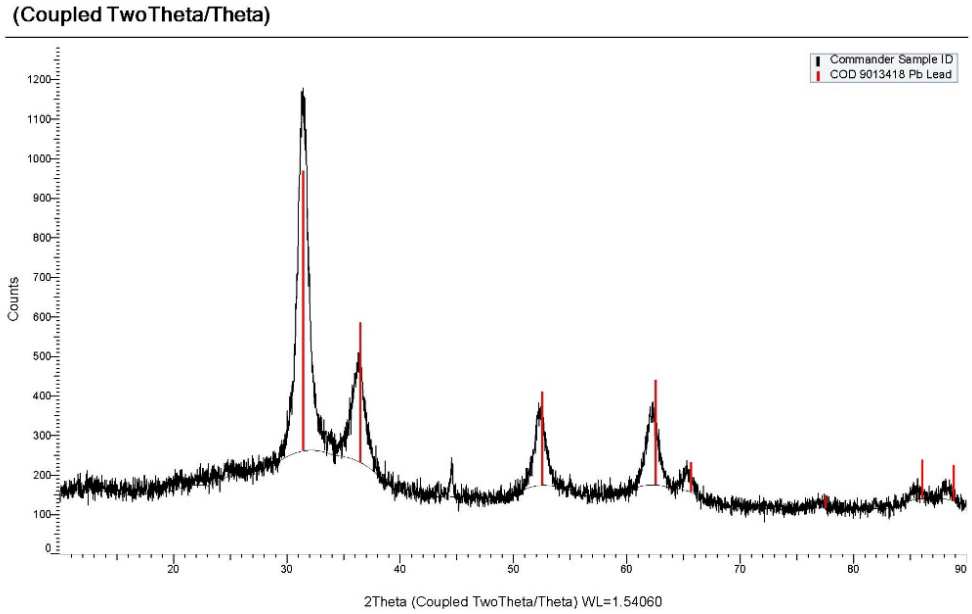


Рис. 4. Рентгеноспектральный анализ стекла С87-2 после изотермического отжига при температуре 450 °С в течение 5 часов

Вместе с этим, установлено [3], что в стекле С87-2 при повышении температуры наблюдаются существенное повышение электропроводности, и, одновременно с этим, наблюдается интенсивное газовыделение в основном, компонентов с массовыми числами 18 (H_2O), 28 (CO, N_2), 40 (Ar, C_2O), 44 (CO_2).

Выявлено, что при некоторых термических процессах происходит существенное изменение морфологии поверхности стекол, в частности стекла С87-2. При температуре, близком к 400 °С, происходило увеличение параметров шероховатости поверхности, что является отражением структурных превращений на поверхности и в некоторой приповерхностной области. Этот фактор приводит к значительному увеличению фактиче-

кой площади поверхности, что может сказываться на интенсивности газовыделения, а также и на электрических характеристиках. При этом отжиг в вакууме дает больший прирост фактической поверхности, нежели отжиг в воздушной атмосфере.

Рентгенофазовый анализ образцов до и после высокотемпературного отжига показывает происходящую при нагреве и выдержке при высокой температуре существенную перестройку структуры образца с формированием кристаллических фаз в исходно-аморфном стекле. Количественно эти превращения зависят от термодинамических условий отжига (среда, температура, время), но наблюдаются для всех имевших место в эксперименте термодинамических условий.

Литература

1. Кулов, С.К. Микроканальные пластины / С.К. Кулов. – Владикавказ: СевероКавказский технологический университет, 2001. – 86 с.
2. Молоканова О.О., Чернова В.В., Шомахов З.В., Молоканов О.А., Широкова С.П., Пергаменцев Ю.Л., Щапова Ю.В., Макаров Е.Н., Борисова Ю.А. Влияние термодинамических условий обработки на морфологию поверхности и фазовые превращения в стеклах для МКП. В сборнике: Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы международной научно-технической конференции. Нальчик, 2009. С. 40-43.
3. Лосанов Х.Х., Шомахов З.В., Молоканов О.А., Сергеев И.Н., Кармоов А.М., Хасанов А.И. Взаимосвязь электропроводности и газовыделения в стекле С87-2 в процессе отжига. В сборнике: Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы XV Международной научно-технической конференции. Нальчик, 2025. С. 273-276.

THE INFLUENCE OF MORPHOLOGICAL CHANGES IN THE SURFACE LAYER OF LEAD-SILICATE GLASS C87-2 ON THE NATURE OF ITS GAS EVOLUTION AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY DURING HIGH-TEMPERATURE ANNEALING

Losanov Kh.Kh., Molokanov O.A., Karmokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The influence of morphological changes in the surface layer of lead silicate glass C87-2 on the nature of gas evolution and electrical conductivity during high-temperature annealing is investigated. The experimental setup and methodology for studying gas evolution and specific volumetric electrical conductivity are described. It is shown that high-temperature annealing of the studied sample results in a structural change, manifested in the formation of nanoscale crystalline phases both on the surface and in the bulk of the material, as well as an increase in specific volumetric electrical conductivity.

Keywords: *lead silicate glass, gas content and gas evolution of glass, nanoscale crystalline phases, structural change, specific volume conductivity.*

УДК 666.11.01:537.311.3:536.4 26-94

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Кармоков А.М.[1], Молоканов О.А.[1], Самканашвили Д.Г.[2], Кулов С.К.[2]

[1]Кабардино–Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]ВТЦ «Баспик», Владикавказ

Рассмотрены вопросы экспериментального исследования различных изменений в составе, структуре и свойствах стекол для производства МКП под воздействием термодинамических факторов высокотемпературных процессов.

Стеклянные микроканальные пластины (МКП) являются главным элементом современных электронно-оптических преобразователей (ЭОП), реализующим двумерное параллельное умножение предельно слабых электронных сигналов с высоким пространственным разрешением [1]. Наиболее широко эти это применяется в различных приборах ночного видения. Функциональные свойства МКП – коэффициент усиления, темновой ток, однородность по всей совокупности папаллельноработающих каналов, стабильность и долговечность в решающей степени определяются морфологией и электрофизическими характеристиками внутренних стенок каналов, которые формируются на основе многокомпонентных, как правило, свинцово-силикатных стекол. В процессе производства МКП стекло подвергается последовательности целенаправленных термодинамических воздействий. Большинство технологических операций связано с высокотемпературными нагревамо в различных газовых средах и в вакууме. Каждый из этих процессов инициирует структурно-фазовые превращения в приповерхностных слоях, приводящие в конце к образованию специфического резистивно-эмиссионного слоя (РЭС), свойства которого непосредственно определяют функциональные свойства и характеристики МКП. Несмотря на практическую значимость, взаимосвязь между параметрами внешних термодинамических воздействий и итоговым комплексом функциональных свойств стекол для МКП остается недостаточно систематизированной, а существующие эмпирические подходы зачастую не позволяют прогнозировать поведение материала при вариации технологических режимов. Настоящая работа посвящена анализу влияния ключевых термодинамических факторов – температуры, состава газовой среды и ее химической активности – на формирование, в конечном счете, резистивных и вторично-эмиссионных характеристик МКП.

Электропроводность резистивно-эмиссионного слоя (РЭС) определяется в первую основнымстеклом С87-2. Для понимания механизмов и за-

кономерностей электропроводности этого стекла проводились исследования удельной электропроводности и влияния на нее термодинамических условий в ходе высокотемпературных отжигов в различных средах и в вакууме при разничных температурах. Эти исследования отражены в работах [2–5] и других. Поскольку важно понимать какой вклад в конечные характеристики РЭС могут внести вспомогательные стекла, этим исследованияи были подвергнуты все три рабочих стекла для МКП: С87-2, С78-4 и С78-5.

Важное значение для коэффициента вторичной электронной эмиссии, для формирования электронной лавины и прохождения ее влоль канала, а также для идентичности коэффициентов умножения всех каналов в составе МКП имеет морфология поверхности РЭС, то есть внутренней поверхности каналов. В работах [6–8] и других было выявлено и исследовано формирование как на поверхности , так и в объеме стекол наноразмерных кристаллических фаз в процессах нагрева и высокотемпературной выдержки в различных термодинамических условиях. Сформировавшиеся из аморфного стекла наноразмерные фазы увличивают параметры шероховатости поверхности, что закономерным образом влияет на удельную поверхностную электропроводность и на сорбцию/десорбцию газов. Фазовые трансформации в объеме стекла создают внутренние напряжения, что может отрицательно сказываться на механической стойкости конечного изделия – МКП.

Экспериментальные работы [4, 9] посвящены изучению закономерностей электродиффузии в стеклах для МКП. Вследствие этого эффеекта электросопротивление образцов зависит от электрической предыстории. Ионная составляющая тока приводит к перемещению положительных ионов в сторону катода. Если положить, что остальными составляющими тока можно пренебречь, то по величине перенесенного тока можно оценить перенос вещества. С повышением температуры число частиц, участвующих в переносе заряда через образец в ходе выдержки при температуре возрастает почти линейно со временем, и наблюдается практически равномерное накопление заряда. Ионы щелочных металлов под действием электрических сил мигрируют из прианодной области образца и накапливаются в прикатодной. Таким образом, под воздействием электрического тока в приэлектродных областях происходит изменение состава. Из-за оттока носителей зарядов из прианодной области ее электропроводность может, при значительной величине пропущенного заряда, уменьшаться, а в прикатодной области происходит соответственное накопление продуктов массопереноса. Такие изменения происходят в основном за счет ионного механизма переноса зарядов, но на величину общей электропроводности эти изменения влияют только при значительной величине пропущенного заряда.

Литература

1. Кулов С. К. Микроканальные пластины для электронно-оптических преобразователей. Владикав-каз: СКГТУ, 1998. 196 с.
2. Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кулов С.К., Кармоков А.М. Температурная зависимость и кинетика электропроводности свинцово-силикатного стекла С87-2 // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2010. № 1. с. 102-108.
3. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В. Электрофизические свойства специальных стекол электронной техники // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2015. № 7. С. 263-269.
4. Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М. О некоторых аспектах исследования электропроводности в специальных стеклах электронной оптики // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. № 11. С. 277-282.
5. Shomakhov Z.V., Molokanov O., Karmokov A.M., Molokanova O.O., Ozhiganova A.O., Goncharenko J.Y. Conductivity studies of glasses for electronics // Nano Hybrids and Composites. 2020. Vol. 28, pp 9-13. doi:10.4028/www.scientific.net/NHC.28.9
6. Кулов С.К., Молоканова О.О., Молоканов О.А., Кармоков А.М., Шарданов А.Х. Кристаллические фазы и морфология поверхности свинцово-силикатных стекол для микроканальных пластин // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. 2008. № 5 (25). С. 114-119.
7. Кулов С.К., Кармоков А.М., Молоканов О.А. Наноразмерные неоднородности на поверхности свинцово-силикатного стекла для МКП // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2009. Т. 73. № 11. С. 1649-1651.
8. Shomakhov Z.V., Karmokov A.M., Molokanov O.A., Molokanova O.O., Karmokova R.Yu., Tretyakova L.V., Matuzaeva O.V. Investigations of crystalline phases in glasses under various annealing conditions // Nano Hybrids and Composites. 2020. Т. 28. С. 14-19. DOI: https://doi.org/10.1007/s10854-025-15837-1.
9. 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 (737). С. 64-68.

THE INFLUENCE OF EXTERNAL THERMODYNAMIC EFFECTS ON THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF GLASSES FOR ELECTRONIC ENGINEERING

Karmokov A.M.[1], Molokanov O.A.[1], Samkanashvili D.G.[2], Kulov S.K.[2]

[1]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
[2]VTC "Baspik", Vladikavkaz

The issues of experimental study of various changes in the composition, structure, and properties of glasses used in the production of MCP under the influence of thermodynamic factors during high-temperature processes are considered

СЕКЦИЯ 4

ИНФОРМАЦИОННЫЕ И ЦИФРОВЫЕ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

УДК 538.935 26-08

СЕЛЕНИДЫ И ТЕЛЛУРИДЫ ВИСМУТА, СУРЬМЫ И НАНОКОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Апрелева А.С. Кытин В.Г., Кульбачинский В.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

В данной работе обсуждаются термоэлектрические свойства теллуридов и селенидов висмута, сурьмы – Bi_2Te_3, Bi_2Se_3, Sb_2Te_3 и нанокомпозитов на их основе. Приводятся экспериментальные данные, а именно, коэффициент Зеебека S(T), электропроводность $\sigma(T)$, теплопроводность $\kappa(T)$ и безразмерная термоэлектрическая эффективность $ZT=S^2T\sigma/k$. Показана перспективность создания нанокомпозитов для получения эффективных термоэлектрических материалов.

Термоэлектрические материалы (ТЭМ) можно использовать как для генерации электричества, так и для охлаждения. При этом в устройствах на их основе нет движущихся частей, поэтому они надежны, стабильны, имеют длительный срок службы и хранения, бесшумны, вибростойки, могут использоваться при больших ускорениях и в невесомости, не требуют обслуживания. Таким образом, ТЭМ обладают очень большим практическим потенциалом, но на данный момент их использование ограничено из-за относительно низкой эффективности.

Теллуриды висмута и сурьмы и селенид висмута Bi_2Se_3 принадлежат к семейству традиционных ТЕМ V_2VI_3 (V = Bi, Sb, As и VI = S, Se, Te), привлекающих внимание благодаря своим хорошим термоэлектрическим свойствам при комнатной температуре. Это полупроводники с узкой запрещенной зоной ~0,2 эВ [1]. Выращенные стехиометрически Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 имеют концентрацию дырок $p\approx10^{18}$–10^{19} см$^{-3}$ из-за заряженных точечных антиструктурных дефектов; Bi_2Se_3 по той же причине обладает проводимостью *n*-типа с концентрацией электронов $n\approx10^{18}$см$^{-3}$. Тепловые, а также электрические свойства стехиометрических и нестехиометрических материалов на основе этих полупроводников интенсивно исследуются [2-4]. На рис. 1 приведены термоэлектрические характеристики для этих материалов. Как мы видим электропроводность σ высокая и при понижении температуры увеличивается, теплопроводность κ при комнатной температуре составляет всего несколько единиц Вт/(м К), коэффициент Зеебека *S* высокий. Это приводит уже для исходных материалов к хорошим значениям безразмерной термоэлектрической эффективности *ZT* (рис. 1d). Легирование вносит дефекты в систему и влияет не только на электропроводность, но и фононную теплопроводность [5].

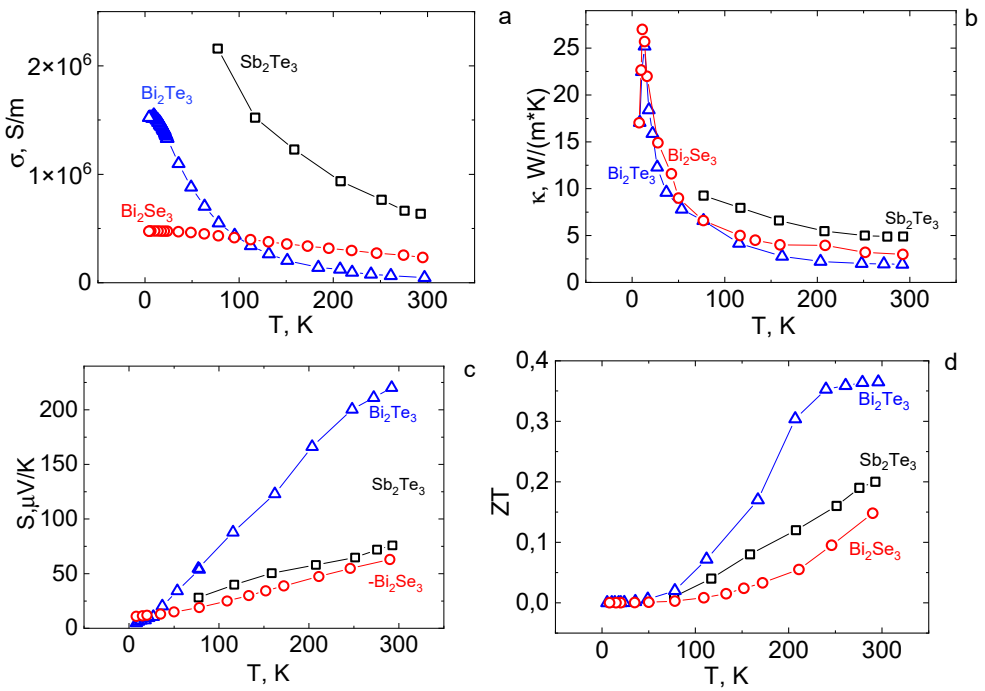


Рис. 1 Температурные зависимости: a – электропроводности σ, b – теплопроводности κ, c – коэффициента Зеебека S ($|S|$ для Bi_2Se_3), d – безразмерной термоэлектрической эффективности ZT для монокристаллов Sb_2Te_3, Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3

Необходимо найти надлежащие легирующие элементы, чтобы можно было точно модулировать характеристики Sb_2Te_3 Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3. Следующим шагом является наноструктурирование термоэлектриков [6, 7]. Такой прием позволяет существенно уменьшить фононную составляющую теплопроводности. Возможно комбинирование различных методов, например наноструктурирования с легированием. В качестве примера приведем наноструктурированный Sb_2Te_3, легированный переходными металлами [8]. Согласно данным магнетотранспорта [9], подтвержденным расчетами *ab initio* зонной структуры [10] существует два максимума валентной зоны, соответствующие легким и тяжелым дыркам в Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 с энергетическим расстоянием между максимумами валентной зоны ΔE_V. Знание энергетического спектра позволяет полностью смоделировать термоэлектрические свойства этих материалов с хорошим совпадением с экспериментальными результатами [8]. Расчеты показывают значительное увеличение плотности состояний вблизи основного максимума валентной зоны. Полученное значение ΔE_V для образца легированного Co является одним из самых низких среди синтезированных образцов, что согласуется с увеличением S. Концентрация акцепторов, N_A, полученная при двухзонном моделировании, изменяется незначительно для чистого и легированного ПМ Sb_2Te_3. Это говорит о том, что легирование Sb_2Te_3 Fe, Co и Ni в основном вызывает изменение зонной структуры и слабо влияет на концентрацию акцепторных дефектов.

А следующий шаг – это создание нанокомпозитов, как минимум двухфазных, что позволяет регулировать теплопроводность и концентрацию носителей заряда. Причем важна и вторая фаза и размеры зерен. Это влияет не только на электрическую проводимость, но и на коэффициент Зеебека из-за рассеяния носителей на дефектах, таких как точечные, границы раздела между включениями и матрицей, и границами зерен. Кроме того, изменяется концентрация носителей заряда, эффективная масса и плотность состояний. Поэтому для улучшения свойств термоэлектриков требуются стратегии, учитывающие матрицу и включения. В качестве второй фазы можно выбрать другой термоэлектрик, металл иди диэлектрик. Здесь в качестве примера приведем нанокомпозиты с графитом и фуллереном C_{60}. Эти материалы в качестве второй фазы выбраны из-за экологичности и дешевизны.

Таким образом, добавление графита в нанокомпозит с Bi_2Te_3 самым существенным образом влияет на проводимость и сильно ее увеличивает. Теплопроводность уменьшается в нанокомпозите с увеличением содержания графита. Отметим, что теплопроводность нанокомпозита составляет приблизительно 0,8 Вт/(м К), что существенно ниже, чем в монокристалле ≈2 Вт/(м К) (см. рис. 1). Коэффициент Зеебека, как видно из рис. 2c, увеличивается, хотя и не монотонно. Благодаря этому безразмерная термоэлектрическая эффективность растет в нанокомпозитах Bi_2Te_3 с увеличением содержания графита, как показано на рис. 2d.

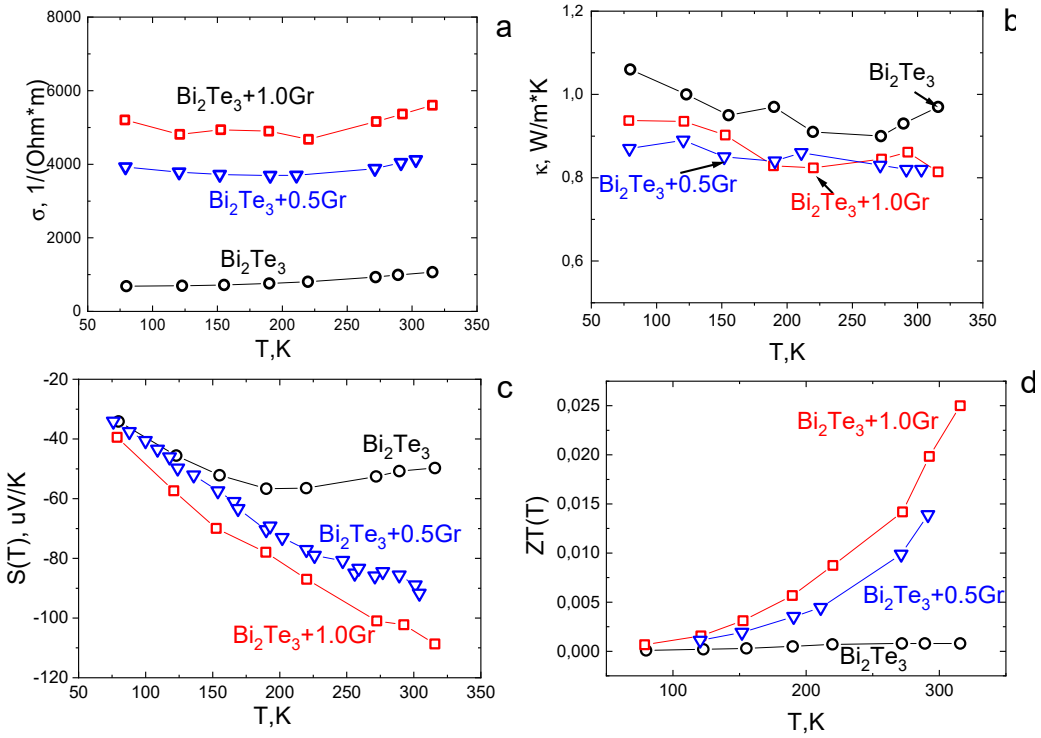


Рис. 2 Температурные зависимости: a – электропроводности σ, b – теплопроводности κ, c – коэффициента Зеебека *S*, d – безразмерной термоэлектрической эффективности *ZT* для *n*-типа Bi_2Te_3+*x* % гр (*x*= 0, 0,5, 1,0)

На рис. 3 приведены зависимости электропроводности σ, теплопроводности κ, коэффициента Зеебека *S* и безразмерной термоэлектрической эффективности *ZT* в образцах композитов *p*-типа Sb_2Te_3+*x*%гр. (*x*=0, 0,5, и 1,0).

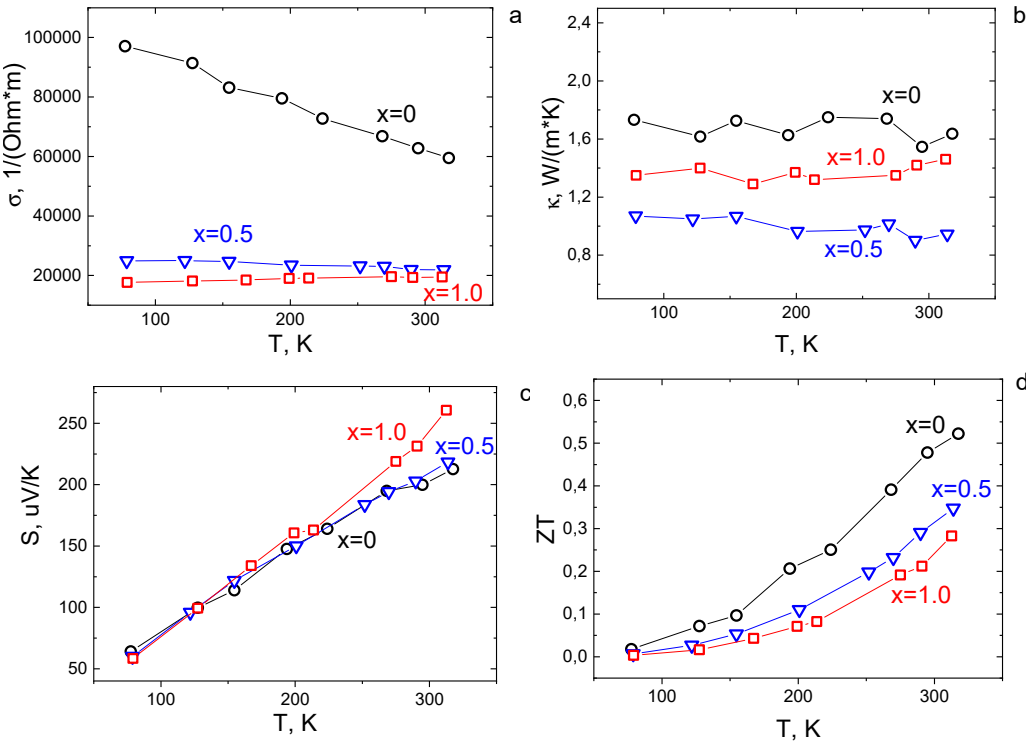


Рис. 3. Температурные зависимости: a – электропроводности σ, b – теплопроводности κ, c – коэффициента Зеебека *S*, d – безразмерной термоэлектрической эффективности *ZT* для *p*-типа Sb_2Te_3+*x* % гр. (*x*=0, 0,5, и 1,0)

Как видно из рис. наноструктурирование существенно понижает теплопроводность по сравнению с монокристаллом. В образце без графита теплопроводность составляет порядка κ=1,6 Вт/(м К), в то время как в монокристалле κ≈5 Вт/(м К) (см. рис. 1b). Проводимость в нанокомпозите с графитом понижается, в то же время термоэдс увеличивается (рис. 3c).

И в заключение рассмотрим накокомпозиты $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$+C_{60}. На рис. 4 приведены зависимости от температуры термоэдс *S* и *ZT* с различным объемным содержание фуллерена C_{60}. Как видно из рис. 5, есть оптимальное значение концентрации C_{60} около 0,25 объемных %, при которой *ZT* достигает почти 1,2.

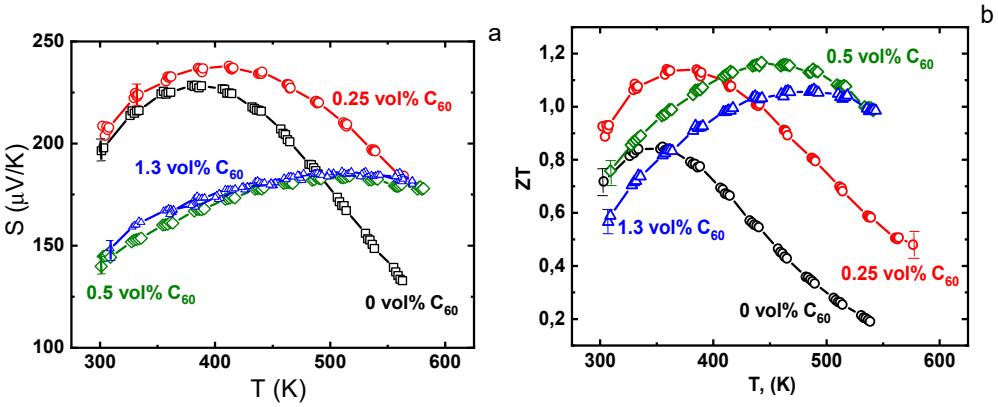


Рис. 4 Температурные зависимости: a – коэффициента Зеебека *S*, b – безразмерной термоэлектрической эффективности *ZT* для *p*-типа $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$+C_{60}

Литература

1. Кульбачинский В.А., Озаки Х., и др.., ЖЭТФ, Т.124, №12, 1358 (2003).
2. Das Subarna, Singha P., et.al. J. of Materiomics, V.7, № 3, 545 (2021).
3. Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., et.al., Solid State Phen., V.190, 558 (2012).
4. Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., et.al., J. Sol. State Chem., V.193, 47 (2012).
5. Z. Chen, X. Zhang, and Y. Pei, Adv. Mater. 30, 1705617 (2018).
6. Kulbachinskii V.A., Nanotechnologies in Russia, V.14, №7-8, 334 (2019).
7. В.А.Кульбачинский, Физика наносистем, М., физматлит, 768 с. (2022).
8. Rana N., Mukherjee S., Goswami S., et.al., JAP, V.137, № 3, 035103 (2025).
9. Kulbachinskii V.A., Miura N., Nakagawa H., J. Phys.: CM, 11, 5273 (1999).
10. Wang G. and Cagin T., Phys. Rev. B 76, 075201 (2007).

SELENIDES AND TELLURIDES OF BISMUTH, ANTIMONY AND NANOCOMPOSITES BASED ON THEM FOR THERMOELECTRIC APPLICATIONS

A.S. Apreleva, V.G. Kytin, V.A. Kulbachinskii,

Lomonosov Moscow State University, Moscow

In this paper we discuss the thermoelectric properties of bismuth and antimony tellurides and selenides – Bi_2Te_3, Bi_2Se_3, Sb_2Te_3 – and nanocomposites based on them. Experimental data are presented, namely, the Seebeck coefficient S(T), electrical conductivity σ(T), thermal conductivity κ(T), and dimensionless thermoelectric figure of merit $ZT=S^2T\sigma/\kappa$. The potential of creating nanocomposites for producing efficient thermoelectric materials is demonstrated.

УДК 004.032.26 26-15

НЕЙРОСЕТЕВАЯ ЛИНЕАРИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Замятин Н.В., Смирнов Г.В., Троян О.Е.

Томский университет систем управления и радиоэлекроники, Томск

Целью данной статьи является применение нейронной сети (NN) для линеаризации нелинейной характеристики сенсора. Практически все типы аналитических датчиков имеют нелинейный отклик. Датчик с использованием NN может автоматически компенсировать нелинейные характеристики сигнала и его нелинейную зависимость от параметров окружающей среды с достаточно высокой точностью.

Ключевые слова: *датчик, нелинейность. линеаризация, нейронная сеть, концентрация.*

Калибровка и линеаризация газовых датчиков – это процесс преобразования выходных данных, генерируемых газовым датчиком, в значения концентраций. Выходной сигнал, обычно, представлен в виде напряжения. Калибровка датчика и линеаризация являются необходимостью для установления истинной зависимости между выходным сигналом датчика и уровнем концентрации контролируемых газов. Для достижения этой цели датчики необходимо периодически калибровать. Одним из наиболее распространенных методов калибровки датчиков газа является составление уравнения наилучшего соответствия, которое соотносит выходные данные датчика с уровнем концентрации газа.

Благодаря использованию искусственной нейронной сети для калибровки и линеаризации датчиков достигаемая погрешность минимальна, обеспечивая при этом достаточно высокий уровень точности [1]. Нейросетевой алгоритм применен для линеаризации результатов аналитического контроля газов. В качестве функции активации для нейронной сети использована сигмоида. Это конкретное применение было реализовано с использованием языка python для газовых датчиков при распознавании запахов.

Оптические газовые сенсоры измеряют оптические свойства или характеристики, такие как поглощение, поляризация, флуоресценция и другие свойства. Поскольку этот метод не связан с химическими реакциями, характерные для датчиков МОХ (металлоорганические соединения) и СР (проводящие полимеры), изменения окружающей среды оказывают меньшее влияние на функционирование оптических датчиков. Не дисперсная инфракрасная сенсорная система состоит из трех основных частей: излучателя (ИК-источник), тракта потока газа (кювета в виде капилляра) и ИК-детектора (с фильтром). Принцип действия основан на молекулярно-абсорбционной спектрометрии. Когда газ находится внутри кюветы, моле-

кулы поглощают излучение от ИК-источника. Фильтр на оптическом датчике пропускает только длину волны излучения, относящуюся к целевому запаху. Молекулярное поглощение ИК измеряется при обнаружении падения уровня сигнала, который соответствует компоненту запаха [2].

Большинство датчиков с аналоговыми выходными сигналами имеют общие характеристики, такие как линейность (или нелинейность), воспроизводимость и разрешающая способность. Для них также указываются факторы окружающей среды, такие как рабочая температура, ускорение и вибрация, и динамические характеристики, такие как время отклика или полоса пропускания. Все эти характеристики представляют пределы погрешностей либо указывают источники неопределенностей, искажающих идеализированную зависимость выходного сигнала датчика от входного воздействия [3].

Подсистемы сенсоров включают пять основных элементов:

1. Фотодиод или фотодиодный лазер.
2. Фотоприемник и система обработки.
3. Кювета с молекулами контролируемого газа.
4. Оптика.
5. Электроника.

Методы линеаризации можно разделить на две группы. Это аналоговые методы формирования сигнала и цифровые методы, использующие программные линейные алгоритмы (SLA). Цифровой метод может быть дополнительно классифицирован на программную линеаризацию и аналоговые и цифровые схемы формирования смешанных сигналов.

Используемая нейронная сеть MLP имеет 3 слоя: 1 входной слой, 1 выходной слой и 1 скрытый слой. Входной и выходной слои имеют по одному узлу в каждом, в то время как скрытый слой имеет 5 узлов. Смещение используется для сохранения нейтрального значения в каждом скрытом слое, что позволяет избежать любого переопределения значений.

Поток сигналов в нейронной сети при обучении с обратным распространением ошибки состоит из двух частей: прямого распространения и обратного распространения. Во время прямого распространения значения каждого узла каждого слоя преобразуются с использованием передаточной функции. Затем выходные данные генерируются путем умножения преобразованных значений узлов на текущие значения весов.

При обратном распространении сгенерированный выходной сигнал сравнивается с фактическим выходным сигналом, и ошибка на каждом уровне вычисляется и минимизируется. Для минимизации ошибок обычно используется градиентный спуск. Здесь ошибка в каждом весе вычитается, и генерируются соответствующие новые веса.

Предлагаемая модель использует MLP для компенсации нелинейной характеристики датчика. Характеристики сенсора нелинейны и зависят от параметров среды: температура окружающей среды влияет на характери-

стики сигнала нелинейным образом. Нужно получить близкие к линейным характеристикам для сенсора независимо от его нелинейных свойств и нелинейной зависимости от окружающей среды.

В предлагаемой модели сенсора на основе MLP все сигналы соответствующим образом масштабируются, чтобы сохранить их диапазон в пределах ±1,0. Модель работает в два этапа: этап обучения и этап тестирования. На этапе обучения ИНС обучается характеристикам датчиков. Для обучения MLP необходимо несколько известных наборов данных. Входной шаблон и соответствующая ему цель (также называемая желаемой) шаблон представляет собой одну пару данных в наборе данных. Все доступные наборы данных разделены на две части. Первая часть, называемая обучающим набором, используется для обучения ИНС, а другая часть, называемая тестовым набором, используется для тестирования модели на наличие невидимых входных данных для проверки эффективности метода. На этапе обучения входной шаблон из обучающего набора применяется к ИНС и вычисляется выходной сигнал. Затем выходные данные сравниваются с соответствующим целевым шаблоном. Ошибка, сгенерированная в результате этого сравнения, впоследствии используется для обновления весов MLP с использованием наиболее популярного алгоритма обратного распространения ошибки (BP). Эта процедура обучения продолжается до тех пор, пока ошибка не достигнет заданного минимального значения. Затем окончательные значения веса сохраняются в памяти. Эти веса используются во время тестирования и фактического использования модели датчика.

Схема сенсора (рис. 1.) на основе MLP соответствуют линейным характеристикам сигнала, применяется к модели ИНС, и для вычисления ее выходных данных. Если выходной сигнал ИНС и целевой шаблон близко совпадают, тогда можно сказать, что модель ИНС удовлетворительно изучила характеристики датчика.

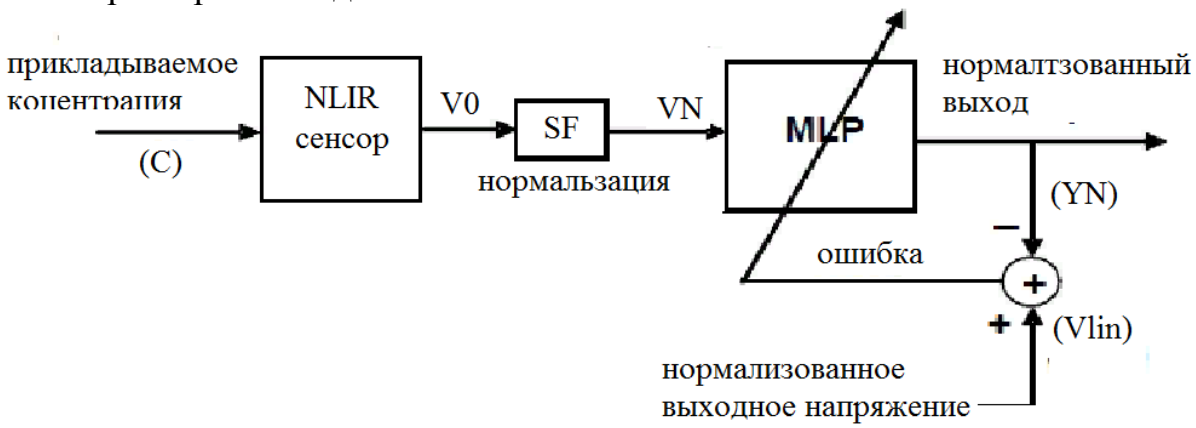


Рис. 1. Схема на основе MLP –нейронной сети для линеаризации сенсора

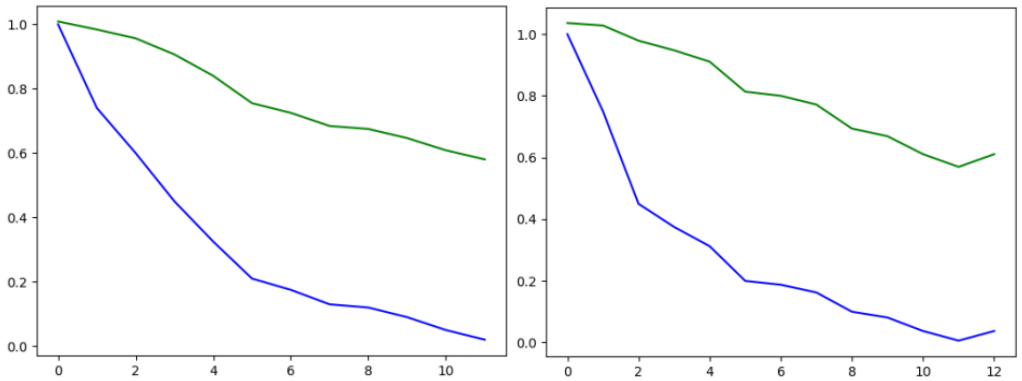
Для нейронной сети в виде 3-слойного MLP с в этой задаче моделирования была выбрана архитектура с {1 − 5 − 1}. Каждый узел скрытого слоя и выходного слоя состоит из сигмовидной нелинейной функции.

Входным сигналом для MLP было нормализованное выходное напряжение SCI (VN). Линейное нормализованное напряжение VLin использовалось в качестве целевого выходного сигнала для MLP.

Первоначально все веса MLP были установлены на случайные значения в пределах ±0,5. Во время обучения пять наборов данных были выбраны случайным образом. Кроме того, отдельные значения из каждого набора также были выбраны случайным образом. После применения одного входного шаблона MLP выдает выходной сигнал. Выходное значение сравнивалось с целевым выходным значением для получения значения ошибки. Затем эта ошибка была использована для обновления весов MLP с использованием алгоритма BP. Параметр обучения и коэффициент скорости (используемые в алгоритме BP) были выбраны равными 0,3 и 0,5, соответственно. Завершение адаптации веса для 13 пар данных из всех пяти обучающих наборов составляют одну итерацию.

Экспериментальные результаты. Результаты линеаризации. Функциональность системы была продемонстрирована на трех экспериментах. Первый из них заключался в испытании отдельных газов (CO_2 и CH_4) в различных концентрациях. Сигналы датчиков представляют линейно-полиномиальную (второй степени) зависимость для CO_2 и CH_4 в исследуемом диапазоне концентраций.

Основываясь на результатах моделирования сенсора, нижеприведена оценка модели на основе MLP для линеаризации. Было обнаружено, что модель, основанная на MLP, способна выполнять линеаризацию сигнала сенсора. Результаты, полученные в результате моделирования для двух форм нелинейных зависимостей CO2 b CH4, представлены на рис. 2.



CO_2 CH_4

Рис. 2. Результаты линеаризации для концентраций газов CO_2 и CH_4

Характеристики отклика для NL1 и NL2 являются близкие к линейным. Сигнал с сенсора с разрешением 300–10000 ppm используется для обнаружения таких газов, как CO_2 и CH_4. 12-разрядный АЦП обеспечивает восемь аналоговых входов, при этом время преобразования составляет всего 2,44 мкс на канал.

Предлагается методика линеаризации датчика, основанна на простой модели нейронной сети (всего с пятью нейронами). Этот подход может быть применен даже к датчикам, у которых отсутствует точная математическая модель, путем обучения ANN экспериментальным данным. Нейронная сеть в виде 3-слойного MLP с количеством узлов во входном, скрытом и выходном слоях, 1, 5 и 1 соответственно. Таким образом, MLP содержит только 21 вес. Каждый узел скрытого слоя и выходного слоя состоит из сигмовидной нелинейной функции. Функциональность системы была продемонстрирована в ходе экспериментов по тестированию отдельных газов (CO_2 и CH_4) в различных концентрациях.

Литература

1. M. Rahman, R.Devanathan, Z.Kuanyi. Neural Network Approach for Linearizing Control of Nolinear Process Plant. *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 2000, *47*, 470-476. DOI:10.1109/41.836363.
2. A. Azzouz et ec. Advances in colorimetric and optical sensing for gaseous volatile organic compounds. June 2019. TrAC Trends in Analytical Chemistry 118 DOI:10.1016/.
3. Esfahani S., Tiele A., Agbroko S.O., Covington J.A. Development of a Tuneable Optical Electronic Nose. Sensors (Basel). 2020 Dec. 1; 20 (23): 6875. doi: 10.3390/.

NEURAL NETWORK LINEARIZATION OF OPTICAL GAS SENSORS

Zamyatin N.V., Smirnov G.V., Troyan O.E.

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk

The purpose of this article is to use a neural network (NN) to linearize the nonlinear characteristics of a sensor. Almost all types of analytical sensors have a non-linear response. A sensor using NN can automatically compensate for the nonlinear characteristics of the signal and its nonlinear dependence on environmental parameters with sufficiently high accuracy.

УДК 536.12; 536.37 26-20

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛООКСИДНОГО МЕМРИСТОРА

Габдулин Б.Н., Бусыгин А.Н., Удовиченко С.Ю.

Тюменский государственный университет, Тюмень

Представлена двумерная теплофизическая модель резистивного переключения металлоксидного мемристора, более корректно учитывающая влияние электрического поля на коэффициент диффузии, нелинейную зависимость полевого дрейфа вакансий от их концентрации, а также генерацию пар ион-вакансия кислорода и их рекомбинацию по сравнению с существующими моделями. Модельные кривые вольт-амперной характеристики и изменения тока под действием переключающего импульса напряжения хорошо согласуются с экспериментом. При этом в отличие от исходной модели параметры в настоящей модели оказываются ближе к экспериментальным значениям.

В [1] представлено развитие физико-математической модели процессов нестационарного массопереноса заряженных частиц в электрическом поле с учётом стационарного теплопереноса, которая длительное время используется при исследовании резистивного переключения в металлооксидном мемристоре [2, 3]. Модель более физически корректно учитывает влияние электрического поля на коэффициент диффузии, нелинейную зависимость полевого дрейфа вакансий от их концентрации, а также генерацию пар ион-вакансия кислорода и их рекомбинацию.

В настоящей работе представлена двумерная версия одномерной теплофизической модели резистивного переключения металлооксидного мемристора [1] и исследовано влияние теплофизических процессов на электрофизические свойства мемристора, в котором образован один филамент цилиндрической формы с повышенной электропроводностью.

Двумерная система уравнений нестационарного тепло- и массопереноса в приближении постоянной плотности тока электронов имеет вид:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \vec{\nabla}\left(D\vec{\nabla}N - N\vec{V}_E\right) + G(N,E) - R(N,N_{ox},E), \quad (1)$$

$$\frac{\partial N_{ox}}{\partial t} = \vec{\nabla}\left(D_{ox}\vec{\nabla}N_{ox} + N_{ox}\vec{V}_{Eox}\right) + G(N,E) - R\left(N,N_{ox},E\right), \quad (2)$$

$$\vec{\nabla}\left(\sigma\vec{E}\right) = 0, \quad (3)$$

$$\rho c\frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla}\left(\lambda(N)\vec{\nabla}T\right) + J\cdot E. \quad (4)$$

Здесь N, N_{ox} и V_E, V_{Sox} – концентрации и скорости дрейфа, соответственно, кислородных вакансий и ионов; G и R – скорости генерации и ре-

комбинации пар ион-вакансия; D и D_{ox} – коэффициенты диффузии вакансий и ионов, $\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi$ – напряженность электрического поля; $\varphi|_{z=0} = 0$, $\varphi|_{z=d} = u$; z – координата поперёк электродов, между которыми вырос филамент из обеднённого оксида металла; r – радиальная координата в цилиндрической геометрии; c – удельная теплоемкость и ρ – плотность оксида, σ – электрическая проводимость; λ – коэффициент теплопроводности, T – температура. Модифицированные выражения для коэффициентов диффузии и скоростей дрейфа, выражения для электрической проводимости σ, коэффициента теплопроводности λ и удельной теплоемкости c даны в работе [1]. Граничные условия для уравнений непрерывности концентраций (1), (2) и для уравнения теплопроводности (4), параметры активного слоя и электродов мемристора также приведены в [1]. Экспериментально измеренные электрические параметры мемристора взяты из [2].

Настройка параметров модели осуществлялась путем минимизации средней квадратичной ошибки отклонения модельной и экспериментальной кривых вольт-амперной характеристики с помощью метода DIRECT [4]. Расчетная вольт-амперная характеристика после подбора параметров показана на рис. 1.

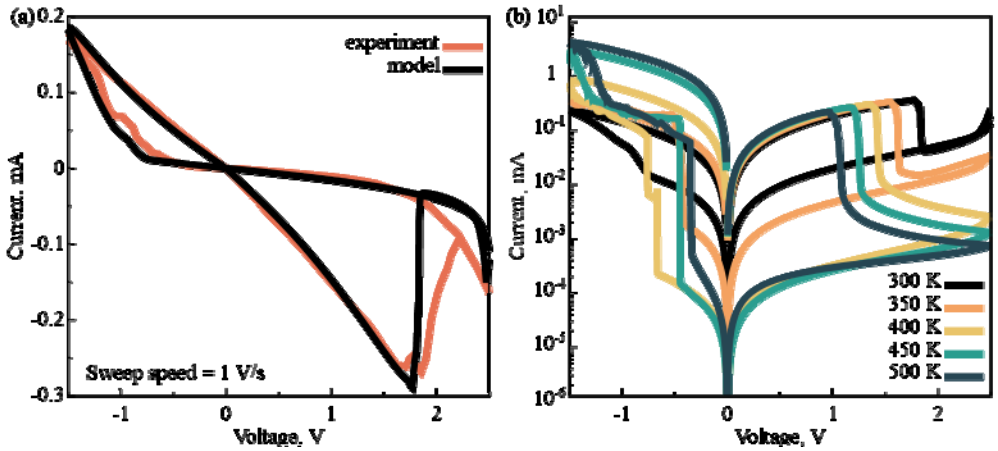


Рис. 1. Модельная вольт-амперная характеристика мемристора в сравнении с экспериментальной а) и при различной температуре окружающей среды б)

Предложенная модель является более физически корректной из-за учета особенностей массопереноса кислородных вакансий и показывает хорошее совпадение с экспериментальной вольт-амперной характеристикой. В отличие от исходной модели параметры в настоящей модели оказываются ближе к экспериментальным значениям, при этом среднеквадратичная ошибка отклонения от экспериментальной кривой 107.14 μA практически не отличается от 101,29 μA в работе [2].

С ростом температуры увеличивается отношение сопротивлений в состояниях низкопроводящем HRS и высокопроводящем LRS. При этом увеличение проводимости LRS напрямую вызвано температурой, а уменьшение проводимости HRS вызвано образованием более широкой области с пониженной концентрацией кислородных вакансий. Кроме этого, с ростом

температуры экспоненциально уменьшается напряжение переключения, что согласуется с экспериментальными данными [5].

Как видно из рис. 2, температура незначительно влияет на сопротивление в состоянии LRS, но сильно на сопротивление в состоянии HRS.

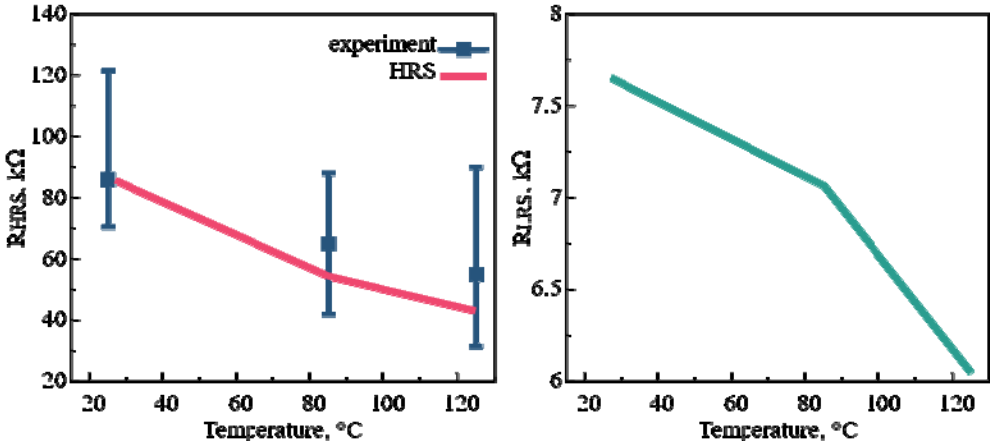


Рис. 2. Зависимости сопротивления мемристора в состояниях HRS и LRS от температуры при напряжении 0,5 В

Эти две зависимости наиболее важны при разработке устройств с мемристорами, которые могут нагреваться от соседних электронных компонентов в составе мемристорного кроссбар-массива. Контроль температуры особенно важен при разработке искусственных мемристорных синапсов, поскольку скорость переключения напрямую определяет динамику обучения аппаратных нейросетей.

Процессы генерации и рекомбинации вакансий и ионов кислорода изменяют температурные поля по толщине оксида, что приводит к изменению электрического поля и наблюдаемого электрического тока. Изменение температурного поля в свою очередь влияет на электрофизические параметры мемристора. На рис. 3 приведено сравнение профилей концентрации вакансий и температуры без и с учетом генерации и рекомбинации пар ион-вакансия кислорода.

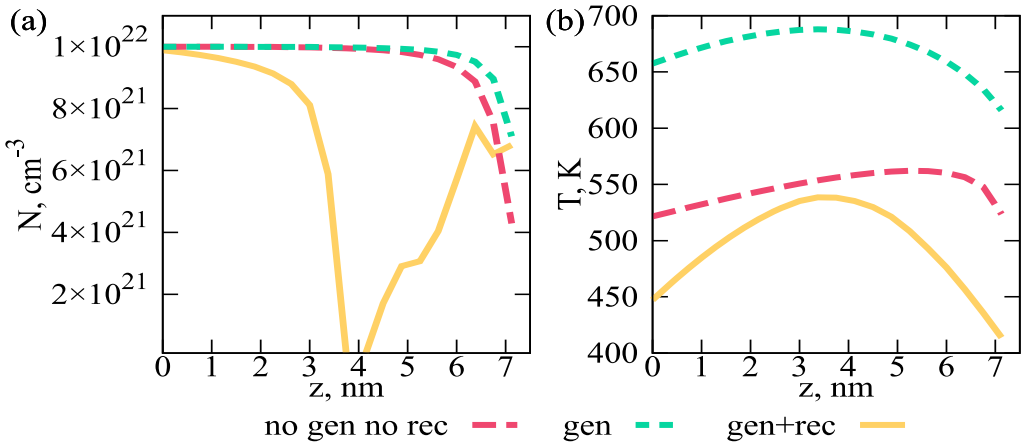


Рис. 3. Профили концентрации вакансий и температуры без и с учетом генерации и рекомбинации пар ион-вакансия кислорода

Включение процесса генераций пар ион-вакансий приводит к росту толщины филамента и отсутствию резистивного переключения мемристора. Процесс рекомбинации значительно ускоряет процесс резистивного переключения мемристора за счет быстрого образования непроводящей области из-за противодействия генерации кислородных вакансий и ионов.

При переключении мемристора из высокопроводящего в низкопроводящее состояние под действием электрического поля вакансии начинают двигаться от положительного электрода, что приводит к их перераспределению и разрыву филамента в объеме диэлектрика. Это проявляется значительным и быстрым уменьшением наблюдаемого электрического тока через мемристор. При этом, согласно уравнению (4), так же быстро понижается нагрев филамента и окружающего оксида металла, что уменьшает механические напряжения на границе активного слоя и электрода мемристора.

Для определения точности модели проведено сравнение расчётной кривой с соответствующей экспериментальной кривой изменения тока мемристора под действием импульса напряжения. Из рис. 4а следует достаточно хорошее совпадение расчетной и экспериментальной [2] кривых.

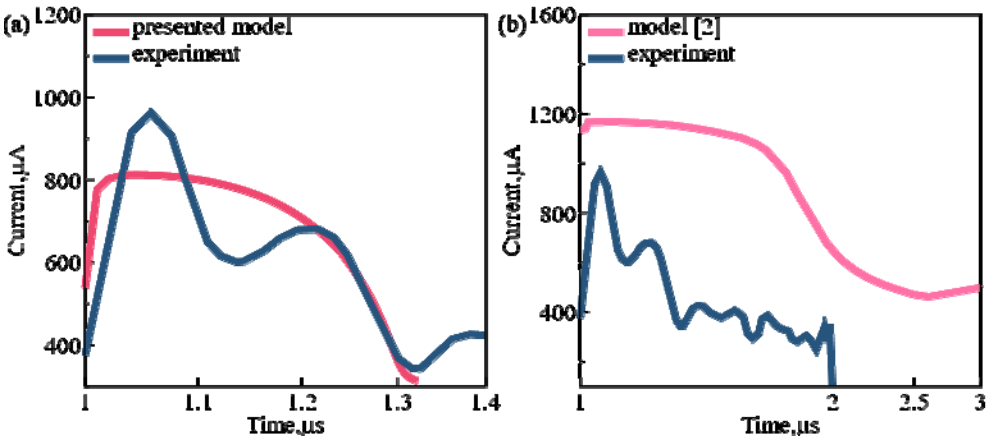


Рис. 4. Изменение тока мемристора при переходе из высокопроводящего в низкопроводящее состояние: а) предлагаемая модель, б) модель [2]

Расчетное время переключения мемристора из высокопроводящего LRS в низкопроводящее HRS состояние под действием переключающего импульса напряжения, полученное из графика изменения тока мемристора, совпадает с экспериментально измеренным временем переключения. В то время как в [2] время переключения в 5 раз превышает экспериментальное значение. Колебания тока на экспериментальной кривой вызваны несогласованностью импедансов элементов и ограниченной пропускной способностью измерительного тракта.

Учет нестационарности в уравнении теплопроводности показывает наличие переходного процесса – начального нарастания кривой изменения тока из-за нагрева структуры мемристора в предлагаемой модели и отсутствующего на кривой [2]. Время нарастания тока оказывается равным око-

ло 10 нс. Учет такой температурной инертности важен для расчета высокоскоростных цифровых схем с мемристорами, частота тактирования которых может достигать более 1 ГГц.

Работа выполнена при финансировании Министерством науки и высшего образования в рамках НИР ГЗ (шифр FEWZ-2024-0020).

Литература

1. Габдулин Б.Н., Бусыгин А.Н., Удовиченко С.Ю. Теплофизические процессы при рождении и рекомбинации кислородных вакансий и ионов в металлооксидном мемристоре // В сборнике: Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы XV Международной научно-технической конференции. Нальчик, 2025. С. 314-319.
2. Kim S., Kim S-J., Kim K.M., Lee S.R., Chang M., Cho E., Kim Y.B., Kim C.J., Chung U.I., Yoo I.K. Physical electro-thermal model of resistive switching in bi-layered resistance-change memory // Scientific reports. – 2013. –V. 3. – P. 1680.
3. 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.
4. Gablonsky J., Kelley C. A Locally-Biased form of the DIRECT Algorithm // Journal of Global Optimization. – 2001. – V. 21. – P. 27-37.
5. Kumar A.; Krishnaiah M.; Mishra D.; Hun Jin S. Thickness Dependent Resistive Switching Behaviors in Ta_2O_5 Layer at Low Temperature: Towards Flexible, Invisible, Cryo-Electronic Applications in Aerospace // Materials Letters. – 2022. – V. 319. – P. 132272.

INVESTIGATION OF THERMOPHYSICAL PROCESSES INFLUENCE ON ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF A METAL OXIDE MEMRISTOR

Gabdulin B.N., Busygin A.N., Udovichenko S.Yu.

University of Tyumen, Tyumen

A two-dimensional thermophysical model of resistive switching in a metal oxide memristor is presented. The model more correctly considers the effect of field generation on the vacancy diffusion coefficient, the nonlinear dependence of the vacancies drift in electric field on their concentration, as well as the generation and recombination of ion-vacancy pairs compared to existing models. The simulated curves of current-voltage characteristic curves and current changes when under a pulse of switching voltage are in good agreement with experiment. Moreover, unlike the original model by Kim et al., the parameters in the models are closer to experimental values.

УДК 338.48 26-36

ТЕХНОЛОГИИ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

Муртузалиев М.М.

Московский автомобильно-дорожный
государственный технический университет, Москва
ФГБНУ ФАНЦ РД, Махачкала

Работа посвящена моделированию сложных процессов с помощью ИИ. Предлагается весьма интересный подход к моделированию сложных систем, где нейросети обучаются предсказывать базисы решений по параметрам задачи, используя геометрию Грассмана. Это позволяет снизить количество ошибок на 20–30 % в задачах, связанных с моделированием дифференциальных уравнений, оптимизацией и управлением сложными системами. В микромире такие методы ускоряют проектирование и тестирование новых материалов и устройств, а также позволяют более точно прогнозировать их поведение в реальных условиях. Данная работа рассказывает о том, как математика помогает понять микромир – мир очень маленьких частиц и атомов. Изучение моделей важно для развития науки и технологий, например, в медицине и электронике.

В 2026 году интеграция технологии искусственного интеллекта (ТИИ) и наноэлектроники стала одной из ключевых тем на ведущих международных научных конференциях. Учёные из России и зарубежных стран представили ряд прорывных разработок, которые открывают новые горизонты для создания более надёжных, быстрых и энергоэффективных наноэлектронных систем. С целью устойчивого обучения был проведён анализ сходимости метода Clip-SGD, что позволяет обучать нейросети за один запуск без необходимости многократных перезапусков. Для наноэлектроники это критично: стабильность и предсказуемость результатов важны при проектировании микросхем, датчиков и других компонентов, где ошибки могут привести к значительным потерям.

Современные интеллектуальные системы используются для автоматизации проектирования наноэлектронных компонентов, оптимизации топологий, контроля качества на производстве и прогнозирования отказов. ТИИ позволяет ускорить разработку новых типов транзисторов, мемристоров, наноантенн и других элементов, а также внедрять адаптивные алгоритмы управления производственными процессами. В наноэлектронике сегодня активно развиваются гибридные архитектуры, где человек и ИИ работают совместно: человек принимает стратегические решения, а ИИ берёт на себя рутинные вычисления, анализ больших данных и моделирование. Это повышает эффективность исследований и сокращает время вывода новых продуктов на рынок.

ТИИ позволяет быстрее моделировать и тестировать новые материалы и архитектуры наноустройств. Применение устойчивых методов обучения и интеллектуального моделирования уменьшает количество дефектов и повышает надёжность изделий. Интеллектуальные системы контролируют качество и оптимизируют процессы на всех этапах создания наноэлектронных компонентов.

В целом, научные работы 2026 года демонстрируют, что искусственный интеллект становится неотъемлемой частью развития наноэлектроники, обеспечивая технологический прорыв и открывая новые возможности для промышленности и науки.

Математическое моделирование в наномире: современные подходы и значение

Математическое моделирование – это метод изучения сложных систем, основанный на создании и исследовании математических моделей, которые описывают поведение реальных объектов с помощью уравнений и алгоритмов. В наномире, где масштабы и физические явления существенно отличаются от макроскопических, математическое моделирование становится ключевым инструментом для понимания и проектирования новых материалов и устройств.

В нанотехнологиях важно учитывать процессы на разных масштабах – от атомарного до макроскопического. Математические модели позволяют связывать эти уровни, анализировать влияние микроскопических свойств на макроскопические характеристики, а также исследовать взаимодействие различных физических полей (электрических, магнитных, тепловых) в наноструктурах.

В последние годы активно развиваются методы машинного обучения и искусственного интеллекта для анализа больших массивов данных, получаемых при моделировании и экспериментах в наномире. Это ускоряет поиск оптимальных решений и выявление новых закономерностей. Моделирование позволяет предсказывать свойства наноматериалов (например, графена, квантовых точек, нанотрубок) до их синтеза, что экономит время и ресурсы.С помощью математических моделей разрабатываются более эффективные сенсоры, транзисторы, элементы памяти и другие компоненты наноэлектроники. Моделирование помогает исследовать квантовые эффекты, диффузию, теплопроводность и другие явления, критически важные для нанотехнологий.

Одной из главных задач математического моделирования в наномире является создание точных и надежных моделей, которые могут описывать сложные процессы. В микромире законы физики и химии часто проявляются по-другому, чем в макромире. Например, квантовая механика, которая описывает поведение очень маленьких частиц, использует сложные математические уравнения, такие как уравнение Шредингера. Эти уравнения

позволяют понять, как ведут себя электроны и другие частицы в атомах. Современные компьютеры помогают решать такие уравнения, что раньше было невозможно. Устойчивое управление может быть достигнуто за счет большого массива данных. Обработка такого массива с заданием пороговых значений позволить позволит прогнозировать изменения во времени в сложных процессах. В частности задача может быть поставлена так: задаётся исходное состояние системы как функция от множества переменных обеспечивающие достоверность описания процесса f(x_1,x_2,…,x_n). Обозначается желаемое состояние F (y_1,y_2,..,y_n),

$$F(x_i)=\iiint f(x_i)dx_i.$$

Благодаря этому можно моделировать поведение микроскопических систем и предсказывать их свойства.

Математические модели помогают понять природу микромира, выявить закономерности и сделать открытия, которые могут изменить представление о мире на самом маленьком уровне.

В целом, математическое моделирование в наномире – это не только инструмент для научных исследований, но и основа для инноваций в промышленности, медицине, энергетике и других сферах

Литература

1. Математическое моделирование на микроуровне: принципы, методы, применение // referatbooks.ru. [Электронный ресурс]. URL: https://referatbooks.ru/referat/osnovyi-postroeniya-matematicheskih-modeley-na-mikrourovne/.
2. Математическое моделирование и численное исследование каталитических процессов в каскаде реакторов // dissercat.com. [Электронный ресурс]. URL: https://www.dissercat.com/content/matematicheskoe-modelirovanie-i-chislennoe-issledovanie-kataliticheskikh-protsessov-v-kaskad.
3. Математическое моделирование и краевые задачи // mmikz.ru. [Электронный ресурс]. URL: https://mmikz.ru/.
4. Математическое моделирование нелинейной динамики и пространственно-временных структур в системах типа реакция-диффузия // istina.msu.ru. [Электронный ресурс]. URL: https://istina.msu.ru/projects/16287384/.
5. Математическое моделирование сетей профессионального взаимодействия // old-andjournal.sgu.ru. [Электронный ресурс]. URL: https://old-andjournal.sgu.ru/ru/articles/matematicheskoe-modelirovanie-setey-professionalnogo-vzaimodeystviya.

ARTIFICIAL INTELLIGENCE TECHNOLOGIES AND MATHEMATICAL MODELING IN NANOELECTRONICS

Murtuzaliev M.M.

Moscow Automobile and Road Construction State Technical University, Moscow

The work is devoted to modeling complex processes using AI. A very interesting approach to modeling complex systems is proposed, where neural networks are trained to predict the bases of solutions based on the parameters of the problem using Grassmann geometry. This allows for a 20-30 % reduction in errors in tasks related to modeling differential equations, optimization, and control of complex systems. In the microcosm, these methods accelerate the design and testing of new materials and devices, as well as provide more accurate predictions of their behavior in real-world settings. This work explores how mathematics helps us understand the microcosm, the world of very small particles and atoms. Studying models is crucial for advancing science and technology, particularly in fields such as medicine and electronics.

УДК 681.772.7 26-38

ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ УСТРОЙСТВ ФОРМИРОВАНИЯ ВИДЕОИЗОБРАЖЕНИЙ НА ОСНОВЕ ДИСКРЕТНЫХ МАТРИЧНЫХ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Волхонский В.В., Усольцев А.П.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург

Предложен пространственный критерий и получено выражение, позволяющее получить корректные оценки соотношения информативной и избыточной частей видеоизображения, с учетом реальной формы зоны обзора и распределения по ней плотности пикселей. Может быть использован для решения задач оптимизации распределения плотности пикселей, а также для оценивания систем наблюдения, с точки зрения эффективности используемых ресурсов, в первую очередь, объема памяти для хранения видеоинформации.

Использование устройств формирования видеосигналов на основе дискретных матричных преобразователей оптического излучения разных спектральных диапазонов (телекамеры и видеокамеры, тепловизоры, приборы ночного видения) [1] требует решения задач оптимизации параметров для повышения эффективности таких устройств с точки зрения информативности и избыточности видеоизображений (ВИ).

В связи с этим возникает необходимость оценить и оптимизировать избыточность видеоизображения, которая в силу специфики используемых в настоящее время устройств формирования видеосигналов, практически всегда присутствует. В результате представляет интерес более детальная проработка вопросов выбора критериев и методов оценивания информативности и избыточности видеоизображения как способа оценки эффективности устройств его формирования.

В настоящее время для оценки информативности и избыточности ВИ используются следующие параметры и критерии.

Основной параметр оценки степени детализации ВИ, характеризующий в наибольшей степени информативность, это плотность пикселей D_p на ВИ [2], под которой понимается количество пикселей на единицу длины в той или иной части ЗО. Для решения каждой задачи наблюдения необходимо определенное D_p^0 минимально требуемое значение ПП. Этот критерий наиболее широко используется в настоящее время и определён в стандарте МЭК [4].

Критерий достижения требуемой ПП не учитывает перепад значений ПП в различных частях зоны обзора (ЗО), что приводит к информационной избыточности изображения. Инструментом для решения этой проблемы

служит распределение плотности пикселей $P_{DD}(l)$ по длине l зоны обзора, предложенное и используемое в работах [2, 3, 5].

Соотношение $K_{\text{НР}} = D_p^{\max} / D_p^0$ максимального $D_p^{\max}$ в ближней части зоны обзора и минимально требуемого D_p^0 для решения задачи наблюдения можно использовать как простейшую оценку соотношения избыточной и информативной частей ВИ (рис. 1, *а* и *б*).

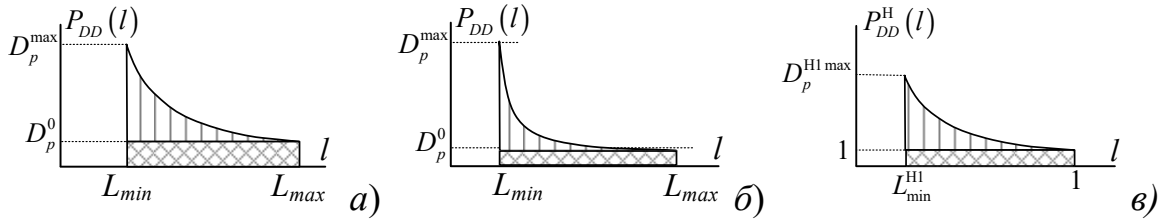


Рис. 1. Информативная (сетчатая штриховка) и избыточная (вертикальная штриховка) составляющие распределения плотности пикселей для большего (*а*) и меньшего (*б*) значений минимальной плотности пикселей при равных экстремумах и нормированное распределение, соответствующее ненормированному на рис. 1, *а*

В работе [2] в качестве критерия оценки избыточности предлагается интегральный коэффициент, определяемый формулой

$$K_{\text{Изб}} = \left(\int_{L_{\min}}^{L_{\max}} P_{DD}(l)dl - D_p^0(L_{\max} - L_{\min}) \right) \Big/ \left(D_p^0(L_{\max} - L_{\min}) \right)$$

и позволяющий получить интегральную оценку избыточности по всей зоне обзора. Физический смысл этого коэффициента – соотношение количества избыточных пикселей ВИ и минимально требуемых для решения задачи наблюдения. Нулевое значение этого коэффициента соответствует отсутствию избыточности.

Выполним нормирование распределения ПП к минимальному значению D_p^0, определяемому решаемой задачей наблюдения $P_{DD}^{\text{Н}}(l) = P_{DD}(l) / D_p^0$. Тогда нормированное значение минимальной ПП будет равно единице $D_p^{\text{Н0}} = 1$. Переход к абсолютным значениям ПП, при необходимости, может быть осуществлён умножением нормированных значений на минимально требуемое D_p^0.

Также разделим все значения расстояний l на значение $L_{\max}$ расстояния от проекции камеры на горизонтальную плоскость до дальней границы зоны обзора. Тогда нормированная протяжённость зоны обзора будет определяться выражением: $L_{\text{ЗО}}^{\text{Н}} = (L_{\max} - L_{\min}) / L_{\max} = 1 - L_{\min} / L_{\max}$. Нормированное значение ближней границы будет определять отношение $L_{\min}^{\text{Н}} = L_{\min} / L_{\max}$. Со-

ответственно нормированная протяженность ЗО будет равна $L^{\text{Н}}_{\text{ЗО}} = 1 - L^{\text{Н}}_{\min}$. Абсолютные значения расстояний l можно получить умножением любого значения на максимальное $L_{\max}$. В таком случае нормированное расстояние до начала зоны обзора может принимать значения от нуля (без не просматриваемой зоны под камерой) до $L_{\min}/L_{\max}$ (ближняя граница зоны обзора), а нормированное значение дальней границы зоны обзора $L^{\text{Н}}_{\max}$ всегда равно единице (рис. 2). Обозначения нормированных переменных $D_p^{\text{Н1 max}}$ и $D_p^{\text{Н2 max}}$ соответствуют разным числовым значениям.

С учетом нормировок можно записать общее выражение для предлагаемого нормированного коэффициента избыточности как

$$K^{\text{Н}}_{\text{Изб}} = \frac{1}{1 - L^{\text{Н}}_{\min}} \int_{L^{\text{Н}}_{\min}}^{1} P^{\text{Н}}_{DD}(l)dl - 1.$$

Этот критерий дает линейную оценку избыточности, которая справедлива только в радиальном направлении от камеры и не учитывает, что реальная зона обзора представляет из себя объемную фигуру. Поэтому необходим новый критерий, позволяющий корректно оценить избыточность ВИ.

Сумму избыточной и требуемой частей плотности пикселей можно найти как объем V под криволинейной поверхностью, соответствующей трехмерному пространственному распределению ПП (рис. 2), который будет определяться выражением

$$V = \int_{-\alpha_{\max}/2}^{\alpha_{\max}/2} \int_{L_{\min}}^{L_{\max}} l P_{DD}(\alpha, l)dld\alpha .$$

Для вычисления количества избыточных пикселей необходимо из общего числа пикселей вычесть количество требуемых пикселей. Требуемую часть плотности пикселей можно определить как объём тела, расположенного под криволинейной поверхностью и ограниченного сверху горизонтальной плоскостью на уровне **Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.** (рис. 2).

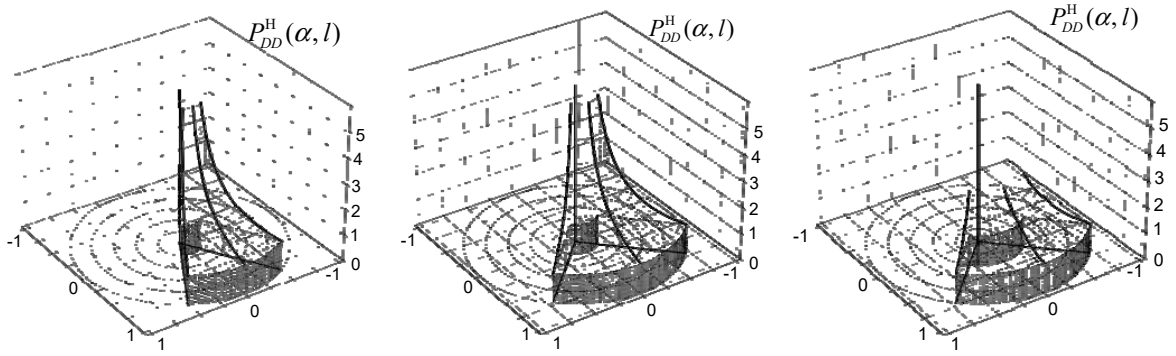


Рис. 2. Пространственное распределение ПП
для разных углов и размеров зоны обзора

Полное выражение, позволяющее получить оценку $V_{\text{Изб}}$ избыточной части плотности пикселей, примет вид

$$V_{\text{Изб}} = \int_{-\alpha_{\max}/2}^{\alpha_{\max}/2} \int_{L_{\min}}^{L_{\max}} lP_{DD}(\alpha, l)dld\alpha - \frac{\alpha_{\max}}{2} D_p^0 \left(L_{\max}^2 - L_{\min}^2 \right).$$

Полученные формулы для требуемой и избыточной частей плотности пикселей позволяют записать окончательное выражение для вычисления коэффициента избыточности

$$K_{\text{Изб}} = \frac{2}{\alpha_{\max} D_p^0 \left(L_{\max}^2 - L_{\min}^2 \right)} \int_{-\alpha_{\max}/2}^{\alpha_{\max}/2} \int_{L_{\min}}^{L_{\max}} lP_{DD}(\alpha, l)dld\alpha - 1.$$

Для возможности объективного сравнения различных вариантов решения системы наблюдения путем использования данной формулы целесообразно выполнить нормировки переменных, аналогичные сделанным выше. В результате, после преобразований, получим итоговую формулу нормированного коэффициента избыточности.

$$K_{\text{Изб}} = \frac{2}{\alpha_{\max} \left(1 - \left(L_{\min}^{\text{Н}} \right)^2 \right)} \int_{-\alpha_{\max}/2}^{\alpha_{\max}/2} \int_{L_{\min}^{\text{Н}}}^{1} l^{\text{Н}} P_{DD}^{\text{Н}}(\alpha, l)dld\alpha - 1.$$

Учтем, что в частном случае без учета эффекта дисторсии объектива (например, для узкоугольных объективов) и пренебрегая краевыми эффектами погрешностей изготовления объективов, можно считать, что распределение плотности пикселей $P_{DD}(\alpha, l)$ не зависит от угла α. Тогда формулу нормированного коэффициента избыточности можно переписать в следующем виде:

$$K_{\text{Изб}}^{\text{Н}} = \frac{2}{\left(1 - \left(L_{\min}^{\text{Н}} \right)^2 \right)} \int_{L_{\min}^{\text{Н}}}^{1} l^{\text{Н}} P_{DD}^{\text{Н}}(l)dl - 1.$$

Полученное выражение для предложенного пространственного коэффициента избыточности может быть использовано для получения корректных оценок и оптимизации распределения плотности пикселей, а также для оценивания эффективности систем наблюдения, поскольку избыточность ВИ напрямую влияет на избыточность используемых ресурсов, в первую очередь, объема памяти для хранения видеоинформации.

Литература

1. Волхонский В.В. Системы телевизионного наблюдения: основы проектирования и применения. – М.: Горячая линия – Телеком, 2022. – 392 с.
2. Волхонский В.В., Калиберда И.В. Критерии оценки и метод оптимизации избыточности видеоизображений в системах наблюдения. Научно-техни-

ческий вестник информационных технологий, механики и оптики - 2023. – Т. 23. – № 5(147). – С. 927-934. doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-5-927-934.
3. Волхонский В.В., Калиберда И.В. Критерии оценки информативности и эффективности устройств формирования видеоизображений на основе дискретных матричных микроэлектронных преобразователей оптического излучения // Микро- и нанотехнологии в электронике: материалы XV Международной научно-технической конференции (Нальчик, 2–7 июня 2025 г.) – 2025. – С. 279-283.
4. EN IEC 62676-4:2025. Video surveillance systems for use in security applications - Part 4: Application guidelines. 28-Nov-2025. 96 p.
5. Волхонский В.В., Ковалевский В.А. Методика оптимизации распределения плотности пикселов по зоне наблюдения [Distribution optimization method of pixel density by surveillance area] // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики [Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics] - 2022. - Т. 22. - № 6 (142). - С. 1055-1062. doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-6-1055-1062.

A SPATIAL CRITERION FOR VIDEO IMAGING DEVICES BASED ON DISCRETE MATRIX MICROELECTRONIC OPTICAL RADIATION CONVERTERS

Volkhonskiy V.V., Usoltsev A.P.

ITMO University, Saint-Petersburg

A spatial criterion has been proposed and an expression has been obtained that allows for the correct estimation of the ratio between the informative and redundant parts of a video image, taking into account the actual shape of the viewing area and the pixel density distribution within it. This can be used to optimize the pixel density distribution, as well as to evaluate the surveillance systems in terms of resource efficiency, particularly the amount of memory required for video information store.

УДК 681.772.7 26-39

СОВМЕСТИМОСТЬ И ПРИМЕНИМОСТЬ КРИТЕРИЕВ ВЫБОРА РАЗРЕШЕНИЯ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ ФОРМИРОВАНИЯ ВИДЕОСИГНАЛОВ

Волхонский В.В.[1], Волхонский И.В.[2], Усольцев А.П.[1]

[1]Университет ИТМО, Санкт-Петербург
[2]Университет ГУАП, Санкт-Петербург

Анализируются критерии и требования стандартов по оценке информативности видеоизображения, формируемого дискретными матричными микроэлектронными преобразователями оптического излучения. Выполнено сравнение требований международных стандартов для решения типовых задач наблюдения. Предложена классификация, позволяющая корректно выбирать и использовать соответствующие задачи разных стандартов при разработке систем наблюдения и сравнивать проекты, выполненные по разным требованиям.

В последние годы произошли существенные изменения функциональных возможностей оборудования систем наблюдения, использующих устройства формирования видеосигналов на основе дискретных матричных микроэлектронных преобразователей оптического излучения разных спектральных диапазонов (ПЗС, КМОП, микроболометрические и др.) [3]. Оценка информативности формируемого изображения осуществляется по требованиям стандартов МЭК IEC 62676-4 [1, 2]. Появление нового стандарта МЭК IEC 62676-4:2025 [1], учитывающего эти изменения практически во всех аспектах разработки систем телевизионного наблюдения, было ожидаемым. Однако возникает проблема корректного технического и, в то же время, смыслового перевода англоязычных терминов на русский язык. Прежде всего, это относится к одной из важнейших частей нового стандарта – постановке задач наблюдения, которые определяют требуемую для их решения плотность пикселей (ПП) и, в свою очередь, такой важнейший параметр телекамер, как их разрешение.

Цель данной работы – предложить, во-первых, аргументированные, адекватные и понятные переводы терминов, определяющих задачи наблюдения нового стандарта, а также их трактовки, объяснения, понятные большинству специалистов и, во-вторых, выполнить анализ применимости и совместимости требований стандартов МЭК по плотности пикселей.

Для краткости в дальнейшем будут использоваться аббревиатуры МЭК15 и МЭК25 для обозначения стандартов 2015 и 2025 годов [1, 2].

Одна из проблем понимания разных формулировок задач наблюдения стандартов МЭК15 и МЭК25 состоит в полном несовпадении названий задач. Усугубляет эту проблему также и нечеткое объяснение терминов в самом стандарте, в том числе и разное объяснение одного и того же в раз-

ных частях стандарта. Абсолютно не совпадающая терминология задач вызывает проблемы в переходе проектировщиков и других специалистов в области ТВ наблюдения на новую систему. Полное отсутствие преемственности в новом стандарте делает практически невозможным объективное сравнение систем, выполненных по старым и новым стандартам

В новой классификации задача обнаружения отсутствует как класс. Но никакая концепция не может отменить необходимость обнаружения. Потому что без обнаружения никакая система безопасности не будет функционировать. То же можно сказать и о другой классической задаче – идентификации. Она также исчезла из перечня.

Расширение списка задач наблюдения также вызывает сомнения. Сомнения в том, что границы задач, определённых точными значениями плотности пикселей, в реальности достаточно размытые. Они существенно зависят от условий наблюдения, таких как освещённость, цветовая и яркостная контрастность, погодные условия, ракурс и многое другое. Все задачи как из прежнего, так и из нового перечня в известной степени перекрываются друг с другом в каждой паре. Возможно, это и есть причина недостаточной четкости, неоднозначности формулировок и трактовок, определяющих суть той или иной задачи наблюдения.

Принцип деления на решение задач, требующих низкой и высокой плотности пикселей не является новым – он использовался и ранее, в частности, в работе [3]. Но он важен при наблюдении и принятии решения оператором, что связано с физиологическими особенностями человеческого зрения. А в МЭК25 такое деление весьма полезно, прежде всего, для использования разного типа испытательных таблиц [1, 4], что делает процесс тестирования разрешения более удобным.

Указание в описании задачи валидации как идентификации людей по изображению лица, так и государственных регистрационных знаков автомашин, не совсем корректно. ПО разных производителей требует разрешения от 30 до 96 пикселей между зрачками глаз. Это соответствует значениям ПП от 500 до 1500 п/м. В то же время для распознавания государственных регистрационных знаков автомашин необходима ПП в 3-6 раз меньше - от 150 до 250. Поэтому выбор задачи валидации строго в соответствии с МЭК25, может привести, с одной стороны, к недостаточной ПП для идентификации по изображению лица, а, с другой стороны, к заведомо завышенной ПП для распознавания номеров автомашин и, как следствие, к неоправданному увеличению требуемых ресурсов системы по обработке, объему памяти и пропускной способности каналов связи.

На практике, если выбран конкретный разработчик ПО, то и выбор ПП должен осуществляться по его требованиям, а не по МЭК25. Поэтому получается, что если ориентироваться на видеоаналитику, то нужно выбирать не по задачам МЭК25, а по требованиям разработчиков ПО.

Перевод и трактовка терминов

Попытки напрямую использовать разные варианты переводов терминов и соотносить их с описаниями стандарта не привели к более или менее понятному и однозначному толкованию новых задач наблюдения. Поэтому предлагается пойти по другому пути – от противного, рассмотреть близкие по смыслу термины, а уже затем соотнести их с терминологией МЭК25.

Выделим наиболее часто используемые термины, которые используются применительно к работе по решению задач наблюдения за какими-то объектами, и их толкования, используя различные словари.

Детализация – выделение мелких, детальных элементов видеоизображения для получения максимально полной информации. *Идентификация* – опознавание объекта по присущим ему признакам с достаточно высокой достоверностью. *Распознавание* – узнавание, например, лица, походки человека, марки автомашины и т.п. Иногда позволяет узнать знакомого человека со сравнительно невысокой достоверностью. *Различение* – выделение отличий, разницы между объектами. К примеру, различение одного человека от двух, идущих рядом или выделение одного человека в толпе от других людей. *Классификация* – отнесение обнаруженного объекта к какой-либо группе – людей, животных, автомашин и т.д. Другое название – групповая идентификация. *Обзор* – наблюдение характерных деталей объекта, его формы (контура), положения и активности (движения) в зоне наблюдения. *Обнаружение* – действие оператора или системы видеоаналитики по выявлению наличия искомого объекта в зоне наблюдения. Заметим, что это общепринятые термины, широко используемые как на практике, так и в научных публикациях.

Сформулируем правила решения задачи по объяснению смысла терминов и сравнению критериев МЭК15 и МЭК25. Трактовку терминов выполним с учётом текста стандарта МЭК25; комментариев одного из разработчиков стандарта МЭК 25 [4] и корректности терминов на русском языке с точки зрения смыслового технического перевода.

Если сопоставить описание задач наблюдения и критериев в МЭК25 с учетом приведенного выше списка общепринятых терминов, то получим таблицу, которая содержит понятные и привычные термины и, в то же время, соответствующие стандарту МЭК25 (табл. 1).

Таблица 1. Предлагаемые смысловые переводы задач стандарта МЭК25

Scrutinize	1500	***Детализация***
Validate	500	***Идентификация***
Characterize	250	***Распознавание***
Perceive	125	***Различение***
Discern	80	***Классификация***
Outline	40	***Обзор***
Overview	20	***Обнаружение***

Анализ применимости и совместимости требований стандартов

Сопоставим задачи наблюдения старого и нового стандартов. Рисунок ниже иллюстрирует сказанное. Для удобства отображения широкого диапазона изменения ПП применена логарифмическая шкала по вертикали, на которой отложены значения ПП. Под названиями задач старого МЭК15 и нового МЭК25 стандартов курсивом указаны требуемые значения ПП для той или иной задачи.

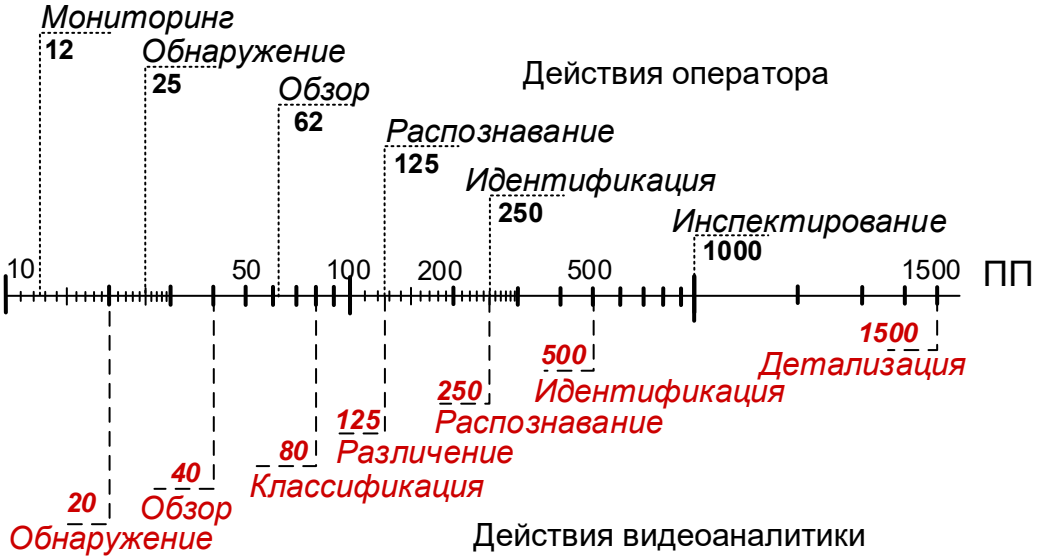


Рис. 1. Сопоставление задач и требуемой ПП стандартов

На этом рисунке явно прослеживается однозначная связь задач старых и предлагаемых формулировок для нового стандарта как по терминологии, так и по требуемой ПП. Также показана исчезнувшая из МЭК25 задача мониторинга. Возможно, ее исключили по причине определённой специфики применения этой задачи – она не может решаться сама по себе, а только после обнаружения.

Таким образом, использование предложенной классификации позволяет осознанно выбирать и использовать русскоязычные термины соответствующих новых задач МЭК25 при разработке систем наблюдения и сравнивать проекты, выполненные по разным требованиям.

Литература

1. EN 62676-4:2015. Video surveillance systems for use in security applications Part 4: Application guidelines (IEC 62676-4:2014). BSI Standards Publication. 31 July 2015. 80 p.
2. EN IEC 62676-4:2025. Video surveillance systems for use in security applications - Part 4: Application guidelines. 28-Nov-2025. 96 p.
3. Волхонский В.В. Системы телевизионного наблюдения: основы проектирования и применения. – М.: Горячая линия-Телеком, 2022. – 392 с.

4. M. Meissner. New release of IEC 62676-4 (Application Guidelines). https://cctvbuyersguide.com/2025/10/new-release-of-iec-62676-4-application-guidelines/. October 13, 2025. Дата обращения 12.02.2026.
5. L. Ya, M. Shumeyko. New Standard for Video Surveillance: IEC/EN 62676-4: 2024 OODPCVS. Article updated: May 2025 Дата обращения 2.02.2026.
6. Understanding OODPCVS, the new image detail classification framework in IEC 62676-4:2025. https://www.hikvision.com/sa/newsroom/blog/understanding-oodpcvs--the-new-image-detail-classification-frame1/. January 13, 2026. Дата обращения 12.04.2026.

COMPATIBILITY AND APPLICABILITY OF RESOLUTION SELECTION CRITERIA FOR MICROELECTRONIC DEVICES FORMING OF VIDEO SIGNAL

Volkhonskiy V.V.[1], Volkhonskiy I.V.[2], Usoltsev A.P.[1]

[1]ITMO University, Saint-Petersburg
[2]SUAI, Saint-Petersburg

The criteria and requirements of standards for assessing the information content of video images generated by discrete matrix microelectronic optical converters are analyzed. International standards requirements for solving typical surveillance tasks are compared. A classification is proposed that allows for the correct selection and use of relevant tasks from different standards when developing surveillance systems and for comparing projects completed to different requirements.

УДК 621.382; 004.383.8.032.26 26-45

ЛОГИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО С ОПТИМАЛЬНОЙ СЕЛЕКТОРНО-МЕМРИСТОРНОЙ ЯЧЕЙКОЙ

Бобылев А.Н., Неустроев А.А., Бусыгин А.Н., Удовиченко С.Ю.

Тюменский государственный университет, Тюмень

Представлено логическое устройство на основе селекторно-мемристорной ячейки и 180-нм интегральных полевых транзисторов. Устройство реализует логическую функцию XOR по двум соседним входам. Проведено моделирование работы устройства в среде SPICE. Показаны работоспособность устройства и преимущества оптимальной селеторо но-мемристорной ячейки.

Мемристор является одним из наиболее перспективных электронных компонентов. Его внедрение затрудняется не только проблемами, связанными с деградацией материалов самого мемристора, но и проблемами, связанными с коммутацией массивов мемристоров, проявляющихся в деградации сигнала и утечках, а также недостаточной разработанностью схемотехники на основе мемристоров [1].

Для улучшения рабочих параметров мемристоров в массивах применяются селективные элементы [2]. Это могут быть как активные, так и пассивные элементы. Активные элементы позволяют обеспечить адресный доступ к ячейкам массива, но требуют питания для работы. Пассивные селекторы [3-6] обеспечивают уменьшение паразитных эффектов в массиве, за этот счет увеличивая его энергоэффективность и надежность, при этом не требуя дополнительного питания.

Мемристорно-селекторные массивы могут быть основой для для аналогов ПЛИС [2, 7], ускорителей нейросетевых вычислений [8], аппаратных нейросетей [9] и нейропроцессоров [5, 10]. Мемристорно-селекторные архитектуры превосходят свои КМОП-аналоги в энергоэффективности, масштабируемости и быстродействии [7-10].

Будучи пассивным компонентом, мемристор нуждается в периферии для записи и чтения, такая периферия может быть построена с помощью существующих КМОП-архитектур [11]. Для работоспособности таких систем необходимо разработать энергоэффективные и масштабируемые логические устройства на основе мемристоров. Этой задаче предшествуют задачи по выявлению влияния вольт-амперных характеристик (ВАХ) мемристоров и селекторов на форму выходного сигнала массива, а так же определения оптимальной с этой точки зрения мемристорно-селекторной ячейки. Такая работа проведена в [12].

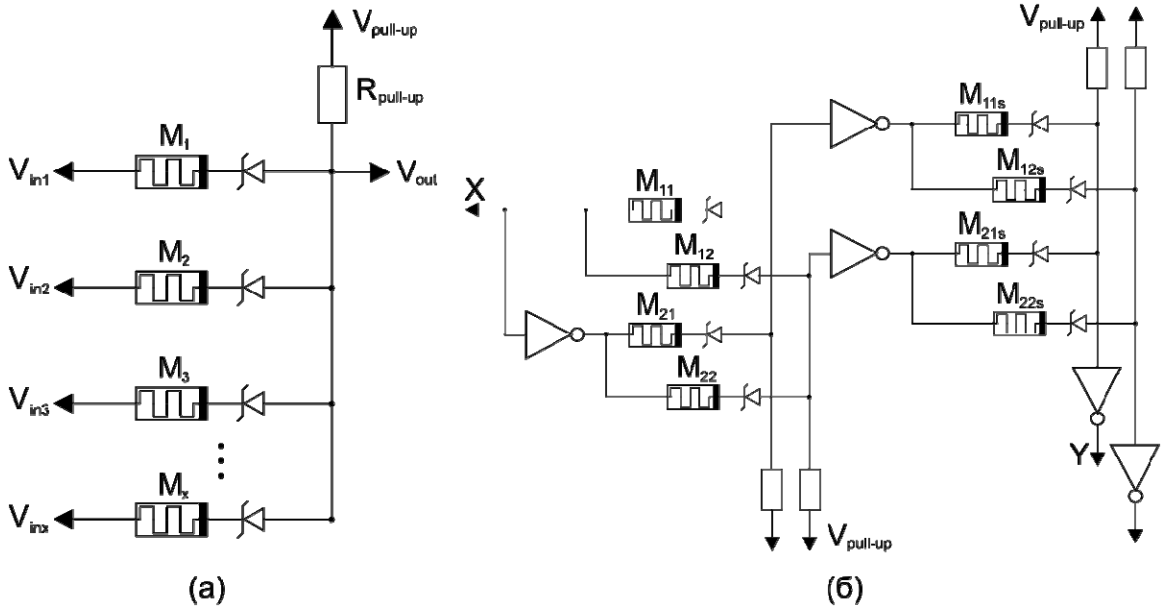
Логическое устройство на основе оптимальной ячейки моделируется в среде SPICE. Моделируемая схема имеет ряд преимуществ, среди которых низкое энергопотребление, высокая плотность элементов и возмож-

ность интеграции с КМОП-частью посредством нанесения элементов массива поверх периферийной части.

Схемы устройства показаны на рисунке 1. Логическое устройство на основе мемристорно-селекторных кроссбар-массивов состоит из двух фрагментов, соединенных между собой и с периферией через КМОП-инверторы [13]. Каждый из двух фрагментов массива (рис. 1 а) выполняет следующую логическую функцию:

$$V_{out} = [(V_{in1} + \overline{M_1}) \cdot [(V_{in2} + \overline{M_2}) \cdot [(V_{in3} + \overline{M_3}) \cdot \ldots \cdot [(V_{inx} + \overline{M_x}), (1)$$

где x – количество линий с ячейками, M – состояние ячейки (0 – мемристор в HRS, 1 – мемристор в LRS).



(а) (б)

Рисунок 1. Электрическая схема фрагмента (а)
и схема соединения логического устройства (б)

Тогда логическая функция устройства из двух фрагментов (рис. 1 б) записывается выражением:

$$Y = \left((X + \overline{M_{11}}) \cdot (\overline{X} + \overline{M_{12}}) \cdot M_{12s}\right) - \left((X - \overline{M_{21}}) \cdot (\overline{X} + \overline{M_{22}}) \cdot M_{22s}\right), (2)$$

что является совершенной нормальной дизъюнктивной формой. Таким образом, логическое устройство позволяет выразить любую логическую функцию путем записи матриц состояний в ячейки кроссбар-массивов.

Схемотехническая модель содержит 32 входа, 8 выходов с КМОП-инверторами, состоящими из интегральных 180-нм полевых транзисторов TSMC. Транзисторы работают при напряжнии 1 В, что согласуется с напряжением чтения оптимальной ячейки [12]. Детектор логических уровней состоит из компаратора на двух *n*-канальных транзисторах и активной нагрузки в виде *p*-канального токового зеркала. Устройство реализует логиическую функцию XOR по двум соседним входам. Оценка энергопотребления производится по четырем режимам: все нули (zeros), чередование ло-

гических уровней с начальной 1 (step), то же с начальной 0 (inverted step), все логические единицы (ones) на входы. Оценка задержек и сравнение формы сигналов – по режимам step, inverted step.

Проводится сравнение рабочих параметров с аналогичным устройством на основе ячейки «Мемристор из TiO_x – диод Шоттки» [14]. На рисунке 2 представлена средняя потребляемая мощность логического устройства во время логической операции и в режиме ожидания. Режим ожидания означает отсутствие входной последовательности импульсов на входах логического устройства, режим логической операции – наличие входной последовательности. Режим ожидания не подразумевает значительного снижения энергопотребления устройства путем отключения его периферийных инверторов и детекторов, т.к. это скажется на быстродействии и может привести к потере информации. Результаты сравнения показывают увеличение энергопотребления устройства с неоптимальной ячейкой до 50 %.

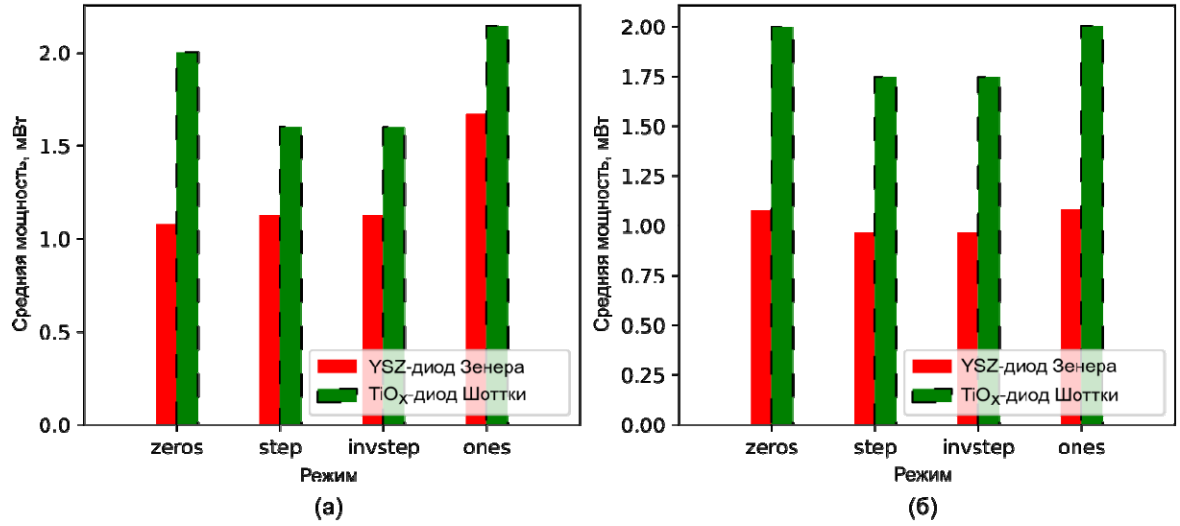


Рисунок 2. Потребляемая мощность логического устройства во время логической операции (а) и в режиме ожидания (б)

На рисунке 3 показана форма выходного сигнала логического устройства, из которого можно оценить задержку распространения сигнала по слоям логического устройства и суммарные задержки на ячейках.

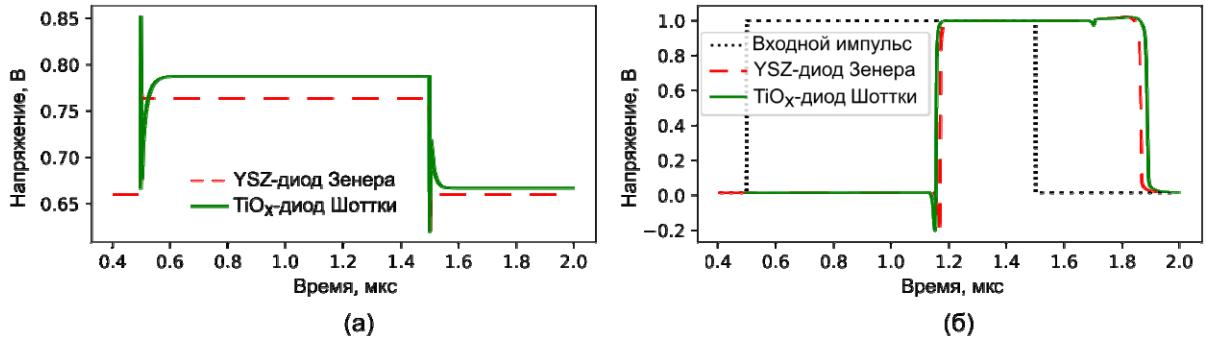


Рисунок 3. форма выходного сигнала первого слоя (а) и выхода (б) логического устройства

На рисунке 3 (а) ячейка «Мемристор из TiO_x – диод Шоттки» демон-

стрирует более сильные выбросы на фронтах импульса по сравнению с ячейкой «Мемристор из YSZ – диод Зенера», кроме того, наблюдается значительное искажение фронта импульса перед выходом на логический уровень. Задержка распространения сигнала (рис. 3 б) для разных ячеек отличается незначительно. Это обусловлено основным вкладом в задержку полевых транзисторов КМОП-периферии.

Продемонстрирована работа логического устройства с оптимальной мемристорно-селекторной ячейкой, проведено сравнение с известной ячейкой. Оптимальная ячейка демонстрирует полную работоспособность во время выполнения логических операций. Показано влияние паразитных элементов и ВАХ ячейки на форму выходного сигнала логического устройства. Оптимальная ячейка продемонстрировала лучшие показатели энергопотребления при работе в логическом устройстве.

Работа выполнена при финансировании Министерством науки и высшего образования в рамках НИР ГЗ (шифр FEWZ-2024-0020). Результаты спектрометрии получены с использованием оборудования ЦКП «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» Тюменского государственного университета.

Литература

1. Xiao Y., Jiang B., Zhang Z., Ke S., Jin Y., Wen X., Ye C. A review of memristor: material and structure design, device performance, applications and prospects. Sci. Technol. Adv. Mater. 2023; 24:2162323.
2. Chekol S.A., Song J., Park J., Yoo J., Lim S., Hwang H. Selector devices for emerging memories. Memristive Devices for Brain-Inspired Computing, Elsevier; 2020, p. 135–64.
3. Bae Y.C., Lee A.R., Baek G.H., Chung J.B., Kim T.Y., Park J.G., Hong J.P. All oxide semiconductor-based bidirectional vertical p-n-p selectors for 3D stackable crossbar-array electronics. Sci. Rep. 2015; 5:13362.
4. Shenoy R.S., Burr G.W., Virwani K., Jackson B., Padilla A., Narayanan P., Rettner C.T, Shelby RM, Bethune DS, Raman KV, BrightSky M, Joseph E, Rice PM, Topuria T, Kellock AJ, Kurdi B, Gopalakrishnan K. MIEC (mixed-ionic-electronic-conduction)-based access devices for non-volatile crossbar memory arrays. Semicond. Sci. Technol. 2014; 29:104005.
5. Pisarev A.D., Busygin A.N., Bobylev A.N., Gubin A.A., Udovichenko S.Y. Fabrication technology and electrophysical properties of a composite memristor-diode crossbar used as a basis for hardware implementation of a biomorphic neuroprocessor. Microelectron. Eng. 2021; 236:111471.
6. Hsieh C.-C., Chang Y.-F., Chen Y.-C., Shahrjerdi D., Banerjee S.K. Highly non-linear and reliable amorphous silicon based back-to-back Schottky diode as selector device for large scale RRAM arrays. ECS J. Solid. State. Sci. Technol. 2017; 6:N143–7.

7. Cong J., Xiao B. mrFPGA: A novel FPGA architecture with memristor-based reconfiguration. 2011 IEEE/ACM International Symposium on Nanoscale Architectures, IEEE; 2011.
8. Tolba M.F., Fouda M.E., Hezayyin H.G., Madian A.H., Radwan A.G. Memristor FPGA IP core implementation for analog and digital applications. IEEE Trans. Circuits Syst. II Express Briefs. 2019; 66:1381–5.
9. Ankit A., Hajj I.E., Chalamalasetti S.R., Ndu G., Foltin M., Williams R.S., Faraboschi P., Hwu W.-M., Strachan J.P., Roy K., Milojicic D.S. PUMA: A Programmable Ultra-efficient memristor-based accelerator for Machine Learning inference. arXiv [CsET] 2019.
10. Bobylev A.N., Busygin A.N., Gubin A.A., Pisarev A.D., Udovichenko S.Y. Manufacture and testing of a pulsed hardware neural network with memristor synapses for a biomorphic neuroprocessor. Nanotechnol. Russia 2021; 16:761–6.
11. Pisarev A.D., Busygin A.N., Udovichenko S.Y., Maevsky O.V. A biomorphic neuroprocessor based on a composite memristor-diode crossbar. Microelectronics Journal 2020;102:104827.
12. Неустроев А.А., Бусыгин А.Н., Удовиченко С.Ю. Исследование влияния вольт-амперных характеристик элементов ячейки мемристорно-селекторного кроссбар-массива на форму выходного сигнала. Наноиндустрия 2026; S06:647-5.
13. Писарев А.Д. Энергоэффективное биоморфное импульсное кодирование информации в электронных нейронах для входного блока нейропроцессора. Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2019; 5-3:186–26.
14. Xu N., Yoon K.J., Kim K.M., Fang L, Hwang C.S. Fully functional logic-in-memory operations based on a reconfigurable finite-state machine using a single memristor. Adv. Electron. Mater. 2019; 5:1800775.

LOGIC DEVICE WITH AN OPTIMAL SELECTOR-MEMRISTOR CELL

Bobylev A.N., Neustroev A.A., Busygin A.N., Udovichenko S.Yu.

University of Tyumen, Tyumen

A logic device based on a selector-memristor cell and 180 nm integrated field-effect transistors is presented. The device implements the XOR logic function across two adjacent inputs. SPICE simulation of the device operation was performed. The functionality of the device and the advantages of the optimal selector-memristor cell are demonstrated.

УДК 621.382 26-57

РАЗВИТИЕ ЦИФРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И КОМПОНЕНТЫ СОВРЕМЕННОЙ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

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

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Современные цифровые технологии пробуждают повышение производительности компонентов вычислительных систем. Наиболее привлекательными являются устройства сегнетоэлектрической памяти с произвольным доступом к памяти на основе сегнетоэлектрических полевых транзисторов. Устройства памяти на основе сегнетоэлектриков обладают потенциально неограниченным ресурсом и высокой скоростью чтения и записи.

Системы записи и хранения информации (устройства памяти) являются основными и постоянно развивающимися компонентами в современной микро- и наноэлектронике. Скорость записи и считывания памяти является одними из основных параметров, влияющих на производительность вычислительных систем.

Создание быстродействующей, энергонезависимой памяти с неограниченным ресурсом позволяет осуществить качественный скачок в работе современных устройств. На сегодняшний день основным на рынке энергонезависимых устройств памяти является флэш-память, использование которой ограничено сравнительно медленной скоростью работы (10-5 с) и низким числом возможных переключений (10^4 – 10^6). Устройства памяти на основе сегнетоэлектриков, обладают потенциально неограниченным ресурсом и высокой скоростью чтения и записи (~50 нс). Доступное устройство сегнетоэлектрической памяти – это устройство сегнетоэлектрической памяти с произвольным доступом (FRAM) где в качестве функционального слоя используются классические сегнетоэлектрики перовскит подобного типа.

Развитие современных цифровых технологий требует повышения производительности компонентов вычислительных систем: быстрое увеличение количества используемой во многих сферах информации, новых подходов к хранению и обработке информации, обеспечение масштабируемости используемых устройств, за счет повышения их рабочих характеристик. Одной из активно развивающихся областей электроники является разработка перспективных концепций энергонезависимой памяти [1-10], основными характеристиками, которой являются быстродействие, износостойкость, время хранения информации и энергопотребление. Можно выделить основные подходы к устройству энергонезависимой памяти: магниторезистивная память (MRAM), память, основанная на принципе обратимого резистивного переключения (ReRAM), память на основе сегнетоэлектрических переключений (FeRAM), память на основе сегнетоэлектриче-

ского туннельного перехода (FTJ), совмещающая в себе принципы работы как ReRAM, так и FeRAM.

Важным моментом в разработке памяти является выбор функциональных материалов. Память на основе обратимого резистивного переключения. Ячейки памяти типа ReRAM имеют простую двухэлектродную архитектуру, а принцип их работы базируется на эффекте обратимого резистивного переключения в диэлектрическом слое толщиной в несколько нанометров, который заключается в изменении электропроводности диэлектрической прослойки, под действием приложенной к электродам разности электрических потенциалов, превышающей некоторое пороговое значение.

Принадлежность устройства к определенному типу обуславливается выбором функционального материала. В одном случае по поведению резистивного переключения устройства именуется униполярным и переключается между высокоомным и низкоомным состояниями путем подачи напряжений с одной и той же полярностью, но с разными амплитудами. Этот тип поведения переключения характерен для многих оксидов с высокими изоляционными свойствами, таких как бинарные оксиды металлов. Второй тип именуется биполярным и переключение происходит путем подачи импульсов разной полярности. Данный тип поведения резистивного переключения присущ многим полупроводниковым оксидам, таким как сложные оксиды перовскита.

По механизму резистивных переключений – филаментарным, проводимость обусловлена наличием нанофиламентов и их толщиной. Такой механизм присущ как униполярным, так и биполярным переключениям. Термические окислительно-восстановительные реакции считаются механизмом формирования и разрыва филаментов для униполярных переключений. Для переключений биполярного типа движущим механизмом считается электрохимическая миграция ионов кислорода.

Другой тип проводимости – интерфейсный, в котором резистивное переключение происходит на границе между металлическим электродом и оксидом, когда контактное сопротивление между металлическим электродом и оксидом изменяется при приложении электрического поля. Этот механизм переключения связан с переключениями биполярного типа, наблюдаемыми в полупроводниковых оксидах перовскита.

Память на основе сегнетоэлектрических переключений – FeFET и FeRAM – в принципах своей работы опираются на изменения поляризации функционального слоя под действием внешнего приложенного напряжения. Различие в расположении функционального слоя – в FeFET он заключен между электродами металлическим и полупроводниковым, являясь частью затворного стека. В FeRAM функциональный слой является частью МДМ-структуры, расположенной на стоке транзистора.

Основное требование время удержания состояния поляризации. Время удержания определяется явлением сегнетоэлектрического старения.

Процесс изготовления ячеек можно разделить на этапы: формирование нижнего электрода МИМ-структуры, нанесение функционального диэлектрика и формирование окон в местах контакта питающей металлизации с затвором, стоком и истоком транзистора, изготовление верхнего электрода и контактных площадок.

Литература

1. Wouters D.J., Waser R., Wuttig M. Phase-Change and Redox-Based Resistive Switching Memories // Proceedings of the IEEE. 2015. Vol. 103, № 8. P. 1274–1288.

2. Gupta I. et al. A Cell Classifier for RRAM Process Development // IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs. 2015. Vol. 62, № 7. P. 676–680.

3. Serb A., Khiat A., Prodromakis T. An RRAM Biasing Parameter Optimizer // IEEE Trans Electron Devices. 2015. Vol. 62, № 11. P. 3685–3691.

4. Yurchuk E. et al. Charge-Trapping Phenomena in HfO_2-Based FeFET-Type Nonvolatile Memories // IEEE Trans Electron Devices. 2016. Vol. 63, № 9. P. 3501–3507.

5. Negrov D.V. et al. Integration of functional elements of resistive nonvolative memory with 1T-1R topology // Russian Microelectronics. 2016. Vol. 45, № 6. P. 383–395.

6. Chouprik A. et al. Origin of the retention loss in ferroelectric $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$-based memory devices // Acta Mater. Pergamon, 2021. Vol. 204. P. 116515.

7. Kondratyuk E. et al. Automated Testing Algorithm for the Improvement of 1T1R ReRAM Endurance // IEEE Trans Electron Devices. 2021. Vol. 68, № 10. P. 4891–4896.

8. Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides // Materials Today. 2008. Vol. 11, № 6. P. 28–36

9. Ielmini D. Modeling the Universal Set/Reset Characteristics of Bipolar RRAM by Field- and Temperature-Driven Filament Growth // IEEE Trans Electron Devices. 2011. Vol. 58, № 12. P. 4309– 4317

10. Hyun S.D. et al. Dispersion in Ferroelectric Switching Performance of Polycrystalline $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ Thin Films // ACS Appl Mater Interfaces. American Chemical Society, 2018. Vol. 10, № 41. P. 35374–35384.

DEVELOPMENT OF DIGITAL TECHNOLOGIES AND COMPONENTS OF MODERN MICRO- AND NANOELECTRONICS

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

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

Modern digital technologies are driving increased performance in computing system components. The most attractive are ferroelectric random-access memory devices based on ferroelectric field-effect transistors. Ferroelectric memory devices offer potentially unlimited service life and high read and write speeds.

УДК 620.3: 681.586 26-67

МУЛЬТИСИСТЕМЫ БИНАРНЫХ И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ БАЗА ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Налимова С.С.[1], Шомахов З.В.[2], Мошников В.А.[1]

[1]Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В представленной работе сформулированы физико-технологические принципы создания и функционирования газовых сенсоров нового поколения. В основе разработок лежат мультисистемы, включающие оксидные материалы, дихалькогениды переходных металлов (ДХПМ) и графитоподобный нитрид углерода g-C_3N_4. Экспериментально доказано, что применение таких сложных композитных структур позволяет существенно улучшить ключевые характеристики сенсорных слоёв: чувствительность, быстродействие и селективность.

Современное материаловедение, а также микро- и наноэлектроника, переходят на новый этап развития. В отличие от предшествующего нанотехнологического этапа, новая стадия характеризуется развитием наноархитектоники [1] – области знаний, в которой ключевую роль играют управляемые интерфейсы и атомно-молекулярный дизайн нанообъектов. Одним из приоритетных направлений становится разработка физико-химических методов контроля морфологии поверхности и направленного изменения энергетики адсорбционных центров. Эти эффекты особенно востребованы в областях, где решающее значение имеют свойства поверхности и её взаимодействие с внешней средой: газовые сенсоры, биосенсоры, фотокатализаторы.

В эпоху интернета вещей газовые сенсоры находят широкое применение в промышленности, экологическом мониторинге, медицинской диагностике, системах безопасности и фармацевтике. Наиболее изученными являются полупроводниковые газовые сенсоры хеморезистивного типа. Принцип их действия основан на регистрации изменения электропроводности чувствительного слоя при воздействии детектируемого газа. Это изменение обусловлено взаимодействием газа с адсорбированными на поверхности молекулами и перераспределением концентрации электронов в зоне проводимости.

В течение нескольких десятилетий исследовались различные металлооксиды для газовых сенсоров: SnO_2, ZnO, WO_3, In_2O_3, TiO_2. Хотя эти материалы демонстрируют высокую чувствительность, они обладают существенными недостатками – низкой селективностью и необходимостью работы при повышенных температурах [2]. Для преодоления этих ограничений применялись легирование металлами и неметаллами, формирование

тройных оксидных соединений и гетеропереходов. Однако большинство таких решений всё же имеют ограничения по чувствительности и рабочей температуре. В связи с этим в газовой сенсорике возникло новое направление, связанное с использованием двумерных материалов, в частности ДХПМ, в том числе в составе композитных структур. Среди материалов с уникальными физико-химическими свойствами и управляемой электронной структурой выделяется графитоподобный нитрид углерода (g-C_3N_4). Несмотря на его широкое применение в фотокатализе [3], исследования газочувствительных устройств на основе чистого g-C_3N_4 и его композитов крайне немногочисленны.

Целью данной работы является обобщение физико-технологических основ формирования и функционирования газовых сенсоров нового поколения на основе мультисистем двойных и тройных соединений, включая оксидные материалы, ДХПМ и g-C_3N_4. Продемонстрировано улучшение таких характеристик сенсорных слоев, как чувствительность, быстродействие и селективность.

Рассмотрены основные подходы к формированию бинарных и многокомпонентных оксидных наноматериалов с использованием атомно-молекулярного дизайна: золь-гель метод, химическое соосаждение и гидротермальный синтез. Установлена взаимосвязь сенсорных свойств со структурными особенностями полученных наноструктур [4-6]. Проанализированы фрактально-перколяционные эффекты, возникающие при создании газочувствительного слоя со структурой фрактала Мандельброта–Гивена, который может быть получен методом химического соосаждения [7].

Предложены приёмы модификации энергетической структуры поверхности газочувствительных слоёв на основе ZnO и SnO_2, полученных золь-гель методом, с помощью облучения высокоэнергетическим электронным пучком [8]. Разработана технология инжиниринга дефектов на основе жертвенного легирования наностержней оксида цинка [9]. Предложена модель, объясняющая появление дополнительных кислородных вакансий в подповерхностном слое наностержней ZnO при добавлении в исходный раствор йодида или бромида натрия. Показана роль кислородных вакансий и поверхностных гидроксильных групп в обеспечении повышенной чувствительности [10].

Исследованы газочувствительные слои g-C_3N_4 [11], разработаны методы получения квантовых точек и их применения для модификации наностержней ZnO с формированием мультиразмерных 0D/1D наноструктур, которые демонстрируют высокое быстродействие. Показаны возможности использования ДХПМ в газовой сенсорике: MoS_2 проявляет отклик при комнатной температуре при регистрации сигнала с помощью спектроскопии импеданса [12], у композита WO_{3-x}/WS_2 отклик наблюдается при регистрации сигнала на постоянном токе [13].

Таким образом, в работе изложены ключевые направления развития газовой сенсорики, базирующиеся на современном материаловедении: создание многокомпонентных оксидных наноструктур, управление энергетической структурой поверхности, фрактально-перколяционные эффекты, применение 2D-материалов и гетероструктур на основе наноматериалов различной размерности.

Литература

1. Ariga K. Nanoarchitectonics: the method for everything in materials science // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 2024. V. 97. P. uoad001.
2. Liu K., Ma C., Ye G., Wang Y., Fan W., Cao Y. Advances in metal oxide semiconductor gas sensors for trace gas detection: From material fundamentals to device engineering // Journal of Alloys and Compounds. 2025. V. 1039. P. 183053.
3. Буй К.Д., Налимова С.С., Нгуен В.Ту.А. Графитоподобный нитрид углерода: свойства и применение в газовой сенсорике. Обзор // Конденсированные среды и межфазные границы. 2025. Т. 27. № 2. С. 177-189.
4. Налимова С.С., Мошников В.А., Шомахов З.В., Кондратьев В.М. Газовые сенсоры на основе наноструктур двойных и тройных оксидных систем // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. 2024. Т. 27. № 2. С. 105-118.
5. Буй К.Д., Налимова С.С., Шомахов З.В., Гукетлов А.М., Бузовкин С.С., Рыбина А.А. Покрытия из наностержней гетероструктуры ZnO/Zn_2SnO_4 для эффективного детектирования ацетона // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2024. № 16. С. 794-804.
6. Nalimova S.S., Shomakhov Z.V., Kozodaev D.A., Rybina A.A., Buzovkin S.S., Bui C.D., Novikov I.A., Moshnikov V.A. VOC gas sensors based on zinc stannate nanoparticles decorated with silver // Nanomaterials. 2024. V. 14, N. 24. P. 1993.
7. Bobkov A., Luchinin V., Moshnikov V., Nalimova S., Spivak Y. Impedance spectroscopy of hierarchical porous nanomaterials based on por-Si, por-Si incorporated by Ni and metal oxides for gas sensors // Sensors. 2022. V. 22. P. 4. P. 1530.
8. Налимова С.С., Мякин С.В., Мошников В.А. Управление функциональным составом поверхности и улучшение газочувствительных свойств металлооксидных сенсоров посредством электронно-лучевой обработки // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 6. С. 773-780.
9. Nalimova S., Shomakhov Z., Bobkov A., Moshnikov V. Sacrificial doping as an approach to controlling the energy properties of adsorption sites in gas-sensitive ZnO nanowires // Micro. 2023. V. 3. N. 2. P. 591-601.

10. Шомахов З.В., Налимова С.С., Аубекеров К., Гукетлов А.М., Мошников В.А. Влияние дефектов структуры поверхности наностержней оксида цинка на их газочувствительные свойства // Известия высших учебных заведений. Электроника. 2022. Т. 27. № 5. С. 571-580.
11. Bui C.D., Nalimova S., Kondratev V., Shomakhov Z., Kirillova S., Maximov A., Moshnikov V. Alcohol Sensing Behavior and Impedance Spectroscopy Characterization of g-C3N4 Nanosheets // Nanomaterials. 2026. V. 16. P. 213.
12. Налимова С.С., Шомахов З.В., Морозова Н.А., Кондратьев В.М., Буй К.Д., Мошников В.А. Газочувствительные свойства наноструктур дисульфида молибдена // Неорганические материалы. 2025. Т. 61. № 1-2. С. 111-117.
13. Nalimova S.S., Shomakhov Z.V., Zyryanova O.D., Kondratev V.M., Bui C.D., Gurin S.A., Moshnikov V.A., Zhilenkov A.A. WO_{3-x}/WS_2 Nanocomposites for fast-response room temperature gas sensing // Molecules. 2025. V. 30. N. 3. P. 566.

MULTISYSTEMS OF BINARY AND TERNARY COMPOUNDS AS A TECHNOLOGICAL BASE FOR NEW-GENERATION GAS SENSORS

Nalimova S.S.[1], Shomakhov Z.V.[2], Moshnikov V.A.[1]

[1]Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg
[2]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

In this paper, we present the physical and technological principles behind the development and operation of next-generation gas sensors. Our research is based on the use of multisystem materials, including oxide materials, transition metal dichalcogenides (TMDs), and graphite-like carbon nitride (g-C_3N_4). We have experimentally demonstrated that the use of these complex composite structures significantly improves the key characteristics of the sensor layers, such as sensitivity, response time, and selectivity.

УДК 519.876:004.056:004.032.26 26-69

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОТИВОДЕЙСТВИЯ УНИКАЛЬНЫМ СОСТЯЗАТЕЛЬНЫМ АТАКАМ НА НЕЙРОСЕТЕВЫЕ УСКОРИТЕЛИ

Налимов К.Г.[1], *Шомахов З.В.*[2]

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

[2]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Традиционные нейросетевые ускорители, построенные на неидеальных элементах, такие как мемристивные элементы, элементы фазового перехода или использующие принципы приближённых и стохастических вычислений, парадоксальным образом демонстрируют потенциальную устойчивость к классическим состязательным атакам. В то же время, они открывают новые уникальные уязвимости, связанные с их физической природой. Современные исследования развиваются по двум основным направлениям: анализ стохастических резистивных ускорителей и методы приближённых и безопасных вычислений.

Первое направление наиболее полно представлено в исследованиях нейронной семплирующей машины (Neural Sampling Machine). Нейронная семплирующая машина представляет собой тип стохастических нейронных сетей, который естественным образом реализуется на пересечённых массивах энергонезависимой памяти. Ключевой особенностью нейронной семплирующеей модели является внутренняя стохастичность (шум), обусловленная физическими эффектами в перекрестных массивах энергозависимой памяти. Устойчивость нейронной семплирующей машины математически описывается через механизм нормализации весов. В работе показано, что данный механизм значительно повышает устойчивость к состязательным атакам.

Пусть $\theta \in \mathbb{R}^n$ — вектор весов, полученный в результате стандартного обучения нейронной сети. Нормализованный вектор $w_{nsm} \in \mathbb{R}^n$ определяется следующим образом:

$$w_{nsm} = g\frac{\theta}{\|\theta\|_2}, \quad (1)$$

где $g \in \mathbb{R}$ – обучаемый параметр масштабирования; $\|\theta\|_2$— евклидова норма вектора θ.

В процессе вывода в модель добавляется управляемый стохастический шум ε, моделирующий физические флуктуации. Выходной сигнал нейрона нейросетевой семплирующей модели y описывается выражением:

$$y = \sigma(w_{nsm}x + \varepsilon), \quad (2)$$

где σ – функция активации; $x \in \mathbb{R}^n$ – вектор входных сигналов; ε – случайная шумовая величина, являющаяся гиперпараметром модели.

Внутренний стохастический шум и механизм нормализации весов в нейронной семплирующей машине действуют как эффективный регуляризатор, сглаживающий ландшафт функции потерь, что делает модель менее уязвимой для градиентных и итеративных атак [1, 2].

Второе направление предлагает активное использование приближённых вычислений для защиты нейросетевых ускорителей, в то время как стохастические системы демонстрируют пассивную устойчивость. Исследования по данной тематики в 2026 году показывает, что при правильном выборе архитектуры приближённых умножителей можно достичь баланса между производительностью и устойчивостью к ошибкам [3].

Данное направление также развивается в работах по кросс-уровневой аппроксимации для реконфигурируемых вычислительных систем [4]. В этих исследованиях предложен модифицированный подход к оптимизации нейросетевых моделей, реализованный на основе проближенных умножителей [3]. Пусть M – нейросетевая модель, реализованная на приближённых умножителях. Определим две целевые функции:

$A(M)$— – точность классификации на чистых данных;

$R(M)$ – робастность к состязательным атакам.

Требуется найти модель M^*, доставляющую максимум обеим целеевым функциям [3]:

$$M^* = \arg\max_{M}(A(M), R(M)). \quad (3)$$

Задача решается при следующих ограничениях. Во-первых, аппаратные ограничения: $P(M) \leq P_{max}$ и $S(M) \leq S_{max}$, где $P(M)$ – потребляемая мощность, $S(M)$ – площадь кристалла, P_{max}, S_{max} – заданные предельные значения [3]. Во-вторых, ограничение на точность вычислений. Применяется равномерное 8-битное квантование параметров модели.

В-третьих, дискретный выбор архитектурных конфигураций. Для каждого слоя свёрточной нейронной сети выбирается свой тип приближённого умножителя из конечного множества $X = \{X1, X2, \ldots, XK\}$. Конфигурация всей модели M описывается кортежем: $M = (X_{i1}, X_{i2}, \ldots, X_{iL})$, где $X_{il} \in X$, а L – число слоёв сети. Задача поиска оптимальных конфигураций решается с использованием генетического алгоритма NSGA-II (Non-dominated Sorting Genetic Algorithm II) [3].

Проведённый анализ современных публикаций позволяет выделить два основных подхода к обеспечению устойчивости нейросетевых ускорителей на физическом уровне микро- и наноэлектроники.

Первый подход, пассивная устойчивость на основе метода нейронной семплирующей машины. Основное преимущество данного метода за-

ключается в использовании внутреннего физического шума как инструмента для защиты. Математически это выражается в нормализации весов модели искусственного интеллекта и добавлении стохастического возмущения на этапе компиляции модели [1, 2].

Второй подход, активное проектирование на основе приближённых вычислений. Преимуществом данного подхода является явный контроль и достижение баланса между производительностью и защищённостью уже на этапе архитектурного проектирования. Вместо точного выполнения всех операций система целенаправленно использует приближённые вычислительные блоки, конфигурация которых подбирается таким образом, чтобы одновременно обеспечивать высокую точность обработки данных, устойчивость к состязательным атакам и соблюдение аппаратных ограничений, таких как энергопотребление и занимаемая площадь кристалла [3, 4].

Ключевая проблема, на которую указывают все исследователи, трансферабельность атак, то есть возможность переноса атак между разными моделями искусственного интеллекта. Существующие методы демонстрируют недостаточную устойчивость при переносе программных атак на конкретную аппаратную платформу. Данный факт открывает широкое поле для дальнейших исследований. Разработка адаптивных методов защиты, учитывающих как архитектурные особенности ускорителя, так и вариативность атак, представляет собой крайне актуальное и перспективное направление для исследований в области кибербезопасности нейроморфных вычислений.

Литература

1. Smagulova K., Fouda M.E., Eltawil A. Adversarial Robustness and Transferability on Stochastic Resistive Accelerators // 2025 International Conference on Machine Intelligence and Smart Innovation (ICMISI). – 2025. – P. 207–211.
2. Smagulova K., Bacha L., Fouda M.E., Kanj R., Eltawil A. Robustness and Transferability of Adversarial Attacks on Different Image Classification Neural Networks // Electronics. – 2024. – Vol. 13, № 3. – P. 592.
3. Askarizadeh M.J., Castro-Godínez J., Farahmand E., Mahani A., Cabrera-Quirós L., Salazar-García C. Robust DCNN: The impact of approximate multipliers in defending against adversarial attacks // Future Generation Computer Systems. – 2025.– Vol. 176. – Article № 108220.
4. Ebrahimi Z. et al. X-DINC: Toward Cross-Layer ApproXimation for the Distributed and In-Network ACceleration of Multi-Kernel Applications // Future Generation Computer Systems. – 2025. – T. 172. – C. 107864.

MATHEMATICAL MODELS FOR COUNTERING UNIQUE ADVERSARIAL ATTACKS ON NEURAL NETWORK ACCELERATORS

Nalimov K.G.[1], *Shomakhov Z.V.*[2]

[1]Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, St.Petersburg
[2]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

Traditional neural network accelerators built on non-ideal components such as memristive devices, phase-change elements, or architectures based on approximate and stochastic computing—paradoxically demonstrate potential robustness against classical adversarial attacks. At the same time, they introduce new, unique vulnerabilities associated with their physical nature. Current research is developing along two main directions: the analysis of stochastic resistive accelerators and methods for approximate and secure computing.

УДК 532.61:546. 442 26-82

ГИБРИДНЫЕ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ZnO ДЛЯ СЕЛЕКТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Буй К.Д.[1], Налимова С.С.[1], Шомахов З.В.[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В данной работе представлены методы формирования гибридных наногетероструктур на основе одномерных наностержней ZnO, модифицированных нульмерными квантовыми точками g−C_3N_4 и оболочкой из Zn_2SnO_4, для применения в хеморезистивных газовых сенсорах. Экспериментально установлено, что структура типа «ядро-оболочка» ZnO/Zn_2SnO_4 обеспечивает отклик R_a/R_g=11 к парам ацетона при температуре 150 °C, в то время как 1D/0D-гетероструктура ZnO/g−C_3N_4 повышает чувствительность до 12,7 к изопропанолу при 250°C. Анализ спектров электрохимического импеданса и их аппроксимация эквивалентной схемой доказывают электронную природу газочувствительности, обусловленную закономерным снижением сопротивления переноса заряда при неизменной электрической емкости интерфейса. Полученные результаты подтверждают эффективность методов межфазного дизайна для оптимизации функциональных и эксплуатационных характеристик сенсоров.

В условиях глобальной индустриализации обнаружение низких концентраций летучих органических соединений (ЛОС) является критической задачей для экологического и медицинского мониторинга [1, 2]. Традиционные хеморезистивные газовые сенсоры на основе нульмерных (0D) наночастиц оксидов металлов ограничены неконтролируемым рассеянием электронов на многочисленных границах зерен [3]. Одномерные (1D) наностержни оксида цинка (ZnO), обладающие широкой запрещенной зоной ($E_g \approx 3{,}37$ эВ) и высокой энергией связи экситона (60 мэВ), позволяют создать монокристаллические “электронные магистрали” для эффективного транспорта носителей заряда [4, 5].

Однако внутренние ограничения чистого ZnO требуют целенаправленной модификаци поверхности. В данном исследовании проводится детальный сравнительный анализ двух передовых архитектурных концепций: механизма “точечного декорирования” квантовыми точками g-C_3N_4 ($E_g \approx 2{,}7$ эВ), формирующими локальные каталитические центры высокой энергии [6–8], и механизма “комплексного покрытия” оболочкой Zn_2SnO_4 ($E_g \approx 3{,}6$ эВ), создающей непрерывную обедненную область электронов [9, 10].

Ключевым методом данной работы является преодоление ограничений традиционных измерений на постоянном токе через изменение сопротивления, не позволяющих проанализировать внутренние механизмы сен-

сорного отклика. Для оценки поверхностной кинетики применяется спектроскопия электрохимического импеданса (ЭИС) в диапазоне частот переменного тока (от 100 Гц до 500 кГц) [11, 12]. Построение эквивалентных электрических схем и анализ графиков Найквиста позволяют математически точно выделить сопротивление переноса заряда R_{ct} и емкость двойного электрического слоя C_{dl}. Резкое уменьшение радиуса полуокружности при контакте с ЛОС выступает прямым физическим доказательством механизма сенсибилизации, переводя оценку сенсоров из области теоретических допущений в сферу физико-математических расчетов.

На первом этапе методом центрифугирования золя ацетата цинка с последующим отжигом при 500 ℃ на сенсорной подложке формируется зародышевый слой, на поверхности которого гидротермальным синтезом при 85 ℃ в течение 1 часа выращиваются вертикально ориентированные наностержни ZnO.

Затем осуществляется синтез объемного графитоподобного нитрида углерода путем термической поликонденсации мочевины в муфельной печи при температуре 550 ℃. Для получения нульмерных квантовых точек синтезированный объемный полимер диспергируется в щелочном растворе этанола и подвергается гидротермальной обработке при 180 ℃ в течение 16 часов. На заключительной стадии формирование гибридной 1D/0D-гетероструктуры ZnO/g−C_3N_4 реализуется посредством самопроизвольного осаждения квантовых точек на поверхность наностержней при погружении подложки в полученную дисперсию при комнатной температуре.

Оболочку Zn_2SnO_4 синтезировали гидротермальным методом, а затем отжигали в муфельной печи. Раствор для нанесения покрытия первоначально был получен путём растворения тригидрата станната калия $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ и мочевины CH_4N_2O предварительно приготовленном вдоноспиртовом растворителе. Полученный раствор помещали в автоклав объёмом 50 мл с погруженными в него подложками, нагревали до 170 °C и выдерживали в течение 30 минут. Наконец, образцы были подвергнуты отжигу при температуре 500 °C в течение 15 минут на воздухе для создания кристаллического слоя оболочки Zn_2SnO_4 на поверхности массива наностержней ZnO.

Газочувствительные свойства синтезированных наноматериалов исследовались по отношению к парам ЛОС. На рисунке представлены сравнительные значения сенсорного отклика образцов при концентрации аналита 1000 ppm. Результаты измерений убедительно доказывают, что формирование гетероструктур на основе наностержней ZnO, модифицированных материалами g−C_3N_4 и Zn_2SnO_4, приводит к существенному улучшению функциональных характеристик сенсоров. В частности, для наногетероструктуры ZnO/Zn_2SnO_4 величина отклика R_a/R_g к парам ацетона достигает значения 11 при рабочей температуре 150 °C. Интеграция наностержней ZnO с квантовыми точками g−C3N4 (0D/1D-гетероструктура) обеспе-

чивает повышение чувствительности к изопропанолу: сенсорный отклик достигает 12,7 при рабочей температуре 250 °C.

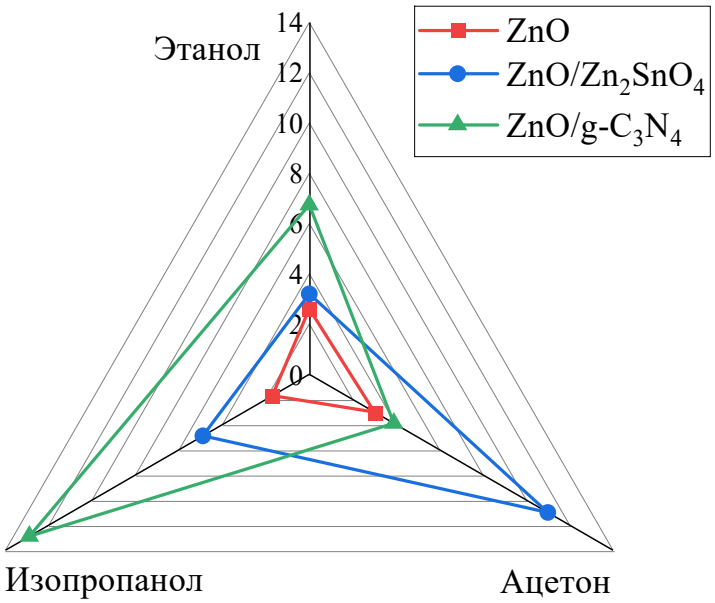


Рис. Отклик газочувствительности образцов

Исследование механизма газочувствительности гетероструктуры ZnO/Zn_2SnO_4 методом спектроскопии импеданса раскрывает электронную природу сенсорного отклика. При рабочей температуре 200 °C на годографах импеданса радиус полуокружности монотонно уменьшается при увеличении концентрации паров ацетона от 0 до 3000 ppm. Экспериментальные данные аппроксимированы моделью эквивалентной схемы с параллельным соединением элементов R_{ct} и C_{dl}. При напуске 3000 ppm ацетона сопротивление структуры закономерно падает с 28,1 кОм в воздухе до 7,1 кОм. Электрическая емкость интерфейса остается практически неизменной на уровне ~19 пФ, что приводит к сокращению времени релаксации ($\tau=RC$) с 0,53 до 0,14 мкс при росте концентрации ЛОС.

В ходе исследования успешно разработаны физико-технологические маршруты формирования гибридных наногетероструктур на основе одномерных наностержней ZnO, модифицированных нульмерными квантовыми точками $g{-}C_3N_4$ и оболочкой из Zn_2SnO_4. Экспериментально установлено, что структура «ядро-оболочка» ZnO/Zn_2SnO_4 обеспечивает высокий сенсорный отклик к парам ацетона при температуре 150°C, тогда как 1D/0D-гетероструктура $ZnO/g{-}C_3N_4$ повышает чувствительность к изопропанолу при температуре 250 °C. Применение метода спектроскопии импеданса фундаментально доказало, что модуляция проводимости вызвана закономерным снижением сопротивления переноса заряда при хемосорбции молекул аналита без деградации емкостных характеристик гетерограницы. Полученные результаты демонстрируют эффективность межфазного дизайна для создания высокочувствительных и энергоэффективных сенсоров.

Литература

1. Shomakhov Z.V. [и др.]. Control of the properties of adsorption sites in the formation of gas-sensitive structures of mixed oxides // Russian Microelectronics. 2025. № 7 (54). С. 691–697.
2. Шомахов З.В. [и др.]. Улучшение сенсорных характеристик бинарных и тройных оксидных наносистем // Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters Nanostructures and Nanomaterials. 2023. № 15.
3. Fang Q. [и др.]. 0D/2D Z-scheme heterojunctions of g−C_3N_4 quantum dots/ZnO nanosheets as a highly efficient visible-light photocatalyst // Advanced Powder Technology. 2019. № 8 (30). С. 1576–1583.
4. Zhu L., Zeng W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review // Sensors and Actuators a Physical. 2017. (267). С. 242–261.
5. Nalimova S. S. [и др.]. Study of sensor properties of zinc oxide based nanostructures // Journal of Physics Conference Series. 2020. № 1 (1658). С. 012033.
6. Bui C.D., Nalimova S.S., Nguyen V.T.A. Graphitic carbon nitride: properties and applications in gas sensing. Review // Конденсированные среды и межфазные границы. 2025. № 2 (27). С. 177–189.
7. Bui C.D. [и др.]. Alcohol sensing behavior and impedance spectroscopy characterization of g−C_3N_4 nanosheets // Nanomaterials. 2026. № 3 (16). С. 213.
8. Kotbi A. [и др.]. Gas sensors based on exfoliated *g*−C_3N_4 for CO_2 detection // Chemosensors. 2022. № 11 (10). С. 470.
9. Sun C. [и др.]. Au-loaded Zn_2SnO_4/SnO_2/ZnO nanosheets for fast response and highly sensitive TEA gas sensors // Sensors and Actuators B Chemical. 2022. (376). С. 132951.
10. Буй К.Д. [и др.]. Покрытия из наностержней гетероструктуры ZnO/Zn_2SnO_4 для эффективного детектирования ацетона // Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters Nanostructures and Nanomaterials. 2024. № 16.
11. Park K.H. [и др.]. Electrochemical characterization of enzymatic organometallic coating of TiO_2 nanoparticles // Sensors and Actuators B Chemical. 2014. (196). С. 589–595.
12. Balasubramani V. [и др.]. Review – Recent Advances in Electrochemical Impedance spectroscopy based toxic gas sensors using semiconducting metal oxides // Journal of the Electrochemical Society. 2020. № 3 (167). С. 037572.

ZnO HYBRID NANOHETEROSTRUCTURES FOR SELECTIVE GAS SENSORS

Bui C.D.[1], Nalimova S.S.[1], Shomakhov Z.V.[2]

[1]Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg
[2]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

This work presents methods for the formation of hybrid nanoheterostructures based on one-dimensional ZnO nanorods modified with zero-dimensional g−C_3N_4 quantum dots and a Zn_2SnO_4 shell for application in chemiresistive gas sensors. It has been experimentally established that the ZnO/Zn_2SnO_4 core-shell structure provides a response of R_a/R_g=11 to acetone vapors at a temperature of 150 °C, while the 1D/0D ZnO/g−C_3N_4 heterostructure increases the sensitivity up to 12.7 to isopropanol at 250 °C. The analysis of electrochemical impedance spectra and their approximation by an equivalent circuit prove the electronic nature of the gas sensitivity, attributed to the systematic decrease in charge transfer resistance while the electrical capacitance of the interface remains constant. The obtained results confirm the effectiveness of interfacial design methods for optimizing the functional and operational characteristics of sensors.

УДК 004.896 26-83

ЛОКАЛЬНАЯ АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА БЕЗОПАСНОСТИ НА ПЛАТФОРМЕ ARDUINO

Коваленко О.Г., Молоканов О.А., Лосанов Х.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Проведен анализ типов и существующих аналогов локальных систем безопасности, и был выбран индивидуальный тип системы охранной безопасности. Разработана структурная схема, осуществлен подбор компонентов. Разработан физический макет системы. Ключевыми элементами системы являются микроконтроллер Arduino UNO и GSM-модуль SIM900. Составлены блок-схема и программа для реализации локальной системы охранной безопасности на физическом макете.

Ключевые слова: *ардуино, охранная сигнализация, датчики, микроконтроллер, GSM-модуль, оповещатель, скетч, макетная плата.*

Введение

В условиях экономической нестабильности и уличной и бытовой преступности, защита имущества становится не просто необходимостью, а критической мерой безопасности. Технический прогресс вывел современные охранные системы, интегрированные с IT-решениями и автоматикой, на новый уровень эффективности.

Теперь управление безопасностью объекта может быть полностью мобильно: все, что нужно – это сотовая связь или доступ в интернет. Автоматизированная сигнализация гарантирует круглосуточное наблюдение, мгновенно фиксирует время вторжения, а при необходимости – активно противодействует нарушителю физически. Это не просто сигнал тревоги, это интеллектуальный барьер для преступника [1].

Практическая часть

В данной работе описывается разработанная универсальная система охранной сигнализации, индивидуального типа, т.к. данный тип сигнализации представляет собой наиболее оптимальный вариант для самостоятельной защиты собственности. В состав физического макета входят микроконтроллер, GSM-модуль, датчик движения и светозвуковая сирена.

В качестве технического средства сбора и обработки информации использовалась плата Arduino Uno (рисунок 1, слева). Arduino Uno является одним из самых распространенных продуктов компании Arduino Software [2]. Микроконтроллер основан на процессоре ATmega328 и имеет 14 дискретных и 6 аналоговых входов/выходов, тактовую частоту 16 МГц, 2 КБ RAM, 32 КБ Flash-памяти. Плата программируется при помощи бес-

платной программной оболочки IDE, на языке программирования схожем с C/C++, скомпонованным с библиотекой AVR Libc. Для нормальной работы от микроконтроллеру, необходимо питание в пределах от 7 до 12 В, либо от USB-порта.

Для отправки SMS-уведомления о срабатывании датчиков в проекте использовался GSM-модуль SIM900 (рисунок 1, справа).

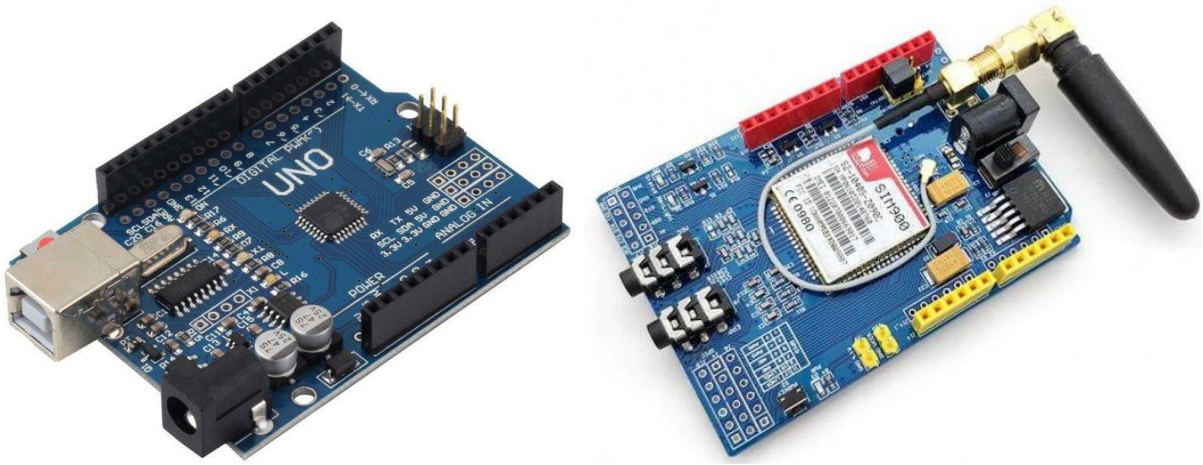


Рис. 1. – Arduino Uno (слева), GSM-модуль SIM900 (справа)

Устройство SIM900 представляет собой плату расширения для микроконтроллера Arduino Uno, но при этом способно работать независимо от Arduino Uno. Отличительными особенностями данного модуля от остальных в серии является его программное обеспечение и, как следствие, расширенный функционал. SIM900 включает в себя такие функции как режим работы с минимальным энергопотреблением, режим "сна", декодирование DTMF, поддержка технологии Embedded AT. SIM900 обладает широким спектром возможностей в работе с сотовыми сетями, такими как совершение телефонных звонков, отправка SMS сообщений, возможность записи в память модуля пользовательского кода на языке C, подключение к сети интернет, создание и отправка писем на e-mail.

В работе предусматривается мониторинг помещения на наличие движущихся объектов. С сотового телефона отправляется сообщение на SIM-карту GSM-модуля для постановки объекта на охрану. При проникновении посторонних лиц на охраняемую зону датчики движения отправляют сигнал на микроконтроллер, и далее на GSM-модуль и оповещатели. После чего GSM-модуль отправляет сигнал о тревоге на сотовый телефон (SMS-сообщение или дозвон). Структурная схема системы охранной сигнализации представлена на рисунке 2.

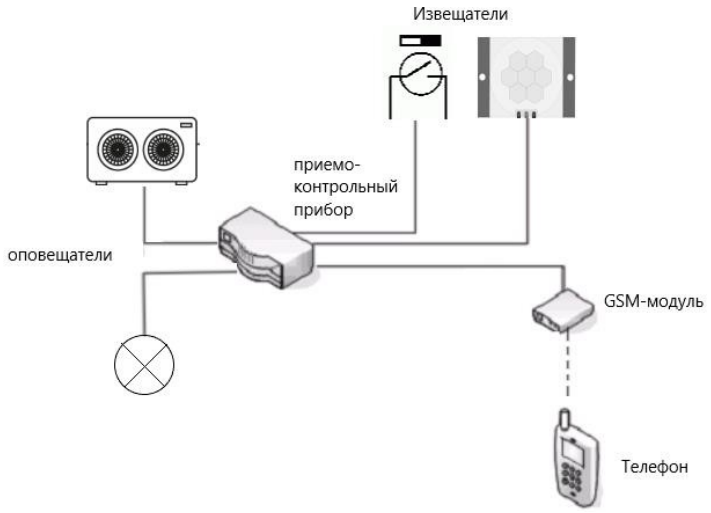


Рис. 2. Структурная схема системы охранной сигнализации

В качестве среды программирования, для разработки программного кода, было использовано приложение Arduino IDE, т.к. оно является кроссплатформенным и ориентировано специально для программирования микроконтроллеров и построения систем автоматики. В Arduino IDE используется язык программирования схожий с C++, использующий библиотеку AVR Libc и компилятор AVR-GCC.

На рисунке 3 приведена схема физического макета охранной системы безопасности.

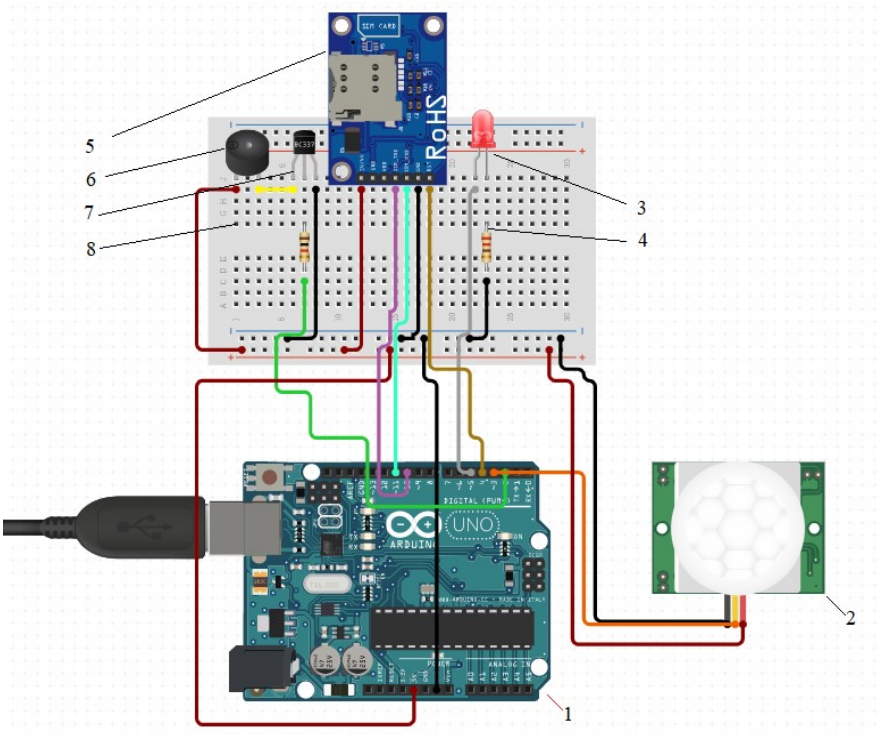


Рис. 3. Схема физического макета: 1 – Arduino Uno, 2 – датчик движения, 3 – светодиод, 4 – резистор 220 Ом, 5 – GSM-модуль SIM900, 6 – динамик, 7 – транзистор, 8 – макетная плата

Заключение

Результатом выполнения данной работы стала автоматизированная система охранной сигнализации. На первом этапе были изучены существующие модели автоматизированных систем охранных сигнализаций, и проведен сравнительный анализ существующих типов охранных систем. Проведенный анализ показал, что для разработки системы целесообразно выбрать индивидуальный тип сигнализации.

Для выбранного типа сигнализации была разработана структурная схема, а также был выполнен подбор необходимого оборудования. В качестве технического средства сбора и обработки информации предложен микроконтроллер Arduino Uno. Извещателем системы послужил датчик движения HC-SR501. Для оповещения при срабатывании была выбрана светозвуковая сирена, состоящая из красного маломощного светодиода и динамика, а для передачи сигнала на сотовый телефон был выбран GSM-модуль SIM900.

Физический макет автоматизированной системы охранной сигнализации был успешно апробирован.

Литература

1. Магауенов Р.Г., Дворников О.В. Системы охранной сигнализации: основы теории и принципы построения. Учебное пособие для вузов. 2022. 3-е издание. 493 с.
2. Б. Хуанг Arduino для изобретателей. Обучение электронике на 10 занимательных проектах: Пер. с англ. / Б. Хуанг, Д. Ранберг. – СПб.: БХВ-Петербург, 2018. — 288 с.

ARDUINO-BASED LOCAL AUTOMATED SECURITY SYSTEM

Kovalenko O.G., Molokanov O.A., Losanov Kh.Kh.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

An analysis of existing security systems and existing alternatives was conducted, resulting in the selection of a customized security system. A structural diagram was developed for this system, and equipment was selected. A physical prototype of the system was developed for the project. The key components of the system are an Arduino UNO microcontroller and a SIM900 GSM module. A block diagram and program for implementing the security system on the physical prototype were developed.

Keywords: *Arduino, security alarm, sensors, microcontroller, GSM module, alarm, sketch, breadboard.*

УДК 004.932.2:[004.9:575] 26-91

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ПАКЕТА ДЛЯ АНАЛИЗА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ ГЕНЕТИЧЕСКИХ БИОЧИПОВ

Коков А.А., Машуков А.А., Киржинов Т.М., Коков З.А.

Кабардино-Балкарский государственный ниверситет, Нальчик

Разработан и апробирован программный пакет MedImageAnalyzer для проведения цифровой обработки флуоресцентных изображений генетических биочипов. Устойчивость алгоритмов распознавания интенсивности флуоресцентного излучения ячеек биочипов позволяет использовать программный пакет при разработке отечественных сканеров генетических биочипов.

Ключевые слова: *ДНК, генетический биочип, флуоресценция, обработка изображений.*

Введение

Молекулярно-генетические технологии в последние десятилетия стремительно развиваются. Одним из перспективных методов исследования геномов является технология генетических биочипов [1, 2].

Создание биочипов критически актуально для современной медицины и биологии. Биочипы позволяют быстро и одновременно анализировать тысячи генов для диагностики наследственных заболеваний, выявления онкологических маркеров, подбора таргетной терапии и оперативной идентификации патогенов.

В целом биочипы представляют собой уникальный аналитический инструмент, позволяющий определять наличие в анализируемом образце заданных последовательностей ДНК.

Проведение анализа с помощью биочипов обходится в несколько раз дешевле, чем при использовании других технологий анализа экспрессии генов (электрофорез, ПЦР в реальном времени), и допускает работу вне лаборатории.

Целью работы являлась разработка программного пакета MedImageAnalyzer для проведения анализа флуоресцентных изображений генетических биочипов.

Объекты и методы

Генетический биочип (рис. 1а) представляет собой матрицу с нанесенными в строгом порядке молекулами белков, нуклеиновых кислот, биомакромолекул или биоструктур для одновременного проведения большого числа (тысяч и даже миллионов) анализов в одном образце. Для чтения биочипов, провзаимодействовавших с исследуемой ДНК, разработаны специальные устройства (рис. 1.б) – сканеры (анализаторы). В них поверх-

ность биочипа освещается лазерным излучением определенной длины волны, при этом ячейки, где произошло специфическое взаимодействие с исследуемой ДНК, флуоресцируют. Чем больше молекул ДНК из образца прикрепилось к ячейке, тем ярче её свечение. Изображение поля свечения ячеек регистрируется видеосистемой сканера, которое затем обрабатывается с помощью специальных алгоритмов [3].

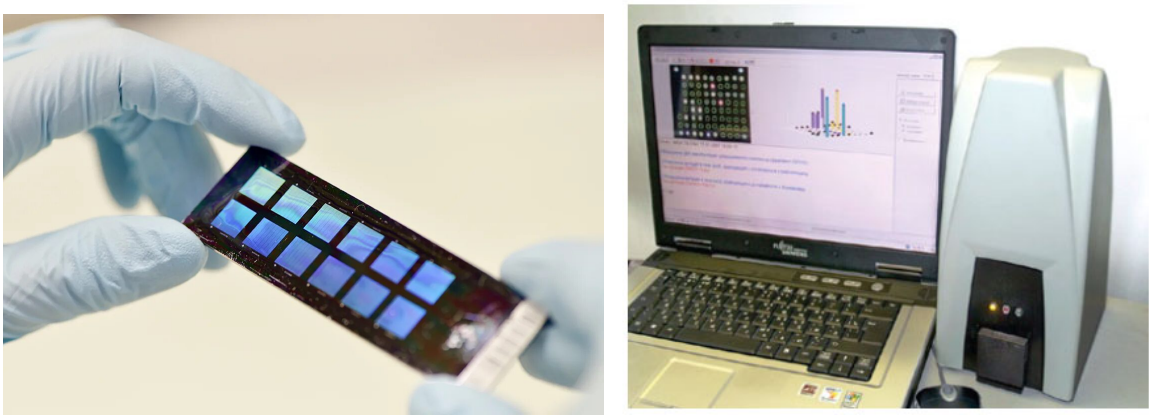


Рис.1. Технология генетических чипов: аслева – биочип, справа – анализатор

Результаты

Важнейшим функциональным элементом сканера для чтения генетических биочипов является блок регистрации и обработки флуоресцентных изображений. Нами разработан программный пакет MedImageAnalyzer для анализа флуоресцентных изображений (рис. 2). Пакет написан на языке программирования C#.

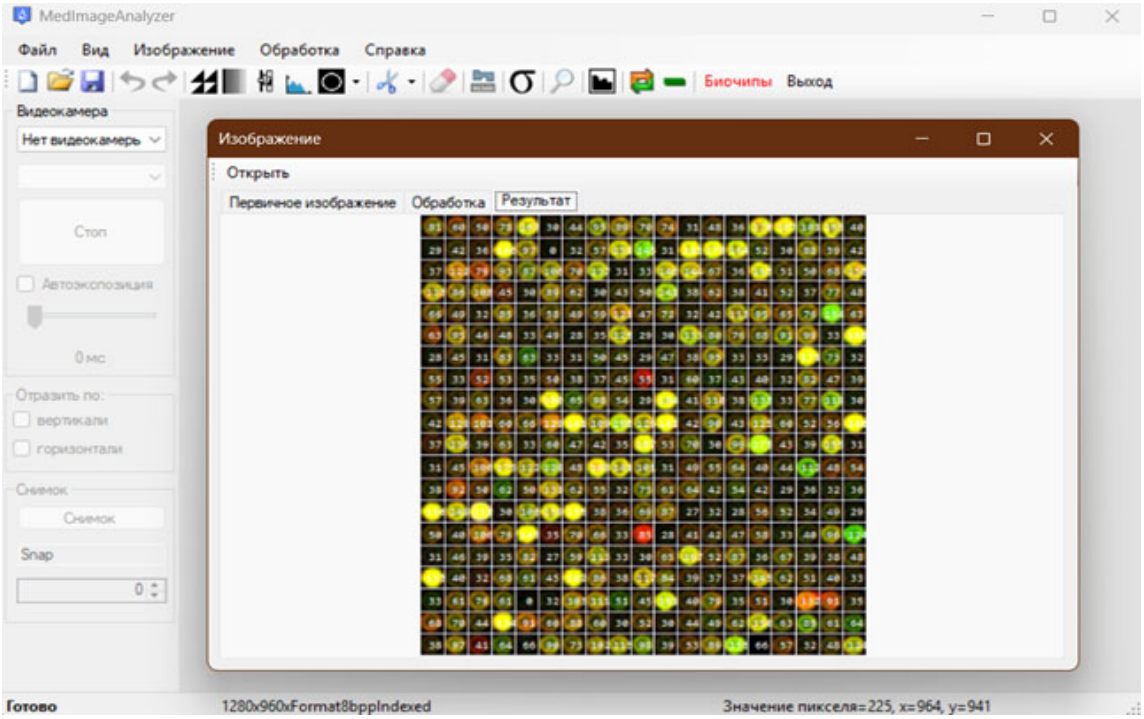


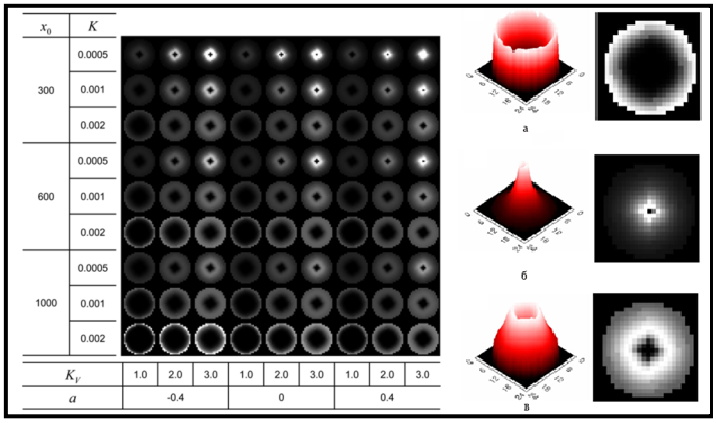
Рис. 2. Скриншот рабочего окна MedImageAnalyzer, модуль «Биочипы»

В пакете MedImageAnalyzer реализована возможность регулировки времени экспозиции снимка, что позволяет многократно повысить чувствительность видеосистемы во время регистрации слабоинтенсивных флуоресцентных изображений [4].

Анализ регистрируемых флуоресцентных изображений проводится в модуле «Биочипы» пакета MedImageAnalyzer. Поэтапно реализуются следующие алгоритмы [5–7]:

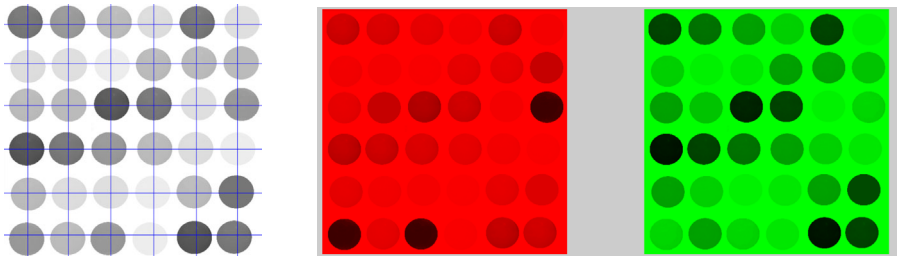
1. Нормировка всех неоднородностей освещения, выделение красных и зеленых каналов RGB-изображения и их преобразование в черно-белые (оттенки серого).
2. Выделение рабочих зон биочипа с расположенными на них тестовыми ячейками (спотами). Для этого создается прямоугольная сетка, которая «накладывается» на ту часть изображения биочипа, где детектированы споты. В сетке указывается примерный диаметр спота, количество спотов в строке и столбце, примерное расстояние между ними.
3. Выполняется точный поиск расположения спотов в созданных сетках одним из двух методов: поиск спотов с фиксированных (одинаковым для всех) размером диаметра или с адаптивным (подгоняемым под спот) размером диаметра.
4. Производится расчет интенсивности флуоресценции спотов по одному из методов: «среднее минус фон» или «медиана минус фон», повторное измерение для всех ячеек, экспорт полученных данных в таблицу в формате Excel.

Морфология флуоресцентных пятен влияет, например, на измерение уровня экспрессии гена. В частности, при регистрации пятен в форме окружности, часто возникают ошибки в измерении значения интегрального сигнала. Внутренняя область может быть как «пустой», так и заполненной пикселями с менее интенсивным сигналом, чем по периметру. Модели возможных вариантов флуоресценции ячеек представлены на рис. 3а [8, 9]. На рис. 3б показана простейшая модель спотов, которая была применена нами на начальном этапе разработки модуля для компьютерного анализа флуоресцентных биочипов. На рис. 4 и 5 показаны этапы обработки данной модели спотов.



а) б)

Рис. 3. Результаты моделирования различных форм флуоресцентных пятен



а б в

Рис. 4. Обработка флуоресцентных изображений: а – определение расположения центров флуоресцентных пятен, б и в – красный и зеленый, соответственно, каналы изображения в RGB-формате

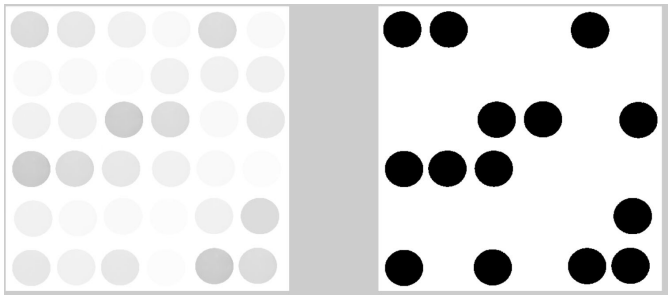


Рис. 5. Интенсивности свечения спотов до (слева) и после логарифмического преобразования (справа) с пороговой отсечкой по интенсивности

На рис. 6 представлен результат обработки флуоресцентного изображения биочипа [10], проведенного с помощью пакета MedImageAnalyzer.

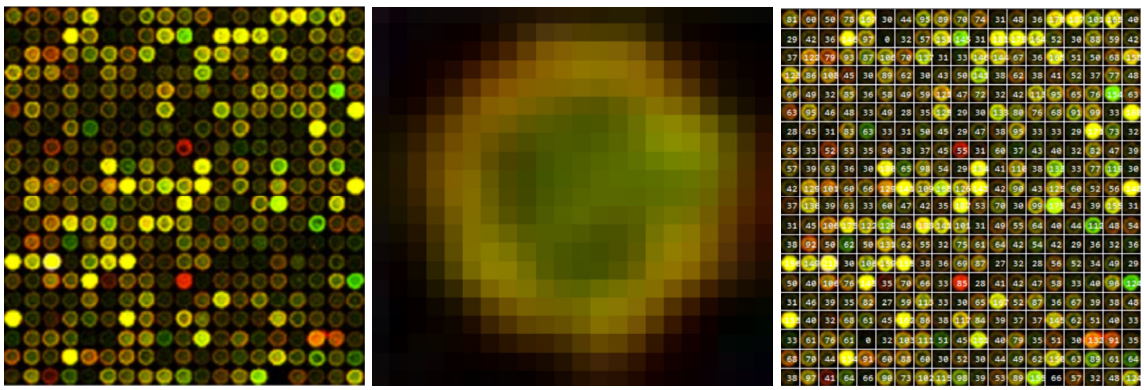


Рис. 6. Первичное изображение блока флуоресцентных ячеек (слева), одного из анализируемых спотов (в центре) и конечный результат распознавания с количественной оценкой интенсивности (справа)

Производители генетических биочипов в спецификации указывают локализацию олигонуклеотидов (иммобилизированных в ячейках) по полю биочипа, что позволяет после сканирования и распознавания идентифицировать фрагменты ДНК или РНК. Результаты анализа биочипа представляются в формате Excel. В качестве примера на рис. 7 представлен результат сканирования SNP-чипа для лошадей «EquineSNP70 BeadChip» производства компании «Illumina», позволяющий сделать скрининг генома одновременно по 70000 одиночным полиморфизмам. Исследование однонук-

леотидных полиморфизмов генома лошадей кабардинской породы с помощью биочипа было проведено в рамках международного проекта, выполненного совместно КБГУ и университетом им. Гумбольдта (Берлин) при поддержке Фонда «Фольксваген» в 2013–2015 гг.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	Index	Name	Address	Chromosc	Position	Gentrain	P3761.GType	P3761.TOP	P3762.GType	P3762.TOP	P3763.GType	P3763.TOP	P3764.GType	P3764.TOP	P3765.GType	P3765.TOP
2	4518	BIEC2_1000	24635396	1	4177988	0,9044	BB	GG	BB	GG	BB	GG	BB	GG	BB	GG
3	4519	BIEC2_1000028	17629384	6	4,4E+07	0,8827	AB	AG	AB	AG	BB	GG	BB	GG	BB	GG
4	4520	BIEC2_1000110	60727395	7	5,3E+07	0,5558	--	--	--	--	BB	CC	BB	CC	BB	CC
5	4521	BIEC2_1000112	28693359	7	5,3E+07	0,7709	--	--	--	--	BB	GG	BB	GG	BB	GG
6	4522	BIEC2_1000136	33676330	6	4,4E+07	0,8839	AB	AG	BB	GG	AB	AG	BB	GG	BB	GG
7	4523	BIEC2_1000176	16640453	7	5,3E+07	0,8027	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
8	4524	BIEC2_1000177	46709325	7	5,3E+07	0,8346	AA	AA	AB	AC	AB	AC	AA	AA	AA	AA
9	4525	BIEC2_1000179		7	5,3E+07	0,7857	BB	GG	AB	AG	AB	AG	BB	GG	BB	GG
10	4526	BIEC2_1000181	51754403	7	5,3E+07	0,9026	BB	GG	AB	AG	AB	AG	BB	GG	BB	GG
11	4527	BIEC2_1000189	23767457	7	5,3E+07	0,8976	AB	AC	AA	AA	AA	AA	BB	CC	AB	AC
12	4528	BIEC2_1000190	29692369	7	5,3E+07	0,8109	AB	AC	AA	AA	AA	AA	BB	CC	AB	AC
13	4529	BIEC2_1000195	49763332	7	5,3E+07	0,8752	AB	AG	AA	AA	AA	AA	BB	GG	AB	AG
14	4530	BIEC2_1000208	39660334	7	5,3E+07	0,8671	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
15	4531	BIEC2_1000215	61788377	7	5,3E+07	0,8578	BB	GG	BB	GG	BB	GG	BB	GG	BB	GG
16	4532	BIEC2_1000216	51698402	7	5,3E+07	0,8933	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
17	4533	BIEC2_1000222	11677333	7	5,3E+07	0,6313	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AB	AG	AB	AG
18	4534	BIEC2_1000227	45624460	7	5,3E+07	0,7235	--	--	--	--	AA	AA	--	--	--	--
19	4535	BIEC2_1000243	66714311	7	5,4E+07	0,8171	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
20	4536	BIEC2_1000249	40756300	7	5,4E+07	0,7662	BB	GG	BB	GG	BB	GG	BB	GG	BB	GG
21	4537	BIEC2_1000257	36771415	6	4,4E+07	0,8425	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA

Рис.7. Фрагмент протокола расшифровки результата сканирования SNP-чипа для лошадей «Equine SNP70 BeadChip» в формате Excel

Выводы

Разработан программный пакет MedImageAnalyzer на языке программирования C# для проведения анализа флуоресцентных изображений генетических биочипов. Апробация пакета показала достаточную устойчивость алгоритмов распознавания яркости ячеек (спотов) анализируемых изображений и возможность его использования при разработке отечественных программно-аппаратных комплексов (сканеров) для считывания данных с генетических биочипов.

Литература

1. Мирзабеков А.Д. Биочипы в биологии и медицине XXI века / А.Д. Мирзабеков // Вестник Российской академии наук. – 2003. – Т. 73, № 5. – С. 412–421.
2. Khrapko K.P., Lysov Yu.P., Khorlin A.A. et al. An oligonucleotide hybridization approach to DNA sequencing // FEBS Letters. 1989. V. 256. P. 118-122.
3. Грядунов Д.А. Биочипы. Настоящее и будущее клинической лабораторной диагностики: учебное пособие для врачей / Д.А. Грядунов, Т.В. Наседкина, А.С. Заседателев. – Ульяновск: УлГУ, 2019. 48 с.
4. Клотченко С.А. и др. Анализатор для регистрации и обработки флуоресцентных изображений биочипов // Медицинская техника. 2020. № 1 (319), 4 с.
5. Грешилов А.А., Стакун В.А., Стакун А.А. Математические методы построения прогнозов. – М.: Изд-во «Радио и связь», 1997.
6. Шмойлова Р.А., Минашкин В.Г., Садовникова Н.А. Практикум по теории статистики. – М.: Изд-во «Финансы и статистика», 2011.

7. Латипов А.Л., Бахова Д.К., Коков Н.А. Научные руководители: Коков З.А., Паритов А.Ю. О технологии цифровой обработки изображений высокоплотных ДНК-микрочипов. / Перспектива – 2018 [Текст]: материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных / [редкол.: А.М. Кумыков (отв. ред.) и др.]: в 4 т. – Т. IV. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2018. с. 352-357.
8. Kim, H.Y., Lee, S.E., Kim, M.J. et al. Characterization and simulation of cDNA microarray spots using a novel mathematical model. BMC Bioinformatics 8, 485 (2007). https://doi.org/10.1186/ 1471-2105-8-485/
9. Balagurunathan Y., Dougherty E.R., Chen Y., Bittner M.L., Trent J.M: Simulation of cDNA microarrays via a parameterized random signal model. J. Biomed Opt. 2002, 7(3):507-523.
10. Statistical Analysis of Genomics Data [Электронный ресурс] / Режим доступа: https://online.stat.psu.edu/stat555/node/28/, свободный (дата обращения 11.05.2026).

DEVELOPMENT OF A SOFTWARE PACKAGE FOR ANALYZING FLUORESCENT IMAGES OF GENETIC BIOCHIPS

A.A. Kokov, A.A. Mashukov, T.M. Kirzhinov, Z.A. Kokov, O.A. Molokanov

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The MedImageAnalyzer software package for digital processing of fluorescent images of genetic biochips has been developed and successfully tested. The stability of algorithms for recognizing the intensity of fluorescent radiation from biochip cells allows the software package to be used in the development of domestic genetic biochip scanners.

Key words: *DNA, genetic biochip, fluorescence, image processing.*

УДК 538.9 26-61

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ МАТЕРИАЛА ЦИРКОНАТА БАРИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ

Гаджимагомедов С.Х., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Эмиров Р.М., Рабаданова А.Э., Мурлиева Ж.Х., Фараджев Ш.П., Гаджимагомедова А.М. Батыргазиева Д.А., Алиева А.А.

Дагестанский государственный университет, Махачкала

Изготовлены керамические материалы на основе нанопорошков, синтезированных цирконата бария золь-гель методом. Термическая обработка одного и того же порошка проводилась поэтапно в 4-х режимах при температурах 600, 700, 800 и 900 °С с выдержкой по 30 минут на каждом этапе. Показана возможность получения материалов с заданной структурой (пространственная группа Pm-3m) и высокой долей основной фазы. Исследованы спектры комбинационного рассеяния нанопорошка и температурная зависимость проводимости керамики на различных частотах.

В течение нескольких десятилетий ведутся поиски материалов, пригодных для создания твердых электролитов с протонной проводимостью. Такой интерес к этим соединениям обусловлен их высокой практической значимостью, они широко применяются в электронике, медицине, катализе, системах накопления энергии и других областях. Среди наиболее перспективных материалов выделяются соединения на основе цирконатов [1, 2], в частности, цирконат бария ($BaZrO_3$), особенно в наноструктурированном виде. Благодаря перовскитной структуре (ABO_3) этот материал обладает высокой химической стабильностью и превосходной протонной проводимостью. К числу основных недостатков подобных материалов относятся: сложность получения плотной керамики, обусловленная медленным ростом зерен при рекристаллизации; высокое сопротивление границ зерен, а также высокие температуры спекания и другие технологические ограничения. Для улучшения свойств цирконатов предпринимаются не только попытки допирования различными элементами [3], но и получения их в наноструктурированном состоянии [4, 5].

В настоящей работе продемонстрирована возможность одностадийного получения нанопорошков $BaZrO_3$, а также изготовления керамик на их основе, приведены результаты исследования их структуры и проводимости. Нанопорошки $BaZrO_2$ были синтезированы методом нитрат-органических прекурсоров [6]. В процессе горения формировался нанопорошок с насыпной плотностью около 0,03 г/см³ (после синтеза). Для достижения заданной дисперсности частиц была проведена термическая обработка: один и тот же порошок последовательно подвергался четырём этапам нагрева при температурах 600, 700, 800 и 900 °С с выдержкой по 30

минут на каждом этапе (режимы № 1–4 соответственно). Исследованы структуры нанопорошка после каждого этапа термической обработки, а также их фазовый анализ. Рефлексы, наблюдаемые на рентгенограмме (рис.), соответствуют преимущественно кристаллической фазе перовскита $BaZrO_3$ (*Pm-3m*) и побочной фазе карбида бария (BaC_2).

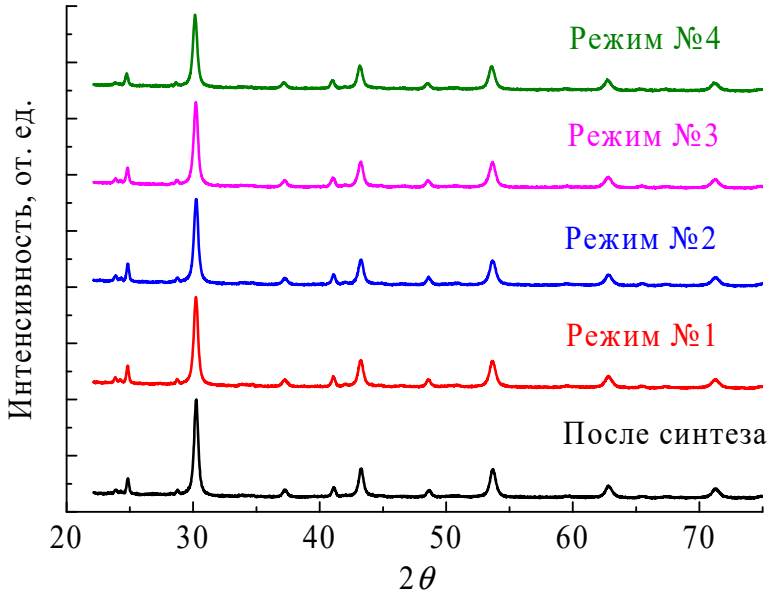


Рис. Результаты исследования структуры нанопорошка $BaZrO_3$ до и после четырех этапов термообработки (после синтеза и режимы № 1-4)

Проведены исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) порошка $BaZrO_3$ в диапазоне от ~10 до ~1600 $см^{-1}$. В спектрах обнаружены пики со сдвигами: при ~ 475 $см^{-1}$ и ~ 685 $см^{-1}$, относящиеся к модам TO_4 и LO_1, а также при ~ 277 $см^{-1}$ и ~ 299 $см^{-1}$, характерные для активных мод второго порядка $BaZrO_3$.

Исследована температурная зависимость проводимости керамики $BaZrO_3$, спеченной при 950 °C в течение 10 часов. Измерения проведены в интервале температур 25–600°C и диапазоне частот от 1 кГц до 10 МГц. Обнаружено снижение проводимости при повышении температуры от ~ 25 до ~ 187 °C. Выше ~ 460 °C наблюдается существенное возрастание проводимости с температурой при различных частотах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (код проекта Госзадания FZNZ-2025-0003).

Литература

1. Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Malyshkin D.A., Sednev-Lugovets A.L., Zuev A.Y., Ivanov I.L. Thermodynamics of formation of solid solutions between $BaZrO_3$ and $BaPrO_3$ // Chimica Techno Acta. – 2020. – V. 7, № 2. – P. 42–50.

2. Draber F.M., Ader C., Arnold J.P., Eisele S., Grieshammer S., Yamaguchi S., Martin M. Nanoscale percolation in doped $BaZrO_3$ for high proton mobility // Nature Materials. – 2020. – V. 19, № 3. – P. 338–346.
3. Hossain M.K., Yamamoto T., Hashizume K. Effect of sintering conditions on structural and morphological properties of Y- and Co-doped $BaZrO_3$ proton conductors // Ceramics International. – 2021. – V. 47, № 19. – P. 27177–27187.
4. Antončík F., Lojka M., Hlásek T., Sedmidubský D., Jankovský O., Bartůněk V. The effective synthesis of large volumes of the ultrafine $BaZrO_3$ nanoparticles // Materials Chemistry and Physics. – 2021. – V. 259. – P. 124047.
5. Гаджимагомедов С.Х., Рабаданов М.Х., Рабаданова А.Э., Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Сайпулаев П.М., Фараджев Ш.П., Эмиров Р.М., Османова Л.Р., Исхаков М.Э. Наноструктурированная керамика на основе цирконата бария: структурные трансформации и свойства. // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. – 2025. – Т. 40. – № 4 (251). – С. 7–17.

6. Гаджимагомедов С.Х., Рабаданов М.Х., Сайпулаев П.М., Рабаданова А.Э., Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Шабанов Н.С., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М., Магомедов К.Э., Эмиров Р.М., Алиханов Н.М.Р., Фараджев Ш.П., Хибиева Л.Р., Шапиев Г.Ш. Получение наноструктурированных материалов на основе $BaZrO_3$ // Патент RU 2808853 C1. – 2023. – 05.12.2023.

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE OF BARIUM ZIRCONATE MATERIAL PRODUCED BY THE SOL-GEL METHOD

Gadzimagomedov S.Kh., Palchaev D.K., Rabadanov M.Kh., Emirov R.M., Rabadanova A.E., Murlieva Zh.Kh., Farajev Sh.P., Gadzimagomedova A.M., Batyrgazieva D.A., Alieva A.A.

Dagestan State University, Makhachkala

Ceramic materials based on barium zirconate nanopowders synthesized by the sol-gel method were manufactured. Heat treatment of the same powder was carried out in four stages at temperatures of 600, 700, 800, and 900 °C, with a 30-minute hold at each stage. The possibility of obtaining materials with a given structure (space group Pm-3m) and a high proportion of the main phase was demonstrated. The Raman spectra of the nanopowder and the temperature dependence of the ceramic conductivity at various frequencies were studied.

УДК 621.317 26-96

ПРОСТОЙ ТЕЛЕМЕДИЦИНСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ЭКГ

Гуденко Ю.А.[1],Гутов А.З.[1], Курданов Х.А.[1],
Курданова М.Х.[1,2], Лосанов Х.Х.[1,2], Молоканов О.А.[1,2]

[1]Центр медико-экологических исследований ГНЦ РФ ИМБП РАН, Нальчик
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Рассмотрена аппаратная составляющая простого программно-аппаратного миникомплекса для краткосрочного контроля и холтеровского мониторирования трехканальной ЭКГ.

Развитие цифровых технологий давно поставило вопрос использования высокомобильных беспроводных устройств для контроля физиологически параметров человека, не требующих никаких специальных знаний при их использования. Весьма высокоинформативной технологией является электрокардиография (ЭКГ). Спектр применений простых телемедицинских комплексов для ЭКГ чрезвычайно широк. Оставив за пределами настоящего рассмотрения профессиональную медицинскую сферу отметим потенциальную востребовательность таких устройств для фитнеса, спорта, домашнего контроля за характеристиками здоровья, а также возможность записать ЭКГ в моменты любых обострений, что может дать врачу объективные данные относительно эпизодов обострения.

Существующие на рынке немногочисленные телемедицинские решения, как правило, являются сложными и весьма дорогостящими. Они ориентированны на медицинские центры и требуют присутствия обученных специалистов. В связи с этим актуальной задачей являяется разработка предельно простых, дешевых, устойчивых при обращении с ними непрофессионалов и надежных программно-аппаратных миникомплексов, способных обеспечить визуализацию, сохранение и передачу ЭКГ-данных.

В данной работе рассматривается простой телемедицинский комплекса для регистрации, сохранения и передачи ЭКГ. Целью работы является создание недорогого и предельно удобного в эксплуатации устройства, которое может быть использовано любым пользователем без глубоких технических и медицинских знаний. Комплекс может быть полезен для целей фитнеса, спорта, домашнего наблюдения за состоянием организма, а также для дистанционного мониторинга сердечной деятельности.

Измеритель биопотенциалов

Основным компонентом, определяющим характеристики электрокардиограммы, и, соответственно, качество записанных ЭКГ является измеритель биопотенциалов. В настоящее время на рынке присутствует довольно много микросхем и законченных модулей для регистрации биосигналов. Большинство этих устройств предназначено для регистрации именно

ЭКГ-сигналов, и одним из самых популярных является одноканальный регистратор ЭКГ AD8232 разработки Analog Devices [1]. Однако более подходящим компонентом беспроводного аппаратно-программного комплекса для регистрации трехканальных сигналов ЭКГ представляется входящая в линейку ADS129x микросхема (чип) ADS1293 разработки Texas Instruments [2].

Микросхема ADS1293, специально разработанная для многоканального измерения любых биосигналов в разных вариантах использования, может измерять от 1 до 12 каналов биосигналов, таких как ЭКГ, электроэнцефалография (ЭЭГ), электромиография (ЭМГ). Характеристики каналов могут гибко настраиваться под задачи измерения с индивидуальными значениями разрядности, так и частот аналого-цифрового преобразования (АЦП). При этом первые три канала предназначены для регистрации ЭКГ высокого амплитудного разрешения, до 24 бит (двоичных разрядов), и высокого временного разрешения до 25600 опросов в секунду. В ADS1293 реализовано достаточно много сервисных возможностей, таких как индивидуальная настройка каждого измерительного канала, контроль контакта электродов, самодиагностика и другое.

Кроме основного варианта работы с числом входных каналов от1 до 6, предусмотрено комплексирование до двух или трех однотипных микросхем для регистрации ЭКГ (или других биосигналов) в 8 или 12 отведениях, соответственно. В рамках данной работы предусматривается запись одного либо трех отведений, но использование ADS1293 позволит в дальнейшем легко расширить функциональные возможности миникомплекса вплоть до шести сигналов.

Характеристики чипа ADS1293, проанализированные по его полному техническому описанию, позволяют признать его перспективным с точки зрения возможности создания миникомплекса для записи как коротких эпизодов, так и длительного мониторирования трехканальной электрокардиограммы.

Модуль контроллера для миникомплекса

Для организации работы измерителя биосигналов, включая Bluetooth-передачу измерительной информации на хост-устройство (Android-смартфон), необходимо использовать микроконтроллер. В настоящее время на рынке имеется очень большой выбор как микросхем микроконтроллеров, так и готовых модулей на основе этих микросхем. Наиболее подходящим, как с точки зрения согласованной работы с измерителем биосигналов ADS1293, так и с точки зрения организации беспроводной передачи измерительной информации на хост-устройство, необходим микроконтроллер с низким энергопотреблением и с интегрированным в него Bluetooth-радиомодулем. Одним из наиболее подходящих для этих целей представляется микроконтроллер серии ESP32, такой как ESP32 C3 SuperMini. [3].

Этот микроконтроллер построен на микропроцессоре (CPU) ESP32S3 [4] с максимальной частотой процессора до 160 МГЦ. ESP32-S3 – это ма-

ломощная система со встроенным Bluetooth-радиомодулем. Он основан на высокопроизводительном 32-битном микропроцессоре Xtensa LX7 и может взаимодействовать с множеством периферийных устройств.

Модуль микроконтроллера ESP32 C3 SuperMini может использовать до 11 гибко конфигурируемых линий ввода/вывода и имеет интегрированный в него радиомодуль Blooetooth 5.0. Модуль оснащен разъемом USB Type C для программирования микроконтроллера. Ток потребления этого микроконтроллера в режиме глубокого сна составляет 43 мкА, а в активном режиме при максимальной производительности – 325 мА. Снижением рабочей частоты процессора можно существенно понизить энергопотребление в активном режиме. Это означает, что с аккумулятором около 300 мАч можно обеспечить сутки непрерывнрй работы устройства.

Таким образом, создание аппаратно-программного миникомплекса для краткосрочных записей и холтеровского мониторирования трехканальной электрокардиограммы представляется возможным с использованием рассмотренных компонентов в качестве основных.

Общая конфигурация передающей части миникомплекса

Общая конфигурация передающей части миникомплекса для трехканальной ЭКГ показана на рисунке 1.

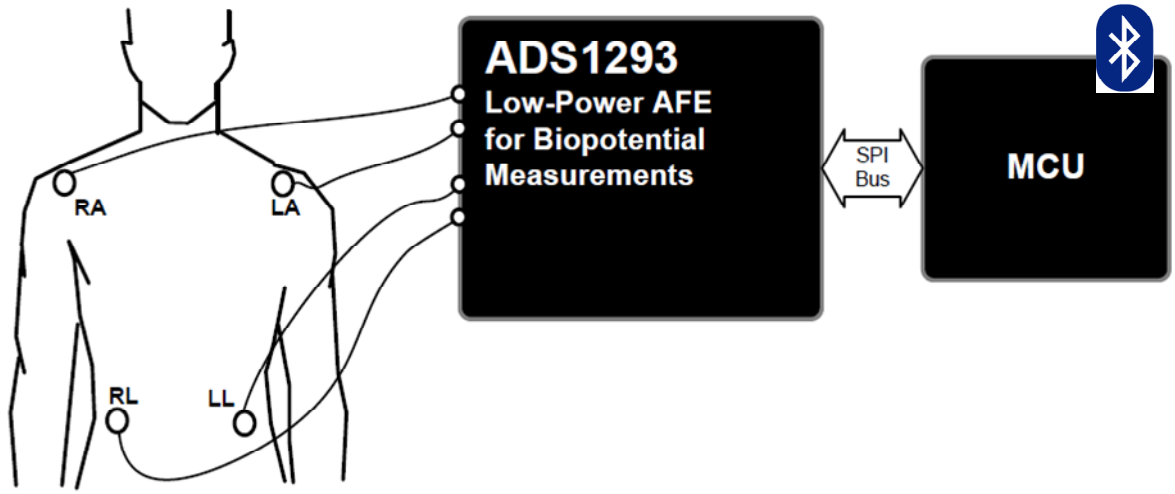


Рисунок 1 – Общая конфигурация передающей части миникомплекса для трехканальной ЭКГ

Принципиальная схема передающей части комплекса приведена на рисунке 2. В верхней части схемы расположены модуль регистратора ЭКГ ADS1293 и модуль контроллера ESP32 C3 SuperMini, а в нижней части схемы – подсистема электропитания: Li-Ion-аккумулятор, модуль зарядки аккумулятора TP4056 и источник напряжения 3,3 В AP2112K-3.3V. Обеспечение необходимых режимов и параметров системы и соединение их между собой производится SMD-компонентами обвязки.

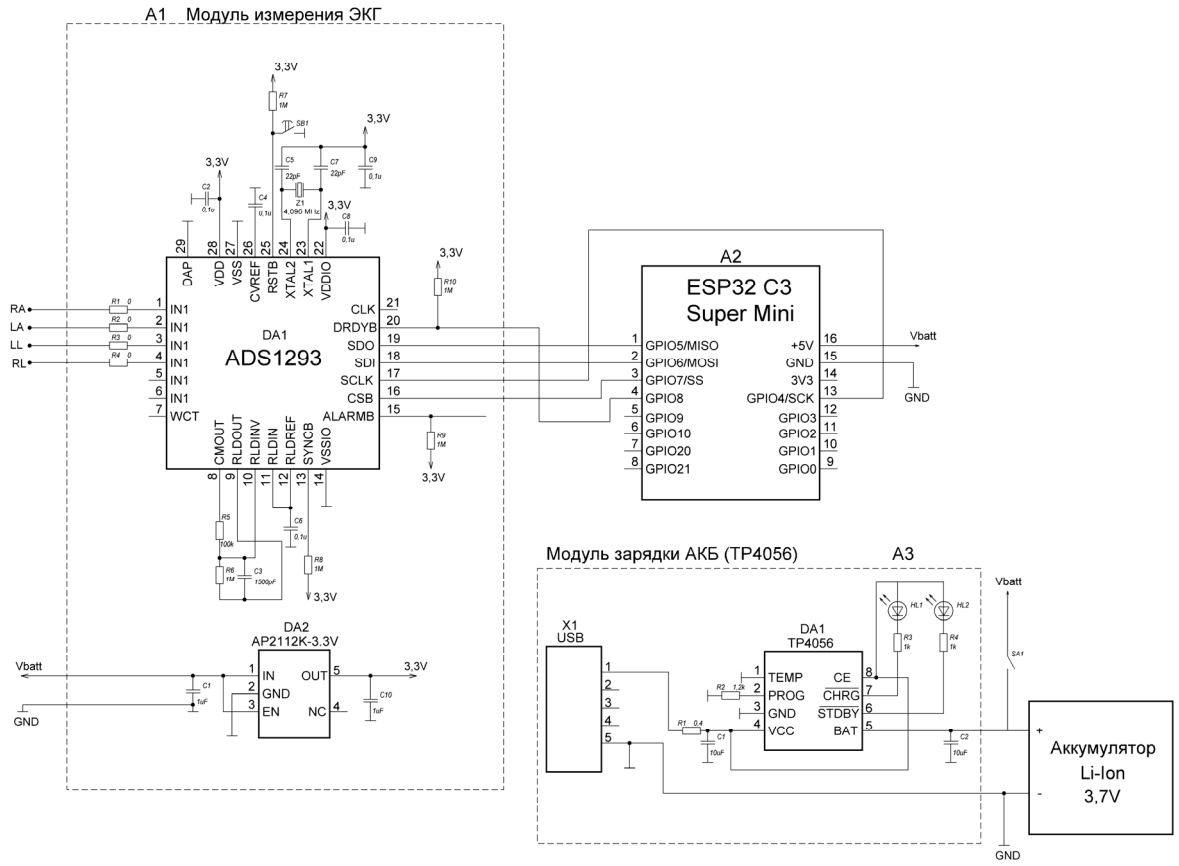


Рисунок 2 – Схема принципиальная миникомплекса для трехканальной ЭКГ

При съеме трехканальной ЭКГ электроды съема потенциалов LA, RA, LL и RL (см. рис. 1) могут конфигурироваться достаточно гибко: с подключением или без подключения заземляющего электода RL; любое одно отведение – любая пара из LA, RA, LL; полная трехканальная запись – то есть всех трех отведений (парных разностей потенциалов); запись только двух отведений (парных разностей потенциалов) – с вычислением третьего отведения как суммы/разности первых двух.

Программная составляющая комплекса включает две компоненты:1) программу для микроконтроллера, то есть прошивку для модуля ESP32 C3 SuperMini для управления процессами измерения, АЦП, формирования пакетов данных и передачи их по Bloetooth-каналу, включая сервисные сигналы; 2) программу на Android-мартфон для ведения профилей пользователей, расчета некоторых параметров физиологического состояния, отображения принимаемой ЭКГ и рассчитываемых параметров, а также для связи с облачным сервисом.

Таким образом в работе проведен обоснованный выбор аппаратных элементов простого программно-аппаратного миникомплекса для трехканальной ЭКГ; синтезирована принципиальная схема передающей части миникомплекса; показана возможность создания и возможная аппаратная конфигурация такого миникомплекса.

Литература

1. Analog Devices. Single-Lead, Heart Rate Monitor Front End. Data Sheet. https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/ad8232.pdf.
2. Texas Instruments. ADS1293 Low-Power, 3-Channel, 24-Bit Analog Front-End for Biopotential Measurements. Data Sheet. https://www.ti.com/lit/ds/symlink/ads1293.pdf.
3. ESP32-C3 SuperMini. Datasheet. https://dl.artronshop.co.th/ESP32-C3%20SuperMini%20datasheet.pdf.
4. Espressif Systems. ESP32-S3 Series. Data Sheet. https://documentation.espressif.com/api/resource/doc/file/lYZaWm1x/FILE/esp32-s3_datasheet_en.pdf.

SIMPLE TELEMEDICAL ECG COMPLEX

Gudenko Yu.A.[1], *Gutov A.Z.*[1], *Kurdanov Kh.A.*[1], *Kurdanova M.Kh.*[1,2], *Losanov Kh.Kh.*[1,2], *Molokanov O.A.*[1,2]

[1]Center for Medical and Environmental Research SSC RF IMBP RAS, Nalchik
[2]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The hardware component of a simple software-hardware mini-complex for short-term monitoring and Holter monitoring of a three-channel ECG has been examined.

УКАЗАТЕЛИ

Авторский указатель

А

Абдуллаева Ш.С. 43
Агамагомедов А.А. 103
Агоев А.З. 127, 288, 292
Азизов И.К. 211, 218
Алексеева О.А. 142
Аливердиев А.А. 40
Алиев Н.Ш. 147
Алиева А.А. 377
Аллахвердиев А.М. 74
Апрелева А.С. 317
Арсланов Т.Р. 157, 162
Асваров А.Ш. 302
Аскерова П.А. 207
Ахмедов А.М. 35, 302
Ахметова Э.М. 271, 275

Б

Бабаева А.Э. 43
Бавижев З.Р. 127
Багиев В.Э. 94, 207
Батракова М.С. 90
Батыргазиева Д.А. 377
Белугин М.В. 260
Бестаева З.Н. 30
Блиев А.П. 30
Бобылев А.Н. 346
Бойко А.Н. 288
Бондаренко В.Б. 15
Будаев А.В. 260
Буй К.Д. 362
Буляков Б.Р. 271, 275
Бусыгин А.Н. 327, 346

В

Вакалов Д.С. 117
Вакалова О.В. 117
Вакуленко А.Ф. 123
Ванина П.Ю. 142
Вахрушев С.Б. 10
Волхонский В.В. 336, 341
Волхонский И.В. 341
Воропай Е.С. 233, 237, 242

Г

Габдулин Б.Н. 327
Гаджимагомедов С.Х. 35, 377
Гаджимагомедова А.М. 377
Гаев Д.С. 127, 288
Гончаров И.Н. 20
Гордеев Г.О. 226
Горшкова Ю.Е. 142
Гременок В.Ф. 297
Григоркин Д.В. 30
Григорян Г.Г. 30
Гумаров А.И. 271
Гусейнов Дж.И. 74, 147
Гутов А.З. 380

Д

Дарвишов Н.Г. 94
Дашдамиров А.О. 74
Дедегкаева Л.М. 20, 25
Дейнека А.В. 123
Демидова А.Н. 107, 265
Дулов Е.Н. 152, 275
Дышекова АХ. 292

Е

Ермалицкая К.Ф. 112, 233, 237, 242, 280
Ермоленко Д.Н. 211, 218

Ж

Жекамухов З.А. 132, 137
Жуков Н.Д. 79, 85

З

Завьялов А.П. 157
Зажогин А.П. 233, 237, 242
Замятин Н.В. 322
Здравомыслов Д.М. 179, 183
Зиновьев А.А. 187

И

Ильичев Э.А. 107, 265

Искендерова П.М. 43
Исхаков М.Э. 35
К
Калмыков Р.М. 132, 137
Кардашова Г.Д. 25, 103
Кармоков А.М. 132, 137, 292, 307, 312
Кармоков М.М. 132
Касумов Ю.Н. 20
Кашежев А.З. 211, 218
Киржинов Т.М. 371
Коваленко О.Г. 367
Коготыжев А.Х. 127, 288, 292
Коков А.А. 371
Коков З.А. 371
Кокоева А.А. 211, 218
Конев М.Д. 202
Кораблев В.В. 15
Корляков Д.А. 107, 265
Королёва Е.Ю. 10, 123
Королик О.В. 297
Кошелева Н.Н. 90, 202
Крамынин С.П. 99
Красноперов Н.Н. 233, 237, 242
Кулиев М.М. 147
Кулов С.К. 312
Кульбачинский В.А. 317
Кумзеров Ю.А. 142
Курбанов А.З. 162
Курданов Х.А. 380
Курданова М.Х. 380
Кытин В.Г. 317
Л
Лихачева А.Ю. 157
Лосанов Х.Х. 285, 307, 367, 380
М
Магкоев Р.Т. 30
Магомедов М.Н. 68
Магомедова Ш.М. 63
Макарук К.С. 47
Малинин Ю.Г. 275
Мамбетов Р.Л. 137
Мамедов М.З. 94, 207
Маргушев З.Ч. 285
Маскаева Л.Н. 47
Машуков А.А. 371
Меркулов А.А. 191
Мирошников Б.Н. 47
Мирошникова И.Н. 47, 52
Молоканов О.А. 307, 312, 367, 380
Молоканова О.О. 307
Молоков А.Ю. 123
Молчанов С.С. 275
Морозова Н.К. 58
Мошников В.А. 354
Мурлиев Э.К. 35, 302
Мурлиева Ж.Х. 35, 377
Муртузалиев М.М. 332
Мустафаев А.Г. 174, 191, 196
Мустафаев Г.А. 97, 174, 196, 251, 255, 351
Мустафаев М.Г. 97, 251, 255, 351
Мустафаева Д.Г. 247, 251, 255, 351
Н
Набережнов А.А. 142
Набиев А.А. 147
Назаретова Е.Д. 117
Накусов А.Т. 226
Налимов К.Г. 358
Налимова С.С. 354, 362
Неустроев А.А. 346
П
Палчаев Д.К. 35, 302, 377
Пахоменко Р.А. 112, 280
Петров А.В. 271
Петросян С.Г. 297
Петрухин Г.Н. 107, 265
Плотникова Е.Ю. 187
Попов А.И. 47, 52
Пригодский Д.М. 168
Пухаева Н.Е. 20
Пшуков А.М. 211, 218
Р
Рабаданов М.Х. 35, 377
Рабаданова А.Э. 35, 377
Рагимов С.С. 43

Ращенко С.В. 157
Рембеза Е.С. 202
Рехвиашвили С.Ш. 288
Рзаев Р.Ф. 74
Риль А.И. 157
Рогов А.М. 271
Ромашкин А.В. 265
Рустамов Ф.А. 94, 207
Руткаускас А.В. 157
Рычков Г.С. 107, 265

С

Салахов М.Х. 275
Салихов Х.М. 275
Самканашвили Д.Г. 312
Сафаралиев Г.К. 25
Свистова Т.В. 90, 202
Силаев И.В. 30
Смирнов А.Г. 297
Смирнов Г.В. 322
Станчик А.В. 297
Стоянов Н.Д. 275
Сысоева А.А. 142

Т

Тагиров Л.Р. 271, 275
Тегаев Р.И. 127
Тешев Р.Ш. 285, 292
Тимащук О.В. 202
Троян Е.Ф. 297
Троян О.Е. 322
Туриев А.М. 30

У

Удовиченко С.Ю. 327, 346
Усольцев А.П. 336, 341

Ф

Фараджев Ш.П. 35, 377
Филимонов А.В. 10, 15, 123
Финогеев Н.В. 107

Х

Хайманов С.А. 226
Хамдохов З.М. 285
Ханукаева Е.И. 211, 218
Хачатрян А.М. 297
Хекилаев Р.А. 30
Хотов А.А. 288
Хубаев А.К. 226

Ц

Цидаева Н.И. 226

Ч

Черкесова Н.В. 174, 179, 196
Чикулина И.С. 117
Чурилов Д.В. 202

Ш

Шабанов Ш.Ш. 25, 103
Шарафетдинов Д.И. 152, 275
Шогенова М.М. 211, 218
Шомахов З.В. 354, 358, 362

Э

Эмиров Р.М. 35, 377

Ю

Юсупов Р.В. 271

Я

Якуба Ю.Ф. 211, 218
Ямщикова В.А. 275
Янилкин И.В. 271

Указатель организаций

АГПУ 74, 147
АзТУ 147
Бакинский ГУ 43, 94, 207
БГУИР 297
Белорусский ГУ 112, 233, 237, 242, 280, 297
БФУ 307
ВГТУ 90, 187, 202
ВГУ 202
ВНИИА 168
ВТЦ Баспик 312
ГУАП 341
ДГУ 25, 35, 40, 103, 302, 377
ДГУНХ 174, 191, 196
ИГМ СО РАН 157
ИИПРУ КБНЦ РАН 285, 288

ИК СО РАН 157
ИПГВЭ 40, 63, 68
ИПИ АН РТ 152, 271, 275
ИРЭ НАН РА 297
ИТМО 336, 341
ИФ ДФИЦ РАН 99, 157, 162, 302
ИФ МНОА 43, 147, 207
ИХ МНОА 43
КБГУ 127, 132, 137, 174, 179, 183, 196, 211, 218, 285, 288, 292, 307, 312, 354, 358, 362, 367, 371, 380
КГУ 260
КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН 271
КФУ 152, 271, 275
ЛЕД Микросенсор НТ 275
ЛЭТИ 354, 358, 362
МАДИ 332
МГУ 317
МИРЭА 174, 191, 196
МИЭТ 107, 112, 265, 288
ММЗ имени Вавилова, завод Сфера 112
МЭИ 47, 52, 58
НИИ Полюс 25
НПП Волга 79, 85
НПЦ НАН Беларуси по материаловедению 297
ОЗ Сфера 280
ОИЯИ 20, 142, 157
ООО НТПИ 275
СКГМИ 20, 97, 226, 247, 251, 255, 351
СКФУ 117
СОГУ 20, 30
СПбПУ 10, 15, 123, 142
ТУСУР 322, 327
ТюмГУ 346
УИ ГПС МЧС 47
УрФУ 47
ФАНЦ РД 332
ФИАН 157
ФТИ Иоффе 10, 123, 142
ЦМЭИ ИМБП РАН 380

Указатель городов

Аштарак 297
Баку 43, 74, 94, 147
Владикавказ 20, 30, 97, 226, 247, 251, 255, 312, 351
Воронеж 90, 187, 202, 207
Дубна 20, 142, 157
Екатеринбург 47
Зеленоград 107, 265
Казань 152, 271, 275
Кольцово 157
Курск 260
Махачкала 25, 35, 40, 63, 68, 99, 103, 157, 162, 174, 191, 196, 302, 332, 377
Минск 112, 233, 237, 242, 280, 297
Москва 25, 47, 52, 58, 157, 168, 174, 191, 196, 288, 317, 332
Нальчик 127, 132, 137, 174, 179, 183, 196, 211, 218, 285, 288, 292, 312, 354, 358, 362, 367, 371, 380
Новосибирск 157
Санкт-Петербург 10, 15, 123, 142, 275, 336, 341, 354, 358, 362
Саратов 79, 85
Ставрополь 117
Томск 322, 327
Тюмень 346

Научное издание

Микро- и нанотехнологии в электронике

Материалы XVI Международной научно-технической конференции

Нальчик: Каб.-Балк. ун т., 2026. − 389 с.

ISBN

В печать 01.07.2026

[Электронное издание].