

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет»

## СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

всероссийской научно-технической конференции  
**«ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ В  
СОВРЕМЕННОЙ МИКРО- И  
НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ»**  
*посвященной памяти д.ф.-м.н., профессора Билалова Б.А.*

(23-24 ноября 2020 г.)



МАХАЧКАЛА 2020

УДК 621.315  
ББК 32.853

Всероссийская научно-техническая конференция «Полупроводниковые материалы в современной микро- и нанoeлектронике», посвященная памяти д.ф.-м.н., профессора Билалова Б.А. (23-24 ноября 2020 г., ДагГТУ). – Махачкала: Формат, 2020. - 152 с.

В сборнике представлены тезисы и доклады участников Всероссийской научно-технической конференции «Полупроводниковые материалы в современной микро- и нанoeлектронике», посвященной памяти д.ф.-м.н., профессора Билалова Б.А. и состоявшейся в Дагестанском государственном техническом университете 23-24 ноября 2020 года. В докладах приведены результаты исследований ученых в области материалов и компонентов экстремальной микро- и нанoeлектроники, тонких пленок, физики и технологии наноструктурных материалов.

Материалы конференции представляют как научный, так и практический интерес для работников научно-образовательных учреждений, специалистов производственной сферы, а также для аспирантов и студентов вузов.

### **ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ**

**Суракатов Н.С.**, ректор Дагестанского государственного технического университета, к.э.н., доцент - председатель

**Быков В.А.**, д.т.н., профессор, Президент Нанотехнологического общества России

**Борлаков Х.Ш.**, д.ф.-м.н., профессор каф. общетеchnических и естественно-научных дисциплин Северо-Кавказской государственной академии

**Исмаилов Т.А.**, д.т.н., профессор, Президент Дагестанского государственного технического университета

**Каргин Н.И.**, д.т.н., профессор, проректор Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»

**Каллаев С.Н.**, д.ф.-м.н., профессор, заместитель директора по научной работе Института физики ДФИЦ РАН

**Кушхов Х.Б.**, д.х.м., профессор, зав. каф. неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова»

**Лучинин В.В.**, д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. микроэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова

**Муртазаев А.К.**, д.ф.-м.н., профессор, член-корреспондент РАН, председатель ДФИЦ РАН

**Пархоменко Ю.Н.**, д.ф.-м.н., профессор, научный руководитель АО «Гиредмет»

**Рембеза С.И.**, д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. полупроводниковой электроники и нанoeлектроники Воронежского государственного технического университета

**Рабданов М.Х.**, д.ф.-м.н., профессор, ректор Дагестанского государственного университета

**Сафаралиев Г.К.**, д.ф.-м.н., член-корреспондент РАН, профессор Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»

**Садыков С.А.**, д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. инженерной физики Дагестанского государственного университета

**Тешев Р.Ш.**, д.т.н., профессор, зав. каф. электроники и информационных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова

**Юрков Н.К.**, д.т.н., профессор, зав. каф. конструирования и производства радиоаппаратуры Пензенского государственного университета

**ISBN 978-5-907249-66-0**

© Дагестанский государственный технический университет, 2020

© Оформление. ИП Тагиев Р.Х., 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ДИАГНОСТИКИ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУР</b>	6
<i>Быков А.В., Бобров Ю.А., Котов В.В., Леесмент С.И., Поляков В.В., Быков В.А.</i> СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ – ОТ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУР МИКРО И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ ДО МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ	6
<i>Гаджиев С.М., Гаджиев А.С.</i> О ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ АКТИВАЦИИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДИГИДРОФOSFATОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.	18
<i>Юрков Н.К.</i> МЕТОДОЛОГИЯ СИНТЕЗА АДАПТИВНЫХ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ	24
<i>Агаларов А.М-З., Гусейнов М.М., Агаларов М.А.</i> ЭФФЕКТЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И БЛОКАДЫ СВЕТОВЫХ СОЛИТОНОВ В МНОГОСЛОЙНЫХ КЕРРОВСКИХ СИСТЕМАХ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ	33
<i>Кислюк А.М., Ильина Т.С., Кубасов И.В., Киселев Д.А., Темиров А.А., Турутин А.В., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАРЯЖЕННЫХ ДОМЕННЫХ СТенок В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ МЕТОДОМ ТОКОВОЙ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ	35
<i>Кубасов И.В., Кислюк А.М., Ильина Т.С., Киселев Д.А., Турутин А.В., Шпортенко А.С., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н.</i> ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКИ ВОССТАНОВЛЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ В ОБЛАСТИ СИЛЬНОЗАРЯЖЕННЫХ ДОМЕННЫХ СТенок	36
<i>Гусейнов Г.Г.</i> УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ОТНОСИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ ПЛОСКОГО СЛОЯ	38
<b>МАТЕРИАЛЫ И КОМПОНЕНТЫ ЭКСТРЕМАЛЬНОЙ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ</b>	41
<i>Кручонок В.Г.</i> РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ДЕТЕКТОРОВ GaAs:Cr К ОБЛУЧЕНИЮ ЭЛЕКТРОНАМИ И БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ	41
<i>Тулinceв М.В., Соломникова А.В., Зубков В.И.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТНОЙ ДИСПЕРСИИ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ДИОДАХ ШОТТКИ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ АЛМАЗА	44
<i>Алмашкина Н.С., Данилова Е.А.</i> К ПРОБЛЕМЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА МЕТАЛЛИЗАЦИИ ОТВЕРСТИЙ	47
<i>Кардашова Г.Д., Сафаралиев Г.К., Ризаханова С.У.</i> ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ	51
<i>Шабанов Ш.Ш., Кардашова Г.Д., Зугумов А., Гусейнов А.А.</i> ГОРЯЧЕПРЕССОВАННАЯ КЕРАМИКА SiC-AlN	55
<i>Шабанов Ш.Ш., Кардашова Г.Д., Халимбеков Р., Зугумов А.</i> МИКРОСТРУКТУРА СПЕЧЕННОЙ КЕРАМИКИ SiC-NbC	58
<i>Шабанов Ш.Ш., Кардашова Г.Д., Ашуров Г.Г.</i> ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЕРАМИК SiC-AlN И SiC-BeO	61
<i>Кардашова Г.Д., Сафаралиев Г.К., Ризаханова С.У.</i> СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КАРБИДКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ SPS	64

<b>ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b>	67
<i>Малкин А.А., Пронин И.А., Карманов А.А.</i> СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ОКСИДА ЦИНКА В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ НАНОСИСТЕМАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ	67
<i>Борлаков Х.Ш., Борлакова А.Х., Лепшокова С. А.</i> ОБ ОДНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ УТОЧНЕНИЯ МЕХАНИЗМА ОРБИТАЛЬНОГО И СПИНОВОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ КРИСТАЛЛАХ	70
<i>Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А.</i> ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА И ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ	74
<i>Гоглидзе Т.И., Дементьев И.В., Ишимов В.М., Суринов В.Г.</i> ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННОГО ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ	77
<i>Гаджимагомедов С.Х., Эмиров Р.М., Магомедов К.Э., Алиханов Н. М.-Р., Сайпулаев П.М., Рабаданова А.Э.</i> СТРУКТУРА НАНОПОРОШКА СОСТАВА $BaZrO_3$ , ТЕРМООБРАБОТАННОГО ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	80
<i>Гусейнов Г.Г.</i> ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МИКРОПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ, НАСЫЩЕННОЙ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА	83
<i>Гусейнов Г.Г.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НАНОЖИДКОСТИ	86
<b>ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ ОПТО-, МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА</b>	90
<i>Ионычев В.К., Шестеркина А.А.</i> ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕТОДИОДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ	90
<i>Ирзаев Г.Х., Адамов А.П.</i> ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ИЗДЕЛИЯХ ПРИБОРОСТРОЕНИЯ	92
<i>Хамидов М.М., Рабаданов М.Х., Магомедов Н.Н.</i> НЕОХЛАЖДЕМЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИК-ПРИЕМНИКИ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИМЕСЯМИ $Cu, Ce$ И $Sb$ КРИСТАЛЛОВ $CdS_xSe_{1-x}$	96
<i>Хасанов А.И., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В.</i> ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЕВ КРЕМНИЯ ПОСЛЕ ИМПУЛЬСНОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ	100
<i>Чукита В.И.</i> УСЛОВИЯ РОСТА, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $CdSe/SLYDA$	105
<i>Бутаев М.Р., Козловский В.И., Скасьирский Я.К.</i> ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ДИСКОВЫЙ ЛАЗЕР С ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКОЙ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ $ZnSe/CdS/ZnSe/CdS/ZnSe$	109
<i>Алиханов Н.М.-Р., Садыков С.А., Рабаданов М.Х., Гаджимагомедов С.Х.</i> ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ $Sm$ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $BiFeO_3$	112
<i>Нурмагомедов Ш.А.</i> СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(SiC)-(AlN)$ ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ	115
<i>Офицерова Н.В., Исабекова Т.И., Сулейманов И.С.</i> КОРРЕЛЯЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДКРЕМНИЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С ТИПОМ ПРОВОДИМОСТИ	119
<i>Ильина Т.С., Кислюк А.М., Кубасов И.В., Турутин А.В., Киселев Д.А., Куц В.В., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н.</i> ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ИНДУЦИРОВАННЫХ ДОМЕННЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В НЕПОЛЯРНЫХ СРЕЗАХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ	122
<i>Турутин А.В., Кубасов И.В., Кислюк А.М., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н., Киселев Д.А., Кобелева С.П., Соболев Н.А.</i> ПОДАВЛЕНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ШУМОВ В МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДАТЧИКАХ НА ОСНОВЕ БИДОМЕННОГО НИОБАТА ЛИТИЯ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ	123
<i>Сафаралиев Г.К., Г.Д.Кардашова, М.А.Гитикчиев, Дибиргаджиев Д.Ш.</i> ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ С НИТРИДОМ АЛЮМИНИЯ	125

<b>ТОНКИЕ ПЛЕНКИ</b>	128
<i>Тешев Р.Ш., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В.</i> ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ GaAs ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	128
<i>Гусев А.С., Каргин Н.И., Рьндя С.М., Тимофеев А.А., Сиглова Н.В., Антоненко С.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК AlN, ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ	131
<i>Гаджиев Т.М., Сафаралиев Г.К., Алиев М.А., Алиев Г.А., Гаджиева Р.М., Асхабов А.М.</i> КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙЯНИЕ ПЛЕНОК $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕНИЗАЦИИ	135
<i>Шахмаева А.Р., Исмаилов Т.А., Казалиева Э.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДЛЯ НАДЕЖНОГО МОНТАЖА КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ	139
<i>Гаджимагомедов С.Х., Шапиев Г. Ш., Эмиров Р.М., Алиханов Н. М.-Р., Гаджиев М.Х., Сайпулаев П.М., Рабаданова А.Э.</i> ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СВЕРХПРОВОДНИК 3 – ПОКОЛЕНИЯ: ПЛЕНКА СОСТАВА YBCO НА АМОРФНОМ СЛОЕ из $SiO_2$	143
<i>Абдулвагабов М.Ш., Рабазанов А.К.</i> ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПЛЕНОК ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО АМОРФНОГО УГЛЕРОДА	146
<i>Абдулвагабов М.Ш., Рабазанов А.К.</i> ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО АМОРФНОГО УГЛЕРОДА	149

УДК 538.95

## СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ – ОТ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУР МИКРО И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ ДО МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ

Быков В.А.<sup>1,2</sup>, Быков А.В.<sup>1</sup>, Бобров Ю.А.<sup>1</sup>, Котов В.В.<sup>1</sup>, Леесмент С.И.<sup>1</sup>, Поляков В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НТ-МДТ Спектрум Инструментс

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Москва, Россия

vbykov@ntmdt-si.com

*В работе изложены современные возможности сканирующих зондовых микроскопов для исследования свойств и метрологического контроля поверхностей и наноструктур, в том числе изделий микро- и нанoeлектроники и наноструктур для диагностики и изучения свойств живых клеток и вирусов для медицинской диагностики.*

**Ключевые слова:** сканирующий туннельный микроскоп, СТМ, сканирующий атомно-силовой микроскоп, АСМ, сканирующий зондовый микроскоп, СЗМ, комбинационное рассеяние, Рамановская спектроскопия, Рамановская микроскопия сверхвысокого разрешения, ближнепольная оптическая микроскопия, безапертурная сканирующая зондовая микроскопия ближнего поля, кантилевер, картридж, нанотехнология, нанометрология, нанoeлектроника, медицина, диагностика, онкология, вирусы.

*The paper outlines the modern capabilities of scanning probe microscopes for studying the properties and metrological control of surfaces and nanostructures, including micro and nanoelectronic products and nanostructures for diagnostics and studying the properties of living cells and viruses for medical diagnostics.*

**Keywords:** scanning tunneling microscope, STM, scanning atomic force microscope, AFM, scanning probe microscope, SPM, Raman scattering, Raman spectroscopy, ultra-high-resolution Raman microscopy, near-field optical microscopy, apertureless scanning near-field probe microscopy, cantilever, cartridge, cartridge, cartridge, nanometrology, nanoelectronics, medicine, diagnostics, oncology, viruses.

К настоящему времени сканирующая зондовая микроскопия вошла в состав классических методов исследования наноструктур и широко используется для качественной оценки физико-химических, геометрических, электрических, магнитных параметров поверхностей, биологических объектов, в том числе, живых клеток и их реакции на состав и параметры окружающей среды.

Кроме топографии высокого пространственного разрешения, сканирующие зондовые микроскопы позволяют измерять целый ряд физических свойств

поверхностных структур: распределение сил трения между зондом и поверхностью в процессе сканирования; распределение поверхностного электрического потенциала (Кельвин-мода); распределение поверхностной проводимости; распределение электрической емкости системы зонд-поверхность  $C(x,y)$ , а также  $dC/dz$ ,  $dC/dV$ ; распределение магнитных сил в системе зонд с заданной намагниченностью – поверхность; распределение пьезоэлектрических свойств; распределение теплопроводности; распределение механических свойств (модуля Юнга, твердости); распределение адгезионных свойств.

Сканирующие зондовые микроскопы позволяют:

- исследовать электрические свойства поверхностей, плотность поверхностных состояний;
- исследовать строение и свойства приповерхностных двойных слоев на границе – изучаемый объект, адсорбированный на твердой подложке – проводящая жидкость;
- изучать и диагностировать живые клетки и образцы тканей, взаимодействие вирусов и лекарственных препаратов с клетками конкретного организма;
- изучать с разрешением, значительно превышающим дифракционный предел, оптические свойства поверхностей;
- проводить исследования в режимах Рамановской, инфракрасной, терагерцовой спектроскопии поверхностей с пространственным разрешением до 10 нм;
- производить модификацию поверхности, замещать химические функциональные группы в режимах СЗМ литографии.

Сканирующий зондовый микроскоп «ВЕГА» с возможностью применения для исследования наноструктур микро- и нанoeлектроники. На универсальных сканирующих зондовых микроскопах, используемых для исследовательских работ, размер образцов в плоскости, обычно, не превышает 40 мм, хотя опционно может достигать и 100 мм (<https://www.ntmdt-si.ru/products/modular-afm/integra-ii>). Ограничение связано с требованием возможности получения высокого разрешения, которое должно составлять доли ангстрема. В современной микроэлектронике размеры пластин ограничиваются 300 мм. В России ни разрабатывающие институты, ни производства с такими пластинами пока не работают. Максимальный диаметр пластин составляет 200 мм. Именно под этот размер пластин и была произведена разработка конструкции прибора (рис.1).

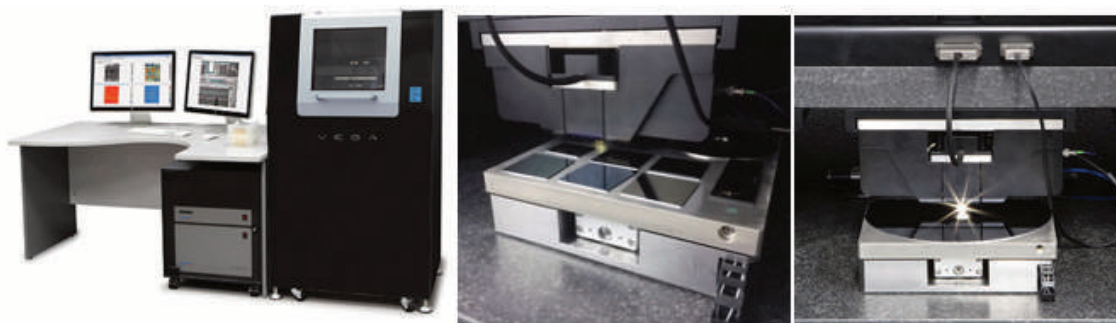


Рис.1. Сканирующий зондовый микроскоп ВЕГА (на столе пластина диаметром 200 мм (слева) и набор образцов)

Конструкция прибора выполнена так, что наряду с возможностью работы практически во всех режимах атомно-силовой микроскопии, в системе обеспечивается возможность получения атомарного разрешения. Корпус прибора выполнен из звукопоглощающих непылящих материалов, обеспечивающих возможность работы в чистых зонах. Система оснащена пассивной акустической защитой и активной системой подавления вибраций. В рабочей зоне прибора обеспечивается безвентиляторная термостабилизация с точностью 0,050 в интервале температур на 3-10 градусов выше температуры окружающей среды, что позволяет сводить термические дрейфы до рекордно низких уровней, обеспечивая возможность получения атомарного разрешения.

Система автоматического позиционирования «зонд-образец» позволяет проводить автоматические измерения как в заданных областях 200 мм пластины, так и работать с массивами образцов. При этом точность позиционирования на площади 200x200 мм<sup>2</sup> составляет 1 мкм.

Прецизионные датчики трубчатого пьезосканера и координатного стола обеспечивают высокую точность позиционирования в микро- и наномасштабах. Область сканирования пьезосканером 100x100 мкм<sup>2</sup>. Сканер оснащен высокоточными емкостными датчиками, обеспечивающими уровень шума менее 300 пм в плоскости образца и менее 30 пм по нормали. Температурный дрейф по всем трем координатам не превышает 0,2 нм/мин. Система обеспечивает скорость позиционирования до 8 мм/сек по X,Y (в плоскости образца).

Прибор обеспечен базовым набором методик, включающих как контактные измерения рельефа, распределения латеральных сил, регистрации токов растекания, измерения силовой микроскопии пьезоотклика, так и модуляционными методиками – измерения Теппинг моды с автоматической подстройкой параметров сканирования с отображением рельефа и фазы (режимы ScanTronics™), распределения потенциала (Кельвин-мода), распределения магнитных сил (в случае использования специальных магнитных зондов), электростатического взаимодействия, распределения изменений электрической емкости между зондом и образцом (рис. 2).

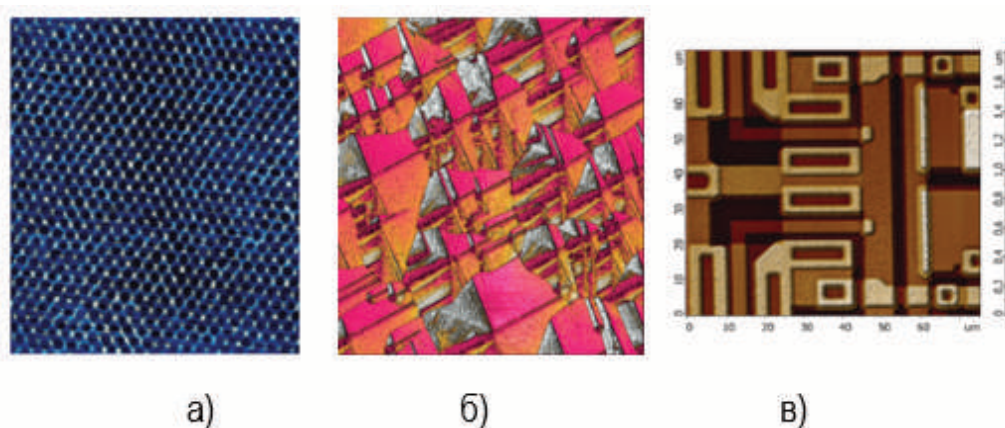


Рис. 2. Сканирующий зондовый микроскоп ВЕГА, (а) – атомное разрешение решетки HOPG, 6x6 нм; (б) – «черный» Si, 30x30 мкм; (в) – фрагмент интегральной схемы - режимы ScanTronics™ - автоматический подбор параметров сканирования в Теппинг моде



Атомарное разрешение обеспечивается, с одной стороны, мощной системой вибро- и акустической защиты и термостабилизацией функционального объема прибора, а, с другой, – разработкой высокоточного пьезосканера, обеспечивающего  $100 \times 100 \times 10$  мкм<sup>3</sup> сканирование и прецизионные трехкоординатные датчики с емкостной обратной связью с шумом по нормали менее 30 пм [1].

В АСМ ВЕГА используются новые методы сканирующей атомно-силовой спектроскопии – методы HybriD (YD), когда в процессе сканирования в каждой точке измеряется зависимость угла изгиба кантилевера от расстояния. Идея измерений такого типа была предложена еще в 90-е годы и называлась Jumping mode – прыгающая мода. Достоинства ее были понятны: интерпретация силовой кривой очень информативна, но на практике ее в то время применять было бессмысленно – процесс измерения силовой кривой занимал слишком долгое время, возможности электроники не позволяли. Кривая должна содержать не менее 1000 точек, что делало процесс сканирования очень медленным, так как измерение одной строки занимало не меньше минуты, а, следовательно, на один скан из 300 строк нужно было затратить около 5 часов, что совершенно неприемлемо. Появившаяся новая элементная база позволила сделать контроллеры, обеспечивающие скорость сканирования до 2Гц на строку и при этом снимать силовую кривую из 3000 измерений в точке. Эта возможность позволила реализовать режим сканирующей зондовой спектроскопии – HybriDTM mode (рис. 3). Прыжковая АСМ [2] позволяет измерять: рельеф поверхности в режимах притяжения и отталкивания, модуль Юнга, адгезию и работу адгезии, проводимость, латеральный и вертикальный пьезоотклик, температуру и теплопроводность, термоэлектрические свойства, электростатические свойства: потенциал поверхности, работу выхода, диэлектрическую проницаемость и т.д.

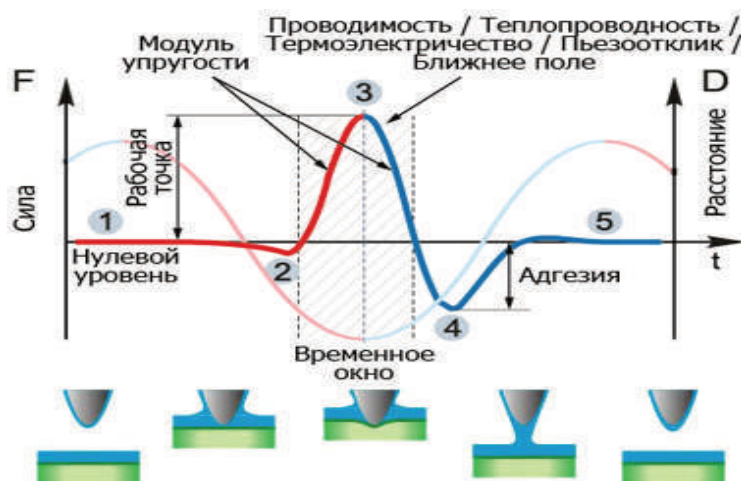


Рис. 3. HybriDTM mode – Прыжковая АСМ

Дальнейшее развитие HybriDTM mode позволило создать новые, очень информативно емкие методы, позволяющие измерять пьезоэлектрические свойства материалов (рис.4). В этом режиме в процессе измерения силовой кривой в нужный момент между зондом и образцом подается переменный электрический сигнал заданной амплитуды и частоты, что позволяет исследовать пьезоэлектрические материалы. Поскольку зонд АСМ отводится от поверхности в каждой точке

сканирования, сила латерального взаимодействия зонда и образца значительно уменьшается по сравнению с обычным контактным методом.

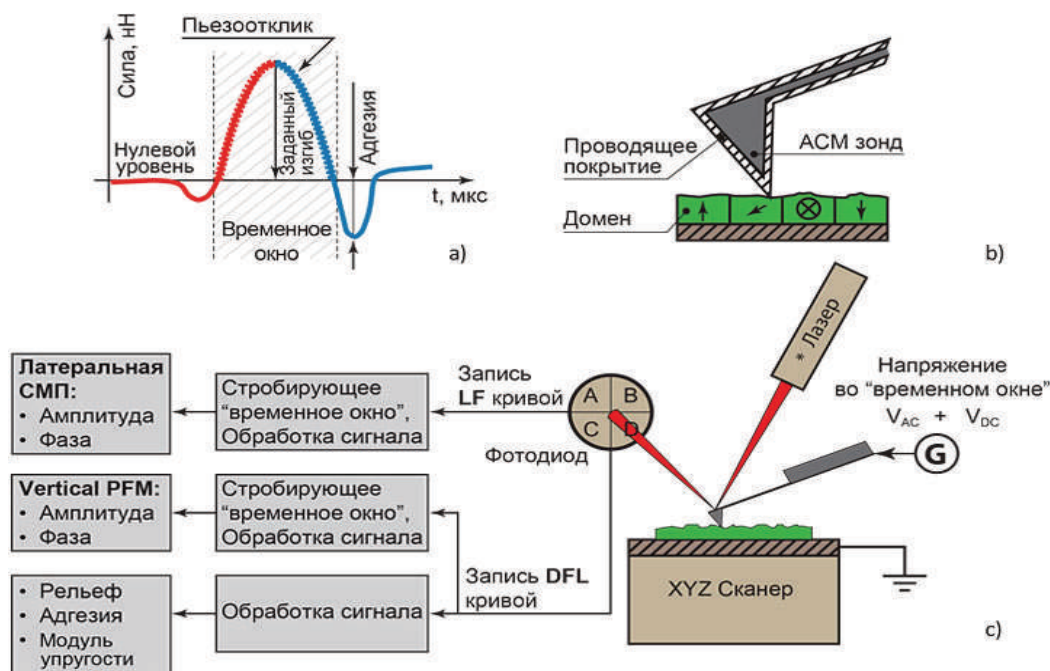


Рис. 4. Прыжковая АСМ пьезоотклика

Это дает новые возможности для исследований пьезоотклика мягких, плохо закрепленных и хрупких объектов, таких как биологические образцы, наночастицы.

Кроме того, становится возможным использование зонда АСМ с более высокой жесткостью и резонансной частотой. Благодаря этому была реализована возможность двухпроходных резонансных электростатических измерений: Кельвин-зондовая силовая микроскопия или электростатическая силовая микроскопия могут использоваться одновременно с измерениями рельефа, адгезии, модуля упругости и исследованиями пьезоотклика (рис. 5).

Рис. 5. Исследование сплава олововисмут прыжковой АСМ. Размер скана 10x10 мкм. Слева – топография, справа – поверхностный потенциал и модуль Юнга



СЗМ медицинская диагностика онкологических заболеваний. Атомно-силовая микроскопия позволяет измерять механические свойства поверхностных структур, что представляет большой интерес, в частности для решения задач медицинской диагностики. Измерения можно производить как на воздухе, так и в жидкости, например с использованием жидкостной ячейки, заполненной водным раствором, состав которого можно изменять в процессе эксперимента. В процессе исследований

[14, 15, 16] было показано, что методами атомно силовой микроскопии, измеряя упругость клеток, можно надежно диагностировать онкологию (рис. 6).

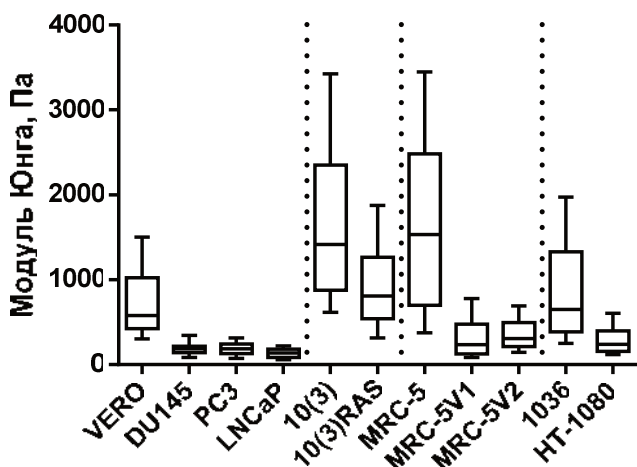


Рис. 6. Модули Юнга клеток четырёх клеточных систем

Для первой системы (клетки линии Vero – нормальные клетки и три линии рака простаты) измерения проводились в PBS при комнатной температуре, для остальных трёх систем – в стандартной среде культивирования клеток DMEM/HAM с добавлением HEPES (4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота) при 37°C. Скорость снятия силовых кривых – 1 мкм/с [16].

Существует дополнительная сложность при определении упругости поверхностных структур – необходимость использования специальных дорогостоящих кантилеверов (стоимость порядка 1000 руб. за шт.) с заданным радиусом кривизны на концах игл. Тем не менее, комбинация современных методов количественного определения жесткости HybriDTM mode в комбинации с возможностью автоматизированного подбора параметров сканирования (режимы ScanTronics™) при увеличении объема рынка может сделать методику рентабельной и оправданной, учитывая скорость получения достоверного анализа. Эта скорость по современным оценкам, может составить 3 ч. для определения канцерогенеза с вероятностью 95%.

**Капиллярная микроскопия.** Еще 1989 году американским физиком, профессором Паулем Хансма [11] было предложено при исследованиях поверхностей в растворах электролита в качестве зонда использовать капилляр с внутренним электродом. Измеряется ионный ток между электродом, помещенным внутрь капилляра с изолирующими стенками, и электродом в растворе электролита (рис. 7).

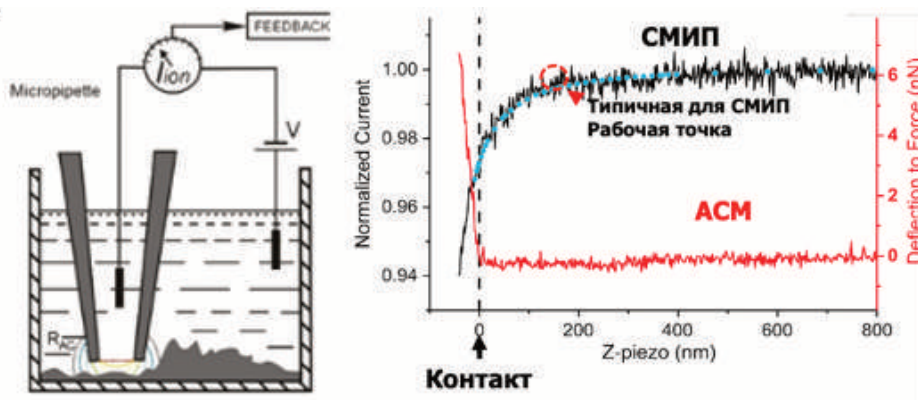
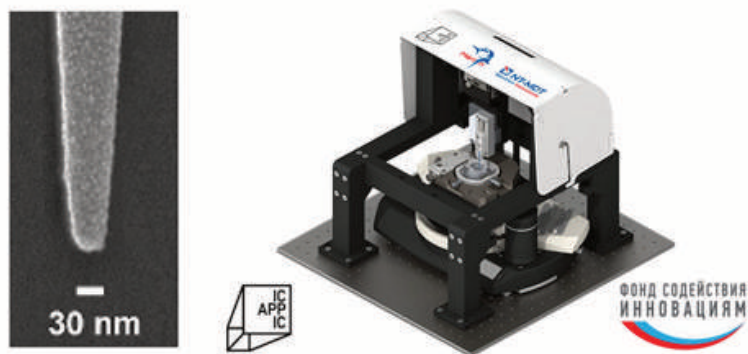


Рис. 7. Принцип работы микроскопов ионной проводимости

При этом ионы – переносчики тока, проходят только через кончик капилляра (материалом капилляра является диэлектрик, как правило, стекло) диаметр которого составляет единицы нанометров. При приближении к исследуемой поверхности ионный ток начинает изменяться. Сканирование производится в плоскости образца с использованием системы обратной связи при помощи трехкоординатного сканера с поддержанием изменения тока на заданном уровне (как правило изменение тока составляет доли процента, а сам ток порядка пА). Электроды могут быть, как правило, хлорсеребряные или платиновые (рис. 8).



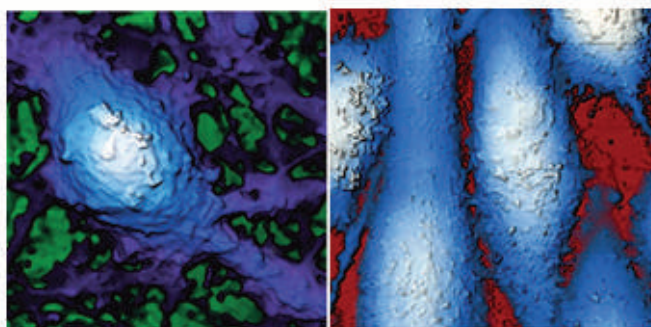
*Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображения кончика капилляра и измерительная головка системы АСМ-Раман-СМИП*

В настоящее время работы по капиллярной микроскопии получили серьезное развитие благодаря работам группы специалистов под руководством проф. Ю.Е. Корчева [12]. Капиллярная микроскопия становится мощным методом исследования, позволяющим работать, в том числе, с «живыми» объектами и при этом влиять на них.

К настоящему времени при поддержке фонда содействия инновациям разработана система NTEGRA Marlin (<https://www.ntmdt-si.ru/products/features/ntegra-marlin>).

В настоящее время разработана методика быстрого и надежного изготовления капиллярных систем для СМИП с диаметром выходного отверстия порядка 20 нм, что позволяет с высоким разрешением проводить измерения. При этом себестоимость зонда СМИП значительно ниже стоимости кантилевера АСМ.

На рис. 9 представлен СМИП изображения нейрона из гиппокампа мыши (10x10x6,3мкм) и клеток карциномы РС3 предстательной железы человека (40x40x6,8 мкм) [13].



*Рис. 9. СМИП изображения нейрона из гиппокампа мыши (10x10x6,3мкм) и клеток карциномы РС3 предстательной железы человека (40x40x6,8 мкм)*

Бесконтактный скачковый алгоритм СМИП позволяет проводить быстрые и стабильные измерения мягких и сильно «гофрированных» объектов с высоким

разрешением, таких, как живые клетки, в естественной физиологической среде. Поскольку метод сканирования гарантирует, что зонд всегда приближается к образцу в вертикальном направлении, становится возможным визуализировать даже те объекты, которые «подвешены» в пространстве.

Комбинация СМВП и HybriD™ метода АСМ расширяет область применимости количественного наномеханического картирования модуля упругости в реальном времени до 10 порядков (от единиц Па до десятков ГПа), сохраняя возможность проведения экспериментов с использованием одноточечной силовой спектроскопии. Слабое или неинвазивное взаимодействие острия зонда с образцом позволяет исследовать мягкие биологические и гелеобразные образцы, в том числе слабо прикрепленные к субстрату.

Приборный ряд НТ-МДТ СИ включает комбинированные системы, позволяющие одновременно работать в режимах атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамановскую), люминесцентной спектроскопии, безапертурной ближнепольной микроскопии с возможностью визуализации распределение модулированного вибрирующим зондом рассеянного излучения в видимом, ИК и терагерцовом диапазонах длин волн с разрешением до 10 нм.

В результате интенсивного развития микроэлектроники появились новые, мощные микропроцессоры, программируемые логические интегральные схемы, появляются схемы адаптивной логики, позволяющие создавать приборы с элементами искусственного интеллекта, что, при разработке необходимых алгоритмов и программного обеспечения существенно снижает требования к уровню пользователя приборов. Уже в настоящее время в функциях приборов введена возможность быстрого автоматического подбора параметров сканирования, что делает приборы доступными для материаловедов, технологов и, даже, школьников.

Развитие микро- и нанозлектроники рождает все более мощную элементную базу, позволяющую реализовать целый ряд режимов работы. Разработка и интеграция в программное обеспечение приборов алгоритмов искусственного интеллекта позволяет значительно снизить требования к специализации пользователей, позволяет быстро и эффективно работать на приборах с высоким качеством результатов.

*СЗМ в системе школьного и вузовского образования.* Для развития современных технологий исключительно важной задачей является подготовка специалистов. Это процесс необходимо начинать со школьной скамьи. Видеть и иметь возможность активно воздействовать на молекулярные структуры резко меняет и усиливает глубину понимания физики, химии, биологии. На рис. 10 приведены фото и возможности последнего варианта прибора НАНОЭДЬЮКАТОР, которым в настоящее время оборудованы десятки учебных классов России и мира. Этот прибор вошел в число лучших разработок мира по версии журнала Research & Developments в 2011 году.

*Сканирующая многофункциональная спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская) в комбинации с АСМ.* Представляет исключительный интерес интегрировать АСМ и методы спектроскопии. Для реализации этой идеи с конца 90-х годов нашей группой компаний были предприняты разработки систем.

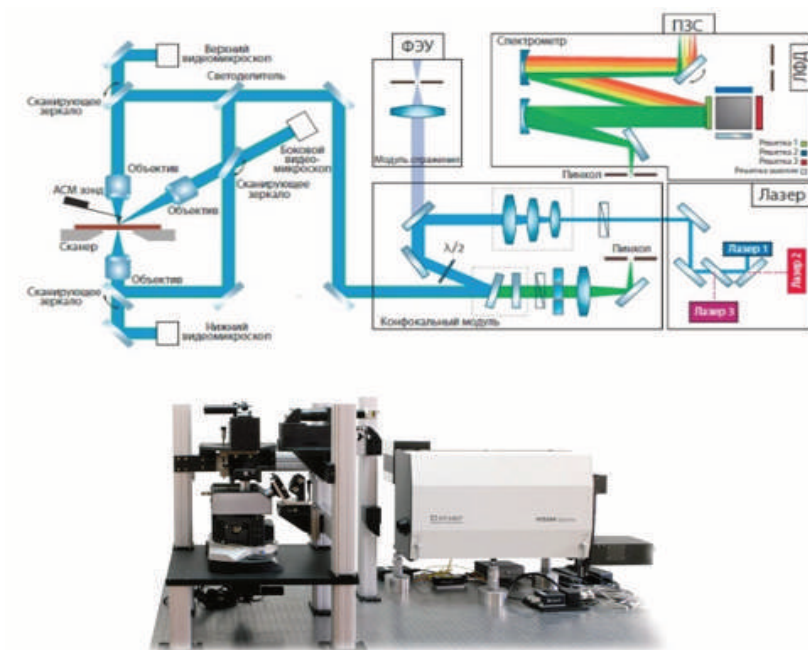


Рис. 10. Прибор для системы образования  
НАНОЭДЬЮКАТОР-II и  
изображения эритроцитов  
(размер скана 50x50 мкм),  
участка микросхемы (размер  
скана 30x30 мкм) и атомной  
структуры высоко-  
ориентированного  
пиролитического графита  
(СТМ скан размером 2x2 нм),  
полученные на этом типе  
приборов

Были созданы приборы линии СЗМ СПЕКТРА, включающие как атомно-силовую, так и сканирующую Рамановскую и люминесцентную спектроскопию. Разработка зондов со специальными покрытиями, способными концентрировать оптические плазмоны, позволило создать приборы на основе эффекта гигантского усиления Рамановского рассеяния – создать методы Tip Enhanced Raman Scatterings (TERS) [3-5]. На рис.11 изображена общая схема и фотография системы ИНТЕГРА-СПЕКТРА II разработки 2015-2020 года.

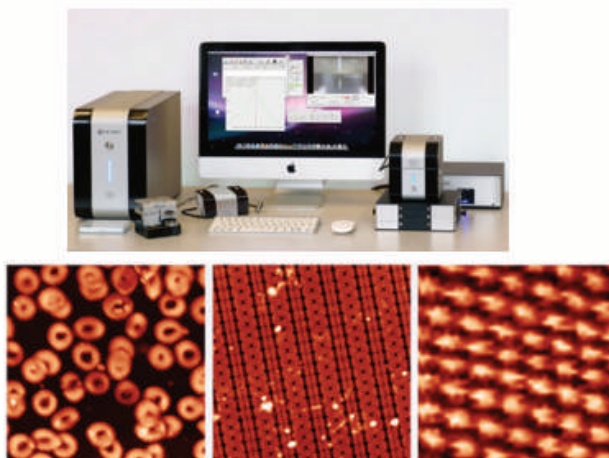


Рис. 11. Схема и фотография системы  
ИНТЕГРА-СПЕКТРА II

Новая оптическая схема состоит из трех независимых каналов возбуждения образца: сверху, сбоку и снизу. Каждый канал реализован в виде независимого модуля.

Важнейшим элементом системы является сам зонд СЗМ. На рис. 12 показан зонд СЗМ СПЕКТРА РАМАН. Для изготовления зондов используется кремний, с ориентацией плоскости зонда такой, что нормаль к ориентации зонда составляет 200.

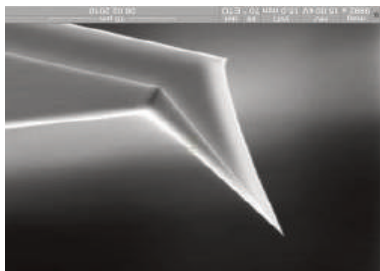
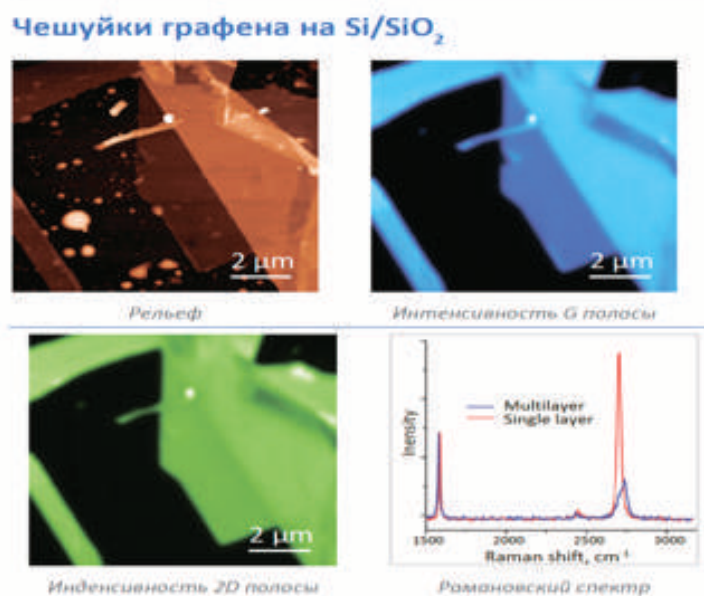


Рис. 12. Зонд СЗМ РАМАН

Зонд покрыт тонкой пленкой Ag-Au и является концентратором оптических плазмонов, обеспечивая эффект Tip Enhance Raman Scattering (TERS).

Открытый дизайн обеспечивает возможности модификации системы. Каждый конкретный канал позволяет наблюдать образец с помощью объектива с увеличением до 200х, возбуждать образец лазерным лучом, сканировать сфокусированным лазерным пятном по поверхности образца.

Рис. 13. TERS графена на кремнии со слоем окисла



Диапазон длины волны возбуждения составляет от 325 нм до 1064 нм\*. Автоматизированная юстировка оптической системы АСМ сводит к минимуму действия пользователя по её настройке.

Спектрометр может быть снабжен различными детекторами – ФЭУ, ЛФД, ПЗС. Рэлеевское и рамановское изображения могут быть получены одновременно (рис. 13).

Методика информативна для изучения, в том числе, предельно тонких углеродных материалов: графенов, углеродных нанотрубок, слоистых полупроводников, а также квантовых точек, нанопроволок и других материалов, активных в комбинационном рассеянии.

*Сканирующая ближнепольная микроскопия.* Ближнепольная оптическая микроскопия (СБОМ) развивалась с середины 70-х годов как апертурная микроскопия. Пространственное разрешение СБОМ, как правило, не превышало 100 нм. Наиболее интересное для практических применений направление начало развиваться с рождением идеи безапертурной ближнепольной оптической микроскопии [6, 7, 8].

Регистрируется модулированное вибрирующим, как правило, на первой резонансной частоте кантилевера рассеянным лазерным излучением. Разрешение определяется радиусом кривизны зонда, а интенсивность рассеянного излучения зависит от поляризуемости поверхностных структур, диэлектрической проницаемости, неупругого взаимодействия с поверхностными структурами образца.

На рис.14 приведена принципиальная схема и фотография прибора ИНТЕГРА-ИК. Система может работать в спектральном диапазоне 3 – 12 мкм в зависимости от используемого лазера. Наиболее интересны перестраиваемые каскадные лазеры, но для исследований полупроводниковых структур можно использовать и гораздо более дешевый CO<sub>2</sub> лазер, имеющий небольшой диапазон перестройки (9,4 – 10,6 мкм). На рис.15 приведены результаты исследования скола транзистора.

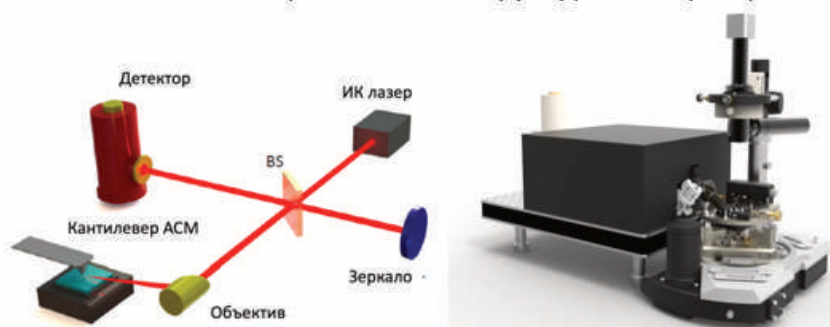
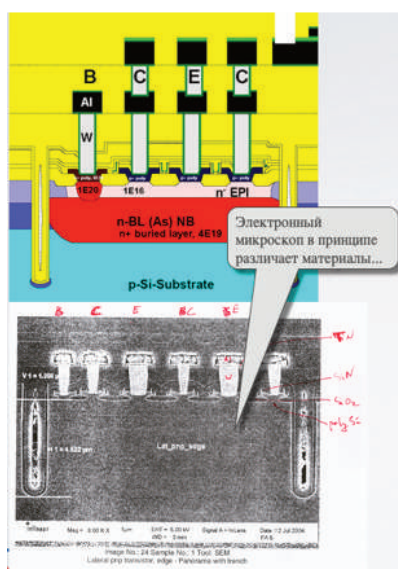
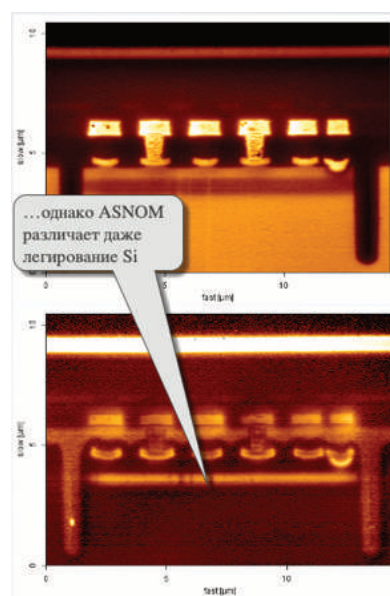


Рис. 14. Принципиальная схема и фотография прибора ИНТЕГРА-ИК



(а)



(б)

Рис. 15. Электронная микроскопия (слева) и ИК СНОМ (справа)

Слева – результат электронно-микроскопического снимка, а справа (б) – безапертурная ближнепольная ИК-микроскопия. На электронно-микроскопическом снимке легированная область не видна, а на ИК СБОМ она видна прекрасно.

Но наиболее интересна ИК СБОМ в случае использования перестраиваемых лазеров. При этом можно получать результаты по распределению на поверхности химических функциональных групп. Представляется интересным использование принципов безапертурной ИК-микроскопии с использованием перестраиваемых источников терагерцового излучения таких, как лазеры на свободных электронах. В этом случае появляется возможность «чтения» кодонов ДНК, идентификация белков и других крупных молекулярных объектов с разрешением до отдельных кодонов.

Можно уверенно констатировать, что к настоящему времени в России выполнены разработки и организовано производство практически полного, за



исключением сверхвысоковакуумных СЗМ, комплекса приборов и методов для исследования микро- и наноструктур с использованием сканирующих зондовых микроскопов. Для лабораторий созданы приборы линии ИНТЕГРА, для системы образования в школах и колледжах – бюджетные, но достаточно мощные НАНОЭДЬЮКАТОРЫ и СОЛВЕР-НАНО, а для исследовательских работ – приборы, кратко описанные в настоящей статье. Следует отметить, что развитие наноэлектроники, создание новой элементной базы дают возможность дальнейшего совершенствования приборов, все более внедрять системы искусственного интеллекта в программное обеспечение с раскрытием возможностей развивающейся элементной базы контроллеров, срок морального старения которых сегодня составляет около 5 лет.

#### Список литературы

1. <https://www.ntmdt-si.ru/products/automated-afm/vega>.
2. <https://www.ntmdt-si.ru/products/features/hybrid-mode>.
3. Stöckle Raoul M., Suh Yung Doug, Deckert Volker, Zenobi Renato. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy. // *Chemical Physics Letters*. 318 (1–3). P.131–136.
4. Thomas Schmid, Christian Camus, Sebastian Lehmann, Daniel Abou-Ras, Christian-Herbert Fischer, Martha Christina Lux-Steiner, and Renato Zenobi. Spatially resolved characterization of chemical species and crystal structures in CuInS<sub>2</sub> and CuGaxSey thin films using Raman microscopy. // *Phys. Status Solidi*. № 5. 2009. P.12.
5. Johannes Stadler, Thomas Schmid, and Renato Zenobi. Chemical Imaging on the Nanoscale – Top-Illumination Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. // *CHIMIA* 2011. 65. № 4. P. 235.
6. F. Zehnhäusern, Y.Martin, K.Wickramasinghe. Scanning interferometric apertureless microscopy – optical imaging with 10 Angstrom resolution. // *Science* 269. (1995). P.1083-1085.
7. B.Knoll, F.Keilmann, A.Kramer, R.Guckenberger. Contrast of microwave near field microscopy. // *Appl. Phys. Lett*. 70. 1997. P. 2667-269.
8. Kazantsev D.V., Kuznetsov E.V., Timofeev S.V., Shelaev A.V., Kazantseva E.A. Apertureless near-field optical microscopy. // *Physics-Uspekhi*. 2017. T. 60. № 3. C. 259-275.
9. Milovanovic M, Korchev YE, Lab MJ, Bashford CL et al. Scanning probe microscopy of soft samples: Comparison of AFM with SICM. // *BIOPHYSICAL JOURNAL*. 1997. Vol. 72. P. TU430-TU430.
10. <https://www.imperial.ac.uk/people/y.korchev/publications>.
11. Hansma P.K., Drake B., Marti O., Gould S.A.C., Prater C.B. The scanning ion-conductance microscope. // *Science*. 1989. 243. P. 641-643
12. Korchev Y.E., Bashford C.L., Milovanovic M., Vodyanov I., Lab M.J. Scanning ion conductance microscopy of living cells. // *Biophys. J*. 1997. 73. P. 653-658
13. Zhou Y, Saito M, Miyamoto T, Novak P, Shevchuk AI, Korchev YE, Fukuma T, Takahashi Y. Nanoscale imaging of primary cilia with scanning ion conductance microscopy. // *Analytical Chemistry*. 2018. V. 90. P.2891-2895.
14. Cross S.E. et al. Nanomechanical analysis of cells from cancer patients // *Nat. Nanotechnol*. 2007. V. 2. № 12. P.780–783.
15. Marko Loparic, Marija Plodinec, Roderick Lim. Cancer Diagnostic by Atomic Force Microscopy. // *Nature Nanotechnology*. 2012. V. 7, № 11.
16. Bastatas L. et al. AFM nano-mechanics and calcium dynamics of prostate cancer cells with distinct metastatic potential. // *Biochim. Biophys. Acta*. 2012. T. 1820. № 7. P. 1111–1120.
17. Efremov Y.M. и др. Mechanical properties of fibroblasts depend on level of cancer transformation // *Biochim. Biophys. Acta*. 2014. T. 1843. № 5. P. 1013–1019.
18. Ефремов Ю.М., Исследование механических свойств клеток и структуры цитоскелета методами атомно-силовой микроскопии // дисс. на соискание степ. канд. биол. наук. Москва, МГУ. 2014.

## О ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ АКТИВАЦИИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДИГИДРОФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Гаджиев С.М.<sup>1</sup>, Гаджиев А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет

<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет народного хозяйства  
Махачкала, Россия  
sindbad43@mail.ru

Исследованы высоковольтная электропроводность и релаксационные процессы в твердых электролитах дигидрофосфатов щелочных металлов. С ростом напряженности электрического поля электропроводность электролитов увеличивается, стремясь к предельному значению. Относительный рост проводимости увеличивается с ростом ионного радиуса катиона щелочного металла. В дигидрофосфате натрия при 360 К он достигает 66 %, а в дигидрофосфате цезия при 533 К – 208 %. С ростом температуры относительное увеличение проводимости увеличивается во всех электролитах. Активированное высоковольтными импульсными разрядами состояние (избыточная проводимость) электролитов сохраняется длительное время. Время релаксации, в основном, имеет порядок  $10^4$  с. Это время наибольшее у  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и при температуре 360 К составляет  $2,07 \cdot 10^5$  с.

**Ключевые слова:** протонный твердый электролит, фосфаты, высоковольтный импульс, электропроводность, пробой, активация, релаксация.

*High-voltage electrical conductivity and relaxation processes in solid electrolytes of alkali metal dihydrophosphates have been investigated. With an increase in the strength of the electric field, the electrical conductivity of electrolytes increases, tending to the limiting value. The relative increase in conductivity increases with an increase in the ionic radius of the alkali metal cation. In sodium dehydrogenate phosphate at 360 K, it reaches 66%, and in cesium dehydrogenate phosphate at 533 K - 208%. With increasing temperature, the relative increase in conductivity increases in all electrolytes. The state (excess conductivity) of electrolytes activated by high-voltage impulse discharges remains for a long time. The relaxation time is generally of the order of  $10^4$  s. This time is the largest for  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and at a temperature of 360 K it is  $2.07 \cdot 10^5$  s.*

**Keywords:** proton firm electrolyte, phosphates, a high-voltage pulse, conductivity, breakdown, activation, a relaxation.

В последнее время твердые электролиты нашли широкое применение для создания систем преобразования, хранения и передачи информации (химотронные приборы, сенсоры, таймеры, кулонометры, электрохимические датчики, химические источники тока и т.д.). Благодаря селективному транспорту протонов многие протонные твердые электролиты (ПТЭ) уже нашли практическое применение в качестве мембран электрохимических устройств: топливных элементов (ТЭ), водородных насосов и сенсоров, электролизеров для получения водорода,

мембранных реакторах (де)гидрирования углеводородов, электрохромных дисплеях и т.д. [1].

Эффективность их использования (повышение полезных удельных характеристик, снижение энергетических затрат и др.), прежде всего, зависит от величины проводимости применяемых электролитов. Одним из методов повышения проводимости ПТЭ и расплавов является их активация высоковольтными импульсными разрядами (ВИР-активация) [2, 3, 4]. Несмотря на перспективность и актуальность данного направления, проблема влияния сильных электрических полей (СЭП) на поведение ПТЭ изучена недостаточно. Особенно интересными объектами являются дигидрофосфаты щелочных металлов. Дигидрофосфаты калия, рубидия и цезия благодаря сегнетоэлектрическим и пьезоэлектрическим свойствам используются в качестве электрооптических модуляторов. С их помощью осуществляется быстрый поворот пучка световых лучей под действием электрического тока, и они предпочтительнее обычной ячейки Керра. Поэтому представляет интерес изучение характера высоковольтного конденсированного разряда в твердых электролитах дигидрофосфатов щелочных металлов, которые имеют более низкую температуру перехода в высокопроводящую фазу (среднетемпературные ПТЭ) по сравнению с высокотемпературными твердыми электролитами.

Настоящая работа посвящена краткому обзору высоковольтного поведения дигидрофосфатов щелочных металлов [3, 4, 5, 6]. Эксперименты проводились по методике, описанной в работах [2, 3]. Известно, что кристаллогидраты щелочных металлов теряют воду при нагревании в вакууме до 100°C. В экспериментах были использованы соли марки ХЧ. Для освобождения от остатков воды соли медленно нагревались в вакууме до 100°C. Сухие и размельченные нанопорошки солей засыпались в специальную прямоугольную или круглую металлическую форму и ставились под пресс под давлением 300 атм. и выдерживались в течение пяти часов. Полученные таким образом твердые электролиты толщиной около 1,5 ÷ 2 мм (в разных экспериментах толщина образца менялась) помещались в специально изготовленную из фторопласта ячейку.

Осциллограммы показывают, что продолжительность импульсов составляет десятки микросекунд, что исключает привнесение в электролит продуктов электролиза и перегрев его в сколько-нибудь заметной степени (рис. 1).

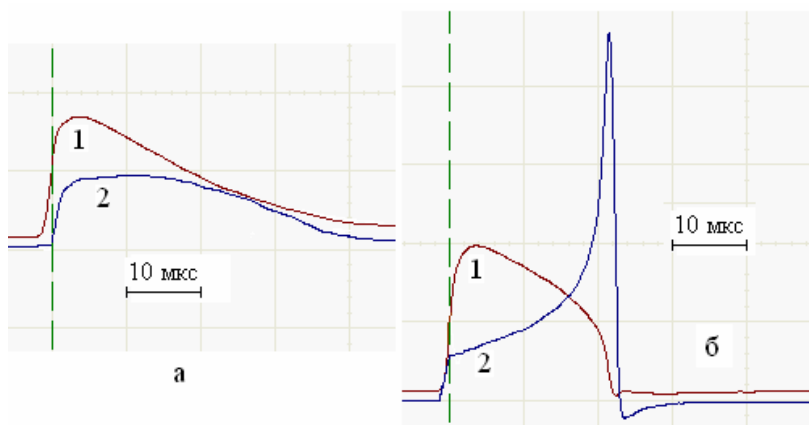


Рис. 1. Характерные осциллограммы напряжения (кривые 1) и тока (кривые 2) высоковольтного разряда в гидрофосфатах щелочных металлов:  
а – беспробойный разряд;  
б – пробой.

Эксперименты с дигидрофосфатом натрия проводились при температурах 319, 333 и 360 К. Эти температуры значительно меньше температуры разложения соли с образованием пирофосфата натрия (433 К). При температуре 319 К не удается доводить электропроводность соли до насыщения, так как при подаче напряжения амплитудой 1,4 кВ образец пробивался. Характерные осциллограммы беспробойного разряда и пробоя приведены на рис 1.

Эксперименты с дигидроортофосфатом калия проводились при температурах 477, 498 и 508 К. Эксперименты с дигидроортофосфатом рубидия проводились при температурах 450, 490, 520, 560 и 600 К (т. е. выше точки Кюри – 418,9 К). Эксперименты с дигидрофосфатом цезия проводились при температурах 493, 513 и 533 К. Полученные результаты зависимости относительного изменения проводимости от напряженности электрического поля на примере  $RbH_2PO_4$  приведены на рис.2.

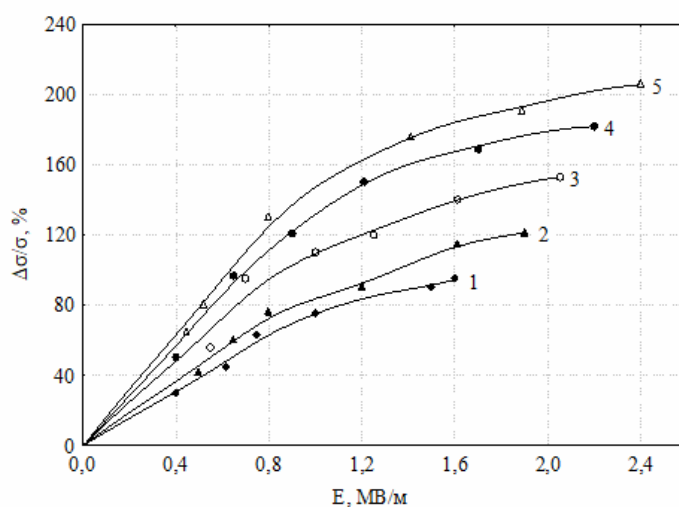


Рис. 2. Зависимость относительного изменения проводимости  $RbH_2PO_4$  от напряженности электрического поля при температурах: 1– 450; 2– 490; 3– 520; 4– 560; 5– 600 К.

Полученные значения высоковольтной электропроводности всех изученных дигидрофосфатов щелочных металлов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Предельная электропроводность дигидрофосфатов щелочных металлов

ПТЭ	T, K	$\sigma_0$ , ms	$\sigma_E$ , ms	$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$ , %	Примечание
$NaH_2PO_4$	319	3,95	4,76	20,6	Пробой
	333	6,07	8,88	46,3	
	360	5,78	9,62	66,0	
$KH_2PO_4$	477	9,65	20,46	120	Пробой
	498	10,87	27,39	152,5	
	508	11,98	33,34	178,2	
$RbH_2PO_4$	450	5,56	10,84	95,3	Пробой
	490	6,25	13,81	121,2	
	520	7,05	17,76	152,9	
	560	7,94	22,39	182,4	
	600	8,68	26,56	206,6	
$CsH_2PO_4$	493	7,73	17,39	125,4	
	513	8,98	22,90	155,2	
	533	10,16	31,29	208,1	

Как видно из рис. 2 и таблицы 1, с ростом напряженности электрического поля (НЭП) относительный рост проводимости увеличивается и имеет тенденцию к насыщению, с ростом температуры относительное изменение проводимости также увеличивается. Это указывает на то, что энергия активации предельной проводимости больше чем низковольтной, причем, примерно в 1,5 раза. Сравнение данных дигидрофосфатов рубидия и цезия [4,5] с дигидрофосфатми натрия [3] и калия [6] показывает, что в этом случае у дигидрофосфата рубидия цезия относительный рост проводимости значительно выше. Предельная электропроводность в дигидрофосфате рубидия при исследованных температурах не достигается. Это связано с тем, что в полях, больших указанных на рис. 3, электролит пробивается. Так, при  $T = 520$  К НЭП равна 2,1 МВ/м ( $U=4,2$  кВ, толщина образца 2 мм).

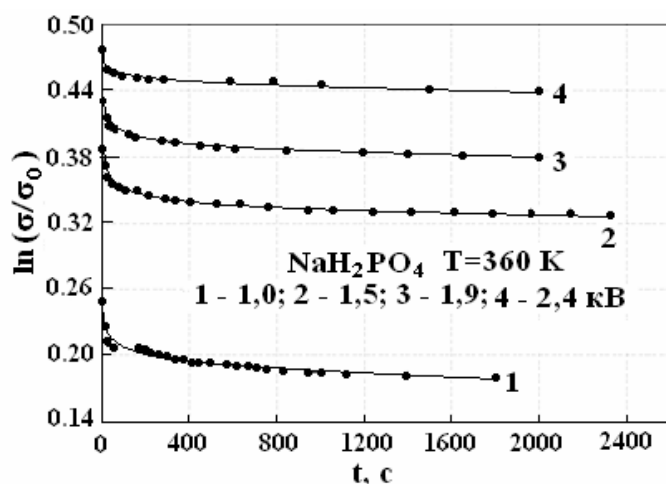


Рис. 3. Изменение  $\ln(\sigma/\sigma_0)$  во времени после ВИР в дигидрофосфате натрия при 360 К (амплитуды импульсных напряжений указаны на рисунке)

Наведенная избыточная проводимость (ВИР – активация) в дигидрофосфатов щелочных металлов после импульсных разрядов, как и во всех изученных ранее электролитах, сохраняется длительное время. На рис. 3 приведены характерные релаксационные кривые в координатах  $\ln(\sigma/\sigma_0)$  - время при температуре  $T=520$  К на примере  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Как видно из рис. 3, наибольшее изменение наведенной избыточной проводимости наблюдается в начальный момент времени после высоковольтных разрядов. Через 2 – 3 минуты релаксационные кривые подчиняются кинетическому уравнению первого порядка

$$\sigma(t) = \sigma'(0) \exp(-t/\tau),$$

где  $\tau$  - время релаксации,  $\sigma'(0)$  – значение проводимости электролита, экстраполированное к  $t = 0$  на линейном участке кривых  $\ln(\sigma/\sigma_0) = f(t)$ . На линейном участке релаксационных кривых методом наименьших квадратов определено время жизни неравновесных носителей заряда (следует отметить, что на этом участке релаксационный процесс все же носит колебательный характер с уменьшающейся амплитуды флуктуаций). С точностью до 5,0 % оно не зависело от амплитуды импульсного напряжения, а определялось температурой электролита. Рассчитанные значения времен релаксации избыточной проводимости всех исследованных электролитов приведены в таблице 2. Необходимо отметить, что при

пробое электролита, когда в процесс разряда включается наибольшая доля электронной составляющей проводимости, остаточные явления наведенной избыточной проводимости отсутствуют, т.е. система за время порядка  $10^{-6}$  с переходит в равновесное состояние. Это указывает на то, что ВИР-активация становится наиболее выгодной до пробойных явлений в данных электролитах.

Таблица 2. Время релаксации избыточной проводимости дигидрофосфатов щелочных металлов

Электролит	T, K	$\tau_{cp} \cdot 10^{-5}$ , с	$\delta$ , %
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	333	1,56	5,4
	360	2,07	5,5
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	477	2,96	4,1
	498	3,43	4,5
	508	4,57	4,9
RbH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	450	3,23	4,1
	490	3,67	4,5
	520	4,85	5,0
	560	5,07	5,2
	600	5,26	5,2
CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	493	3,53	4,3
	513	3,84	4,6
	533	4,96	5,0

Как видно, с ростом температуры время релаксации в дигидрофосфатах щелочных металлов увеличивается. Время релаксации того же порядка, что во всех ранее изученных электролитах [7] кроме дигидрофосфата натрия, в котором это время значительно больше. Уровень активации тем выше, чем выше амплитуда импульсного напряжения. Следует отметить, что активация дигидрофосфатов щелочных металлов происходит в процессе высоковольтного разряда, как и в гидросульфатах щелочных металлов [7]. Сопротивление электролита достигает минимального значения через 20–25 мкс после начала разряда. В то же время в гидросульфатах щелочных металлов минимальное сопротивление в процессе разряда достигается через 0,5-1 мкс. Скорее всего, это связано с сегнетоэлектрическими свойствами дигидрофосфатов ЩМ.

В общем случае следует рассматривать следующие возможные пути увеличения проводимости, часть из которых обсуждены в работах [4, 8]: 1) пробой электролита; 2) появление электронной составляющей проводимости; 3) тепловые эффекты, связанные с ВИР; 4) выделение щелочного металла или протона на катоде; 5) изменение механизма проводимости с дефектного на туннельный (связанное с фазовым переходом); 6) разложение электролита; 7) увеличение концентрации протонных дефектов; 8) рост подвижности носителей заряда.

Проведенный подробный анализ причин увеличения проводимости электролитов в сильных электрических полях показал [7, 8], что рост проводимости расплавленных и твердых электролитов при осуществлении высоковольтного импульсного разряда обусловлен как увеличением подвижности ионов, так и ростом их концентрации с сохранением электролитической природы.

При мощном высоковольтном разряде в зависимости от амплитуды напряжения некоторая часть Н-связей в ПТЭ и ионов разрушается. Дефектность структуры ПТЭ и их расплавов увеличивается за счет появления избыточных носителей тока. В материалах с высокой концентрацией свободных носителей, какими являются ПТЭ и их расплавы, кроме излучательной рекомбинации (свечение) возможен еще один вид рекомбинации – безызлучательная рекомбинация. В этом случае энергия, выделившаяся при «воссоединении» частиц в ассоциированные группировки или восстановления Н-связей, передается свободному носителю, который разменивает ее на серию фононов. Получив от внешнего СЭП большую энергию, ионы в дальнейшем сами способны бомбардировать соседние группировки, отдавая им часть своей энергии. Через некоторое время активированным (высокий уровень фононов) оказывается весь электролит. Поэтому в начальной стадии наблюдается более интенсивное уменьшение избыточной проводимости по гиперболическому закону.

Уровень активации электролита оказывается тем выше, чем больше сообщенная удельная энергия разряда (удельная энергия разряда – это энергия разряда, приходящаяся на единицу массы электролита). Одновременно с процессом активации происходит и рекомбинация связей с восстановлением Н-связей. Чем ближе система походит к энергетически выгодному равновесному состоянию, тем медленнее происходит и рекомбинация, подчиняющаяся уравнению реакции первого порядка.

Из приведенного выше анализа следует, что рост проводимости расплавленных и твердых электролитов при прохождении через них высоковольтных импульсных разрядов обусловлен как увеличением подвижности ионов, так и ростом их концентрации с сохранением электролитической природы.

#### Список литературы

1. Багрянцева И.Н. Среднетемпературные протонные проводники на основе смешанных гидросульфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов // дисс. к.х.н. Новосибирск. 2014. - 129 с.
2. Гаджиев С.М., Шабанов О.М., Магомедова А.О., Джамалова С.А. Предельные электропроводности и структура расплавленных хлоридов щелочноземельных металлов // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 10. С. 1212.
3. Гаджиев С.М., Шабанов О.М., Гаджиев А.С., Алиева С.С., Эфендиева Г.С. Высоковольтная электропроводность и динамика постактивационной релаксации твердых электролитов  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  // Вестник Дагестанского государственного университета. 2013. Вып.1. Естественные науки. С. 17-23.
4. Гаджиев С.М. Высоковольтная электропроводность дигидрофосфата рубидия и ее релаксация. // Сб. публикаций «Вопросы современной науки: проблемы, тенденции и перспективы» научного журнала Chronos. 2019. Вып. 11 (37). С.74-78.
5. Гаджиев С.М. Предельная электропроводность твердого электролита  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . // Проблемы современной науки. 2016. № 5 (21). С. 73-76.
6. Гаджиев С.М., Шабанов О.М., Гаджиев А.С., Алиева С.С., Эфендиева Г.С. Предельная электропроводность твердого электролита  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // Вестник Дагестанского государственного университета. 2014. Вып.1. Естественные науки. С.14-22.
7. Шабанов О.М., Гаджиев С.М. Эмиссионные спектры и высоковольтная электропроводность расплавленных солей. // Расплавы. 1990. № 2. С. 49-56.
8. Gadzhiev S.M., Shabanov O.M., Gadzhiev A.S., Salikhova A.M., Alieva S.S., Efendieva G.S. High-voltage electrical conductivity and its postactivation relaxation in the binary  $\text{NaHSO}_4$ – $\text{CSHSO}_4$  system // Russian metallurgy (Metally). 2015. Т. 2015. № 2. P.103-109.

## МЕТОДОЛОГИЯ СИНТЕЗА АДАПТИВНЫХ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ

Юрков Н.К.

Пензенский государственный университет

Пенза, Россия

yurkov\_nk@mail.ru

*Работа посвящена развитию фундаментальных основ конструкторско-технологического проектирования радиоэлектронных средств ответственного назначения, функционирующих в жестких условиях эксплуатации. Совершенствование и развитие методологии структурно-параметрической оптимизации сложных радиоэлектронных систем приводит к синтезу динамической самовосстанавливающейся системы. Подобный процесс неразрывно связан с разработкой высокоуровневой системы самодиагностики. Проведен выбор оптимальной совокупности контролируемых параметров на основе единой надежно-ориентированной модели. Усовершенствована методология структурно-параметрической оптимизации в плане создания методики построения динамической самовосстанавливающейся системы.*

*Предлагается фундаментальный подход, позволяющий синтезировать квазиоптимальную структуру высоконадежных электронных средств с возможностью последующей адаптации полученной структуры под выполнение поставленной задачи при выходе из строя части узлов и/или блоков разработанной системы, и тем самым создать методику синтеза высоконадежной аппаратуры на основе структурно-параметрического синтеза системы и адаптивной системы самодиагностики.*

**Ключевые слова:** модель, структурно-параметрическая оптимизация, самодиагностика, самовосстановление, гомеостазис.

*The work is devoted to the development of the fundamental foundations of the design and technological design of critical radio electronic equipment operating in harsh operating conditions. The improvement and development of the methodology for structural and parametric optimization of complex radio-electronic systems leads to the synthesis of a dynamic self-healing system. This process is inextricably linked to the development of a high-level self-diagnosis system. The choice of the optimal set of controlled parameters on the basis of a unified reliability-oriented model is carried out. The methodology of structural-parametric optimization has been improved in terms of creating a methodology for constructing a dynamic self-healing system.*

*A fundamental approach is proposed that makes it possible to synthesize a quasi-optimal structure of highly reliable electronic devices with the possibility of subsequent adaptation of the resulting structure to the fulfillment of the assigned task in case of failure of a part of the nodes and / or blocks of the developed system, and thereby to create a method for the synthesis of highly reliable equipment based on the structural-parametric synthesis of the system and adaptive self-diagnosis system.*

**Keywords:** model, structural-parametric optimization, self-diagnostics, self-healing, homeostasis.



В современном мире в условиях цифровизации промышленного производства важнейшее значение имеет проблема совершенствования научно-методических основ повышения надежности сложных технических систем (СТС), в том числе и мероприятий по повышению долговечности и безотказности деталей и узлов, обоснование величины межремонтных периодов, нормативов расхода сменно-запасных частей и объема ремонтов. Необходимо в новых условиях сформулировать требования по надежности, применительно к заданным условиям эксплуатации, и решить проблему безотказности на протяжении всего жизненного цикла изделия. Актуальной является проблема разработки и совершенствования методологии структурно-параметрической оптимизации проектных решений высоконадежных радиоэлектронных средств (РЭС) с учетом прогнозирования и управления показателями эффективности на этапе эксплуатации.

При этом требуется разработка фундаментальных физико-математических основ синтеза структуры обеспечения высоконадежного функционирования электронных средств путем создания системы диагностики и внутренней реконфигурируемости для определения и управления областью работоспособности при внешних воздействующих факторах. Необходимо создание теоретических основ учета комплексного сочетания внешних воздействующих факторов на узлы электронной аппаратуры.

Обеспечение бесперебойности и безопасности работы СТС, в том числе радиоэлектронной техники, за счет множественного резервирования элементов вступает в прямое противоречие с требованиями микроминиатюризации, снижения массогабаритных размеров и, в конечном счете, надежности аппаратуры. Внешние воздействующие факторы (ВВФ) обладают такой неопределенностью структуры и параметров, что для создания РЭС длительного функционирования в настоящее время приходится прибегать к защитным мерам по обеспечению повышенной прочности (механической, электрической, радиационной и т.п.), а также к резервированию, что приводит к значительной избыточности применяемых подсистем, блоков и компонентов.

Альтернативным подходом к решению данной проблемы может выступить синтез сложных систем на основе принципов саморегуляризации – гомеостаза (относительного динамического постоянства состава и свойств внутренней среды и устойчивости основных функций), что достигается самовосстановлением критичных элементов,

Современный уровень развития цифровой цивилизации позволяет начать интенсивное применение известных в живой природе принципов саморегуляризации (по типу иммунитета живого существа). Для этого на основе анализа больших данных о состоянии СТС следует осуществлять постоянное прогнозирование процессов развития отказов и предпринимать превентивные меры по предотвращению этих отказов. Увеличение временного промежутка прогнозирования отказов позволяет синтезировать элементы системы (пассивные, активные подсистемы, радиокомпоненты, и др.) взамен тех, которые предполагаются близкими к состояниям отказа, что, в конечном счете, обеспечивает высокую надежность и безотказность системы в целом. Необходимо выработать стратегию не только синтеза новых

подсистем и компонентов, но также и научить систему в автоматическом режиме перепрограммировать саму себя (например, ПЛИС) с целью реализации оптимального управления. В этих условиях крайне остро ощущается необходимость в разработке теоретических основ создания адаптивных самовосстанавливающихся реконфигурируемых структур радиоэлектронных систем.

Научная значимость проблемы состоит в развитии фундаментальных основ конструкторско-технологического проектирования радиоэлектронных средств для жестких условий эксплуатации. Масштаб решаемой проблемы определяется многофакторностью взаимного влияния ВВФ, в том числе, температурных и механических воздействий, применительно к индивидуальной конструкции самовосстанавливающихся элементов радиоэлектронной системы.

В процессе синтеза сложных, многопараметрических, высоконадежных РЭС ответственного применения требуется построение области работоспособности, а также оценка и управление запасами. Не менее актуальной является проблема разработки методологических аспектов синтеза критерия оптимальности для компонентов и систем в целом в условиях изменяющихся внешних воздействий. Решение оптимизационных задач для высоконадежных систем, в которых показатели надежности выступают в роли целевых функций, представляет собой сложную научно-техническую проблему, описываемую системой нелинейных дифференциальных уравнений большого порядка. Принимая заранее допущения относительно ее области применения удается использовать упрощенный математический аппарат оценки надежности, что существенно снижает ранг решения проблемы.

Таким образом, актуальность синтеза адаптивных самовосстанавливающихся систем (Adaptive Self-Recovering System – ASRS), обеспечивающих бесперебойную работу систем ответственного назначения при длительной эксплуатации в жестких условиях, не вызывает сомнения. Необходима стратегия квазиоптимального управления структурно-параметрической организацией бортовых РЭС ответственного назначения в условиях изменяющихся начальных, текущих и пролонгированных состояний окружающей среды и системы. Следует осуществить синтез алгоритмов управления, обеспечивающих надежность функционирования и живучесть РЭС в реальных условиях эксплуатации с учетом накопившейся усталости как элементов, так и всей конструкции в целом. При этом необходимо обеспечить контроль за их состоянием, провести моделирование развития дефектов, возникающих в ходе влияния внешних воздействующих факторов (ВВФ), воздействие старения, усталостной прочности материалов, с последующим восстановлением нарушенных связей (элементов, компонент). Математически это представляет собой решение обратной задачи теории надежности с последующим выявлением не критичных по внешним воздействующим факторам компонентов, на основе чего проводится структурно-параметрический синтез РЭС.

*Анализ механизма управления самоорганизующихся систем.* На высоком уровне самоорганизации возникает необходимость оптимизации систем управления, для чего осуществляется моделирование механизма управления.

Для организации самоуправления сложных систем необходима система управления (СУ), которая не обрабатывает, а вырабатывает цель автоматически внутри себя. А поскольку система управления по определению предназначена для достижения уже выбранной цели, новая система, вырабатывая цель, превышает функции, возлагаемые на СУ, являясь еще и системой автоматического целеуказания [1].

Автоматический выбор цели (это может быть как локальная, так и частная цели) может быть реализован при условии оценки степени приближения системы к ее глобальной цели, которая должна быть представлена не декларативно, а как известная совокупность условий, т.е. глобальная цель должна быть декомпозирована на множество подцелей (локальных, частных, временных, переходных и т.д.), а это возможно только на основе искусственного интеллекта, способного находить с точки зрения разума и интуиции человека обоснованные решения. При этом система управления должна строиться на основе динамической экспертной системы, представляющих собой банк данных, знаний и алгоритмов, сформированных на основе опроса экспертов, и обладающий высокоуровневым интерфейсом.

Подобная система управления обладает двумя контурами обратной связи, один из которых замыкается с помощью измерителей информации и исполнительных звеньев через управляющий субъект, обрабатывая воздействия внешней среды, и тем самым превращаясь в саморегулируемую систему (рис. 1).



Рис. 1 Обобщенная модель механизма управления для самоорганизующихся систем

Первый контур обратной связи представляет традиционную систему управления. Второй контур управления замыкается через систему накопления опыта, память, тезаурус и, тем самым, формируя саморазвитие системы.

Как известно, воздействие внешней среды вызывает отклонение параметра объекта от нормы. Возникает информация, обратная связь, что, в конечном счете, формирует замкнутые контуры управления и ее функциональные системы. Истоки активности системы связаны с исходными моментами любого управленческого

процесса – с целевой функцией и отклонением. Цель выступает как способ объединения различных действий в некоторую последовательность или систему, которую называют операцией.

Цель управления – значения, соотношения значений координат процессов в объекте управления или их изменения во времени, при которых обеспечивается достижение желаемых результатов функционирования объекта. Без отклонения нет информации для управления и самого процесса управления, нет развития. Система вне среды не может быть активной, ибо только ее взаимодействие со средой, возникающие при этом отклонения, противоречия создают необходимое условие активности системы, ее самодвижения в направлении самосохранения [2].

Любого типа упорядоченность возникает в результате какого-то воздействия окружающей среды на систему, которая, приспособляясь к изменяющимся условиям, накапливает полезную для себя информацию, повышает уровень своей организации. В терминах теории управления [3] и общей теории систем [4] сигналы, которыми обмениваются объекты, обычно могут интерпретироваться как возмущающие воздействия, рассматриваемые либо как побочные (нежелательные) результаты функционирования процессов, либо как управления, используемые для формирования желаемого поведения объекта.

Развиваться с качественными изменениями, возрастанием уровня организации способны лишь открытые системы, в которых каждый процесс предстает как противоречивое единство самообусловленности и внешней обусловленности, единство внутренних и внешних противоречий. Соотношение и роль их в контексте «источника развития» должны быть пересмотрены с выходом на концепцию открытых систем [4].

Функциональные системы возникли под воздействием внешней среды благодаря качественному упорядочению связей: информация как отражение, как сигнал отклонения стала образовывать (в виде отрицательной обратной связи) замкнутые контуры саморегуляции – гомеостазис (рис. 2).

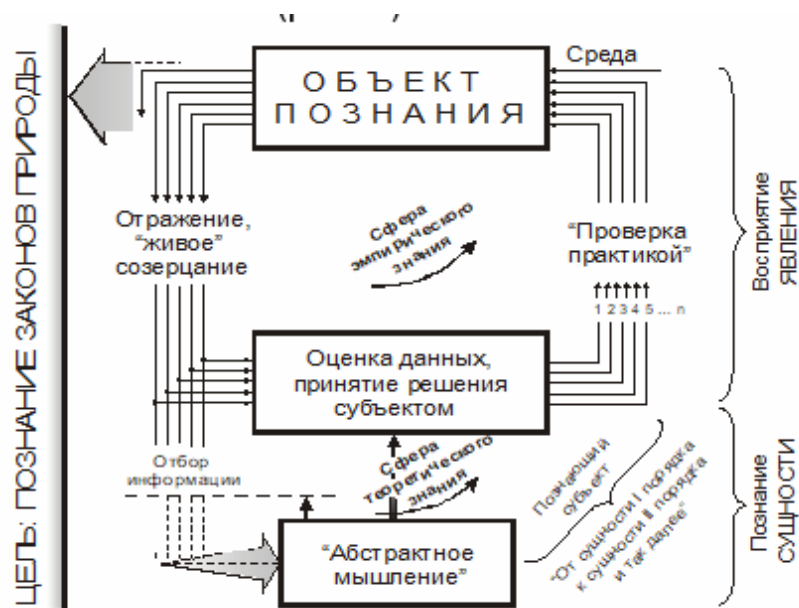


Рис. 2. Двухконтурная модель структуры познания

Чтобы представить дальнейшее развитие сложных радиоэлектронных систем длительного функционирования в виде развития процесса познания необходимо создать концептуальную модель сложной системы и сравнить с существующей информационной моделью того идеального объекта, к структурно-параметрическому синтезу которого мы приступаем. В работе [3] приведена схема взаимодействия информационной и концептуальной моделей при принятии решения (рис. 3).

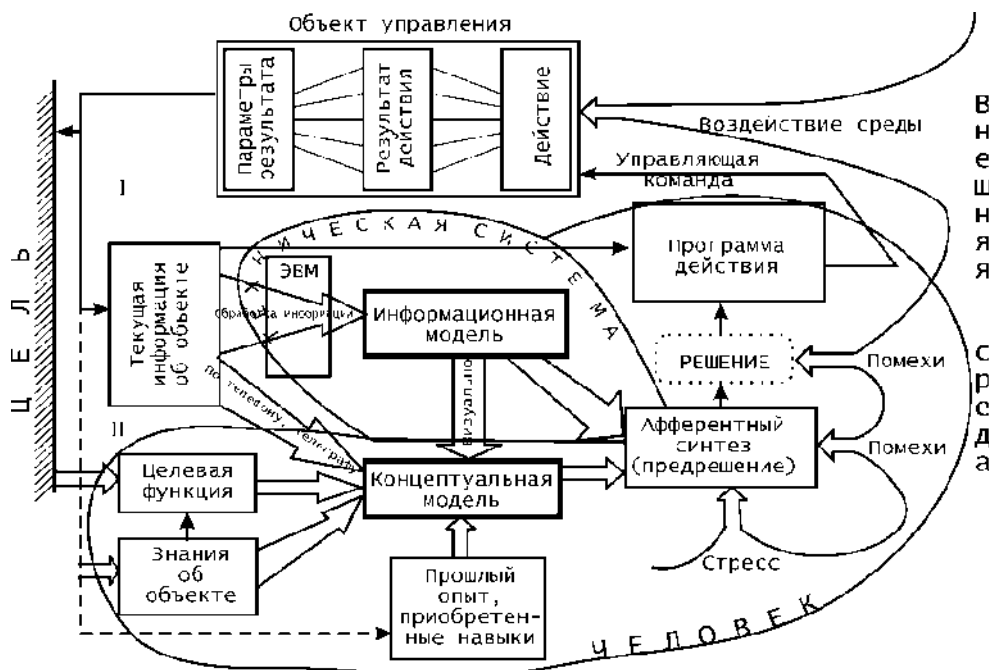


Рис. 3. Схема взаимодействия информационной и концептуальной моделей

К гомеостазису относится и иммунитет – как система защиты организма от всего генетически чужеродного (микробов, чужих клеток, тканей) или генетически изменившихся собственных клеток. Иммунитет осуществляет контроль за внутренним постоянством организма. Гомеостазис характеризует, таким образом, I этап становления феномена управления [5].

Для иллюстрации II этапа становления механизма управления приведем следующий пример. Вертикально стартующую тяжелую ракету через десяток секунд после старта, когда она набрала расчетную скорость, необходимо начинать разворачивать (наклонять) в сторону цели. Включается программный механизм, формирующий команды на разворот объекта (по «жесткой» программе) в нужном направлении, на нужный угол. При этом автомат стабилизации продолжает работать, обеспечивая устойчивость объекта и при этой манипуляции [6].

В процессах организации живой природы и ноосферы цель выступает как некоторое опережающее отражение действительности, как выражение потребности кибернетической системы. Анализ истории развития науки и техники показывает, что чем актуальнее целевая функция, тем активнее, быстрее идет процесс добывания и внедрения новой информации (например, ход работ по расщеплению атомного ядра, созданию ЭВМ, ракетно-космических систем, лазеров и т.п.) В то же время структуры, имеющие менее актуальную целевую функцию (менее потребные, пользующиеся

меньшим спросом), в большей мере подвержены отрицанию, иначе говоря, оттесняются более актуальными структурами [7].

Таким образом, развитие в природе – это цепь диалектических отрицаний, причем не все сущее отрицается в равной мере. Каждое отрицание, отвергая предшествующие звенья с сохранением положительного, содержащегося в них, осуществляет негэнтропийный отбор, создает, в конечном итоге, порядок, все более концентрируя в высших звеньях наиболее актуальные (ценные, живучие) элементы и наиболее целесообразные информационные структуры.

*Синтез системы структурно-параметрической оптимизации СТС.* Методика структурно-параметрического синтеза высоконадежных самовосстанавливающейся аппаратуры строится на основе следующих положений [4]:

- применение системного подхода для учета комплексного влияния внешних воздействующих факторов на узлы электронной аппаратуры, отличающегося созданием мультиагентной цифровой модели, ориентированной на динамическую индивидуальную оценку показателей надежности;

- разработка процедуры учета в цифровой модели электронного блока комплексного воздействия вибрационного, температурного и электромагнитного воздействий на элементы блоков;

- разработка системы автоматизированного интеллектуального выбора минимального необходимого набора индикаторных показателей электронной аппаратуры, предназначенного для мониторинга и оценки показателей надежности с требуемым уровнем достоверности;

- разработка процедуры, а также ее программной и аппаратной реализации для динамической оценки работоспособности электронной аппаратуры на основе индикаторных показателей;

- разработка системы оценки показателей надежности проектируемых узлов, в том числе мелкосерийного и единичного исполнения, на основе выбранных индикаторных показателей, ориентированных на интеграцию в цифровые модели современной аппаратуры и отличающихся возможностью динамического контроля граничных с отказами состояний;

- разработка моделей и алгоритмов прогнозирования остаточного ресурса узлов при динамическом контроле индикаторных показателей электронной аппаратуры в процессе эксплуатации;

- разработка процедуры реконфигурации сложных электронных систем.

Не теряя общности рассуждений дальнейшие выкладки будем делать с учетом того, что под сложной технической системой подразумевается сложная радиоэлектронная система.

Графическое представление указанных подходов дано на рис. 4.

Проблема заключается в определении алгоритмов структурно-параметрического управления системой, находящейся под воздействием случайных факторов, на основе первичного определения положения динамической системы в фазовом пространстве и результатов прогнозирования состояния системы в реальном времени. Далее предстоит выявить конфликтные ситуации; определить параметры квазиоптимального управления в реальном пространстве и времени; распределить функции управления

между человеком и техническими устройствами и осуществить синтезированное управление [7].



*Рис. 4. Система структурно-параметрического синтеза самовосстанавливающихся РЭС*

Это позволяет повысить эффективность принимаемых решений на основе обеспечения точности и устойчивости решения обратной задачи математической теории управления.

Далее необходимо построить систему, которая могла бы скоординировать работу всех систем управления, задействованных в функциональной структуре РЭС, т.е. достичь такой эффективности с позиций аппаратуры длительного функционирования, в которой в ходе эксплуатации возможны изменения (деградация) штатного поведения подсистем и систем в целом, вызванные неисправностями или внешними возмущающими факторами (ВВФ), имеющими как объективный, так и субъективный характер, и позволяющую осуществлять оперативное формирование взаимосвязанных процедур мониторинга и управления состоянием РЭС, при котором обнаружение, локализация и ликвидация сбоев и отказов в них будет происходить раньше, чем станут проявляться возможные отрицательные последствия неисправностей.

Структура адаптивной самовосстанавливающейся системы представлена на рис. 5. Подобные самовосстанавливающиеся системы могут быть использованы для эффективного решения широкого спектра проблем, связанных с возмущениями и нестационарными системами. Эффективность решения достигается заменой большой и сложной модели набором простых локальных моделей. Согласованное поведение некоторой подгруппы агентов приводит к уменьшению размерности пространства состояний. Возмущения внешней среды могут приводить к нарушению согласованности в поведении некоторых групп агентов, и это будет соответствовать увеличению размерности пространства состояний.

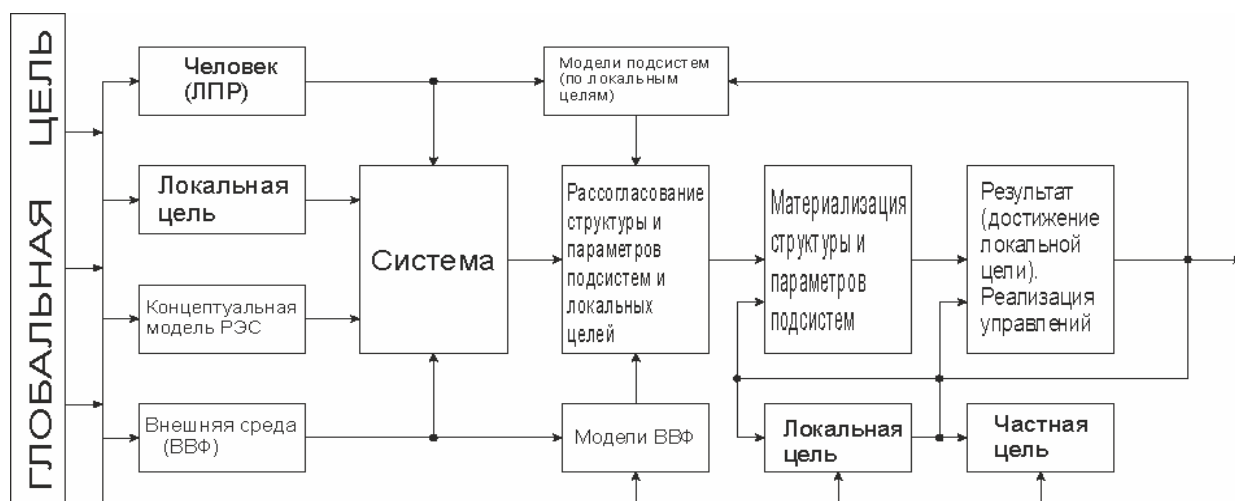


Рис. 5. Структура адаптивной самовосстанавливающейся системы

При решении оптимизационных задач реального времени критерий оптимальности в некоторых случаях может изменяться (например, вследствие «дрейфа» характеристик объекта). Такие задачи называют нестационарными.

Таким образом, полученные результаты ориентированы на использование при разработке и эксплуатации широкого спектра электронной аппаратуры как общегражданского назначения, так и ответственного применения (мелкосерийного и единичного исполнения), в том числе для ракетно-космической и транспортной техники нового поколения.

#### Список литературы

1. Юрков Н.К. Синтез концептуальной модели предметной области. Особенности моделирования сложных систем // Измерительная техника. 2004. № 2. С. 11-14.
2. Юрков Н.К. Модели и алгоритмы управления интегрированными производственными // Пенза, ИИЦ Пенз. гос. ун-та. 2003. – 198 с.
3. Yurkov N.K. Synthesis of a conceptual model of a subject domain. // Characteristic features of modeling complex systems Measurement Techniques. 2004. T. 47. № 2. С.128-133.
4. Юрков Н.К. Особенности управления сложными системами на основе концептуальных моделей // Измерительная техника. 2004. № 4. С.14-16.
5. Grishko A., Goryachev N., Kochegarov I., Brostilov S., Yurkov N. Management of structural components complex electronic systems on the basis of adaptive model // Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science, Proceedings of the 13th International Conference on TCSET 2016. Doi:10.1109/TCSET.2016.7452017.
6. Grishko A.K., Goryachev N.V., Kochegarov I.I., Yurkov N.K. Dynamic analysis and optimization of parameter control of radio systems in conditions of interference // 2016 International Siberian Conference on Control and Communications, SIBCON 2016 – Proceedings. Doi:10.1109/SIBCON.2016.7491674.
7. Kochegarov I.I., Tynda A., Goryachev N. The method of obtaining the thermal model of the printing circuit assembly. // Proceedings of the 19th International Conference on Soft Computing and Measurements. SCM 2016. Doi:10.1109/SCM.2016.7519722.



## ЭФФЕКТЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И БЛОКАДЫ СВЕТОВЫХ СОЛИТОНОВ В МНОГОСЛОЙНЫХ КЕРРОВСКИХ СИСТЕМАХ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Агаларов А.М.-З.<sup>1</sup>, Гусейнов М.М.<sup>1</sup>, Агаларов М.А.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет  
Махачкала, Россия

*В данной работе предложена математическая модель управляемого оптического переключателя с новым принципом работы на основе светлых и темных солитонов (оптических битов) в векторном нелинейном уравнении Шредингера.*

**Ключевые слова:** оптические биты, солитоны, оптоэлектронные устройства.

*In this paper, we propose a mathematical model of a controlled optical switch with a new operating principle based on light and dark solitons (optical bits) in the vector nonlinear Schrödinger equation.*

**Keywords:** optical bits, solitons, optoelectronic devices.

Многослойные структуры и устройства, такие как мультиплексоры и переключатели оптических и/или электромагнитных сигналов (логических битов (солитонов)), играют ключевую роль в надежности и защите передаваемой информации в системах волоконно-оптических линий связи (ВОЛС) и компьютерной технике. Эти устройства опто- и наноэлектроники выполняют задачи коммутации и блокировки информации, а также служат логическими элементами (вентильями) с энергией переключения  $\sim 6$  пДж и частотой  $\sim 0,2$  ТГц с высокой функциональностью. Различные бинарные структуры, у которых существует два устойчивых состояния, но при некотором возмущении (сигнальной волны [1, 2]) они переходят из одного состояния в другое, находят применение также в датчиках-сенсорах и новых устройствах сейсмологии.

В данной работе предложена математическая модель управляемого оптического переключателя с новым принципом работы на основе светлых и темных солитонов (оптических битов) в векторном нелинейном уравнении Шредингера:

$$\left( \hat{L} + \sum_j a_{ij} \cdot |\Psi_j|^2 \right) \Psi_i = 0, i,j=1,2,\dots,n \quad (1)$$

$$\hat{L} = i\partial_\zeta - \frac{1}{2} \partial_{\xi\xi}, i=\sqrt{-1}, (\xi, \zeta)=(x, t).$$

Здесь коэффициенты  $a_{ij}$  являются константами нелинейного взаимо- ( $i \neq j$ ) и самодействия ( $i=j$ ) полей  $\Psi_j \in \mathbb{C}$ .

В случае двухкомпонентного поля (например, два луча лазера с различными амплитудами)  $i,j=1,2$ .  $a_{11}=\alpha$ ,  $a_{22}=\gamma$  и  $a_{12}=a_{21}=\beta$ , ( $\alpha, \beta, \gamma > 0$ ). Случай  $\alpha=\pm\beta=\gamma$  соответствует  $U(2)$ -и  $U(1,1)$  - группам симметрии системы (1) и интегрируемы в схему метода

обратной задачи рассеяния [1]. Нетривиальное обобщение  $U(2) \rightarrow U(m)$  дано в работе [3], где найден новый класс смешанных  $U(\sigma, \mu)$  - векторных солитонов.

Рассмотрим случай  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$  и, для удобства, перепишем нелинейную систему дифференциальных уравнений (СДУ) (1) в виде:

$$\begin{aligned} \tilde{L}_1 \phi_1 &= (\phi_1^2 + \beta \phi_2^2) \phi_1, \quad L_1 = \frac{1}{2} \partial_{\xi\xi} + 1 \\ L_\mu \phi_2 &= (\beta \phi_1^2 + \gamma \phi_2^2) \phi_2, \quad L_\mu = \frac{1}{2} \partial_{\xi\xi} + \mu, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\Psi_1 = \exp(i\zeta) \phi_1(\xi)$ ,  $\Psi_2 = \exp(i\mu\zeta) \phi_2(\xi)$ , и, изменением масштаба полей и переменных, принято  $\alpha=1$ .

Индивидуально поля (компоненты)  $\phi_1$  и  $\phi_2$  ведут себя в многослойной структуре (в системе (2)) при  $\beta=0$  как темные солитоны:

$$\phi_1 = \pm \tanh(\Delta\xi), \quad (3)$$

$$\phi_2 = \pm \sqrt{\frac{\mu}{\gamma}} \tanh(\sqrt{\mu}\Delta\xi). \quad (4)$$

Решения (3, 4) различимы по амплитуде и обладают топологическими зарядами  $Q_1 \neq Q_2 \neq 0$ .

Пусть теперь  $\gamma = \mu^2$  ( $\mu > 0$ ), что не разрушает среду и постановку задачи, а приводит к зависимости  $\beta = \beta(\mu)$  и, следовательно, к единственному параметру управления в системе (2). Включим теперь взаимодействие полей ( $\beta \neq 0$ ), управляя параметром  $\mu$ .

В случае связи (кросс-модуляции)  $\beta = \mu(1+2\mu)$  точные решения системы дифференциальных уравнений (2) получим в виде:

$$\phi_1 = \pm \tanh(2\mu\Delta\xi), \quad \phi_2 = \pm \sqrt{\mu^{-1}-2} \operatorname{sech}(2\mu\Delta\xi). \quad (5)$$

Здесь явно видно рождение светлого солитона с  $Q_2=0$ , для которого первоначально закрытая среда оказывается прозрачной («сверхпроводящей») из-за топологического «пробоя» в системе. Эта интерпретация следует из анализа симметрии системы (3, 4) и решений (5), где спонтанно нарушена дискретная P-симметрия:  $\phi_i = -\phi_j$ . Благодаря кросс-модуляции ( $\beta \neq 0$ ) происходит «расщепление» топологического заряда поля  $\phi_2$  и нормальная дисперсия среды для него оказывается аномальной в присутствии темного (топологического) солитона  $\phi_1$ . При прочих одинаковых условиях задачи, пусть  $\beta = \mu+2$ . Конфигурация полей

$$\phi_1 = \pm \sqrt{1-2\mu} \operatorname{sech}(2\mu^{-1/2}\Delta\xi), \quad \phi_2 = \pm \sqrt{\mu^{-1}} \tanh(2\mu^{-1/2}\Delta\xi) \quad (6)$$

является теперь другим точным решением СДУ (2). Решения (5) и (6) демонстрируют эффект конверсии солитонов (светлый)  $\Leftrightarrow$  (темный), напоминающий аналогичный эффект квантовой конверсии частиц (бозон)  $\Leftrightarrow$  фермион в КТП [1]. Физика решений (6) такая же, как и решения (5).

Эти необычные сценарии «переключения» солитонов (битов)  $|\phi_1\rangle \Leftrightarrow |\phi_2\rangle$ , управляемых единственным параметром  $\mu$ , могут иметь практические приложения в элементной базе оптоэлектронных устройств нового поколения на основе многослойных структур и ВОЛС.

### Список литературы

1. Захаров В.Е., Манаков С.В., Новиков С.П., Питаевский Л.П. Теория солитонов: метод обратной задачи. - М.: Наука, 1980. – 319 с.
2. M. Hasegawa and Y. Kodama. Solitons in Optical Communications. Oxford, 2015. – 336 p.
3. Agalarov A.M. , Magomedmirzaev R.M. . Nontrivial class of composite  $U(\sigma+\mu)$  vector solitons. // JETP Letters. 76:7. 2002. P. 414–418.

УДК 537.226.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАРЯЖЕННЫХ ДОМЕННЫХ СТЕНОК В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ МЕТОДОМ ТОКОВОЙ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Кислюк А.М., Ильина Т.С., Кубасов И.В., Киселев Д.А., Темиров А.А., Турутин А.В.,  
Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
Москва, Россия  
akislyuk94@gmail.com

*В работе были исследованы электрофизические свойства заряженных доменных стенок в конгруэнтных монокристаллах ниобата лития ( $LiNbO_3$ ) неполярного  $x$ -среза методом токовой атомно-силовой микроскопии (ТАСМ). Установлены величины электропроводности доменной стенки в кристаллах  $LiNbO_3$ , прошедших восстановительный отжиг в бескислородной среде. Показана возможность управления электропроводностью заряженных доменных стенок приложением внешнего электрического поля.*

**Ключевые слова:** ниобат лития, сегнетоэлектрик, доменная стенка, атомно-силовая микроскопия.

*In this work, the electrophysical properties of charged domain walls in congruent single crystals of lithium niobate ( $LiNbO_3$ ) of nonpolar  $x$ -cut were investigated by the method of current atomic force microscopy (TASM). The values of the electrical conductivity of the domain wall in  $LiNbO_3$  crystals subjected to reduction annealing in an oxygen-free medium have been established. The possibility of controlling the conductivity of the charged domain walls by applying an external electric field is shown.*

**Keywords:** lithium niobate, ferroelectric, domain wall, atomic force microscopy

Сегнетоэлектрические кристаллы, содержащие заданным образом расположенные заряженные доменные стенки (ЗДС), перспективны для создания нового поколения пьезоэлектрических сенсоров и мемристивных микро- и нанoeлектронных устройств. Методами диффузионного отжига на воздухе вблизи температуры Кюри и инфракрасного отжига в бескислородной среде в образцах были сформированы би- и полидоменные сегнетоэлектрические структуры, содержащие заряженные доменные границы типа «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту». Образцы для исследования представляли собой поперечные тонкие срезы кристаллов с ЗДС, выходящими нормально поверхности. Зонд атомно-силового микроскопа

позиционировали на различном расстоянии от ЗДС и проводили исследования методом ТАСМ. Были получены изображения заряженных доменных стенок в кристаллах LN прошедших восстановительный отжиг в бескислородной среде.

Доменная граница типа «голова-к-голове» характеризуется высокой электропроводностью по сравнению с прилегающими монодоменными областями. Ток на такой границе достигает значений 117 пА.

Ток на доменной границе типа «хвост-к-хвосту» практически не отличается от объёмного, граница такого типа слабо визуализируется методом ТАСМ. Увеличение напряжения позволяет визуализировать доменную стенку, однако этого напряжения становится достаточно для поляризации приповерхностного инверсного домена по всей площади сканирования, что в свою очередь вносит искажения в изображение и сильно уменьшает контраст картины. Это позволяет сделать вывод о том, что носители заряда в кристаллах ниобата лития являются отрицательными, и доменная стенка типа «голова-к-голове» формирует локальный минимум потенциала для таких носителей, в то время как граница «хвост-к-хвосту» формирует максимум и приводит к снижению электропроводности.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90141.*

УДК 537.226.8

## **ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКИ ВОССТАНОВЛЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ В ОБЛАСТИ СИЛЬНОЗАРЯЖЕННЫХ ДОМЕННЫХ СТЕНОК**

*Кубасов И.В., Кислюк А.М., Ильина Т.С., Киселев Д.А., Турутин А.В., Шпортенко А.С., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н.*

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
Москва, Россия  
kubasov.ilya@gmail.com*

*В работе исследованы электрофизические свойства и получены вольтамперные характеристики сильнозаряженных доменных стенок, сформированных в монокристаллах ниобата лития конгруэнтного состава ( $\text{LiNbO}_3$ ) неполярного х-среза. С целью повышения электропроводности кристаллы отжигали в восстановительной атмосфере азота. Были установлены значения пороговых электрических полей, вызывающих формирование инверсных приповерхностных доменов в области сильнозаряженных доменных стенок, а также продемонстрирован гистерезисный характер вольтамперной характеристики. Обнаружены мемристивные свойства сильнозаряженных доменных стенок, сформированных в массивных монокристаллических пластинах.*

**Ключевые слова:** *ниобат лития, сегнетоэлектрик, доменная стенка, атомно-силовая микроскопия.*

*In this work, we investigated the electrical properties and obtained the current-voltage characteristics of highly charged domain walls formed in single crystals of lithium niobate of congruent composition (LiNbO<sub>3</sub>) of non-polar x-cut. In order to increase the electrical conductivity, the crystals were annealed in a reducing nitrogen atmosphere. The values of the threshold electric fields causing the formation of inverse near-surface domains in the highly charged domain walls region were established, and the hysteresis character of the I – V characteristic was also demonstrated. The memristive properties of highly charged domain walls formed in massive monocrystalline plates have been found.*

**Keywords:** lithium niobate, ferroelectric, domain wall, atomic force microscopy

Формирование доменных структур различной конфигурации в сегнетоэлектрических кристаллах представляет большой фундаментальный и практический интерес. С одной стороны, процессы переполяризации под действием внешних и внутренних электрических полей раскрывают многие закономерности в физике диэлектрических материалов, с другой – сегнетоэлектрические кристаллы с заданным образом сформированными доменными стенками перспективны для создания новых устройств на стыке электроники, оптики и механики.

Целью настоящей работы было исследование электрофизических свойств заряженных доменных стенок в кристаллах ниобата лития (LiNbO<sub>3</sub>), прошедших восстановительный отжиг в бескислородной атмосфере.

Для формирования доменных стенок в кристаллах использовали диффузионный отжиг в условиях аут-диффузии оксида лития из кристаллов. Далее проводили восстановительный отжиг при температуре 1000 °С в атмосфере N<sub>2</sub>. Исследования проводили с помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП) и проводящей сканирующей микроскопии (с-AFM) на микроскопе MFP-3D Stand Alone. Было установлено, что доменные стенки типа «хвост-к-хвосту» являются непроводящими и демонстрируют вольтамперные характеристики, аналогичные объему материала, в то время как доменные стенки типа «голова-к-голове» проводят электрический ток, образуя канал в диэлектрическом материале, обладающий повышенной электропроводностью и демонстрирующий мемристивные свойства. Продемонстрировано, что начиная с напряжений на кантилере ~ 40 В характер вольтамперной характеристики изменяется от практически линейного роста к гистерезисному поведению. Это, по-видимому, связано с индуцированием новых доменов при более высоких электрических полях. Гистерезисный характер вольтамперной характеристики позволяет предложить применение кристаллов LiNbO<sub>3</sub> с сильно заряженными доменными стенками в качестве материала для мемристоров.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90141.*

## УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ОТНОСИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ ПЛОСКОГО СЛОЯ

Гусейнов Г.Г.

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН  
Дагестанский государственный технический университет  
Махачкала, Россия  
guseinovgg@mail.ru

*Описывается устройство для определения теплопроводности относительным стационарным методом плоского слоя, содержащее две зеркально-симметричные, измерительные ячейки, изготовленные из стали 12Х18Н10Т. В ячейках размещаются образцовый и исследуемый материалы по теплопроводности. Устройство позволяет с погрешностью  $\pm 2\%$  определять теплопроводность наноразмерных образований и структур, наножидкостей, коллоидных и мицеллярных растворов, нефти, пористых сред, насыщенных флюидами, в интервале температур 100-700 К и давлениях до 100 МПа.*

**Ключевые слова:** теплопроводность, образец, наноразмерные структуры, флюид, температура.

*The article describes a device for determining thermal conductivity by a relative stationary method of a flat layer, containing two mirror-symmetric measuring cells made of steel 12X18H10T. Exemplary and test materials for thermal conductivity are placed in the cells. The device allows, with an error of  $\pm 2\%$ , to determine the thermal conductivity of nanoscale formations and structures, nanofluids, colloidal and micellar solutions, oil, porous media saturated with fluids, in the temperature range 100-700 K and pressures up to 100 MPa.*

**Keywords:** thermal conductivity, sample, nanoscale structures, fluid, temperature.

Недостаточно исследована теплопроводность для широкого класса веществ: наноразмерных образований и структур, наножидкостей, коллоидных и мицеллярных растворов, агрессивных и электропроводящих жидких растворов, нефти, пористых материалов, насыщенных флюидами, в интервале температур 100-700К и давлениях до 100 МПа, включая области в непосредственной близости критического состояния вещества.

Это связано с отсутствием устройств, для измерения теплопроводности. Чтобы восполнить этот пробел, нами разработано устройство для измерения теплопроводности стационарным относительным методом плоского слоя.

В литературе имеются описания различных устройств, для измерения теплопроводности методом плоского горизонтального слоя [1-3]. Каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками.

Существуют два способа измерения теплопроводности: стационарные (абсолютный и относительный), нестационарные (абсолютный и относительный). Разграничивая по типу симметрии температурное поле, теплопроводность можно

измерять методами плоского, цилиндрического и сферического слоя. Мы остановили свой выбор на методе плоского слоя, так как его легче практически реализовать.

При использовании абсолютного метода плоского слоя необходимо преодолевать ряд трудностей, связанных с утечкой тепла с боковой части нагревателя, применять компенсационно-охранные нагревательные блоки, долго ждать выхода на режим измерения теплопроводности, что усложняет применение метода. Избежать трудностей позволяет применение относительного варианта стационарного метода плоского слоя, по которому нами было разработано устройство для измерения теплопроводности.

Предлагаемое устройство для измерения теплопроводности содержит две зеркально-симметричные измерительные ячейки 1-6 и 8-3, между которыми находится рабочий нагреватель 7 (рис.1). Тепло, выделяемое рабочим нагревателем, проходит через слои исследуемого вещества (образца) и образцового материала теплопроводности. Причем необходимо создать однородный тепловой поток через исследуемое вещество, исключив при этом отвод тепла через боковую поверхность нагревателя.



Рис.1. Конструкция устройства для измерения теплопроводности в формате 3D: разрез ячейки с указанием ее составных частей

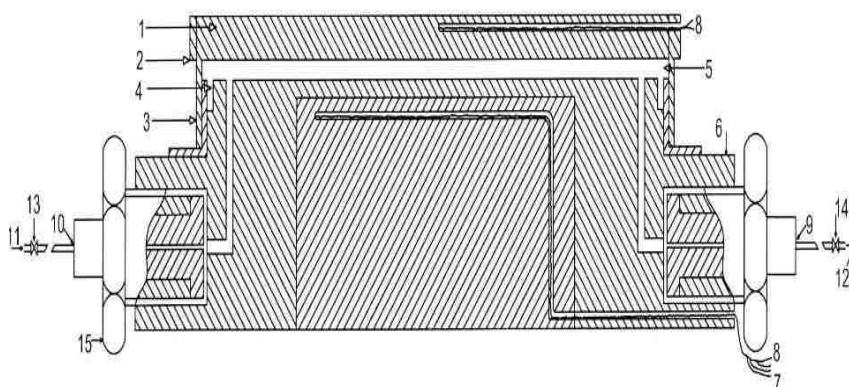


Рис. 2. Ячейка для измерения теплопроводности (сталь 12Х18Н10Т): 1–верхняя – «горячая» пластина; 6–нижняя пластина – «холодильник»; 2–кольцо–ободок; 3–боковая стенка (перемычка); 4–щель; 5–полость для исследуемого вещества; 8,7– абсолютная ( $T_2$ ) и дифференциальная ( $\Delta T$ ) термопары; 9,10 – капилляры из нержавеющей стали 12Х18Н10Т; 11–впуск (газа или жидкости); 12–вывод (газа или жидкости); 13,14–вентили; 15–гайка.

Ячейки имеют одинаковые диаметры, в полостях которых располагаются исследуемый и образцовый материалы для измерения теплопроводности. В полости 5 нижней ячейки (рис. 2), располагается исследуемый материал, в верхней ячейке 9 – образцовый материал для измерения теплопроводности. Образцовыми материалами могут быть плавный кварц КВ, КИ, полиметилметакрилат, теплопроводность которых достаточно хорошо исследована [1]. В устройстве, за счет правильного размещения образцовыми материалами, исключены возникновения явления конвекции

в ячейках. Применение эталонных материалов теплопроводности и ячейки из 12X18H10T позволяет повысить точность измерения теплопроводности на этом устройстве.

Для измерения теплопроводности веществ под давлением устройство помещается внутрь автоклава, где и создаются необходимые давления.

Устройство работает следующим образом: тепло, выделяемое внутренним нагревателем 7 (рис.1), проходит через ячейки 6-1 и 8-13. В результате чего на слое исследуемого образца и образцового материала возникает градиент температуры  $\Delta T$ .

Считая, что тепловой поток от нагревателя 7 проходит через исследуемый образец и образцовый материалы, можно написать:

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad (1)$$

Учитывая, что по закону Фурье для плоского слоя:

$$Q_1 = \lambda_1 \cdot (S_1 / h_1) \cdot \Delta T_1 \quad (2)$$

$$Q_2 = \lambda_2 \cdot (S_2 / h_2) \cdot \Delta T_2 \quad (3)$$

где  $Q$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$  – количество теплоты выделенное, соответственно, внутренним нагревателем 7 и прошедшее через исследуемый образец и образцовый материал;  $S = S_1 = S_2$  – эффективная рабочая поверхность исследуемого образца и образцового материала,  $m^2$ ;  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – теплопроводность исследуемого образца и образцового материала,  $Вт/(м \cdot K)$ ;  $h_1$  и  $h_2$  – толщина исследуемого образца и образцового материала,  $м$ ;  $\Delta T_1$  и  $\Delta T_2$  – перепады температуры на слое исследуемого образца и образцового материала,  $K$ .

Тогда формула для определения теплопроводности исследуемого материала с учетом (1), (2) и (3) примет следующий вид:

$$\lambda_1 = (Q \cdot \Delta T_1) / (S_1 \cdot h_1 \cdot \Delta T_2) - (\lambda_2 \cdot S_2 \cdot h_2 \cdot \Delta T_1) / (S_1 \cdot h_1 \cdot \Delta T_2) \quad (4)$$

если  $S = S_1 = S_2$  и  $h_1 = h_2$ , то

$$\lambda_1 = (Q \cdot \Delta T_1) / (S_1 \cdot h_1 \cdot \Delta T_2) - \lambda_2 \cdot (\Delta T_1) / (\Delta T_2) \quad (5)$$

В устройстве, с высокой точностью измеряются мощность нагревателя, перепад температуры дифференциальными медь-константовыми термопарами  $\Delta T$ , толщины материалов  $h$  микрометрами.

Устройство расширяет функциональные возможности метода плоского горизонтального слоя, применение же отдельных ячеек, внутри которых находятся исследуемый и эталонный образцы, позволяет измерять этим прибором большой спектр веществ в широком интервале параметров состояния. Устройство не имеет аналогов у нас в стране и за рубежом. Погрешность определения теплопроводности не превышает 2%.

#### Список литературы

1. Шашков Л.Г., Волохов Г.М., Абраменко Т.Н. Методы определения теплопроводности и температуропроводности. - М.: Энергия. 1973. – 336 с.
2. Guseinov G.G., Abdulagatov I.M. // Int. J. Thermophys. 2014. V. 35. № 2. P. 218-246.
3. Гусейнов Г.Г. Устройство для измерения теплопроводности // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 23. С. 299-305.
4. Сергеев О.А. Метрологические основы теплофизических измерений. – М.: Изд. Стандартов, 1972. -156 с.



УДК 544.541

**РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
ДЕТЕКТОРОВ GaAs:Cr К ОБЛУЧЕНИЮ ЭЛЕКТРОНАМИ И  
БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ**

*Кручонок В.Г.*

*Объединённый институт ядерных исследований*

*Дубна, Россия*

*Vladimir.Kruchonak@cern.ch*

*Исследование радиационной стойкости полупроводниковых детекторов очень важно для их практического применения, например в калориметрах физических установок будущих коллайдеров (ILC, CLIC, FCC-ee, CEPC). Детекторы на основе высокоомного арсенида галлия (GaAs:Cr) и, для сравнения, кремниевые детекторы облучались быстрыми нейтронами до флюенса  $3.7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  на реакторе ИБР-2 и электронами 21 МэВ до дозы 1.5 МГр на ускорителе ЛИНАК-200 в ОИЯИ. Были измерены эффективность сбора заряда и вольтамперные характеристики облученных детекторов, и их деградация после нейтронного облучения была сопоставлена с результатами, полученными при облучении электронами.*

**Ключевые слова:** *сенсоры из GaAs:Cr, полупроводниковые детекторы, арсенид галлия, нейтронное облучение, ускоритель.*

*Investigation of radiation hardness of semiconductor detectors is very important for their practical application, for example, in calorimeters of future colliders (ILC, CLIC, FCC-ee, CEPC). High-resistivity gallium arsenide detectors (GaAs:Cr) and for comparison, silicon detectors were irradiated with fast neutron fluence up to  $3.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  at the IBR-2 reactor and with 21 MeV electrons up to dose of 1.5 MGy at the LINAC-200 accelerator at JINR. The charge collection efficiency and the current-voltage characteristics of irradiated detectors were measured, and their degradation after neutron irradiation was compared with the results obtained by irradiation with electrons.*

**Keywords:** *GaAs:Cr sensors, semiconductor detectors, gallium arsenide, neutron irradiation, accelerator.*

*Облучение детекторов GaAs:Cr и Si электронами на ускорителе ЛИНАК-200. Ускоритель ЛИНАК-200 лаборатории ядерных проблем (ЛЯП) предусматривает отвод пучка с энергией от 10 до 200 МэВ, ток 40-60 мА, длительность импульсов 2 мкс, частоту повторения импульсов 1-25 Гц. Структурно ЛИНАК-200 состоит из инжектора и четырех ускоряющих станций (рис. 1).*

*Важным достоинством ускорителя ЛИНАК-200 является то, что он может создавать пучки электронов в широком диапазоне энергий и интенсивностей: как в режиме экстремально малого тока, вплоть до нескольких электронов в импульсе, так и максимального до 60 мА. Это позволяет тестировать различные режимы работы*

детекторов, выполнять их энергетическую и временную калибровку, изучать радиационную стойкость в пучках электронов и гамма-квантов [1].

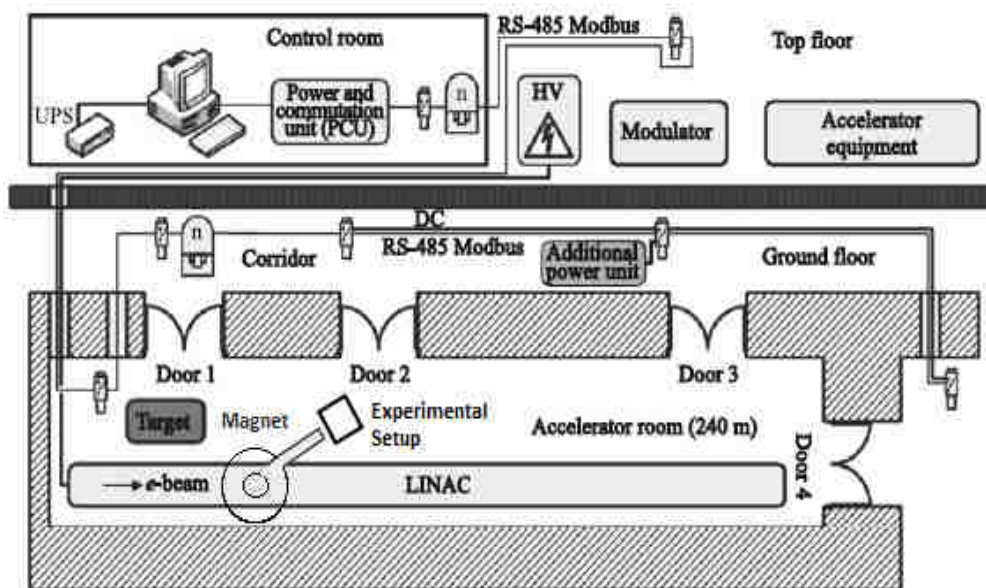


Рис. 1. Устройство ускорителя ЛИНЭК-200, ЛЯП, ОИЯИ

Сенсоры из высокоомного GaAs:Cr размером 5×5×0,3 мм изготовлены в Томском государственном университете из материала n-GaAs с использованием метода легирования хромом [2]. Концентрация примеси в GaAs:Cr не превышает  $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Особенность этого материала в том, что в сборе заряда участвуют в основном электроны из-за низкого значения продукта времени жизни подвижности для дырок ( $\mu\tau$ )р. Таким образом, для данного материала эффективность сбора заряда (CSE) для электронов близка к 100%, вклад дырок незначителен, в результате CSE близка к 50% для необлученных сенсоров.

Сенсоры из GaAs:Cr совместно с сенсорами из Si облучались пучком электронов 21 МэВ с шагом от 25 до 200 кГр до максимальной дозы в 1.5 МГр, скорость набора дозы варьировалась от 50 до 500 кГр/час, при этом контроль дозы осуществлялся методом измерения заряда пучка в цилиндре Фарадея. Установка для облучения сенсоров и контроля дозы показана на рис. 2.

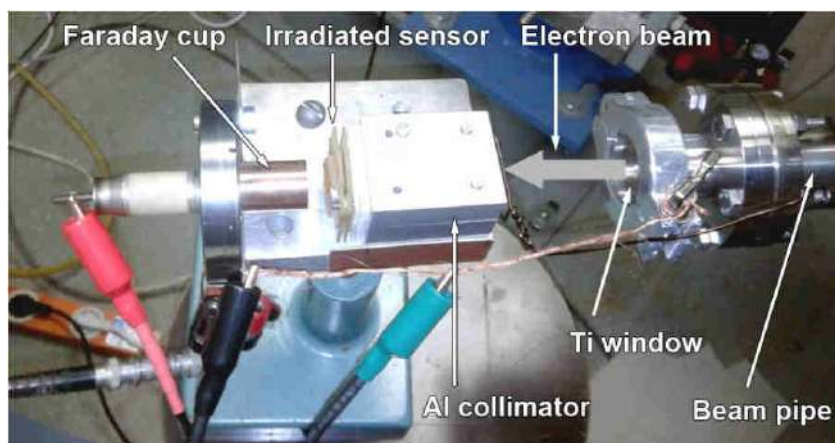


Рис. 2. Установка для облучения детекторов и контроля дозы

Основными результатами облучения сенсоров GaAs:Cr и Si электронами до дозы в 1.5 МГр являются незначительное ( в 3-7 раз) увеличение темнового тока, при этом сбор заряда в сенсорах упал до 10 % от начального. Темновой ток в кремниевых сенсорах вырос на 4 порядка, что привело к утрате их работоспособности при комнатной температуре [3].

Облучение детекторов GaAs:Cr и Si быстрыми нейтронами на реакторе ИБР-2. Облучение образцов GaAs:Cr быстрыми нейтронами проходило на нейтронном канале № 3 реактора ИБР-2 в ЛНФ, ОИЯИ [4]. Для измерения флюенса нейтронов использовался экспресс-метод нейтронной активации, который был дополнен методом измерения эквивалентного потока нейтронов энергии 1 МэВ по повреждениям в Si. Было облучено 6 образцов, расположенных в канале на разном удалении от ядра реактора, интенсивности нейтронного потока для этих 6-ти точек варьировались от  $3.9 \times 10^{11}$  н×см<sup>-2</sup> до  $3.7 \times 10^{16}$  н×см<sup>-2</sup>.

Темновой ток в сенсорах GaAs:Cr при максимальном потоке  $3.7 \times 10^{16}$  н×см<sup>-2</sup> вырос приблизительно на порядок, при этом сбор заряда упал практически до нуля. Результаты падения сбора заряда как при нейтронном, так и при электронном облучении могут быть аппроксимированы формулой:

$$CCE = \frac{1}{\alpha \times \Phi^b + 1} \quad (1)$$

где  $\Phi$  – поток частиц,  $\alpha$  и  $b$  – параметры нормализации [3]. Результаты падения эффективности сбора заряда (CCE) в сенсорах GaAs:Cr в зависимости от потока быстрых нейтронов и электронов 21 МэВ показаны на рис. 3.

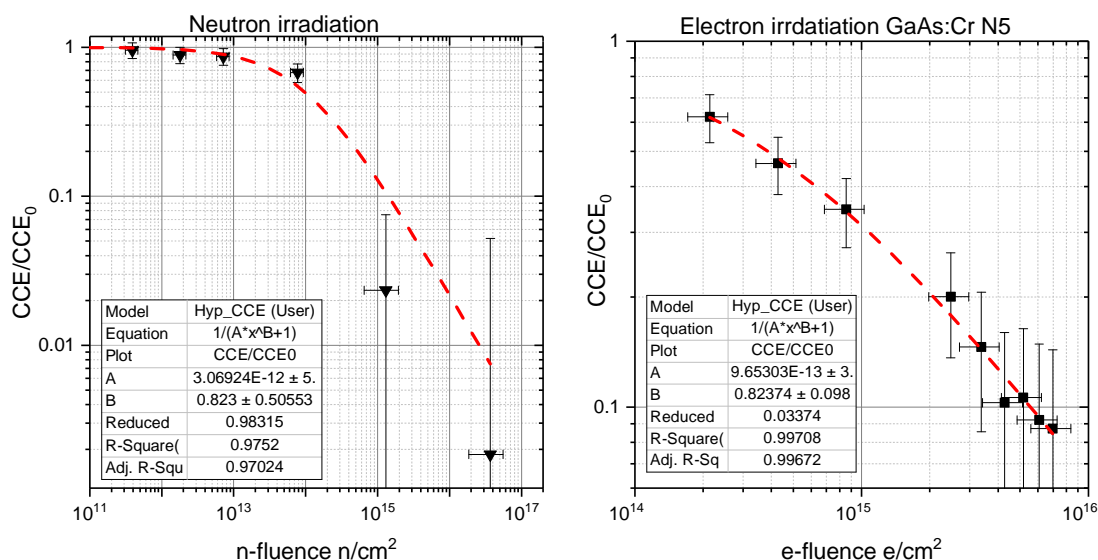


Рис. 3. Зависимость CCE от флюенса быстрых нейтронов (слева) и электронов 21 МэВ (справа) для сенсоров GaAs:Cr, аппроксимация выполнена с использованием формулы (1). Измерения выполнены при комнатной температуре,  $U_{bias} = -200V$ .

На базовых установках ОИЯИ было проведено исследование радиационной стойкости детекторов GaAs:Cr при облучении электронами с энергией 21 МэВ и быстрыми нейтронами. Измерены вольтамперные характеристики и падение сбора заряда в облученных детекторах. Сравнение результатов облучения быстрыми нейтронами и электронами показывает, что зависимость сбора заряда от потока

частиц может быть экстраполирована функцией (1), в результате чего был получен коэффициент жесткости между эквивалентными повреждениями детекторов GaAs:Cr нейтронами 1 МэВ и электронами 21 МэВ равный 3.5. После облучения электронами 21 МэВ до дозы 1.5 МГр, что соответствует флюенсу электронов  $1.4 \times 10^{15} \text{ ехсм}^{-2}$  или эквивалентному флюенсу 1 МэВ нейтронов  $4 \times 10^{14} \text{ нхсм}^{-2}$ , сбор заряда в исследованных детекторах GaAs:Cr падает на порядок, при этом они сохраняют работоспособность.

*Авторы благодарны программе BMBF-JINR за поддержку в исследовании и разработке детекторов.*

#### **Список литературы**

1. Н.И. Балалыкин и др. // Письма в ЭЧАЯ. Т.7. № 7 (163). С. 848 – 854.
2. D. Budnitsky, A. V. Tyazhev et al. Chromium-compensated GaAs detector material and sensors. // Journal of Instrumentation. Vol. 9 (2014). Doi: 10.1088/1748-0221/9/07/C07011.
3. U. Kruchonak et al. Radiation hardness of GaAs:Cr and Si sensors irradiated by 21MeV electron beam. // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research. A 975 (2020) 164204. ISSN 0168-9002.
4. М.В. Булавин и др. // Письма в ЭЧАЯ. 2015. Т.12. № 2 (193). С. 517-523.

УДК 621.315.592

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТНОЙ ДИСПЕРСИИ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ДИОДАХ ШОТТКИ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ АЛМАЗА**

*Тулинцев М.В., Соломникова А.В., Зубков В.И.*

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
«ЛЭТИ»*

*Санкт-Петербург, Россия  
maximtulintcev@gmail.com*

*В работе исследовался CVD образец монокристаллического алмаза, легированного бором. С целью получить информацию о концентрации свободных носителей заряда в сформированном из этого образца вертикальном диоде Шоттки, был проведен цикл измерений вольт-фарадных характеристик. Измерения проводились в широком температурном (от 445 до 235К) и частотном (от 1кГц до 1МГц) диапазоне квазистатическим методом измерения адмиттанса. В рассматриваемом образце на высоких температурах наблюдается полная ионизация примеси, а наблюдаемая концентрация совпадает с независимыми измерениями полной концентрации бора методом ВИМС ( $1.4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). С понижением температуры и увеличением частоты наблюдаемая концентрация уменьшается вследствие влияния глубокого уровня до постоянного значения  $3 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Обсуждаются причины и механизмы частотной дисперсии наблюдаемой концентрации, приводятся результаты моделирования и их интерпретация.*

**Ключевые слова:** широкозонные полупроводники, монокристаллический алмаз, концентрация носителей заряда, вольт-фарадные характеристики, адмиттанс, степень ионизации примеси.

*A CVD of single-crystal diamond sample doped with boron was investigated in this work. In order to obtain information about the concentration of free charge carriers in the Schottky diode based on this sample, a cycle of measurements of the capacitance-voltage characteristics was carried out. The measurements were carried out in a wide temperature (from 445 to 235K) and frequency (from 1kHz to 1MHz) ranges using a quasi-static method for measuring admittance. In the sample under consideration, at high temperatures, complete ionization of the impurity is observed, and the observed concentration coincides with independent SIMS measurements of total boron concentration  $1.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . With decreasing temperature and increasing frequency, the observed concentration decreases due to the influence of a deep level to a constant value of  $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . The reasons and mechanisms of the frequency dispersion of the observed concentration are discussed, the results of modeling and their interpretation are presented.*

**Keywords:** wide-gap semiconductors, single-crystal diamond, concentration of charge carriers, capacitance-voltage characteristics, admittance, degree of impurity ionization.

В настоящее время широкозонные полупроводниковые материалы активно применяются в средствах связи, устройствах передачи информации, для приборов космической и специальной техники, работающих в агрессивных средах, при повышенных температурах и в области ионизирующего излучения [1, 2, 3]. Однако, несмотря на их потенциальные достоинства, до сих пор не решены все проблемы их выращивания и легирования примесями [4, 5]. Самым перспективным из широкозонных полупроводников для приборных применений является монокристаллический алмаз (ширина запрещенной зоны 5.45 эВ), ввиду его уникальных электрофизических характеристик. И хотя технология роста и легирования алмаза в настоящее время находится на очень высоком уровне и в России, и за рубежом, готовые приборы пока находятся только в стадии лабораторных разработок, так как еще не до конца изучены все физические процессы, протекающие в данном материале.

В данной работе экспериментально исследовался образец монокристаллического алмаза, выращенный методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на подложке, выращенной методом температурного градиента. Толщина алмазного CVD слоя 2,5 мкм, концентрация бора в образце  $1,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  по данным вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS).

Зависимость ёмкости от напряжения в однородно легированном полупроводнике  $p$ -типа с барьером Шоттки записывается следующим образом [6]:

$$C \equiv \left| \frac{\partial Q_{sc}}{\partial V} \right| = S \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 e N_A}{2(V_b - V - kT/q)}} \quad (1)$$

где  $N_A$  - концентрация акцепторов (в нашем случае – концентрация примеси бора),  $V_b$  - высота барьера Шоттки,  $S$  - площадь контакта Шоттки.

Наблюдаемая концентрация носителей заряда рассчитывается путём дифференцирования ёмкости по напряжению [7]:

$$p = 2 \left[ \epsilon \epsilon_0 e S^2 \frac{d}{dV} \left( \frac{1}{C^2} \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

Вольт-фарадные характеристики образца измерялись на различных частотах тестового сигнала (от 1 кГц до 1 МГц) в диапазоне температур от 235 К до 445 К, рис. 1а, б. При температурах ниже 235К, из-за малой площади контактов измеряемая емкость была меньше разрешающей способности измерителя LCR (0.1 пФ), что ограничивало диапазон температур, доступных в эксперименте.

Полученные ВФХ диодов Шоттки на основе алмаза демонстрируют принципиальные особенности этого широкозонного материала в присутствии глубокого уровня бора (220 эВ по данным спектроскопии адмиттанса).

На высоких температурах (445 К) наклон зависимости  $1/C^2-V$  совпадает для всех частот (рис. 1а). Это является следствием полной ионизации примеси на данной температуре. При низкой температуре (235 К) наблюдается существенно различное поведение ёмкости при различных частотах. Причиной такого поведения измеряемой ёмкости является вклад глубокого уровня бора, скорость эмиссии носителей заряда с которого сравнима с экспериментальными частотами.

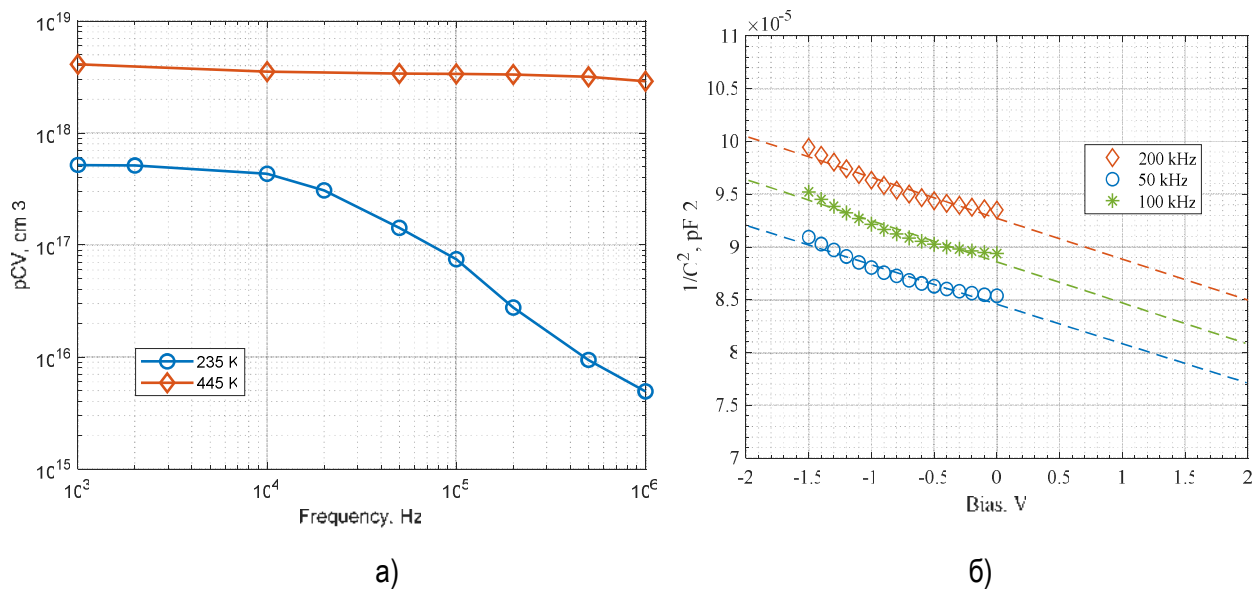


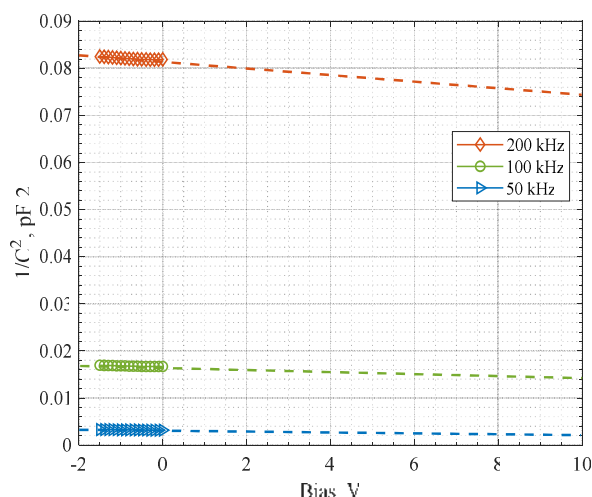
Рис. 1. Вольт-фарадные характеристики исследуемого образца, измеренные при температурах 445 К (а) и 235 К (б) на разных частотах

На рис. 2 представлена рассчитанная по выражению (2) зависимость наблюдаемой концентрации носителей заряда от частоты при двух температурах. Как было сказано ранее, на высоких температурах степень ионизации близка к единице, иными словами, вся примесь ионизована в приложенном поле. Однако с понижением температуры и повышением частоты наблюдаемая концентрация падает.

Уменьшение концентрации обусловлено не только низкой температурой (вымораживание примеси), но и увеличением частоты тестового сигнала, поскольку при 235К скорость эмиссии с глубокого уровня сравнима с экспериментальным диапазоном частот. В случае, когда частота тестового сигнала выше обратной скорости эмиссии с глубокого уровня (для 235К это 10кГц, рис. 2), процесс эмиссии с

ловушки не успевают за высокочастотным сигналом, что приводит к уменьшению носителей заряда (дырок) в валентной зоне.

Рис. 2. Рассчитанная по выражению (2) концентрационная зависимость



### Список литературы

1. Edgar J.H. Prospects for device implementation of wide band gap semiconductors //Journal of materials research. 1992. Т. 7. №.1. С. 235-252.
2. Roccaforte F. et al. Emerging trends in wide band gap semiconductors (SiC and GaN) technology for power devices. // Microelectronic Engineering. 2018. Т. 187. С. 66-77.
3. Васильев А.Г., Колковский Ю.В., Концевой Ю.А. // СВЧ приборы и устройства на широкозонных полупроводниках: учебное пособие. – М.: Техносфера, 2011 - 256 с.
4. Зубков В.И. и др. На пути к дельта-легированному полупроводниковому алмазу // Нано-и микросистемная техника. 2015. №.12. С. 22-31.
5. Jin H. et al. Review of wide band-gap semiconductors technology // MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences, 2016. Т. 40. С. 01006.
6. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. – М.: Книга по Требованию, 2013. – 656 с.
7. Blood P., Orton J. W. The electrical characterization of semiconductors: majority carriers and electron states. // London : Academic press. 1992. Т.2.

УДК 621.3

## К ПРОБЛЕМЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА МЕТАЛЛИЗАЦИИ ОТВЕРСТИЙ

Алмашкина Н.С., Данилова Е.А.

Пензенский государственный университет  
Пенза, Россия  
nadezhda-poteshkina@mail.ru

В статье рассмотрены основные характеристики процесса сверления, определяющие впоследствии качество металлизации отверстий. Предложена информационная модель, связывающая виды дефектов и причины их возникновения. Указано на возможность упреждения возникающих технологических дефектов за счет своевременной корректировки условий производства печатных плат.

**Ключевые слова:** контроль, материалы, печатная плата, металлизация отверстий, дефекты.

*The article discusses the main characteristics of the drilling process, which subsequently determine the quality of hole metallization. An information model is proposed that links the types of defects and the reasons for their occurrence. The possibility of anticipating arising technological defects by timely adjusting the conditions for the production of PCBs is pointed out.*

**Keywords:** inspection, materials, printed circuit board, hole metallization, defects.

Качество электротехнических материалов печатных плат во многом определяет диапазон их возможного применения. Так, металлизация стенок отверстий печатных плат определяет возможность их применения в авиационной и космической отраслях. Поэтому качество металлизации отверстий (МО) печатных плат (ПП) является одним из главных условий в обеспечении комплексного показателя качества печатного узла. Практика показывает, что большая часть отказов ПП приходится на металлизированные отверстия и внутренние соединения. Значительное снижение доли дефектов в процессе производства ПП достигается за счет надлежащего соблюдения условий проведения операций механической обработки, к которым относят: пробивку, разрезку, сверление, фрезерование, очистку отверстий [1].

Металлизированное отверстие представляет собой тонкий медный слой на стенках отверстия, обеспечивающее электрическое соединение на различных слоях или сторонах ПП. Формирование качественного металлизированного отверстия ПП начинается еще до прохождения процессов металлизации. В частности, важное значение имеет выполнение операции сверления отверстий, которая, например, может привести к размножению дефектов микрорельефа поверхности стенок отверстий, что отрицательно сказывается на качестве металлизации.

Сверление отверстий ПП производится на специальных сверлильных станках с компьютерным управлением. Рост плотности монтажа, необходимость в большем количестве слоев, уменьшение диаметра отверстий приводит к снижению доли производства односторонних и двусторонних ПП и делает более востребованными многослойные печатные платы с большим количеством тонких отверстий с глубоким сверлением. Такие отверстия можно выполнять механическим сверлением, однако ограниченная производительность заставляет переходить к лазерному сверлению [2].

Скорости резания и подачи должны выбираться так, чтобы получить оптимальные соотношения между высокой производительностью, стойкостью сверл и приемлемым качеством отверстий. Перед началом сверления рекомендуется обезжирить сверла спирто-бензиновой смесью в соотношении 1:1. Количество и расположение отверстий должно соответствовать конструкторскому документу на обрабатываемую ПП. Оптимальная скорость резания подбирается опытным путем в соответствии с рекомендациями поставщика для каждого типа материала. ГОСТ 23664-79 рекомендует следующие режимы при сверлении отверстий: скорость резания – не менее 40 м/мин, и подача при сверлении ДПП 0,02-0,07 мм/об.

Современное автоматическое оборудование позволяет высверливать отверстия с большей точностью. По мере увеличения количества печатных плат в «пакете» отклонение сверла становится все более заметным в нижних платах [3].

Для создания микропереходов используются сверла с малой рабочей длиной, за счет чего повышается жесткость инструмента и, как следствие, точность обработки.



Результат операции сверления взаимосвязан с последующими операциями, связанными с очисткой и металлизацией отверстий. Так как в процессе сверления в рабочей зоне происходит повышение температур, что ведет к расплавлению стеклоткани и, следовательно, наволакиванию смолы по стенкам отверстий, необходимо ответственно подходить к процессу выбора режущего инструмента, а также высокоточного современного оборудования.

Износ сверл происходит чаще всего на режущих кромках – это углы режущих кромок, главные грани, ленточки, главная режущая кромка, вспомогательные режущие кромки. Критерием хорошего качества сверл после их переточки является отсутствие скруглений главной режущей кромки. Как показывает опыт, этого можно достичь только отшлифовыванием грани не менее чем на 0,3 мм. Для переточки твердосплавных сверл необходим специальный станок, аттестованный по точности исполнения геометрии сверла [4].

Несмотря на возможность хорошей переточки изношенных сверл, в производстве прецизионных многослойных ПП, использование их при сверлении ограничено. Износ сверл приводит к недопустимому изменению диаметра отверстий. Перезаточенные сверла нужно проверять на правильность заточки вершины сверла. Стойкость твердосплавных сверл между переточками составляет 1000-1300 отверстий, что соответствует суммарной глубине 1500-2000 мм.

Дефекты сверления выявляются при контроле качества исполнения технологии по микрошлифам, а также в ходе внешнего визуального контроля. В табл. приведены характерные дефекты сверления, а также указаны возможные причины их появления.

Таблица. Информационная модель «дефект - причина»

Дефект	Причина возникновения
Заусенцы фольги на выходе сверла (более 40 мкм)	Затупленное сверло Недостаточный прижим заготовки к плите установки сверления Увеличение подачи сверла Неправильная геометрия сверла
Заусенцы фольги на входе сверла	Радиальное и осевое биение сверла более 0,02 мм Увеличение подачи сверла
Отслоение фольги от диэлектрика	Отсутствие подкладочного материала под заготовкой при сверлении Недостаточный прижим заготовки к плите установки сверления Затупленное сверло
Ореолы	Искажение геометрии сверла Неправильно заточенное сверло Недостаточный прижим заготовки к плите установки сверления Увеличение подачи сверла
«Шляпка гвоздя» (гвоздевой эффект)	Несоответствие подачи сверла скорости вращения
Отсутствие меди на отдельных участках отверстий	Заполировка стенок отверстий при сверлении
Поломка сверла	Завышенная глубина сверления Вибрация сверла Отсутствие отсоса стружки Несоответствие геометрии сверла требованиям стандарта

Построение информационной модели «дефект-причина», которая содержит признаки дефекта и условия отклонения параметров технологического процесса (ТП) позволяет своевременно принять меры по корректировке ТП и упреждению дальнейшего тиражирования дефектов.

*Очистка отверстий.* Так как при изготовлении многослойных печатных плат в качестве связующего материала используются препреги (смолистые материалы), то, разумеется, расплавленный в процессе сверления материал является загрязнителем отверстий смолой. Это обусловлено высокой температурой разогрева зоны сверления. Исходя из этого, необходимо качественно очищать стенки отверстий для дальнейших гальванических операций. Способы очистки: химический, гидроабразивный, плазмохимический, хонингование водяным паром. Контроль качества очистки торцов металлизированных отверстий осуществляется при помощи металлографического шлифа. Визуальный контроль не дает достоверного результата [5].

*Химическое сверление.* Для выполнения формирования глухих отверстий используют метод химического сверления горячими щелочными растворами. Для этого необходимо вытравить соответствующие «окна» в фольге, которая на данном этапе играет роль маски. Данный метод обладает высокой производительностью, однако отсутствие соответствующих установок струйной обработки вынуждает использовать метод обработки погружного типа, что, в свою очередь, ведет к нежелательному подтравливанию диэлектрика под фольгой.

*Лазерное сверление.* Лазерное сверление применимо для любых материалов. Установки лазерного сверления отверстий актуально использовать при сверлении гибких печатных плат на полиимидной основе, фторопласте, которые плохо поддаются механическому сверлению, в процессе которого происходят дефекты в виде задиоров, вырывов, вытягивания материала.

Разные материалы по-разному поглощают лучевую энергию, поэтому при изготовлении печатных плат необходимо использовать лазеры различных типов, отличающихся длиной волны и энергией излучения. Лазерные установки очень удобны для исполнения глухих отверстий.

При изготовлении печатных плат используются 3 типа лазеров: газовый лазер (СО<sub>2</sub>) -10,2мкм (сверление ДЭ); твердотельный лазер (YAG) -1,06мкм (сверление меди); эксимерный лазер (УФ) -0,355мкм (универсальный -сверление и ДЭ, и меди).

Исходя из вышесказанного, следует отметить, что производство печатных плат является «тонким», сложным, трудоемким процессом, требующим повышенного внимания персонала к каждой стадии изготовления печатных плат. Процесс сверления отверстий одна из первых стадий производства ПП, на которой закладывается качество изготавливаемой аппаратуры. От точности, правильности подобранных режимов сверления, совершенства оборудования и квалификации персонала, зависят дальнейшие операции, связанные с формированием медной пленки на стенках отверстий, к которым относятся: химическая металлизация, процессы фотолитографии (нанесение фоторезиста, а при фотошаблонной технологии точное совмещение заготовки печатной платы с фотошаблоном, экспонирование, проявление) и др.

### Список литературы

1. Макушина Н.В., Сергеева М.Д. Методика контроля качества металлизированных отверстий печатных плат на микрошлифах. // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». 2018. Т. 2. С. 44-48.
2. Медведев, А.М. Технология производства печатных плат. Монография. - М.: Техносфера, 2005. - 360 с.
3. Медведев, А.М. Технологическое обеспечение надежности соединений в печатных платах. // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 6. С. 48-51
4. Юрков Н.К. Технология производства электронных средств: учебник. - М.: Лань, 2014. - 480 с.
5. В.Н. Гриднев, Ж.А. Миронова, В.А. Шахнов. Обеспечение качества компоновки монтажных контактных площадок высокоплотной коммутационной платы // Надежность и качество сложных систем. 2014. № 4 (8). С.19-25.

УДК 666.3.7

## ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

Кардашова Г.Д.<sup>1,2</sup>, Сафаралиев Г.К.<sup>2</sup>, Ризаханова С.У.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет

<sup>2</sup>Дагестанский государственный технический университет

Махачкала, Россия

gulya-ka11@yandex.ru

*Изучены возможности технологии искрового плазменного спекания, передовой в области порошковой металлургии, для получения высокоплотных функциональных карбидкремниевых керамических материалов. Получены образцы многокомпонентной керамики на основе карбида кремния различного состава. Изучено влияние технологических режимов (температуры и времени), а также активаторов спекания на плотность полученных компактов. Установлено, что для получения высокоплотной керамики SiC-AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> необходимо небольшое количество оксида иттрия - до 7 % масс.*

**Ключевые слова:** карбидкремниевая керамика, плазменно-искровое спекание, нитрид алюминия, плотность.

*The possibilities of spark plasma sintering technology, advanced in the field of powder metallurgy, for obtaining high-density functional silicon carbide ceramic materials have been studied. Samples of multicomponent ceramics based on silicon carbide of various compositions were obtained. The effect of technological modes (temperature and time), as well as sintering activators, on the density of the resulting compacts has been studied. It was found that to obtain high-density SiC-AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics, a small amount of yttrium oxide is required - up to 7 wt%.*

**Keywords:** silicon carbide ceramics, plasma-spark sintering, aluminum nitride, density.

В работе уделено внимание процессам формирования высокоплотной керамики на основе карбида кремния с добавками нитрида алюминия и оксида иттрия. Керамическая технология приобрела в настоящее время исключительное значение для изготовления изделий электронной техники из самых различных материалов. Эта технология предполагает неограниченное разнообразие составов и свойств материалов и вместе с тем большое сходство методов оформления деталей. Общим для всех керамических материалов является основная технологическая операция – процесс спекания вещества при температуре ниже его плавления.

Инновационной технологией консолидации порошковых материалов с образованием конструкционных керамик признан метод искрового плазменного спекания. Большим преимуществом электроспекания является совмещение в одной операции формования и спекания, что дает значительное сокращение временных и энергетических затрат. С помощью импульсного электротока и так называемого «эффекта плазмы искрового разряда» («spark plasma effect») достигается очень быстрый нагрев и исключительно малая продолжительность рабочего цикла. Это позволяет подавить рост зерна и получить равновесное состояние, что открывает возможности для получения новых характеристик материалов, превышающих характеристики материалов, полученных методами горячего прессования (ГП) и горячего изостатического прессования (ГИП).

Целью исследований являлась оценка влияния концентрации активирующих добавок, температуры и времени выдержки на режиме SPS-спекания на интенсивность уплотнения керамики на основе карбида кремния. В качестве исходных материалов для получения плотных компактов использовали порошки карбида кремния, нитрида алюминия и оксида иттрия. Исходные компоненты смешивались в соотношениях, представленных в таблице.

Таблица. Состав образцов и дисперсность порошков

Состав	Дисперсность, мкм	Весовые % компонент.		
		75	75	75
SiC-AlN-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	75	75	75
	3	25	22	18
	7	0	3	7

Известно активирующее влияние оксида иттрия при спекании керамики на основе SiC-AlN [1]. Этот прием мы использовали при электроимпульсном спекании композиций системы SiC-AlN. Оксид иттрия вводили первоначально в порошок AlN (3 и 7 % по отношению к вводимому AlN), а затем готовили соответствующие смеси с SiC.

Плазменное искровое спекание проводили по стандартной схеме в графитовой матрице с внутренним диаметром 24 мм (площадь 4.52см<sup>2</sup>), с использованием дополнительного слоя графитовой бумаги между матрицей и порошковой засыпкой и между графитовыми пуансонами и порошком для предотвращения реакции между порошком и материалом оснастки. Загрузка порошка – 10 г. Контроль температуры осуществляли оптическим пирометром. В качестве основных варьированных

параметров для плазменного искрового спекания были выбраны следующие параметры: температура спекания, °С - 1400, 1500, 1600, 1700, 1800; давление прессования - 50МПа; длительность спекания при рабочей температуре, мин - 3, 6, 9, 12, 15; атмосфера – вакуум (остаточное давление 0.5Па – 0.1Па); скорость нагрева до максимальной температуры 100 °С/мин.

Спекание проводили при приложении постоянного давления к порошку в течение всего времени. Охлаждение образцов проходило свободно в камере без дополнительного принудительного охлаждения.

Используя известные и описанные ранее технологические приемы [2], были получены опытные партии образцов керамики различного состава. Плотность образцов определялась методом заполнения и гидростатического взвешивания. На рисунках 1 и 2 приведены температурные зависимости плотности конечных компактов на основе карбида кремния различного состава, полученных методом SPS спекания.

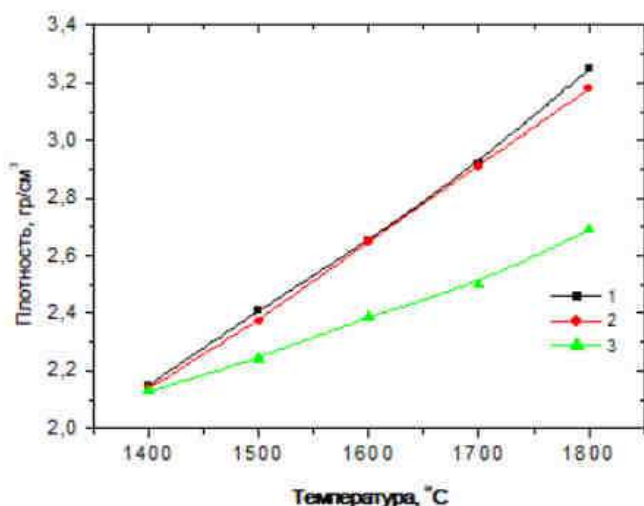
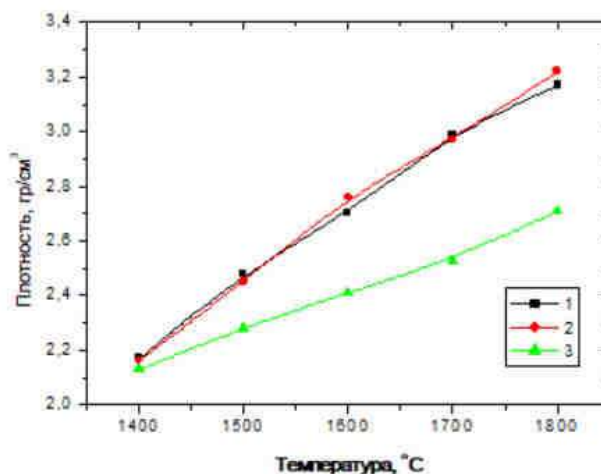


Рис. 1. Зависимость плотности образцов керамики различного состава от температуры спекания (время на режиме 3 минуты):

- 1– SiC (75%)-AlN(18%)-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7%),
- 2– SiC (75%)-AlN(22%)-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3%),
- 3– SiC (75%)-AlN(25%).

Рис. 2. Зависимость плотности образцов керамики от температуры спекания (время на режиме 6 минут): 1– SiC(75%)-AlN(18%)-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7%),  
2– SiC (75%)-AlN(22%)-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3%),  
3– SiC (75%)-AlN(25%).



Из рисунков видно, что добавление оксида иттрия значительно увеличивает плотность керамики на основе SiC-AlN. Установлено, что SPS-спекание при температуре 1800 °С высокодисперсных смесей SiC и AlN с добавкой оксида иттрия уже при содержании 18 и 22 % AlN обеспечивает достижение относительной плотности 0.95 и 0.98, соответственно, что значительно превышает значения плотности для керамики, полученной горячим прессованием [1].

В ходе эксперимента обнаружено, что при спекании образцов с добавкой 7% оксида иттрия при 1800 °С в пресс-форме наблюдается формирование жидкой фазы, которая разъедает защитную графитовую фольгу и взаимодействует с матрицей пуансона. Увеличение концентрации активирующей добавки приводит к росту испарения оксидов и возрастанию их взаимодействия с карбидом кремния, что также уменьшает и плотность SiC-материала. Получение материалов методом SPS спекания из порошков SiC-AlN с добавлением оксида иттрия приводит к образованию жидкой фазы, заполнению пространства между частицами карбида кремния до образования плотного материала. Однако, при высоком содержании оксидов ( $\geq 7\%$  масс.) они заполняют пространство пор, а излишек жидкого расплава выдавливается из спекаемого образца. Оксидный расплав прилипает к графитовой форме и разрушает образец.

Таким образом, установлено, что для керамики SiC-AlN оптимальной является добавка  $Y_2O_3$  - 7 мас.% при температуре спекания 1800 °С. Поэтому, в дальнейшем дополнительно для проведения исследований по влиянию времени выдержки на режиме спекания при максимальной температуре спекания 1800 °С на плотность получаемых образцов керамики, решено снять еще по три точки (9, 12 и 15 минут) только для двух составов: 0 % и 3% оксида иттрия. Давление для всех экспериментов составляло 50 МПа, скорость нагрева 100 °С/мин. Результаты исследований представлены на рис. 3.

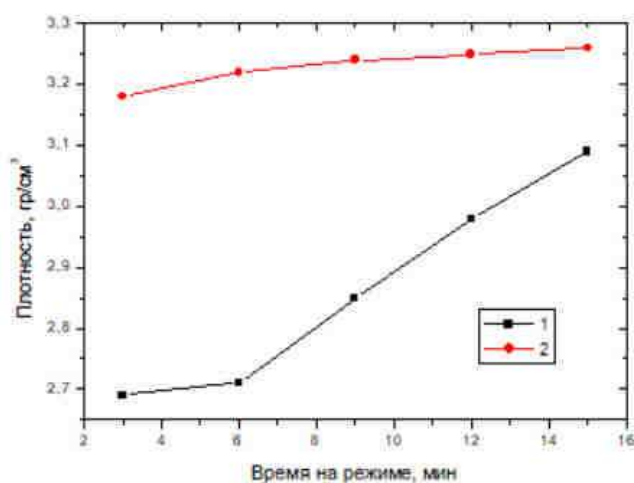


Рис. 3. Зависимость плотности образцов керамики от времени спекания на режиме при  $T=1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  
 1– SiC (75%)-AlN(25%).  
 2– SiC (75%)-AlN(22%)- $Y_2O_3$ (3%).

Изучение кинетики спекания (рис. 3) показало, что процесс уплотнения керамики SiC-AlN значительно зависит от времени выдержки на режиме, в то время, как для состава SiC(75%)-AlN(22%)- $Y_2O_3$ (3%) плотность образцов меняется незначительно.

Установлено, что наибольшее значение плотности  $\sim 95.9\%$  от теоретической для состава SiC(75%)-AlN(25%) достигается электроимпульсным плазменным спеканием при температуре  $T = 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$  за время  $t = 15$  минут. А при добавлении 3% оксида иттрия при тех же технологических параметрах получения достигается 100% плотность от теоретической.

Установленные оптимальные режимы SPS для спекания многокомпонентной керамики состава SiC(75%)-AlN(22%)- $Y_2O_3$ (3%) (1800°С / 50МПа / 15 мин) обеспечивают формирование 100%-плотного композита, что позволяет рекомендовать

эти режимы для изготовления легкого и высокоплотного керамического материала заданного состава с прогнозируемыми свойствами.

Таким образом, применение метода SPS обеспечивает получение высокоплотных керамических материалов, а сам процесс спекания является энергоэффективным и экономически выгодным.

Представленные в данной статье результаты показывают, что спарк – плазменным методом из промышленного порошка микронной фракции могут быть получены высокоплотные образцы керамики на основе карбида кремния с совершенной микроструктурой, с высокой (до 100%) плотностью, что открывает перспективы широкого применения метода SPS для экономичного производства высококачественных керамических изделий из карбида кремния.

*Работа частично выполнялась в рамках Договора №12800ГУ при поддержке программы «УМНИК» Фонда содействия инновациям*

#### **Список литературы**

1. Кардашова Г.Д. Процессы спекания и электрофизические свойства керамики на основе карбида кремния с активирующими добавками // дисс. на соиск. уч. степ. канд. ф.-м. наук: 01.04.07 / Кардашова Гюльнара Дарвиновна. Махачкала, 2004. - 159 с.

2. Билалов Б.А., Кардашова Г.Д., Магомедова Е.К., Ахмедов Р.Р. Особенности технологии формирования керамики на основе карбида кремния методом электроимпульсного спекания // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2010. Т.10. № 1-2. С.176-178.

УДК 666.762

## **ГОРЯЧЕПРЕССОВАННАЯ КЕРАМИКА SiC-AIN**

*Шабанов Ш.Ш., Кардашова Г.Д., Зугумов А., Гусейнов А.А.*

*Дагестанский государственный университет  
Махачкала, Россия  
sh-shaban@yandex.ru*

*Получены высокоплотные керамические материалы в системе SiC-AIN. Средняя плотность керамических материалов SiC-AIN составляла  $3,21 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Рентгеноструктурные исследования показали, что с увеличением содержания нитрида алюминия в образцах параметр решётки «а» увеличивается. Это указывает на образование твёрдых растворов в системе SiC-AIN.*

**Ключевые слова:** карбид кремния, нитрид алюминия, твердый раствор, горячее прессование, параметр решетки.

*High-density ceramic materials have been obtained in the SiC-AIN system. The average density of SiC-AIN ceramic materials was  $3.21 \cdot 10^3$  kg / m<sup>3</sup>. X-ray structural studies have shown that with an increase in the content of aluminum nitride in the samples, the lattice parameter "a" increases. This indicates the formation of solid solutions in the SiC-AIN system.*

**Keywords:** silicon carbide, aluminum nitride, solid solution, hot pressing, lattice parameter.

Свойства керамических материалов зависят от состава и структуры керамики, которая зависит от технологии получения [1, 2]. Для получения керамики SiC-AIN использовали зеленый порошок карбида кремния и плазмохимический порошок нитрида алюминия со средней дисперсностью 2.4 и 1 мкм соответственно. Рентгеноструктурные исследования отмытого зеленого порошка карбида кремния M5, M20 показали наличие  $\alpha$ -модификации карбида кремния, полиморфов 6H (преобладающий) и 15R. Для отбора более мелких фракций порошки SiC отстаивали в дистиллированной воде и затем центрифугировали. Скорость вращения центрифуги составляла 5000 об/мин. После промывания в дистиллированной воде и затем в спирте и прокаливания в среде Ar при 1200°C проводили гранулометрический анализ порошков карбида кремния с исходной дисперсностью 2.4 мкм и нитрида алюминия – 1 мкм (рис. 1, кривые 1 и 2 соответственно). Количество нитрида алюминия в смесях с карбидом кремния изменяли в интервале от 10 до 90 мас. % с шагом 20 мас. %. Порошки смешивали и подвергали горячему прессованию в среде N<sub>2</sub> при температуре 2170 К и давлении до 35 МПа в течение 1 ч.

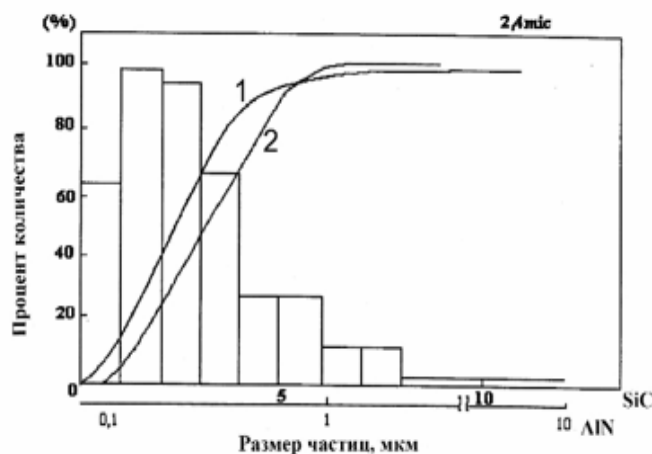
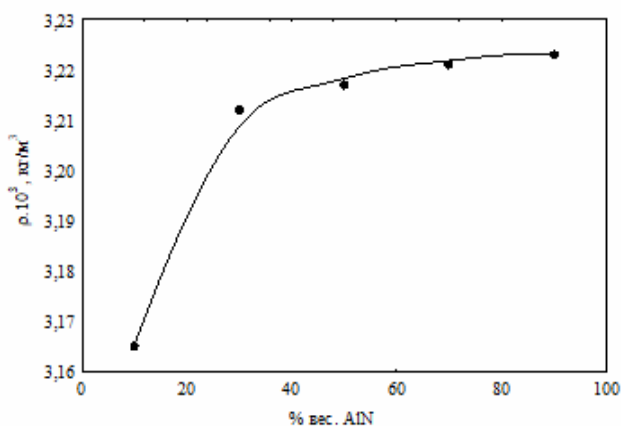


Рис. 1. Дифференциальное распределение отмытого порошка карбида кремния с исходной дисперсностью 5 мкм после перемолки и центрифугирования(1) и седиментационный анализ плазмохимического нитрида алюминия (2)

Плотность и пористость полученных образцов керамики SiC-AIN определяли методом заполнения и гидростатического взвешивания. Точность измерения кажущейся плотности образцов составляла  $\pm 0.01$  кг/м<sup>3</sup>. Для керамики SiC-AIN плотность образцов в интервале составов с 30–90 мас. % AIN остается практически постоянной и соответствует теоретической плотности, что хорошо согласуется с литературными данными. Кажущаяся плотность для образцов с 10 мас. % AIN составляет в среднем  $3.16 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, что соответствует пористости  $\sim 1.6\%$ . У партий образцов с 30–90 мас. % AIN плотность в среднем колеблется в пределах  $(3.21–3.22) \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> (рис. 2).

Рис. 2. Зависимость плотности керамики системы SiC-AIN от состава

Пористость образцов также постоянна, что указывает на неизменность макроструктуры образцов и достаточно высокую надежность технологии их получения.





Структуру полученных керамических материалов SiC–AlN изучали по интегральной интенсивности рентгеновского излучения на дифрактометре модели D500 фирмы Siemens (напряжение на рентгеновской трубке в режиме  $U = 40$  кВ,  $I = 30$  мА) и растровом электронном микроскопе Quanta 200. Для фильтрации  $\beta$ -излучения использовали графитовый монохроматор. Изучение дифрактограмм показало, что в керамике состава 10% и 30% AlN сохраняется структура SiC и исчезли слабые рефлексы AlN. Это говорит о хорошей растворимости AlN в SiC. Дополнительно проявившиеся рефлексы принадлежат структуре SiC-6H. На рентгенограмме состава SiC(30%)–AlN(70%) одновременно существуют две рентгеновские фазы: твердый раствор SiC-AlN и фаза AlN. Сдвиг дифракционных линий относительно эталонов – карбида кремния и нитрида алюминия показывает на образовании твердых растворов в этой системе SiC – AlN по структуре подобным SiC. Для сравнения были сняты дифрактограммы порошков SiC и AlN.

По этим дифрактограммам устранены систематические ошибки измерений рентгеновского дифрактометра и рассчитаны параметры решетки для керамик SiC-AlN. Зависимость параметра элементарной ячейки керамики SiC-AlN от состава представлена на рис. 3. Расчеты показали, что с увеличением содержания нитрида алюминия в образцах параметр «а» увеличивается, что указывает на образование твердых растворов SiC-AlN.

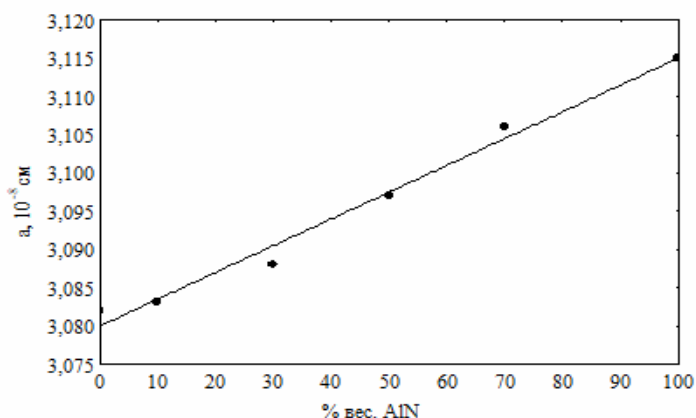
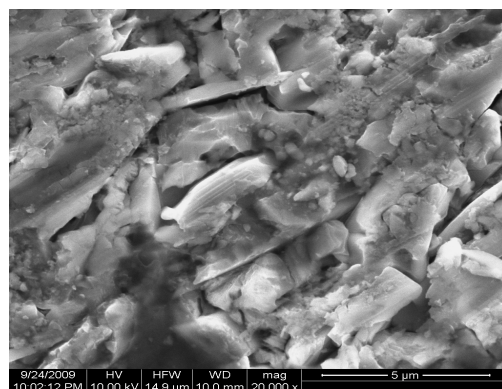
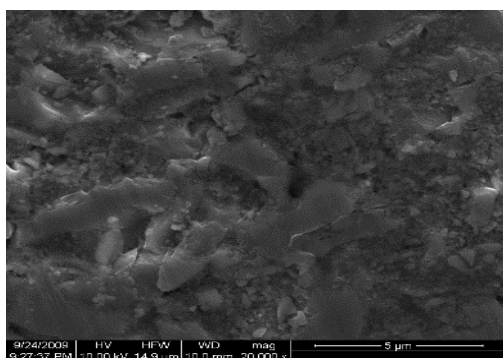


Рис 3. Зависимость параметров решетки а керамики системы SiC-AlN от состава

А



Б



В

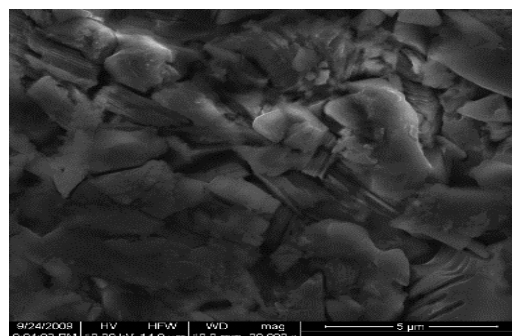


Рис. 4. Микрофотографии горячепрессованной керамики системы SiC-AlN:  
А- 30 мас. % AlN; Б- 50 мас. % AlN; В- 70 мас. % AlN)

Был проведен качественный химический и структурный анализ образцов  $\text{SiC}_{0,7}\text{-AlN}_{0,3}$ ,  $\text{SiC}_{0,5}\text{-AlN}_{0,5}$ ,  $\text{SiC}_{0,3}\text{-AlN}_{0,7}$ ,  $\text{SiC}_{0,1}\text{-AlN}_{0,9}$  до и после травления в плавиковой 47,7% кислоте в течение 13 часов при комнатной температуре. После травления рельеф стал более ярко выраженным, прорисовались зерна (рис. 4)

#### Список литературы

1. Сафаралиев Г.К., Шабанов Ш.Ш., Билалов Б.А., Кардашова Г.Д., и др. // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2011. № 4. С. 4-6.
2. Сафаралиев Г.К., Шабанов Ш.Ш., Садыков С.А., Билалов Б.А., Агаларов А.Ш. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 1. С.33-37.

УДК 666.3

## МИКРОСТРУКТУРА СПЕЧЕННОЙ КЕРАМИКИ $\text{SiC-NbC}$

Шабанов Ш.Ш., Кардашова Г.Д., Халимбеков Р., Зугумов А.

Дагестанский государственный университет  
Махачкала, Россия  
sh-shaban@yandex.ru

*Керамика  $\text{SiC-NbC}$  получена спеканием в атмосфере Ar. Максимальная пористость полученных образцов достигала 40%. Рентгеноструктурные исследования показали наличие фазы карбида кремния, карбида ниобия и фазы содержащей как  $\text{SiC}$  так и  $\text{NbC}$ . Это указывает на взаимную диффузию между карбидом кремния и карбидом ниобием. При содержании карбида ниобия более 30% масс. происходит стабилизация политипа 3С.*

**Ключевые слова:** карбид кремния, карбид ниобия, спекание, политип, твёрдофазная диффузия.

*$\text{SiC-NbC}$  ceramics were obtained by sintering in an Ar atmosphere. The maximum porosity of the obtained samples reached 40%. X-ray diffraction studies have shown the presence of a phase of silicon carbide, niobium carbide and a phase containing both  $\text{SiC}$  and  $\text{NbC}$ . This indicates interdiffusion between silicon carbide and niobium carbide. With a niobium carbide content of more than 30% of the mass. stabilization of the 3C polytype occurs.*

**Keywords:** silicon carbide, niobium carbide, sintering, polytype, solid-phase diffusion.

Добавление к карбиду кремния карбидов переходных металлов позволяет улучшить механические свойства и получить керамические материалы на основе карбида кремния с различной электропроводностью в диапазоне от металлической до полупроводниковой [1, 2]. В частности в системе  $\text{SiC-NbC}$  добавление к карбиду кремния карбида ниобия приводит к росту трещиностойкости до  $5,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  и твердости по Виккерсу  $17,8 \text{ ГПа}$  [3].

Керамика  $\text{SiC-NbC}$  была получена спеканием при температуре  $2100^\circ\text{C}$  в атмосфере Ar в течении 1 часа. Использовался порошок  $\text{SiC}$  (зеленый) политипа 6H. Порошки  $\text{SiC}$  и  $\text{NbC}$  дисперсностью 5 мкм смешивали в шаровой мельнице.

Количество порошка SiC и NbC составляло: SiC (10% масс.) - NbC (90% масс.), SiC (30% масс.) - NbC (70% масс.), SiC (50% масс.) - NbC (50% масс.), SiC (70% масс.) - NbC (30% масс.), SiC (90% масс.) - NbC (10% масс.). Плотность и пористость полученных образцов керамики SiC–AlN определяли методом заполнения и гидростатического взвешивания. Данные по плотности и пористости для керамики SiC-NbC представлены в таблице 1. Видно, что плотность образцов возрастает от  $1.68 \cdot 10^3$  до  $5.23 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> с увеличением содержания NbC от 10 до 90 % вес., а пористость уменьшается.

Таблица. Плотность и пористость исследуемой керамики

№ п/п	Температура получения, К	Состав, NbC %	Плотность $\rho \times 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	Пористость П, %
1.	2373	10	1,68	53,7
2.	2373	30	1,82	53,4
3.	2373	50	2,29	52,4
4.	2473	70	3,39	38
5.	2373	90	5,23	17

Структуру полученных керамических материалов SiC–NbC изучали по интегральной интенсивности рентгеновского излучения на порошковом дифрактометре модели *Empyrean series 2* фирмы *PANalytical* (напряжение на рентгеновской трубке в режиме  $U = 40$  кВ,  $I = 30$  мА) и сканирующем электронном микроскопе «ASPEX» *PSEM eXpress™*. Фильтр никелевый, трубка медная (Cu),  $2\theta$  – геометрия. На рис. 1 представлена микроструктура образца керамики состава SiC(70%)-NbC(30%) и спектр состава в точке 1, соответствующей зерну карбида кремния 2 и 3 соответственно.

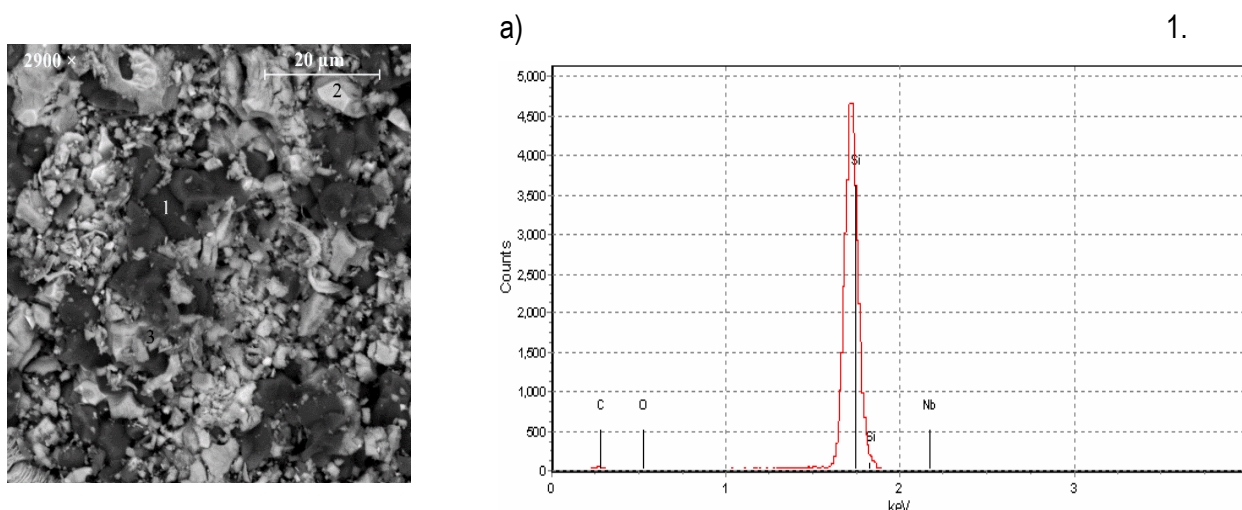


Рис. 1. Микроструктура керамики SiC-NbC(30%) (а) и спектры (б) в точке 1

На рис. 2а показан спектр состава в точке 2 соответствующей карбиду ниобия, а на рис. 2б соответствующий фазе, в которой находится и кремний и ниобий.

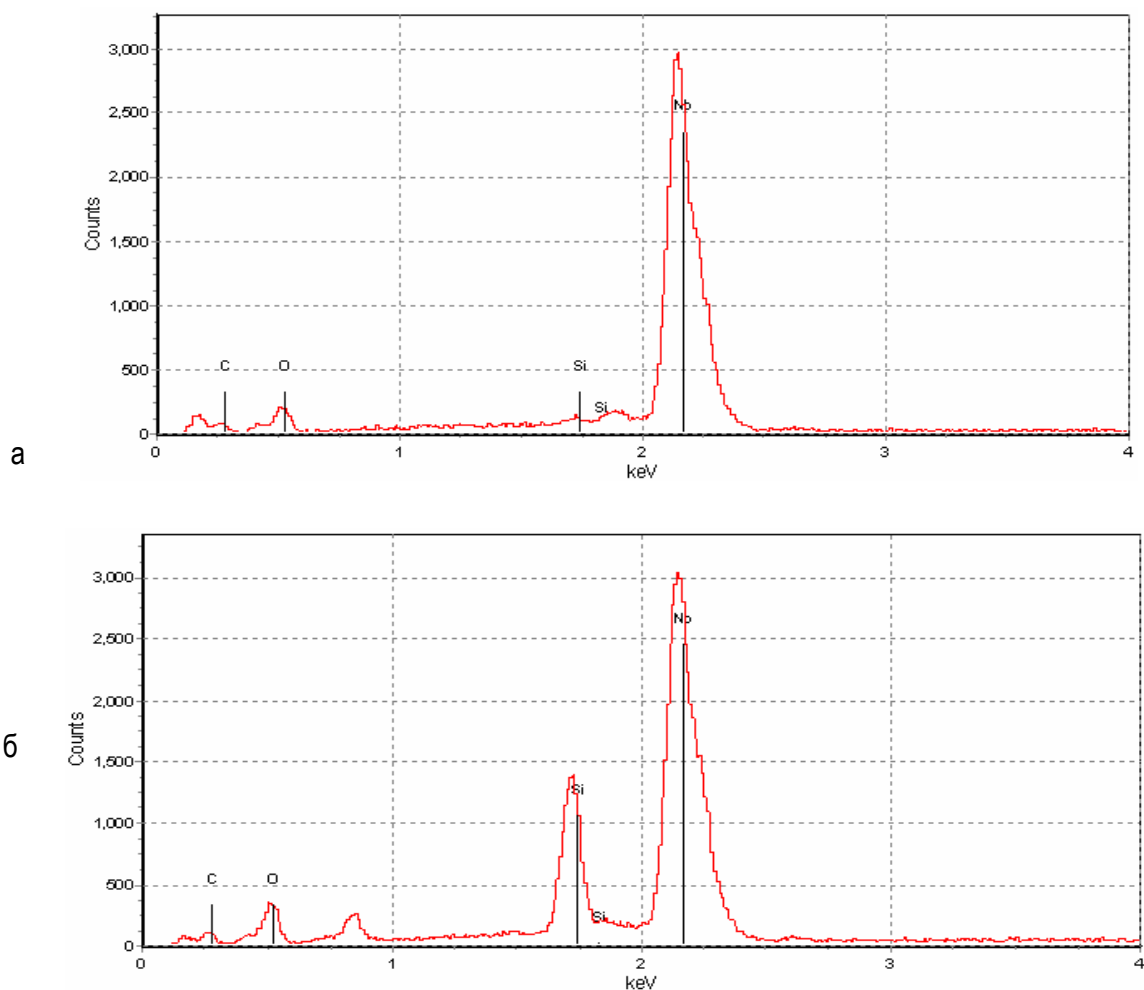


Рис. 2. Спектры состава керамики SiC-NbC(30%) в точках 2(а) и 3(б), соответственно

Изучение дифрактограмм различных составов керамики SiC-NbC показало, что в интервале  $(16 - 42)^\circ = 2\theta$  присутствует весь спектр линий, принадлежащих как SiC, так и NbC (сравнение с табличными данными по картотеке ASTM). С увеличением содержания карбида ниобия пики ниобия увеличиваются, а кремния уменьшаются. При увеличении содержания карбида ниобия более 30% масс. происходит стабилизация политипа 3C SiC.

#### Список литературы

1. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. - М.:Металлургия. 1977. - 216 с.
2. Сафаралиев Г.К., Шабанов Ш.Ш., Билалов Б.А., Садыков С.А. Структура и электропроводность керамики SiC-NbC // Вестник Дагестанского государственного университета. 2011. Вып. 6. С. 31-34.
3. Frajkorova F., Hnatko M., Lences Z., Sajgalik P. // J. of the Eur.Cer. Soc. 32. 2012. P.2513-2518.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЕРАМИК SiC-AIN И SiC-BeO

Шабанов Ш.Ш., Кардашова Г.Д., Ашуров Г.Г.

Дагестанский государственный университет  
Махачкала, Россия  
sh-shaban@yandex.ru

*Исследована электропроводность горячепрессованных материалов SiC-AIN и SiC-BeO в интервале температур 300-1800 К. При комнатной температуре удельное сопротивление образцов керамики SiC+1,5÷1,6 масс. % BeO составляла  $10^6 \div 10^9$  Ом·см, а для керамики SiC-AIN с содержанием нитрида алюминия более 30 масс. % AIN составляло  $10^{13} \div 10^{15}$  Ом·см. По температурным зависимостям определены энергии активации электропроводности.*

**Ключевые слова:** карбид кремния, нитрид алюминия, оксид бериллия, электропроводность, горячее прессование.

*The electrical conductivity of hot-pressed materials SiC-AIN and SiC-BeO was investigated in the temperature range 300-1800 K. At room temperature, the resistivity of samples of ceramic SiC + 1.5 ÷ 1.6 mass. % BeO was  $10^6 \div 10^9$  Ohm · cm, and for SiC-AIN ceramics with an aluminum nitride content of more than 30 wt. % AIN was  $10^{13} \div 10^{15}$  Ohm · cm. The activation energies of electrical conductivity were determined from the temperature dependences.*

**Keywords:** silicon carbide, aluminum nitride, beryllium oxide, electrical conductivity, hot pressing.

Свойства карбидокремниевой керамики сильно зависят от концентрации различных добавок и температуры [1,2]. Известно, что небольшие добавки ~ 2%вес. BeO приводят к появлению изолирующих свойств в керамике SiC-BeO [3,4], а в системе SiC-AIN [5] возможно образование непрерывного ряда твердых растворов. В связи с этим керамические материалы SiC-AIN и SiC-BeO являются перспективными материалами для высокотемпературной электроники. В данной работе рассматриваются температурные зависимости электропроводности горячепрессованных керамик SiC-AIN и SiC-BeO, в широком интервале концентраций и температур.

Образцы керамики SiC-AIN и SiC-BeO получали методом горячего прессования при температурах 2150-2420 К в среде азота в течении 60 минут. Давление горячего прессования составляло до 35 МПа. В качестве исходных компонентов использовались порошки карбида кремния  $\alpha$ -модификации. Дисперсность порошков карбида кремния составляла в среднем 2,4 мкм, а нитрида алюминия и оксида бериллия около 1 мкм. Образцы керамики получали в виде пластин 2x5x12 мм<sup>3</sup> и дисков диаметром 10 и 20 мм, толщиной 1-2 и 7 мм. Состав твердых растворов SiC-AIN изменялся от 10 до 90 масс. % AIN шагом в 20 % вес., а для SiC-BeO от 1 до 4 масс.% BeO.

Для измерения температурной зависимости электропроводности использовались образцы керамики в виде пластин 2x5x12 мм<sup>3</sup>. Измерения проводились по

классической двухзондовой схеме с источником тока в печи с графитовым нагревателем в инертной среде аргона в диапазоне температур 300 – 1800 К. Инертный газ необходим был для избежания окисления образцов и электродов. Температура контролировалась вольфрам-рениевой термопарой. Сигнал с потенциальных электродов и термопары шел на двухкоординатный самописец ПДП4-CO2. Погрешность измерений температуры составляла от 0,5 до 10 К в исследуемом интервале температур.

Результаты исследования электропроводности горячепрессованных керамик SiC-AlN и SiC-BeO представлены на рис.1 и 2.

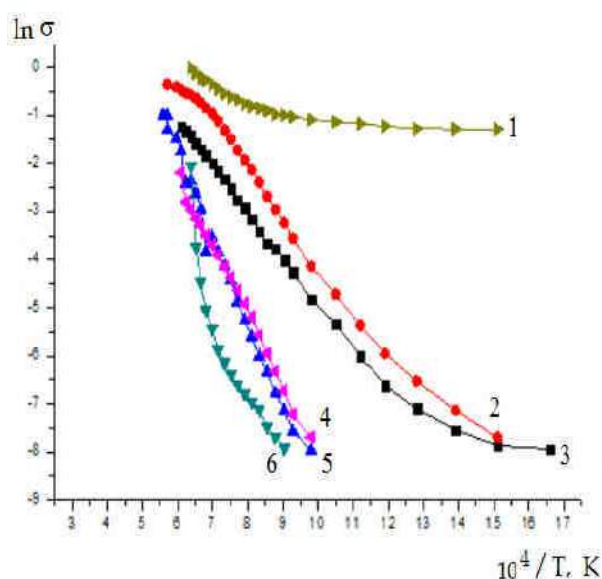


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности поликристаллических твёрдых растворов SiC-AlN: 1- азотированный карбид кремния; 2 – SiC+ 10 масс. % AlN; 3 – SiC+ 30 масс. % AlN; 4 – SiC+ 50 масс. % AlN; 5 – SiC+ 70 масс. % AlN; 6 – SiC+ 90 масс. % AlN.

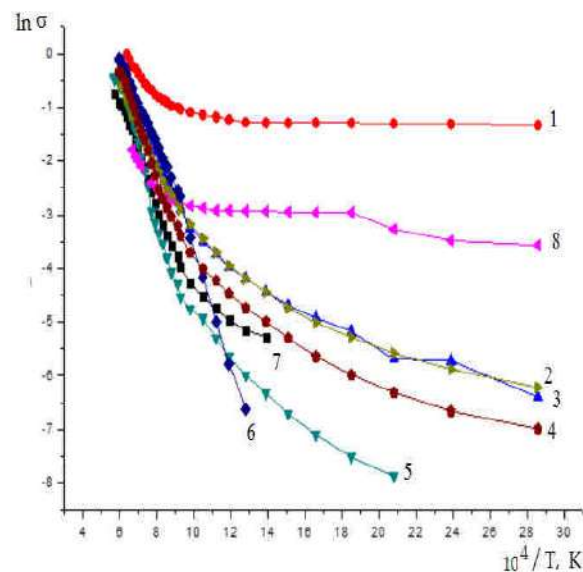


Рис.2. Температурная зависимость электропроводности поликристаллических твёрдых растворов SiC-BeO: 1- азотированный карбид кремния; 2- SiC+ 0,5 масс.% BeO; 3- SiC+ 1,2 масс.% BeO; 4- SiC+ 1,4 масс.% BeO; 5- SiC+ 1,5 масс.% BeO; 6- SiC+ 1,6 масс. % BeO; 7- SiC+ 3 масс. % BeO; 8- SiC+ 4 масс. % BeO.

Видно, что почти все зависимости  $\ln\sigma(10^4/T)$  имеют характер типичный для полупроводников или диэлектриков и состоят из двух частей – низкотемпературной и высокотемпературной, причем точка перехода из одной области в другую с ростом содержания AlN сдвигается в область высоких температур, а в керамике SiC-BeO добавление небольших количеств (~ 1,6 масс.% BeO приводит к уменьшению проводимости. При комнатной температуре удельное сопротивление образцов керамики SiC+1,5÷1,6 масс. % BeO составляла  $10^6 \div 10^9$  Ом·см, а для керамики SiC-AlN с содержанием нитрида алюминия более 30 масс. % AlN составляло  $10^{13} \div 10^{15}$  Ом·см, а заметная электропроводность наблюдалась лишь при  $T \geq 1100$  К.

Были определены энергии активации в низкотемпературной и в высокотемпературной частях зависимостей  $\ln\sigma(10^4/T)$ . Для этого данные в соответствующих областях подвергались обработке методом наименьших квадратов.

Экстраполированная к 0 К ширина запрещенной зоны чистого карбида кремния в области высоких температур  $\Delta E_{SiC}$  составила величину  $\sim 3,24$  эВ, а для образцов образцов с содержанием нитрида алюминия 90 масс.%  $\Delta E_{SiC-AlN} \approx 6$  эВ. По-видимому в обоих случаях изменение электропроводности определяется собственной проводимостью. Исходя из значений ширины запрещенной зоны, можно предположить, что в первом случае электропроводность определяется собственной проводимостью в 6H-SiC, а во втором – в AlN. Электропроводность SiC в низкотемпературной области обусловлена примесной проводимостью и ограничена температурой  $\sim 1000$  К.

Характер изменения электропроводности для образцов с различным содержанием нитрида алюминия объясняется особенностями зонной структуры твердого раствора, образующегося в системе SiC-AlN [5]. Расстояние между валентной зоной и зоной проводимости с ростом содержания AlN увеличивается, и при составе  $\sim 70$  вес.% AlN происходит переход от непрямозонного твердого раствора в прямозонный. Значения энергий активации, полученные из наших данных для образцов различного состава в высокотемпературной области, хорошо согласуются с данными [5] для монокристаллов SiC.

В поликристаллических полупроводниковых материалах влияние границ зерен на проводимость связано с изменением средней длины свободного пробега носителей заряда, которая составляет величину менее  $100-150$  Å [1]. Учитывая, что размеры кристаллитов более 1 мкм, влиянием рассеяния на границах зерен можно пренебречь. Характер же зависимости электропроводности в низкотемпературной области будет определяться двумя факторами: концентрацией электрически активных примесей в решетке (алюминий и азот) и увеличением ширины запрещенной зоны с ростом содержания нитрида алюминия.

#### Список литературы

1. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. - М.: Металлургия, 1977. - 215 с.
2. Г. К. Сафаралиев, С. Н. Эмиров, Ш. Ш. Шабанов, Г. Д. Кардашова, Р. Р. Ахмедов, Ф. Г. Аль-хеюнь, С. Ш. Шабанов. Обратимый фазовый переход 2-го рода под давлением в карбидокремниевой керамике SiC-BeO. // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 5. С. 554–557.
3. Сафаралиев Г.К., Шабанов Ш.Ш., Билалов Б.А., Кардашова Г.Д., Абилова Н.А., Абдельджавад Х.А. Высокотеплопроводные керамические материалы на основе SiC-BeO. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2008. № 2. С. 34-36.
4. Maeda K. et. all. Silicon Carbide electrical insulater material of low dielectrical constant. // Pat. USA. 1982. № 363261.
5. Сафаралиев Г.К., Стриханов М.Н., Каргин Н.И., Билалов Б.А., Шабанов Ш.Ш., Кардашова Г.Д. Керамические материалы на основе SiC: монография. - М.: НИЯУ МИФИ, 2011. - 200 с.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КАРБИДКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ SPS

Кардашова Г.Д.<sup>1,2</sup>, Сафаралиев Г.К.<sup>2</sup>, Ризаханова С.У.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет

<sup>2</sup>Дагестанский государственный технический университет

Махачкала, Россия

gulya-ka11@yandex.ru

Рассмотрены возможности получения высокоплотной керамики путем варьирования концентрационного состава исходных порошков. Изучена теплопроводность образцов керамики различного состава, полученных при температуре спекания 1800 °С и времени на режиме 6 мин (рис.2). Установлено, что добавление оксида иттрия увеличивает теплопроводность керамики на основе SiC-AIN.

**Ключевые слова:** (SiC-AIN)-керамика, искровое плазменное спекание, параметры уплотнения, пористость.

The possibilities of obtaining high-density ceramics by varying the concentration composition of the initial powders are considered. The thermal diffusivity of ceramic samples of various compositions, obtained at a sintering temperature of 1800 °C and a time in a mode of 6 min, has been studied (Fig. 2). It was found that the addition of yttrium oxide increases the thermal diffusivity of ceramic based on SiC-AIN.

**Keywords:** (SiC-AIN) -ceramics, spark plasma sintering, compaction parameters, porosity.

Задачей исследований являлось оптимизация составов смесей исходных компонентов и режимов SPS для достижения комплекса наибольших физико-механических свойств (плотность, структура, микротвердость).

Известно активирующее влияние оксида иттрия при спекании керамики на основе SiC-AIN. Этот прием мы использовали при SPS спекании композиций системы SiC-AIN [1]. Оксид иттрия вводили первоначально в порошок AIN (3 и 7 % по отношению к AIN), а затем готовили смеси с SiC.

Исследуемые образцы керамики SiC-AIN были получены при различных режимах спекания по методу SPS: температура спекания, °С - 1400, 1500, 1600, 1700, 1800; давление прессования - 50МПа; длительность спекания при рабочей температуре, мин. - 3, 6, 9, 12, 15. Полученные спеченные образцы извлекали из пресс-формы, отчищались от налипаний графитовой бумаги шлифованием на ручном станке алмазными пастами дисперсностью 28–14 и 14–10 мкм в течение 5-10 минут и готовились к изучению на свойства (рис. 1, 2).



Рис.1. Образцы керамики, полученные методом SPS



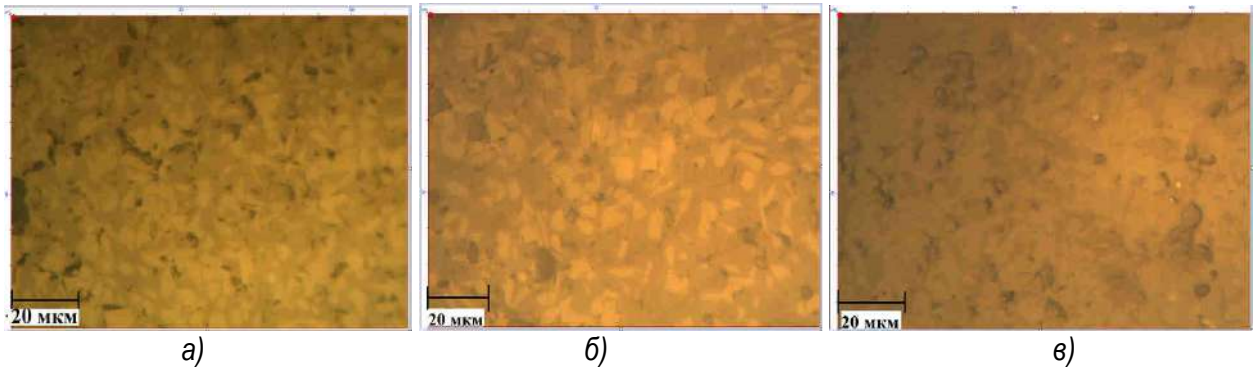


Рис. 2. Микрофотографии образцов керамики: а) SiC(75 %)-AlN(25%); б) SiC(75 %)-AlN(22%)-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3%); в) SiC(75 %)-AlN(18%)- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7%)

В ходе эксперимента выявлено, что при спекании образцов с добавкой 7% оксида иттрия при 1800 °С в пресс-форме наблюдается формирование жидкой фазы, которая заполняет пространство между частицами карбида кремния до образования плотного материала. Это подтверждается представленными на рис. 3 фотографиями микроструктуры, полученными на автоэмиссионном РЭМ. Увеличение концентрации активирующей добавки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к росту испарения оксидов и возрастанию их взаимодействия с карбидом кремния, что уменьшает плотность SiC-материала. Таким образом, оптимальной является добавка Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 7 мас. %.

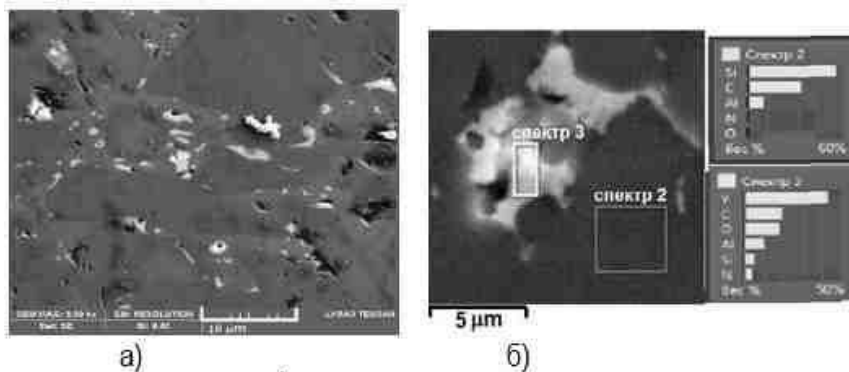


Рис.3. РЭМ изображение структуры (а) и элементный анализ (б) керамики SiC (75%)-AlN(18%)-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7%), полученной методом SPS

Изучена температуропроводность образцов керамики различного состава, полученных при температуре спекания 1800 °С и времени на режиме 6 мин (рис.4). Установлено, что добавление оксида иттрия увеличивает температуропроводность керамики на основе SiC-AlN.

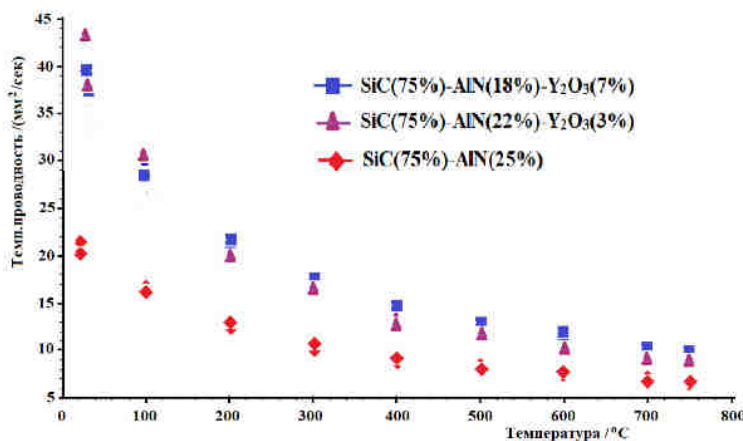


Рис. 4. Зависимость температуропроводности керамики SiC-AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от температуры, полученной методом SPS

Установленные оптимальные режимы SPS для спекания многокомпонентной керамики состава SiC(75%)-AlN(22%)-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3%) (1800°C / 50МПа / 15 мин на режиме) обеспечивают формирование 100%-плотного композита, значение микротвердости которого составило 26,7 ГПа, что позволяет рекомендовать эти режимы для изготовления легкого и высокоплотного керамического материала заданного состава с прогнозируемыми свойствами.

Представленные результаты показывают, что спарк-плазменным методом из порошка микронной фракции могут быть получены высокоплотные образцы керамики на основе карбида кремния с высокой (до 100%) плотностью, что открывает перспективы широкого применения метода SPS для экономичного производства высококачественных керамических изделий из карбида кремния заданного состава с прогнозируемыми свойствами. Исследования этих перспективных результатов продолжаются, и ведутся эксперименты с более мелкодисперсным сырьем.

*Работа частично выполнялась в рамках Договора №12800ГУ при поддержке программы «УМНИК» Фонда содействия инновациям.*

#### **Список литературы**

1. G.D. Kardashova. Technology of spark plasma sintering as an innovative solution of synthesis high-density of SiC ceramics. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 848 (2020). 012030 IOP Publishing. Doi:10.1088/1757-899X/848/1/012030.

УДК 538.971

## **СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ОКСИДА ЦИНКА В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ НАНОСИСТЕМАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ**

*Малкин А.А., Пронин И.А., Карманов А.А.*

*Пензенский государственный университет*

*Пенза, Россия*

*alexander76577@yandex.ru*

*С использованием инфракрасной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы особенности структурообразования оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием излучения ультрафиолетового диапазона длин волн. Показано, что под действием фотоактивационных процессов происходит удаление растворителя из структуры пленки оксида цинка, образование связей Zn-O, а также достройка и обогащение поверхности кислородом.*

**Ключевые слова:** *золь-гель технология, УФ-фотоотжиг, оксид цинка, наноструктурированные пленки, РФЭС, ИК-спектроскопия.*

*Using infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, the features of the structure formation of zinc oxide in sol-gel nanosystems under the action of ultraviolet radiation have been investigated. It is shown that under the action of photoactivation processes, the solvent is removed from the structure of the zinc oxide film, the formation of Zn-O bonds, as well as the completion and enrichment of the surface with oxygen.*

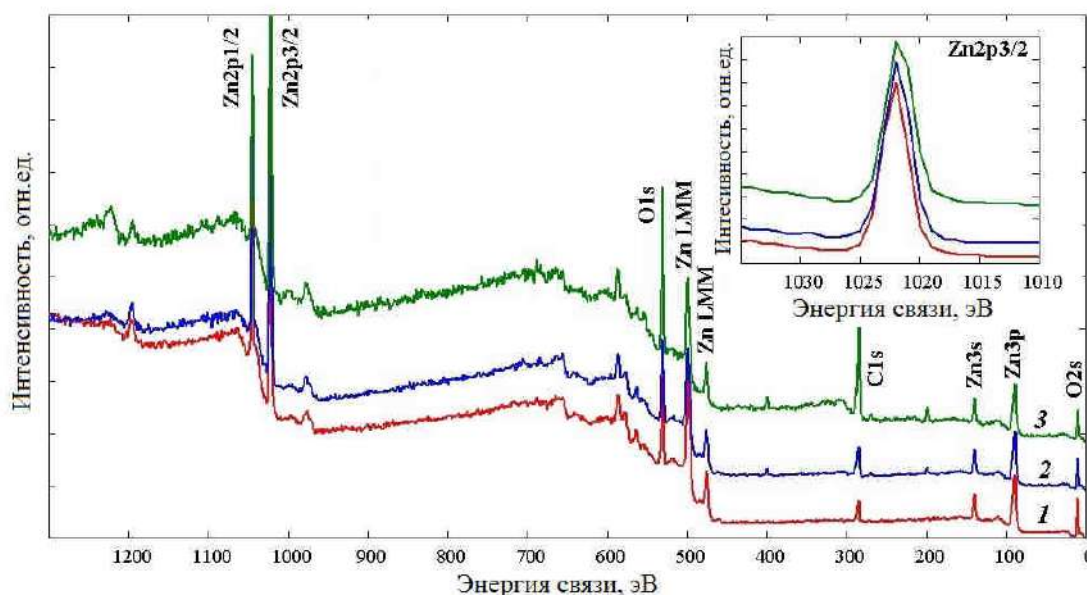
**Keywords:** *sol-gel technology, UV photoannealing, zinc oxide, nanostructured films, XPS, IR spectroscopy.*

В настоящее время все более широкое распространение получают различные электронные устройства, изготавливаемые на гибких подложках. Перспективность оксида цинка для целей гибкой электроники обусловлена как его возможными практическими приложениями, включая создание носимых сенсоров [1, 2] и изогнутых дисплеев с новым форм-фактором [3], так и ресурсом управления его характеристиками, такими как электропроводность, за счет перестройки внутренней структуры и модификации поверхности [4]. При этом основным сдерживающим фактором, ограничивающим использование ZnO в гибких электронных приложениях, является технологическая сложность его синтеза без использования операции высокотемпературного отжига. В связи с этим была предложена адаптация золь-гель технологии наноструктурированного ZnO, ключевой идеей которой является замена этапа высокотемпературного отжига операцией параллельного совмещения низкотемпературного нагрева и фотоотжига под действием излучения

ультрафиолетового диапазона длин волн [5]. При этом, несмотря на реализуемость данного подхода, вне рамок исследований остался целый ряд вопросов, связанных с особенностями структурообразования ZnO и модификацией его поверхности под действием УФ-излучения.

В рамках настоящей работы с использованием ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследованы особенности структурообразования оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием фотоактивационных процессов. Синтез оксида цинка проводился согласно описанной в работе [5] методике, при этом на последнем этапе синтеза проводились операция УФ-фотоотжига в течение 60-150 минут в воздушной среде, которую совмещали с низкотемпературным нагревом (60-100 °С). В качестве источника УФ-излучения использовалась ртутная лампа с максимумами спектральной интенсивности при 185 и 254 нм, а для низкотемпературной обработки образцов применялся плоский нагреватель открытого типа с металлической поверхностью.

Результаты обзорной спектроскопии оксида цинка, синтезированного в рамках адаптированной для целей гибкой электроники золь-гель технологии, представлены



на рис. 1.

Рис.1. Обзорные РФЭС спектры ZnO

Кривая 1 на рисунке отвечает образцу сравнения (ZnO, синтезируемому с использованием этапа высокотемпературного отжига), кривые 2 и 3 отвечают пленкам, полученным в соответствии с описанной методикой при времени УФ-обработки 90 минут и 150 минут соответственно. В целом представленные спектры содержат характеристические пики для основных уровней цинка, углерода и кислорода, а также Оже пики, такие как Zn LMM. При этом присутствие пика C1s в спектре можно объяснить как остаточным содержанием не полностью удаленных в процессе отжига органических компонентов из состава золя, так и взаимодействием пленки с атмосферой. Сигналы атомов подложки не различимы на спектрах, что отражает отсутствие сквозных пор в наноматериале.

В соответствии с результатами обзорной спектроскопии проводилась оценка содержания цинка, кислорода и углерода в зависимости от времени УФ-обработки до и после очистки поверхности  $Ag^+$ . Результаты оценки атомной концентрации элементов, исходя из площадей пиков и факторов чувствительности, представлены в таблице.

Анализ данных показывает, что в процессе воздействия УФ-излучения значительно изменяется соотношение между атомным содержанием цинка и кислорода в поверхностном слое пленок ZnO, которое для образца сравнения составляет 0.47:0.53, а для образцов № 2 и № 3 0.45:0.55 и 0.32:0.68 соответственно. Данный факт можно трактовать, как обеднение поверхности атомами цинка и/или обогащение атомами кислорода, приводящее к высокой нестехиометричности оксида цинка. При этом после двухэтапной очистки  $Ag^+$  соотношение между Zn и O меняется в сторону преобладания цинка, однако для облученных пленок Zn превалирует значительно больше (0.62:0.38 и 0.68:0.32 по сравнению с 0.58:0.42), что не может быть объяснено только десорбцией кислород-содержащих адсорбатов.

Таблица. Атомный состав согласно данным РФЭС для образцов с различным временем воздействия УФ-излучения

Name	Образец № 1, ат. %			Образец № 2, ат. %			Образец № 3, ат. %		
	До тр.	После 1-го тр.	После 2-го тр.	До тр.	После 1-го тр.	После 2-го тр.	До тр.	После 1-го тр.	После 2-го тр.
Zn2p3	34.91	54.85	56.13	29.15	49.15	50.81	13.24	39.62	51.44
O1s	39.18	40.75	40.60	35.69	37.80	31.08	28.22	30.90	23.97
C1s	25.91	4.40	3.27	35.16	13.05	18.11	58.54	29.48	24.59

Данные ИК-спектроскопии, представленные на рис. 2 (кривая 1 до операции УФ-фотоотжига, кривая 2 после воздействия УФ-излучения в течение 90 минут), хорошо согласуются и дополняют результаты РФЭС.

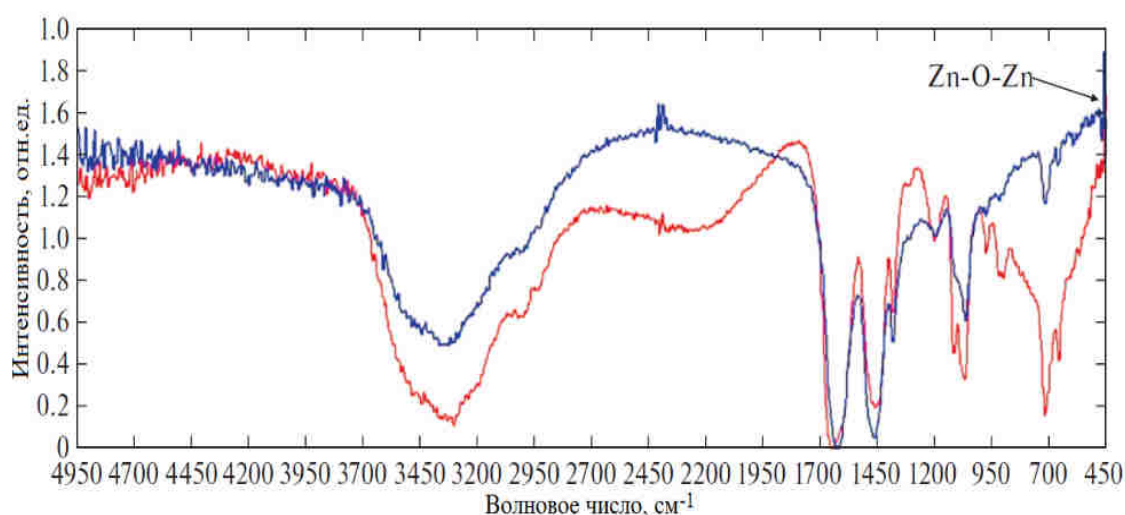


Рис. 2. ИК-спектры ZnO

Анализ представленных ИК-спектров показывает, что следствием фотоактивационных процессов является конденсация и уплотнение

наноструктурированных пленок, о чем можно судить, исходя из практически полного исчезновения пиков поглощения при 940 и 970 см<sup>-1</sup>, отвечающих R-COO- группе ацетата цинка, и возникновения моды при 470 см<sup>-1</sup>, которая достоверно идентифицируется, как относящаяся к колебаниям связей Zn-O-Zn. Об удалении растворителя из структуры пленки можно судить по уменьшению интенсивности полос поглощения при 740 и 1120 см<sup>-1</sup>, отвечающих деформационным R-O-H колебаниям и валентным колебаниям C-O-C связей соответственно.

Таким образом, в настоящей работе рассмотрены особенности структурообразования оксида цинка в золь-гель наносистемах под действием УФ-излучения. На основании данных РФЭС и ИК-спектроскопии показано, что под действием фотоактивационных процессов происходит удаление растворителя из структуры пленки ZnO, ее конденсация и уплотнение, а также достройка и обогащение поверхности кислородом. Полученные результаты могут представлять научный и практический интерес для развития гибкой электроники на основе металлооксидов.

#### Список литературы

1. Punetha D., Kar M., Pandey S.K. A new type low-cost, flexible and wearable tertiary nanocomposite sensor for room temperature hydrogen gas sensing // Scientific Reports. 2020. V. 10. P. 2151.
2. Kim J.-W., Porte Y., Ko K.Y., Kim H., Myoung J.-M. Micropatternable Double-Faced ZnO Nanoflowers for Flexible Gas Sensor. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 38. P. 32876-32886.
3. Lee S. M. et al. A review of flexible OLEDs toward highly durable unusual displays. // IEEE Transactions on Electron Devices. 2017. V.64. №.5. P.1922-1931.
4. Han W., Kim J., Park H. H. Control of electrical conductivity of highly stacked zinc oxide nanocrystals by ultraviolet treatment. // Scientific Reports. 2019. V.9. №.1. P.1-9.
5. Averin I. A., Pronin I.A., Yakushova N.D., Karmanov A.A., Alimova E.A., Igoshina S.E., Moshnikov V.A., Terukov E.I. Sol-Gel Technology Adaptation of Nanostructured Zinc Oxide for Flexible Electronics // Technical Physics. 2019. V.64. №.12. P.1821-1826.

УДК 537.61 536.42

## ОБ ОДНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ УТОЧНЕНИЯ МЕХАНИЗМА ОРБИТАЛЬНОГО И СПИНОВОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ КРИСТАЛЛАХ

*Борлаков Х.Ш., Борлакова А.Х., Лепшокова С.А.*

*Северо-Кавказская государственная академия  
Черкесск, Россия  
borlakov@mail.ru*

*Показано, что орбитальное упорядочение по вибронному механизму, предложенному еще Яном и Теллером в 1937 г. не согласуется с трансформационными свойствами критического параметра порядка, описывающего орбитальное упорядочение. А механизм спин-орбитального упорядочения, предложенный Гуденафом и механизм суперобменного упорядочения, предложенный Кугелем и Хомским, непротиворечивым образом вписываются в схему термодинамической теории Ландау, описывающей*

орбитальное, зарядовое и спиновое упорядочение в кристаллах, содержащих 3d-ионы с вырожденными орбитальными состояниями. Особенности проявления этих двух механизмов рассмотрены на примере качественного анализа структурно-магнитной фазовой диаграммы твердого шпинельного раствора гаусманит-медный феррит  $\text{CuCr}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{O}_4$ .

**Ключевые слова:** матрица плотности; орбитальный магнетизм; орбитальное упорядочение; теория фазовых переходов Ландау.

*It is shown that the orbital ordering via the vibronic mechanism that was suggested by Jahn and Teller in 1937 is not consistent with the transformational properties of the critical order parameter that describes the orbital ordering. At the same time, the spin-orbital ordering mechanism suggested by Goodenough and mechanism of super-exchange ordering suggested by Kugel and Khomskii may consistently be immersed into the Landau thermodynamic theory that describes orbital, charge, and spin ordering in crystals with 3d-ions with degenerate states. Manifestations of these two mechanisms are qualitatively examined in the example of structural-magnetic phase diagram of solid spinel solution Hausmannite–Copperferrite  $\text{CuCr}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{O}_4$ .*

**Keywords:** density matrix, orbital magnetism, orbital ordering, Landau theory of phase transitions, chromite copper, hausmanite

Так называемые ян-теллеровские (ЯТ) кристаллы, содержащие 3d-ионы металлов с вырожденными орбитальными состояниями обладают большим разнообразием физико-химических свойств, позволяющих использовать их в качестве материалов для создания элементной базы современной и перспективной микроэлектроники. В связи с этим, теоретические исследования в этой области обладают большой значимостью и востребованы как экспериментаторами, так и инженерами, создающими новые образцы микроэлектроники. И хотя исследования ЯТ кристаллов начались в 1937 г. с классической работы Яна и Теллера [1], а ныне проводятся столь интенсивно и в столь многообразных направлениях, что отдельному исследователю и даже группе исследователей будет затруднительно исчерпывающим образом охарактеризовать достижения в обзоре разумного объема. Тем не менее, существуют ключевые проблемы, в которые упираются исследователи. Одной из важнейших является проблема установления истинного физического механизма, приводящего к орбитальному упорядочению.

На сегодняшний день предложено три механизма. Первый механизм был предложен как раз в работе основоположников [1]. Назовем его механизмом Яна и Теллера. Позже, в тонкости проявления этого механизма внесли вклад И.Б. Берсукер и его школа [2], Канамори [3], Ф. Андерсон и ряд других исследователей. Суть этого механизма в том, что для снятия орбитального вырождения решетка деформируется, понижая симметрию координационного многогранника, в центре которого находится ЯТ-ион. Но, как показал Берсукер, на самом деле происходит взаимодействие ЯТ-иона с колебаниями координационного многогранника – эта связь носит название вибронной. Итак, назовем первый механизм вибронным механизмом орбитального упорядочения.

Дж. Гуденаф предложил еще один механизм – орбитальное упорядочение посредством спин-орбитального взаимодействия [4]. Этот механизм реализуется

только в магнитоупорядоченной фазе – на фоне магнитного состояния кристалла возникает упорядочение орбиталей, коррелированное с направлением спинов. Отметим, что идея о существовании спин-орбитальных переходов была независимо выдвинута и развивалась в работах известного магнитолога из МГУ К.П. Белова и его научной школы.

И, наконец, существует еще один способ упорядочения орбитал – посредством суперобменного взаимодействия. Этот механизм был предложен Кугелем и Хомским и его наиболее полная версия изложена в широко известной и часто цитируемой работе [5]. Отметим, что в работе [5] рассматривалась и возможность спин-орбитального упорядочения орбиталей.

Как же обстоит дело с пониманием механизма орбитального упорядочения на сегодняшний день? Ведущие специалисты в этой области не могут обоснованно судить об истинной природе взаимодействия, приводящего к орбитальному упорядочению. Вот что пишут об этом в своем недавнем обзоре [6] Хомский и его молодой соавтор Стрельцов: «...до конца непонятно, что является причиной, а что следствием: ян-теллеровские искажения приводят к орбитальному упорядочению или наоборот». Таким образом у ведущих специалистов в этой области нет ясности в понимании механизма орбитального упорядочения. Целью нашего сообщения и является внесение определенной ясности в понимание этого механизма.

Как ни странно, ясность в понимании относительной роли рассмотренных выше взаимодействий в характер и последовательность фазовых превращений, происходящих в кристалле при понижении его температуры начиная с температур, где нет ни спинового, ни орбитального упорядочения, вплоть до весьма низких, позволяет внести термодинамическая теория Ландау. И главной трудностью здесь было сделать правильный выбор способа введения квантово-механических степеней свободы в формализм термодинамической теории Ландау. Это было сделано в работе представителей Уральской научной школы по физике фазовых переходов из ИФМ УрО РАН в 1989 г. [7]. Однако работа не привлекла должного внимания ни у исследователей эффекта Яна-Теллера, ни у тех, кто занимался развитием и приложениями самой теории Ландау. Сами же авторы не довели свою работу до нужной степени ясности.

Первую попытку построения феноменологической теории спин-орбитального перехода предпринял один из авторов данного сообщения [8]. В этой работе явно не фигурировали орбитальные степени свободы. Позже, основываясь на результатах работы [7], нам удалось построить теорию спин-орбитального перехода [9], в которой уже явно фигурировали средние от квантомеханических величин, описывающих орбитальные степени свободы.

Как оказалось, критический параметр порядка, описывающий орбитальное упорядочение имеет магнитную природу – он меняет знак при инверсии времени (магнитного момента). И если орбитальное упорядочение является собственным переходом, а не вынужденным, то переход описывается магнитным параметром порядка. Это означает, что смещения атомов, образующих координационные многогранники для ЯТ -ионов не являются причиной орбитального упорядочения. Из атомных смещений можно построить параметр порядка, который имеет векторную



природу, но не является магнитным – при инверсии времени такой параметр порядка не меняет знака. Смещения атомов, происходящие при орбитальном упорядочении описывают сопутствующее явление, а причиной смещений является орбитальный переход, а не наоборот. Таким образом, адекватное описание орбитальных степеней свободы на языке матрицы плотности сразу позволяет исключить из рассмотрения причин перехода первоначальный механизм, предложенный отцами-учредителями этого направления. Остаются два механизма - спин-орбитальный и суперобменный. Эти механизмы работают и каждый в своей сфере.

Для пояснения как работают эти два механизма рассмотрим твердый шпинельный раствор медного феррита-хромита  $\text{CuCr}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{O}_4$ . Медный феррит  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  имеет точку Кюри  $T_c = 763\text{K}$  и точку орбитального упорядочения  $T_{JT} = 633\text{K}$  [4], а для гаусманита  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$   $T_c = 135\text{K}$  и  $T_{JT} = 873\text{K}$  [4]. Мы видим, что медный феррит при понижении температуры вначале переходит в магнитоупорядоченную фазу, посредством суперобменного взаимодействия, а при 633K в нем появляется орбитальное упорядочение, посредством спин-орбитального взаимодействия. У гаусманита все наоборот: при  $T_{JT} = 873\text{K}$  в нем появляется орбитальное упорядочение и орбитальный ферромагнетизм, а при  $T_c = 135\text{K}$  появляется спиновое упорядочение, вызванное спин-орбитальным механизмом. При этом, магнитная и кристаллическая симметрия возникающих фаз симметрично согласована с исходной симметрией кристалла по правилам теории Ландау. Смещения атомов в вершинах координационных многогранников возникают, но они описывают так называемые сопутствующие явления. Таким образом, в области фазовых переходов вибранный механизм можно надежно исключить в силу принципа симметрии Кюри. Тот факт, что спин-орбитальный механизм работает после суперобменного очевиден - для того, чтобы проявился кооперативный эффект, обусловленный спин-орбитальным взаимодействием, предварительно должна существовать магнитная структура либо спиновой, либо орбитальной природы.

#### Список литературы

1. Ян Г.А., Теллер Э. Устойчивость многоатомных молекул с вырожденными орбитальными состояниями. Орбитальное вырождение. В кн. Р. Нокс, А. Голд. Симметрия в твердом теле пер. с англ. - М.: Наука, 1970. С. 209-242.
2. Берсукер И.Б., Полингер В.З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. - М.: Наука, 1983. – 336 с.
3. Kanamori J. Crystal Distortion in Magnetic Compounds. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P.514-523.
4. Гуденаф Дж. Магнетизм и химическая связь. - М.: Металлургия, 1968. – 328 с.
5. Кугель К.И., Хомский Д.И. Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов // УФН. 1982. Т. 136. № 4. С. 621- 664.
6. Стрельцов С.В. , Хомский Д.И. Орбитальная физика в соединениях переходных металлов: новые тенденции // УФН. 2017. Т. 187. № 11. С.1205-1235
7. Гурин О.В., Будрина Г.Л., Сыромятников В.Н. Термодинамическое описание фазовых переходов в кристаллах с вырожденными локализованными уровнями // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 4. С. 770-775.
8. Борлаков Х.Ш. Об одном следствии из гипотезы о существовании спин-орбитальных фазовых переходов // ФММ. 1999. Т. 88. № 1. С.19-27.

9. Борлаков Х.Ш., Борлакова А.Х., Биджиев А.А., Китова К.С. Теория спин-орбитального фазового перехода в ферромагнитных кристаллах, содержащих  $T_{2g}$ -ионы. // Фундаментальные исследования. 2015. № 7. Вып.4. С. 664-668.

УДК: 536.42

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА И ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А.

Институт физики им. Х.И.Амурханова ДФИЦ РАН, г.Махачкала  
amilraliev@mail.ru

*Обнаружено существование предпереходной области в исследованных кристаллах сульфатов, карбонатов и перхлоратов.*

**Ключевые слова:** комбинационное рассеяние, предпереходные явления, кристаллы.

*The existence of a pre-transition region in the investigated crystals of sulfates, carbonates, and perchlorates was revealed.*

**Keywords:** Raman scattering, pre-transitional phenomena, crystals.

Исследованиям структурных фазовых переходов в кристаллах в последние годы уделяется большое внимание [1, 2, 3]. Многие из них являются переходами первого рода.

Известно, что в области фазового перехода первого рода «кристалл-расплав» имеют место явления предплавления [4]. Подобные предпереходные явления могут наблюдаться при структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах [5, 6]. Эти явления могут с успехом изучаться методом комбинационного рассеяния (КР) света [1-9].

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны сульфаты ( $Li_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ), карбонаты ( $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ) и перхлораты ( $NaClO_4$ ,  $KClO_4$ ). Указанные соли содержат симметричный анион, имеющий определенный набор нормальных колебаний с хорошо изученным спектром и активных в КР во всех фазовых состояниях.

Таким образом, в настоящей работе мы исследуем спектры КР сульфатов, карбонатов и перхлоратов в окрестности структурного фазового перехода первого рода с целью выявить предпереходную область. Дифференциальный термический анализ проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH») в АЦКП ДФИЦ РАН.

На рис. 1 – 16 представлены температурные зависимости частот  $\nu$  (нечётные), ширины  $w$  и интенсивностей  $I$  (чётные) контура  $\nu_1(A)$  в исследованных кристаллах сульфатов (рис. 1-6), карбонатов (рис. 7 – 12) и перхлоратов (рис. 13-16).

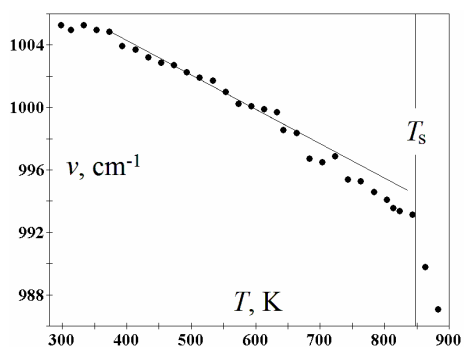


Рис. 1.  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$  в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$

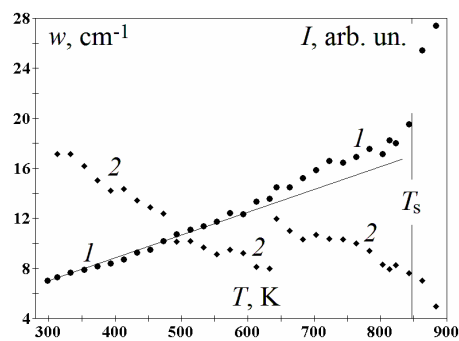


Рис. 2.  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2)  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$  в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$

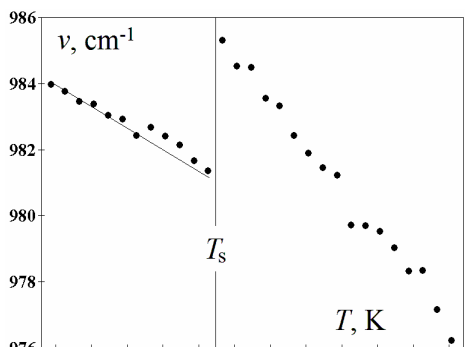


Рис. 3.  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$  в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

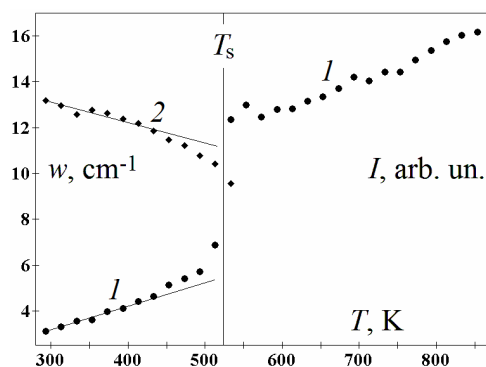


Рис. 4.  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2)  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$  в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

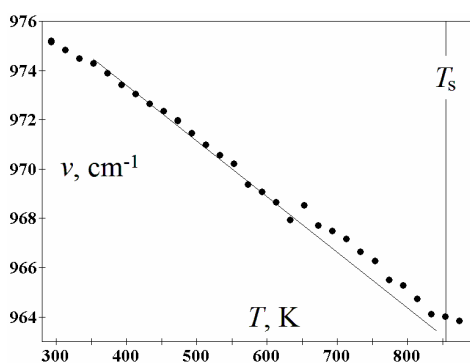


Рис. 5.  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$  в  $\text{K}_2\text{SO}_4$

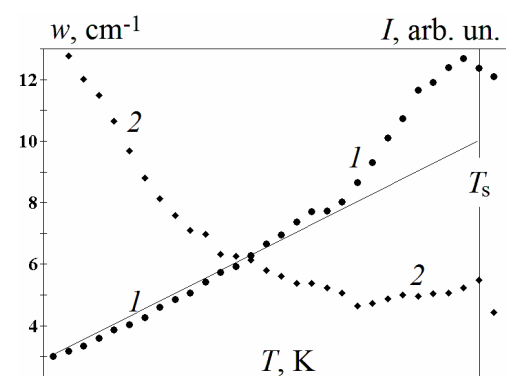


Рис. 6.  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2)  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$  в  $\text{K}_2\text{SO}_4$

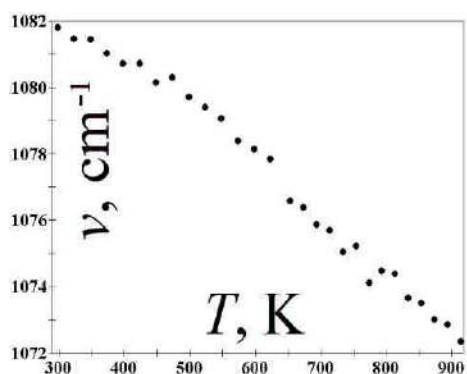


Рис. 7.  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

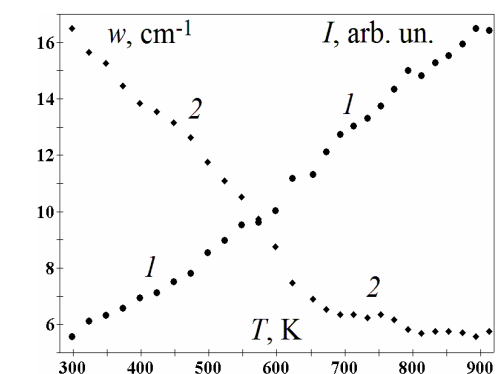


Рис. 8.  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2)  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

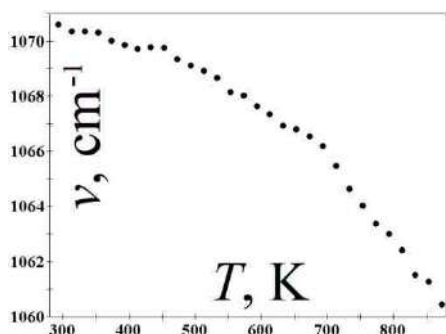


Рис. 9.  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

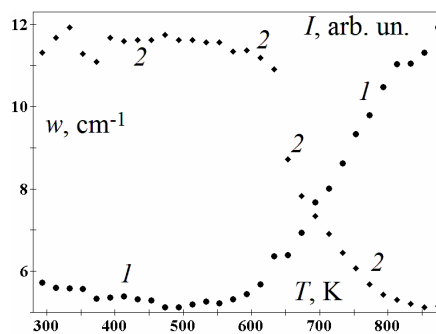


Рис.10.  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2)  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

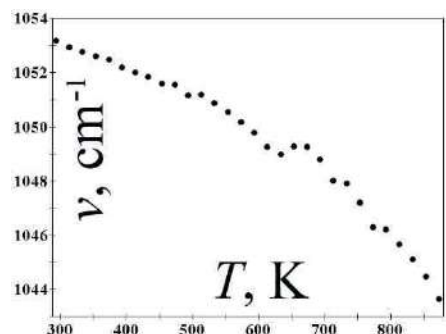


Рис. 11.  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{K}_2\text{CO}_3$

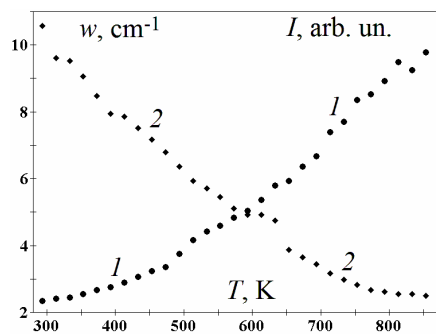


Рис. 12.  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2)  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{K}_2\text{CO}_3$

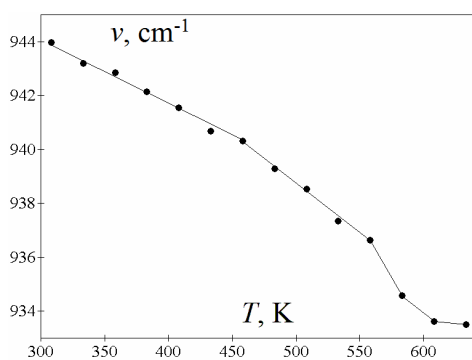


Рис. 13. Зависимость  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  в  $\text{NaClO}_4$

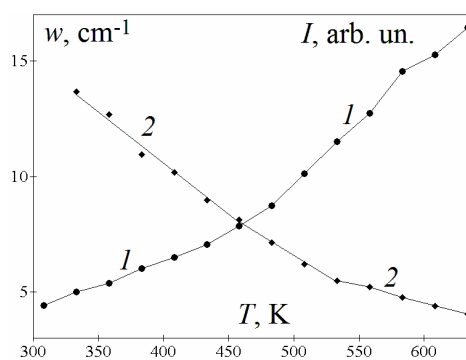


Рис. 14. Зависимости  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2) контура  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  в  $\text{NaClO}_4$

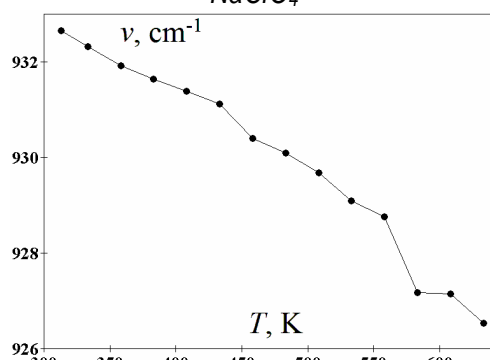


Рис. 15.  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  в  $\text{KClO}_4$

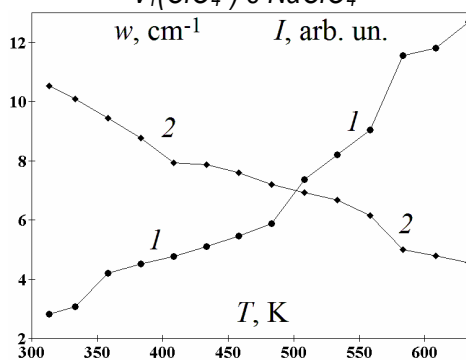


Рис. 16.  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2)  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  в  $\text{KClO}_4$

Методами спектроскопии КР исследованы процессы молекулярной релаксации в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{KClO}_4$ . Обнаружено, что в этих кристаллах структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. Показано существование предпереходной области в исследованных кристаллах. Предпереходная область проявляется сильнее при более высокотемпературных

фазовых переходах.

#### Список литературы

1. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 127. № 3. С.429-433.
2. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 8. С.1513-1518.
3. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Akhmedov S.A. // Russian Physics Journal. 2020. Vol.62. №12. P.2264-2269.
4. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Расплавы. 2020. № 4. С. 351-362.
5. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Крамынин С.П. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2020. Т.63. № 1. С.64-70.
6. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Неорганические материалы. 2020. Т.56. № 3. С.278-282.
7. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Кристаллография. 2020. Т.65. № 2. С.288-291.
8. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Физика твердого тела. 2020. Т.62. № 6. С.890-901.
9. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Журнал физической химии. 2020. Т.94. № 7. С.1017-1023.

УДК 544.6.018.4

### ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННОГО ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

*Гоглидзе Т.И., Дементьев И.В., Ишимов В.М., Суринов В.Г.*

*Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко  
Тирасполь, Россия  
viktorishimov@mail.ru*

*Представлены результаты исследования порошкообразного сульфида цинка, полученного методом химического осаждения из водных растворов солей металлов и тиомочевины. Установлено, что концентрация исходных веществ в рабочем растворе оказывает влияние на люминесцентные свойства осаждаемых порошков. Увеличение концентрации приводит к смещению полосы «самоактивированной» люминесценции в более длинноволновую область.*

**Ключевые слова:** *сульфид цинка, химическое осаждение, соли металлов, люминесценция.*

*The results of a study of powdered zinc sulfide obtained by chemical precipitation from aqueous solutions of metal salts and thiourea are presented. It was found that the concentration of the starting materials in the working solution affects the luminescent properties of the deposited powders. An increase in concentration leads to a shift of the "self-activated" luminescence band to longer wavelengths.*

**Keywords:** *zinc sulfide, chemical precipitation, metal salts, luminescence.*

Сульфид цинка, благодаря своим свойствам, является уникальным полупроводниковым соединением, а композиты и твёрдые растворы на его основе перспективны для создания фоточувствительных и фотолюминесцентных материалов, работающих как в видимой, так и в инфракрасной областях спектра [1, 2].

Получение таких материалов простым и экономичным методом представляет большой интерес. Одним из таких методов является метод химического осаждения, который основан на взаимодействии соли металла с халькогенизатором – соединением серы в водном растворе. Этот метод позволяет осуществлять направленный синтез полупроводников с нужными характеристиками путём варьирования параметров синтеза.

В наших экспериментах в качестве халькогенизатора использовалась тиомочевина. Состав рабочего раствора и три варианта концентраций исходных веществ в растворе представлены в таблице. Синтез осуществлялся при температуре  $95 \pm 2^\circ\text{C}$ . Длительность осаждения составляла 1 час 40 минут. Выпавший в осадок порошок сульфида многократно промывался, отфильтровывался и высушивался.

Образцы для исследования изготавливались из порошков методом одноосного прессования в стальной пресс-форме. Масса загружаемого порошка составляла около 0,2 г. Полученные после прессования образцы в течение двух часов отжигались при  $T=180^\circ\text{C}$ . В результате получались таблетки диаметром 12 мм и толщиной 1,5 мм.

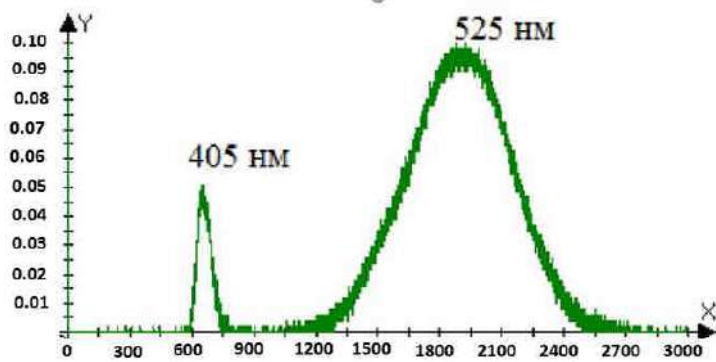
*Таблица. Состав рабочего раствора и концентрации исходных веществ в растворе*

Состав рабочего раствора	Масса, г		
	1 вариант	2 вариант	3 вариант
Ацетат цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1.08	3.25	4.34
Тиомочевина $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	0.5	1.5	2
Бура $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.55	4.05	6.2
Аммиак водный	3.25	9.7	13
Вода дистиллированная	200 мл	200 мл	200 мл

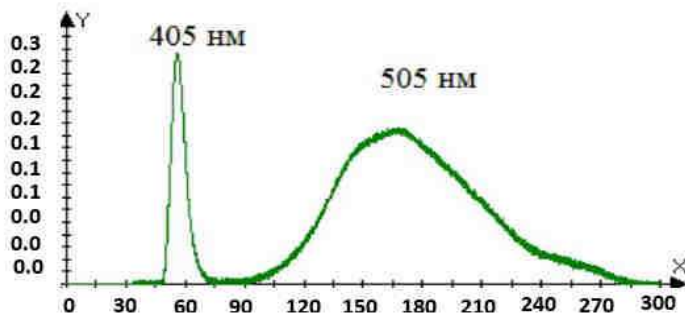
Исследования люминесцентных свойств полученных материалов проводились на установке, позволяющей оценивать как общую (интегральную) интенсивность излучения, так и его спектральный состав. Оптическое возбуждение образцов осуществлялось полупроводниковым лазером с длиной волны 405 нм и мощностью 500 мВт. Использовался призмный монохроматор марки МДР. Регистрация оптического сигнала осуществлялась с помощью фотоприёмников (ФЭУ 51 и ФЭУ100), которые попеременно могли подключаться через АЦП к компьютеру для регистрации амплитуды сигнала и вывода информации на монитор.

Установлено, что наименьшая люминесценция наблюдается на образце, полученном из раствора с минимальной концентрацией исходных веществ. С увеличением концентрации интенсивность интегральной люминесценции возрастает.

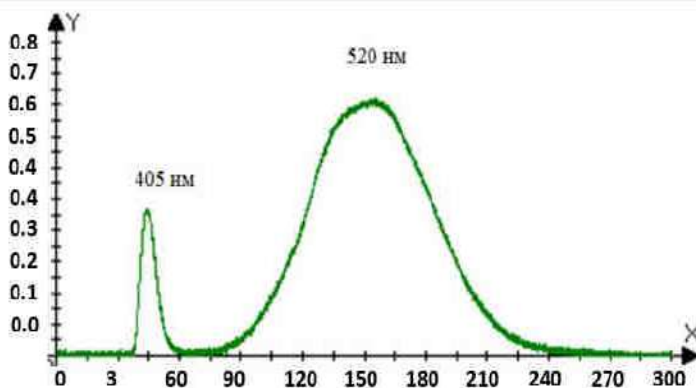
На рис. 1-3 представлено спектральное распределение интенсивности люминесценции образцов сульфида цинка, полученных из растворов с разными концентрациями исходных веществ.



*Рис. 1. Спектральное распределение интенсивности фотолюминесценции сульфида цинка с содержанием исходных веществ в растворе осаждения (вар.1)*



*Рис. 2. Спектральное распределение интенсивности фотолюминесценции сульфида цинка с содержанием исходных веществ в растворе осаждения (вар. 2)*



*Рис. 3. Спектральное распределение интенсивности фотолюминесценции сульфида цинка с содержанием исходных веществ в растворе осаждения (вар.3)*

На графиках наблюдаются два максимума: очень узкий максимум на длине волны 405 нм, соответствующий источнику возбуждения люминесценции, и широкий максимум, охватывающий сине-зелёную область спектра. Как известно, в этой области спектра сульфид цинка обладает «самоактивированной» люминесценцией [3]. Центрами, ответственными за люминесценцию сульфида цинка в этом волновом диапазоне, являются вакансии серы и цинка. Кроме того, это могут быть и комплексы на основе кислорода, так как сульфид цинка получен из кислородосодержащих компонентов.

Наблюдаемое спектральное распределение фотолюминесценции слоев ZnS находится в согласии с моделью Пренера-Вильямса, согласно которой люминесценция обуславливается рекомбинацией с участием донорно-акцепторных пар (ДАП) [4]. В наших экспериментах в качестве доноров могут выступать вакансии цинка, в качестве акцепторов - вакансии серы либо неконтролируемые атомы меди.

Сравнение люминесцентных характеристик образцов сульфида цинка с различными концентрациями исходных компонентов показывает, что увеличение концентрации приводит к смещению полосы «самоактивированной» люминесценции

сульфида цинка в более длинноволновую область. В то же самое время полуширина кривых с увеличением концентрации уменьшается. Наблюдаемое изменение в спектрах люминесценции синтезированных порошков – сужение области излучения с ростом концентрации исходных компонентов, возможно, обусловлено явлением концентрационного тушения. При достаточно больших концентрациях неконтролируемой примеси может возникнуть взаимная изоляция центров излучательной рекомбинации, что приводит к уменьшению вероятности излучательных переходов в определенном участке спектра.

#### Список литературы

1. Самохвалов М.К. Электрические характеристики тонкопленочных электролюминесцентных индикаторов. – Ульяновск: УлГТУ, 2006. – 125 с.
2. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. // ФТП. 2003. Т.37. Вып.9. С.1025-1055.
3. Морозова Н.К., Кузнецов В.А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. – М.: Наука, 1987. – 200 с.
4. Китаев Г.А., Урицкая А.А., Ятлова Л.Е., Миролубов В.Р. Осаждение сульфида цинка из раствора N-аллилтиомочевинной // Журнал прикладной химии. 1994. Т. 67. № 10. С.1612-1615.

УДК 537.6

### СТРУКТУРА НАНОПОРОШКА СОСТАВА $BaZrO_3$ , ТЕРМООБРАБОТАННОГО ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*Гаджимагомедов С.Х., Эмиров Р.М., Магомедов К.Э., Алиханов Н. М.-Р.,  
Сайпулаев П.М., Рабаданова А.Э.*

*Дагестанский государственный университет  
Махачкала, Россия  
darkusch@mail.ru*

*Изготовлены нанопорошки на основе цирконата бария ( $BaZrO_3$ ) методом нитрат - органических прекурсоров. Термическую обработку одного и того же порошка осуществляли поэтапно в четыре режима при  $600^{\circ}C$ ,  $700^{\circ}C$ ,  $800^{\circ}C$  и  $900^{\circ}C$  с выдержкой при этих температурах в течение 30 мин соответственно. Исследована структура нанопорошка после каждого этапа и проведен фазовый анализ. Установлено, образование кристаллической фазы перовскита  $BaZrO_3$  с пространственной группой  $Pm-3m$  и небольшого количества фазы карбида бария ( $BaC_2$ ).*

**Ключевые слова:** *перовскит,  $BaZrO_3$ , метод нитрат-органических прекурсоров, получение, структура.*

*Nanopowders based on barium zirconate ( $BaZrO_3$ ) were manufactured by the method of nitrate - organic precursors. The heat treatment of the same powder was carried out in four stages at  $600^{\circ}C$ ,  $700^{\circ}C$ ,  $800^{\circ}C$ , and  $900^{\circ}C$  with holding at these temperatures for 30 min, respectively. The structure of the nanopowder was investigated after each stage and the phase analysis was carried out. It has been established that the crystalline phase of*



perovskite  $BaZrO_3$  with the space group  $Pm-3m$  and a small amount of the phase of barium carbide ( $BaC_2$ ) are formed.

**Keywords:** perovskite,  $BaZrO_3$ , nitrate - organic precursors method, preparation, structure.

Нанопорошки на основе  $BaZrO_3$  получены методом нитрат - органических прекурсоров, согласно рекомендациям из [1]. Нитрат бария ( $Ba(NO_3)_2$ ) и цирконил ( $Zr(NO_3)_2$ ), взятые в стехиометрическом соотношении, смешивали и растворяли в воде с добавлением глицина ( $C_2H_5NO_2$ ) в качестве топлива. Процесс выпаривания осуществлялся при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке и завершался самопроизвольным воспламенением осадка. В результате чего образуется мелкодисперсный порошок состава  $BaZrO_3$  (исходный). На рис. 1 приведены морфологии и элементный анализ для исходного порошка. Как видно, нанопорошок сильно агломерирован. Элементный анализ показывает содержание Ba – 36.4%, Zr – 19.8% и O – 43.8%. Для рекристаллизации частиц проводили в последующем термическую обработку одного и того же порошка поэтапно в четыре режима при 600°C, 700°C, 800°C и 900°C с выдержкой при этих температурах в течение 30 мин соответственно. Скорости подъема и охлаждения до этих температур составляли ~5°C/мин и ~3°C/мин. Обозначения последовательно осуществленных для порошка режимов термообработки: №1 – в один этап при 600°C; №2 – в два этапа при 600°C и 700°C; №3 – в три этапа при 600°C, 700°C и 800°C; №4 – в четыре этапа при 600°C, 700°C, 800°C и 900°C.

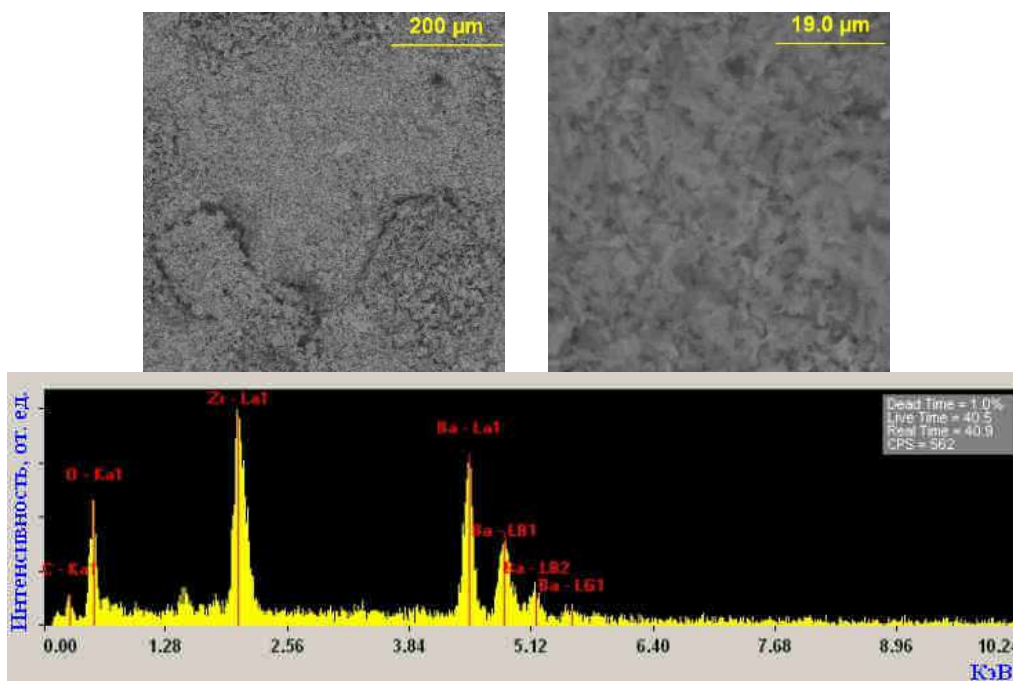


Рис. 1. Морфология исходного нанопорошка состава  $BaZrO_3$  при различных увеличениях и его элементный анализ

Исследования структуры после каждого режима обработки проводили в лабораториях НОЦ «Нанотехнологии» на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2 ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ ). На рис. 2 представлены результаты исследования структуры

нанопорошка до (исходный, после синтеза) и после четырех режимов термообработки его при температурах 600°C, 700°C, 800°C и 900°C.

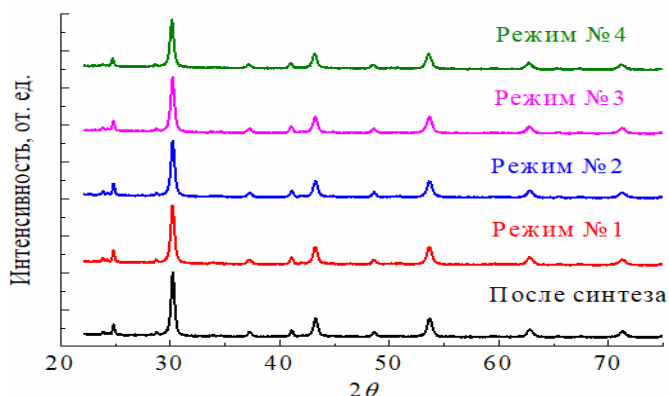
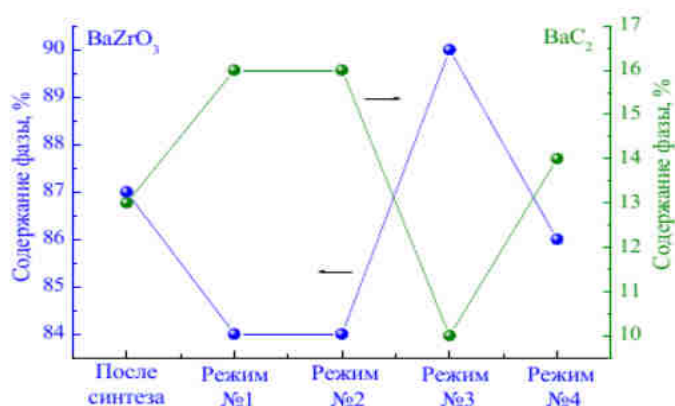


Рис. 3. Результаты фазового анализа нанопорошка  $BaZrO_3$  до и после четырех этапов термообработки

Рис. 2. Результаты исследования структуры нанопорошка  $BaZrO_3$  до и после четырех этапов термообработки



Проявившиеся рефлексы на рентгенограмме соответствуют, в основном, кристаллической фазе перовскита  $BaZrO_3$  (пространственная группой  $Pm-3m$ ) и побочной фазе карбида бария ( $BaC_2$ ). Результаты фазового анализа подробно приведены на рис. 3. Как видно, максимальное содержание (до ~ 90%) фазы  $BaZrO_3$  и, соответственно, минимальная доля вторичной фазы  $BaC_2$  присутствуют в порошке после термообработки при режиме №3.

На рис. 4 показан средний размер кристаллитов, рассчитанный по полуширине пиков, используя известную формулу Дебая-Шеррера, в зависимости от режимов термообработки. У исходного образца размер составляет примерно 22.5 нм. С повышением количества этапов и, соответственно, температуры размер уменьшается с ~22.5 нм до ~20.9 нм.

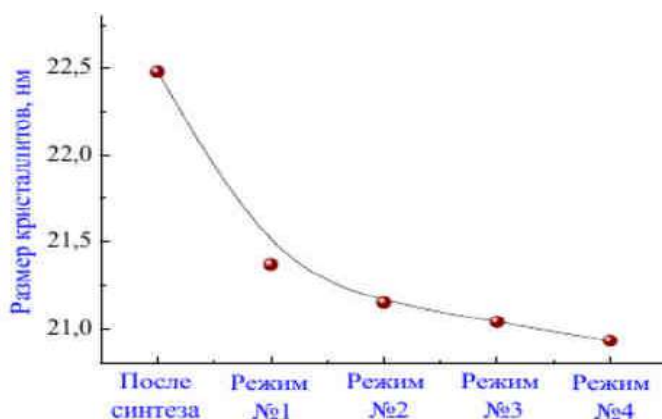


Рис. 4. Средний размер кристаллитов нанопорошка  $BaZrO_3$  до и после четырех этапов термообработки

Итак, методом нитрат-органических прекурсоров получены нанопорошки состава  $BaZrO_3$ . Проведена термическая обработка одного и того же порошка в четыре этапа при 600°C, 700°C, 800°C и 900°C с выдержкой при этих температурах в течение 30 мин соответственно. Исследована структура и проведен фазовый анализ для порошка после каждого этапа. Установлено, снижение средних размеров кристаллитов при увеличении количества этапов и его температуры обработки.

*Работа выполнена при частичной поддержке Гос. задания FZNZ-2020-0002.*

#### Список литературы

1. Алиханов Н.М. и др. Способ получения нанопорошка феррита висмута // Патент № 2641203 от 16.01.2018.

УДК 536.2.081.7

## ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МИКРОПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ, НАСЫЩЕННОЙ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Гусейнов Г.Г.

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН  
Дагестанский государственный технический университет  
Махачкала, Россия  
guseinovgg@mail.ru

Экспериментально исследована эффективная теплопроводность микропористого стекла, насыщенного диоксидом углерода в широкой окрестности критической точки для  $CO_2$ . В области фазового перехода «газ-жидкость» обнаружен максимум теплопроводности. Аномалии теплопроводности, в критической области, проявляются в уменьшении амплитуды максимума теплопроводности, смещении температуры фазового перехода, растягиванием температурной области перехода. Одной из возможных причин такого поведения считается образование ультрадисперсного состояния вещества и наноструктур.

**Ключевые слова:** критическая точка, аномалии, теплопроводность, наноразмерные структуры.

*The effective thermal conductivity of microporous glass saturated with carbon dioxide in a wide vicinity of the critical point for  $CO_2$  has been studied experimentally. In the region of the gas-liquid phase transition, a maximum of thermal conductivity was found. Anomalies of thermal conductivity, in the critical region, manifest themselves in a decrease in the amplitude of the maximum of thermal conductivity, a shift in the phase transition temperature, and a stretching of the transition temperature region. One of the possible reasons for this behavior is the formation of an ultradispersed state of matter and nanostructures.*

**Keywords:** critical point, anomalies, thermal conductivity, nanoscale structures.

Исследование материалов с наноразмерными структурами, обладающих, рядом уникальных свойств, является актуальным для понимания природы и

механизма молекулярных взаимодействий и фазовых превращений.

Этой задаче отвечает экспериментальное исследование теплопроводности ( $\lambda$ ) микропористого стекла, насыщенного диоксидом углерода ( $\text{CO}_2$ ), в широкой области параметров состояния, включая критическую область.

В качестве объекта исследования было выбрано микропористое стекло со средним размером пор  $16 \cdot 10^{-6}$  м, имеющее твердый каркас и взаимопроникающие поры, которое является модельным объектом исследования, и чистое вещество  $\text{CO}_2$  с низкими критическими параметрами.

Экспериментальное определение теплопроводности в области фазовых переходов второго рода является делом исключительной трудности, где необходимо учитывать возникновение конвекции, точно определять градиенты температуры на исследуемом веществе, учитывать возникновение и влияние гравитационного эффекта.

Измерения  $\lambda$  микропористого стекла, насыщенного  $\text{CO}_2$ , проведены абсолютным стационарным методом плоского слоя при помощи высокоточного устройства, погрешность которого не превышает 1,2% [1, 2].

Приводятся результаты экспериментального исследования эффективной теплопроводности ( $\lambda_{\text{эф}}$ ) микропористого стекла, насыщенного  $\text{CO}_2$ , в интервале температур 290-370К и давлении до 10МПа (рис.1). Анализ графиков на рис.1 позволяет увидеть аномалии  $\lambda_{\text{эф}}$ -максимум, где поведение  $\lambda_{\text{эф}}$  при давлении 7,379МПа отличается от других значений давления. На изобаре 7,379МПа при температуре  $T_1=303,85\text{К}$  наблюдается резко выраженный максимум.

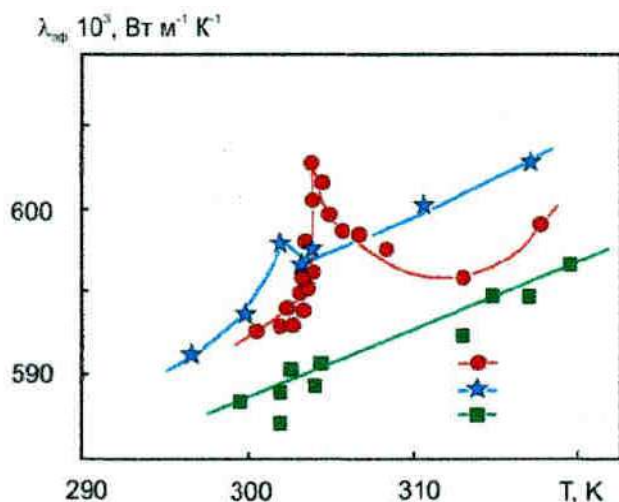


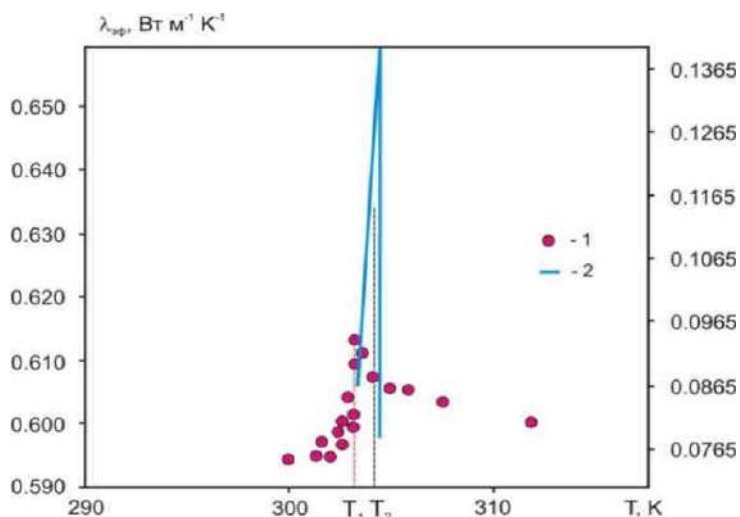
Рис.1. Зависимость  $\lambda_{\text{эф}}$  пористого стекла, насыщенного  $\text{CO}_2$  от температуры в критической области: по изобарам:  $\blacksquare$  3,432МПа;  $\bullet$  7,379МПа;  $\star$  9,8МПа

При анализе других свойств  $\text{CO}_2$  в окрестности температуры  $T_1$ , установлено, что эта критическая температура, свойственная  $\text{CO}_2$  (рис. 2).

Сравнивались параметры, при которых наблюдается максимум теплопроводности ( $\lambda_{\text{мах}}$ ) для пористого стекла, насыщенного  $\text{CO}_2$ , и для  $\text{CO}_2$  находящегося в свободном состоянии [3]. Из рис. 2 видно, что  $\lambda_{\text{мах}}$  чистого  $\text{CO}_2$  наблюдается при критической температуре  $T_2 = 304,35\text{К}$  и на  $0,5^\circ$  выше, чем для пористого стекла, насыщенного  $\text{CO}_2$ . Сравнение же амплитуд  $\lambda_{\text{мах}}$  в критической области микропористого стекла, насыщенного  $\text{CO}_2$ , с  $\lambda_{\text{мах}}$  чистого  $\text{CO}_2$  по критической

изобаре, показывает рост амплитуда  $\lambda_{\max}$  для чистого  $\text{CO}_2$  в 3,2 раза.

Рис. 2. Зависимость  $\lambda_{\text{эф}}$  пористого стекла, насыщенного  $\text{CO}_2$  от температуры по критической изобаре 7,379МПа, в окрестности критической точки ( $T_2$ ): 1 - пористое стекло, насыщенная  $\text{CO}_2$  (точки, слева); 2 – теплопроводность  $\text{CO}_2$  в свободном состоянии (линия, справа), по данным [3]



Анализируя появления  $\lambda_{\max}$  в критической области, можно связать с флуктуациями физических величин, характеризующих состояние вещества [4], и микрогетерогенностью вещества в критической области [5].

Возникновение микрогетерогенности фаз можно связать с появлением избыточной (по сравнению с аналогичными по составу макросистемами) энергии Гельмгольца:

$$\Delta F_s = \sigma_{12} S$$

где  $\sigma_1$  - удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) межфазной границы «дисперсная фаза-дисперсионная среда».

Свободная поверхностная энергия  $\Delta F_s$ , и ее избыток может быть ответственна за максимум - аномалию  $\lambda_{\text{эф}}$  микропористого стекла, насыщенного  $\text{CO}_2$ , в области фазового перехода второго рода.

Максимум теплопроводности ( $\lambda_{\max}$ ) для  $\text{CO}_2$  возрастает на 81,7% от величины значения  $\lambda$  основания, и этот рост наблюдается в интервале температур в  $1^\circ$ , в то время как  $\lambda_{\max}$  для пористого стекла, насыщенного  $\text{CO}_2$  возрастает по сравнению с основанием только на 4%, которое наблюдается в интервале температур в  $12^\circ$ . Кроме того, на рис. 2, четко рассматривается растягивания поведения свойства  $\lambda_{\max}$  в критической области для  $\text{CO}_2$ .

В работе анализировано смещение  $\lambda_{\max}$  для точки фазового перехода для  $\text{CO}_2$  в пористом стекле.  $\text{CO}_2$  находится внутри сложной геометрии пор и с развитой удельной поверхностью пор. Допуская, что частицы пористого стекла имеют шарообразную форму, вычислим удельную поверхность стекла:

$$S = [6(1 - m)] / d$$

где  $S$  – удельная поверхность в  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ;  $m$  – пористость в долях единицы;  $d$  – диаметр частиц стекла в м.

Учитывая, что размеры пор, микропористого стекла, в среднем, равны  $16 \cdot 10^{-6}$  м, то диоксид углерода контактирует с огромной поверхностью.

Смещение температуры фазового перехода в микропористом стекле,

насыщенном  $\text{CO}_2$ , скорее всего происходит из-за того, что под влиянием поверхностного поля стекла  $\text{CO}_2$ , находящаяся на стыках зерен - флюид, структурируется, образуются двухфазные аморфно-кристаллические структуры - наноструктуры в  $\text{CO}_2$  (с толщиной слоя в 10-1000нм).

Подобные же образования при изучении других свойств других веществах были обнаружены в работе [6].

Таким образом, предлагается новый подход к изучению свойств наноразмерных образований – по исследованию их теплофизических свойств, что способствует пониманию физико-химических процессов в наноструктурах.

#### Список литературы

1. Guseinov G.G., Abdulgatov I.M. // Int. J. Thermophys. 2014. V.35. №2. P. 218-246
2. Гусейнов Г.Г. Устройство для измерения теплопроводности. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т.17. № 23. С. 299-305.
3. Guildner L.A. Thermal conductivity of gases. II. Thermal conductivity of carbon dioxide near the critical point. // J. Res. NBS. 1962. V. 66A. № 4. P.34-47.
4. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. - М.: Наука, 1987. – 271 с.
5. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. – М.: Просвещение, 1966. – 396с.
6. Дерягин Б.В., Поповский Ю.М., Силенко Г.П. Оптическая анизотропия граничных слоев нитробензола, образованных на поверхности стекла // ДАН СССР. 1972. Т. 207. № 5. С.1153-1156.

УДК 536.223

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НАНОЖИДКОСТИ

Гусейнов Г.Г.

*Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН  
Дагестанский государственный технический университет  
Махачкала, Россия  
guseinovgg@mail.ru*

*Экспериментально исследована теплопроводность наноразмерных объектов – наножидкости (н-гептан +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в интервале температур 320 – 410К и давлении 10МПа. Измерения теплопроводности проведены абсолютным стационарным методом плоского горизонтального слоя при помощи устройства, с погрешностью, не превышающей 1,5%. Показано, что теплопроводность наножидкости с ростом температуры падает и напоминает ход поведения теплопроводности н-гептана, но по величине теплопроводность наножидкости выше базовой жидкости н-гептана. В работе расчетным методом определена теплопроводность наножидкости по уравнению Максвелла и сравнена с экспериментальным.*

**Ключевые слова:** наножидкость, оксид алюминия, теплопроводность, температура, давление.

*The thermal conductivity of nanosized objects - nanofluids (n-heptane + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - has been experimentally investigated in the temperature range 320 - 410 K and pressure 10 MPa.*

*Measurements of thermal conductivity were carried out by the absolute stationary method of a flat horizontal layer using a device with an error not exceeding 1.5%.*

*It is shown that the thermal conductivity of the nanofluid decreases with increasing temperature and resembles the behavior of the thermal conductivity of n-heptane, but the thermal conductivity of the nanofluid is higher in magnitude than the base liquid of n-heptane.*

*In this work, the thermal conductivity of the nanofluid was determined by the calculation method according to the Maxwell equation and compared with the experimental one.*

**Keywords:** *nanofluid, aluminum oxide, thermal conductivity, temperature, pressure.*

В последнее время уделяется большое внимание исследованию теплопроводности ( $\lambda$ ) наноразмерных структур и образований, наножидкостей, в связи с тем, что у них теплопроводность выше, по сравнению с базовой жидкостью, на основе которой они получены. Наножидкости могут быть использованы как теплоносители для интенсификации теплообмена.

Наножидкости являются двухфазными системами, состоят из базовой жидкости и твердой фазы наночастиц [1] с размерами от 1 до 100 нм. Для получения наножидкостей применяют нанопорошки из металлов, оксидов, алмаза, углеродные нанотрубки [2], в качестве базовой жидкости, чаще всего, используют воду, этиленгликоль, органические жидкости и т.д.

Особый интерес к наножидкостям проявляет фундаментальная наука с целью изучения этих систем для выявления механизмов переноса тепла в них. Этой задаче отвечает исследование теплопроводности наножидкостей. Имеются много публикаций, проведены теоретические и экспериментальные исследования теплопроводности наножидкостей [3, 4] на основе различных флюидов и наночастиц с использованием различных методов измерения.

Анализ показывает, что значения теплопроводности наножидкостей зависит от многих факторов и для их досконального выявления требуются дальнейшие исследования. В связи с этим, экспериментальное исследование теплопроводности наножидкостей является актуальной как в плане фундаментального исследования теплопроводности, так и для практического их использования.

В качестве базовой жидкости и объекта исследования был выбран н-гептан (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>), теплопроводность которой хорошо изучена. Для приготовления наножидкости использовали наночастицы порошка оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с концентрацией 1% по объему, со средним размером частиц 20 нм и плотностью 3,42 г/см<sup>3</sup>.

Измерения теплопроводности проведены абсолютным стационарным методом плоского горизонтального слоя при помощи устройства с погрешностью не превышающей 1,5% [5, 6].

В работе экспериментально исследована теплопроводность наножидкости н-гептан + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в интервале температур 320 – 410 К и давлении 10МПа (рис.).

По результатам экспериментальных исследований теплопроводности наножидкости (н-гептан +Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) установлено и обнаружено, что с повышением температуры теплопроводность наножидкости уменьшается. Это напоминает поведение чистого н-гептана. Теплопроводность наножидкости выше, чем базовой жидкости н-гептана, во всем исследованном интервале температур.

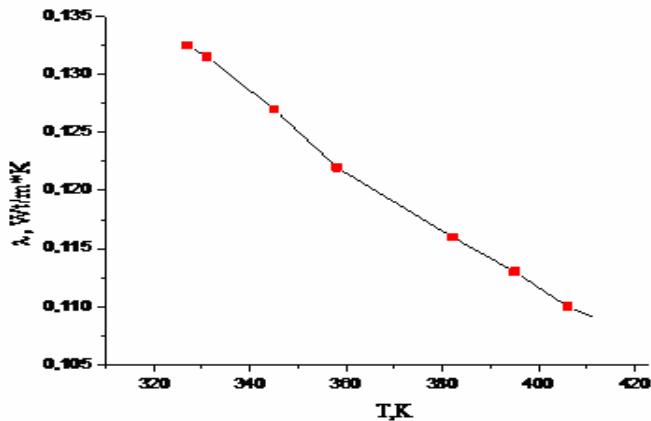


Рис. Теплопроводность наножидкости н-гептан + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (объем. доля 1%), в зависимости от температуры и давления 10МПа

Экспериментальные значения теплопроводности для наножидкости сравнены с теоретическими, полученными расчетом по различным уравнениям. В последнее время уделяется большое внимание применению расчетных методов, для определения теплопроводности наножидкостей.

Одним из таких, является уравнение Максвелла [7] – (1):

$$\frac{\lambda}{\lambda_f} = \frac{\lambda_p + 2\lambda_f + 2\varphi(\lambda_p - \lambda_f)}{\lambda_p + 2\lambda_f - \varphi(\lambda_p - \lambda_f)} \quad (1)$$

где  $\lambda_f$  и  $\lambda_p$ , соответственно теплопроводности базовой жидкости и материала наночастицы;  $\varphi$  – объемная концентрация наночастиц.

Нами проведен расчет теплопроводности наножидкости н-гептан + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале температур 290-400К и давлении 10МПа по формуле (1).

Изучая механизмы теплопроводности наножидкости, мы сталкиваемся с границей раздела фаз «жидкость-твердое тело», где имеют место контактные тепловые сопротивления, температурный скачок Капицы (KITR).

В ряде работ [8, 9], показано, что KITR может влиять на теплопроводность наножидкостей, которую можно оценить соотношением (2), при объемной доле наночастиц  $\varphi$ :

$$\frac{\lambda_{nf}}{\lambda_f} = \frac{2 * \lambda_f + \lambda_p(1 + 2\gamma) - 2\varphi[\lambda_f + \lambda_p(\gamma - 1)]}{2\lambda_f + \lambda_p(1 + 2\gamma) + \varphi[\lambda_f + \lambda_p(\gamma - 1)]} \quad (2)$$

где,  $\lambda_{nf}$  и  $\lambda_f$ , теплопроводности наножидкости и базовой жидкости.

Расчеты показали влияние скачка Капицы на теплопроводность наножидкости. Экспериментальные значения теплопроводности наножидкости н-гептан + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> больше, рассчитанных по формулам (1) и (2).

В настоящее время нет точного ответа на вопрос о росте теплопроводности наножидкости по сравнению с базовой жидкостью.

Возможно, этот рост связан с несколькими факторами: баллистическим – фононный перенос тепла; образование слоя флюида вокруг наночастицы, имеющей большую теплопроводность, чем базовая жидкость; перенос тепла частицами, за счет броуновского движения; перенос тепла кластерами, образующимися из наночастиц [10].



Для окончательной оценки всех факторов механизмов теплопроводности в наноразмерных структурах – наножидкостях необходимо продолжить их дальнейшие исследования.

#### Список литературы

1. Рудяк В.Я., Белкин А.А. Моделирование коэффициентов переноса наножидкостей // Наносистемы: физика, химия, математика. 2010. Т.1. № 1. С.156-177.
2. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург, 1998. – 314с.
3. Терехов В.И., Калинина С.В., Леманов В.В. Механизм теплопереноса в наножидкостях: современное состояние проблемы. Часть 1. Синтез и свойства наножидкостей // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т.17. №1. С.1-15.
4. Eastman J.A., Choi S.U.S., Li S., Thompson L.J., Lee S. Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids // Proc. Mater. Res. Soc. Symp. Materials Res. Soc. Pittsburgh, PA. USA. Boston. MA. USA. 1997. 457. P. 3-11.
5. Guseinov G.G., Abdulagatov I.M. // Int. J. Thermophys. 2014. V.35. №2. P. 218-246
6. Гусейнов Г.Г. Устройство для измерения теплопроводности // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т.17. № 23. С.299-305.
7. Maxwell J.C. A Treatise on Electricity and Magnetism. // 2nd ed. Oxford: Clarendon Press. 1881. V.1. P.435.
8. Wang X., Xu X., Choi S.U.S. Thermal conductivity of nanoparticle–fluid mixture. // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. 1999. V.13. P.474-480.
9. Новопашин С.А., Серебрякова М.А, Сухинин Г.И. Влияние температурного скачка Капицы на тепловые явления в наножидкостях // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т.102. Вып.8. С. 582-584.
10. Бардаханов С.П., Новопашин С.А., Серебрякова М.А. Исследование теплопроводности наножидкостей на основе наночастиц оксида алюминия // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. № 3. С. 27–33.

УДК 621.382.2

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕТОДИОДНЫХ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТРИДА  
ГАЛЛИЯ**

*Ионычев В.К., Шестеркина А.А.*

*Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева  
Саранск, Россия  
microelektro@mail.ru*

*Проведено исследование вольт-фарадных и вольт-амперных характеристик светодиодов на основе двойной гетероструктуры AlGaIn/InGaIn/GaN. Из вольт-фарадных характеристик изучена модель гетероструктуры и определены ее параметры. Из вольт-амперных характеристик светодиодов выявлен механизм прохождения тока в прямом направлении в диапазоне от единиц нА до нескольких десятков мА.*

**Ключевые слова:** *гетероструктура, вольт-фарадная характеристика, сверхяркий светодиод, излучательная рекомбинация.*

*The volt-farad and volt-ampere characteristics of light-emitting diodes based on the AlGaIn/InGaIn/GaN double heterostructure were studied. From the volt-faradic characteristics, the heterostructure model is studied and its parameters are determined. From the current-voltage characteristics of the LEDs, the mechanism of current flow in the forward direction is detected in the range from one to nA to several tens of mA.*

**Keywords:** *heterostructure, voltfaradnaya characteristics, super-bright LED, radiative recombination.*

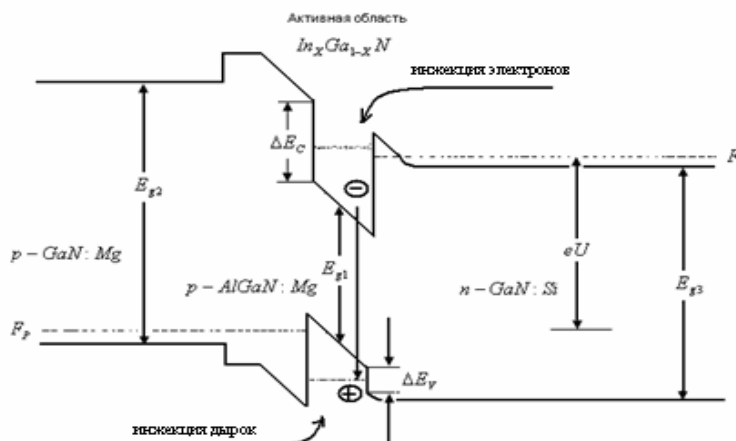
В последние годы сделан качественный прорыв в создании высокоэффективных светоизлучающих диодов. Однако технология производства и сами приборы еще далеки от совершенства, хотя перспективы их применения очевидны. Поэтому при проектировании и совершенствовании технологии их изготовления важно знать основные электрофизические параметры и характеристики светоизлучающей структуры. В работе проведено исследование электрических характеристик светодиодов на основе двойных гетероструктур AlGaIn/InGaIn/GaN.

В основе полупроводникового кристалла используется двойная гетероструктура. На рис. приведена энергетическая зонная диаграмма гетероструктуры сверхяркого светодиода.

Между внешними *p*- и *n*- областями полупроводника с большими величинами ширины запрещенной зоны  $E_{g2}$ ,  $E_{g3}$  расположен тонкий слой с меньшей шириной

запрещенной зоны  $E_{g1}$ . Толщину этого слоя можно сделать очень малой, порядка сотен или даже десятков атомных слоев.

Рис. Энергетическая зонная диаграмма гетероструктуры светодиода



Помимо потенциального барьера обычного  $p$ - $n$ -перехода на гетерограницах слоя образуются потенциальные барьеры для электронов  $\Delta E_c$  и дырок  $\Delta E_v$ . Если приложить к переходу прямое смещение, возникнет инжекция электронов и дырок с обеих сторон в узкозонный слой. Широкозонные внешние части гетероперехода можно сильно легировать с обеих сторон, добиваясь больших концентраций в них равновесных носителей заряда. И тогда, даже не легируя активную узкозонную область примесями, удастся достичь при инжекции значительных концентраций неравновесных электронно-дырочных пар в слое. Отказ от легирования активной области принципиально важен, поскольку атомы примеси могут служить центрами безызлучательной рекомбинации. Попав в яму, инжектированные электроны наталкиваются на потенциальный барьер  $\Delta E_c$ , дырки – на барьер  $\Delta E_v$ , поэтому и те, и другие перестают диффундировать дальше и рекомбинируют в тонком активном слое с испусканием фотонов.

В работе проведены измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) и вольт-амперных характеристик (ВАХ) сверхярких светодиодов на основе GaN белого и голубого спектра излучения. Измерение ВФХ проводилось при комнатной температуре, а ВАХ – в диапазоне температур 24 – 155°C.

Из измерений ВФХ изучена модель двойной гетероструктуры исследуемых светодиодов. Методика исследования электрических переходов по ВФХ приведена в [1]. Определены ряд параметров: контактная разность потенциалов, которая в светодиодах голубого свечения составила 2,3 эВ, в светодиодах белого спектра излучения – 2,7 эВ, толщина излучающей области в светодиодах голубого свечения составила 0,44 мкм, степень ее легирования равна  $1,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , в светодиоде белого спектра излучения степень легирования оказалась равной  $0,9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Распределение этих примесей по толщине слоя однородно.

Из ВАХ светодиодов выявлен механизм прохождения тока в прямом направлении в диапазоне от единиц нА до нескольких десятков мА. Подробная методика анализа прямого тока в  $p$ - $n$ -переходах приведена в [2, 3]. На ВАХ светодиодов и голубого и белого свечения наблюдаются два ярко выраженных участка. Первый – при напряжениях от 0 до 2,5 В, второй – свыше 2,5 В. На первом

участке в светодиодах белого свечения наблюдается туннельный (или туннельно-рекомбинационный) механизм протекания тока. В светодиодах голубого свечения на первом участке при малых токах ток чисто рекомбинационный, обусловленный процессами безызлучательной рекомбинации в центральной узкозонной области. Энергия активации рекомбинационного тока составила 1,1 эВ, что соответствует примерно половине ширины запрещенной зоны узкозонного слоя.

На втором участке при напряжениях выше 2,5 В ВАХ линейны и очень слабо зависят от температуры. На этом участке ВАХ идет излучательная рекомбинация, т. е. наблюдается очень яркое свечение в светодиодах. По отсечке с осью напряжений оценены контактные разности потенциалов гетероструктур, которые практически соответствуют величинам, найденным из емкостных измерений. По угловому коэффициенту наклона ВАХ найдены сопротивления центральных светоизлучающих слоев гетероструктур. В светодиоде голубого свечения сопротивление составило 120 Ом, в белом – 105 Ом, которое практически не зависит от температуры. Ток светодиодов в этом диапазоне напряжений – типично рекомбинационный, аналогичный току  $p^+ - n - n^+$  структуры при высоком уровне инжекции, когда отсутствует модуляция проводимости базы.

#### Список литературы

1. Ионычев В.К. Механизмы формирования вольт-амперных характеристик кремниевых лавинных диодов. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. – 100 с.
2. Булярский С.В., Сережкин Ю.Н., Ионычев В.К. Определение параметров глубоких энергетических уровней в кремнии на основе анализа рекомбинационного тока // Известия вузов. Электроника. 1999. № 1-2. С.41–46.
3. Булярский С.В., Ионычев В.К., Кузьмин В.В.. Туннельная рекомбинация в кремниевых лавинных диодах // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 1. С.117 – 120.

УДК 621.3.049.77

## ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ИЗДЕЛИЯХ ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

*Ирзаев Г.Х., Адамов А.П.*

*Дагестанский государственный технический университет  
Махачкала, Россия  
irzajev@mail.ru*

*Проведен обзорный анализ нанотехнологий и наноматериалов, применяемых в современном приборостроении. Рассмотрены свойства нанокompозитов, нанополупроводников, наноэлектромеханических систем, нашедших применение в энергоэффективных приборных устройствах.*

**Ключевые слова:** *наноструктура, наноматериал, нанокompозит, нанотрубка, нанопамять, нанотранзисторы.*

*A review analysis of nanotechnologies and nanomaterials used in modern instrumentation is carried out. The properties of nanocomposites, nanosemiconductors, nanoelectromechanical systems that have found application in energy-efficient instrument devices are considered.*

**Keywords:** nanostructure, nanomaterial, nanocomposite, nanotube, nanomemory, nanotransistors.

Перспективные тенденции развития современных технологий сборки изделий приборостроения и электроники на молекулярном и атомном уровне сопряжены с дальнейшим развитием нанотехнологий и созданием новых наноматериалов. Современные методы их применения в приборостроении развиваются в трех явно просматриваемых направлениях: конструкционное, заключающееся в повышении прочности и стойкости параметров несущих конструкций, нагружаемых элементов и корпусных систем, функциональное – в виде улучшения свойств наноструктур, применения наноконпозиций и материалов с новыми свойствами и комбинированное направление [1].

Уже сегодня наноразмерные покрытия и наночастицы используются для увеличения прочности тех или иных материалов в десятки раз. В построении новых элементов и в технологических процессах изготовления приборных изделий используются известные фильтрационные, каталитические, абсорбционные свойства нанопористых материалов. К примеру, наночастицы (Co, Ni), нанокристаллические железные пленки (ZrN, AlN), сверхрешетки типа Nb/Fe, Nb/Ge, ультрадисперсные порошки обладают такими магнитными свойствами, которые отсутствуют у обычных известных материалов. Проволочные наноконпозиты (типа Cu-Nb), проводящие наноструктурные пленки TiN, TiB<sub>2</sub>, наночастицы металлов в полимерах, нанотрубки, в силу своих оригинальных свойств, позволяют улучшать одновременно характеристики электропроводности и прочности.

Высокая диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков на основе Pb ((Ti, Zr)O<sub>3</sub>) позволяет применять их в качестве многослойных конденсаторов, термисторов, варисторов, элементов памяти, чувствительных датчиков и др. Наноструктуры «металл-диэлектрик-полупроводник» являются основными базовыми элементами интегральных схем.

Переход к нанополупроводникам сопровождается сдвигом спектров люминесценции в коротковолновую область, увеличением широты запрещенной зоны, что позволяет использовать монокристаллические частицы в полимерных матрицах в качестве светодиодов и оптических переключателей, сенсоров. Применение гетероструктур с квантовыми ямами и сверхрешетками типа AlGaAs/GaAs в полупроводниковых лазерах позволяет снизить пороговые точки и использовать более короткие волны излучения, что повышает быстродействие, снижает энергопотребление оптоволоконных систем. Нанопроводники и, особенно нанотрубки, являются самыми перспективными для создания эмиттеров, каналов полевых транзисторов, переключателей нового поколения, сенсоров, элементов нанопамати. Они обладают высокими прочностными характеристиками, а также электрическими, проводниковыми и диэлектрическими свойствами.

Кристаллические структуры силицидов, оксидов, нитридов, карбидов Ni, Cr, Mn, Ti, Pt, Pd, Mo, W размерами около 70 нм, полученные ионным синтезом, применяются

в качестве таких элементов приборов как транзисторы с Me-базой, захороненные коллекторные контакты в скоростных биполярных транзисторах, системы межсоединений в скоростных интегральных схемах. Гетероструктуры (1-20 нм) типа InAs/GaAs, Ge/Si, CdSe/ZnSe, CdTe/ZnTe с имплантированными квантовыми точками используют для получения энергонезависимой памяти, фотоэммитеров, фотоприемников, туннельно-резонансных диодов, оптоволоконных систем. Преимущества использования технологии гетероструктур проявляется в низком энергопотреблении, высокой скорости работы приборных устройств, построенных на их основе [2].

Наноконпозиты (наноразмерные сегнетоэлектрики) получают магнетронным распылением, лазерной абляцией, химическим осаждением из газовой фазы и используют для построения элементов энергонезависимой и динамической памяти, конденсаторов, устройств на поверхностных акустических волнах, микроаттенюаторов, датчиков, оптических процессоров, световодов, линий задержки, умножителей частоты и др. Эти устройства обладают высокими скоростями, высоким напряжением пробоя, низкими потерями и специальными свойствами. В последнее время доказана возможность использования многослойных сегнетоэлектрических гетероструктур также для реализации устойчивого эффекта поля в МСЭП-структурах (металл-сегнетоэлектрик-полупроводник) [3].

Путем спекания неметаллических нанопорошков получают нанокерамику, которая находит в последнее время широкое применение в пьезоэлементах, пьезодатчиках, полупроводниках, проводниках, магнитных и оптических элементах, конструкционных корпусных элементах, например, керамических конденсаторах. При этом технология характеризуется технологичностью, экологичностью, биосовместимостью и доступностью исходного сырья для переработки [4, 5].

Сверхпроводящие пленки толщиной от 10 до 100 нм, получаемые по технологии лазерного осаждения, магнетронного напыления, аэрозольного осаждения, используют для датчиков магнитного и ИК-излучений, быстродействующих цифровых и аналоговых элементов.

Устройства памяти (этажерки памяти), создаваемые для вычислительных систем путем гетерогенной интеграции с применением 2,5D- или 3D-технологий корпусирования, состоят из расположенных друг на друге двух кристаллов. Они соединяются через короткие сквозные межсоединения интерпозера (оловянные контактные столбики) с кристаллом процессора, при этом возрастает производительность системы при тех же размерах за счет плотной компоновки [6].

Наконец, наноэлектромеханические системы позволяют связать макро- и наномиры со всей совокупностью электронных устройств. Сфера применения наноэлектромеханических систем достаточно обширна – суперминиатюрные сенсоры, электромоторы, преобразователи, датчики, клапаны, вентили, конденсаторы, резонаторы, генераторы и др.

Интересны выявленные свойства гибридных наноконпозитов. Для непроводящей матрицы с металлическими наночастицами наблюдается резкое повышение проводимости при определенном процентном содержании проводящего компонента, что обусловлено либо барьерным переходом, либо туннелированием.

Учет нарастающего влияния квантовых эффектов на проводимость наноструктур особенно важен при проектировании таких устройств, как нанодиоды, нанотранзисторы, нанопереклюатели и т.п. В последнее время развиваются проектирование и создание квантово-фотонных интегральных компонентов и схем. Кремниевые фотонные схемы, генерирующие одиночные фотоны, а также манипулирующие этими фотонами с помощью линейных оптических компонентов, таких как медленные и быстрые фазовращатели. Для обнаружения фотонов будут применяться сверхпроводящие нанопроволочные фотонлавинные фотодиоды на основе CdHgTe с рекордной скоростью подсчета фотонов, а также осаждаемые материалы для интегрированных сверхпроводящих нанопроволочных детекторов одиночных фотонов.

Увеличение твердости и прочности наноматериалов, изменения пластичности, упругих характеристик, стабильности, каталитических и диффузных свойств известно и изучается в настоящее время как зарубежными, так и российскими исследователями. Эти особенности также можно использовать при создании элементов изделий приборостроения.

#### **Список литературы**

1. Адамов А.П., Ирзаев Г.Х., Адамова А.А. Методологические основы обеспечения технологичности электронных средств: модели, алгоритмы, программные комплексы, механизмы реализации, прогнозирование. – СПб.: Политехника, 2008. – 312 с.
2. Ирзаев Г.Х. Особенности обеспечения и оценки сборочной технологичности электронных СВЧ-модулей // Сборка в машиностроении, приборостроении. 2016. № 8. С. 7-14.
3. Стрюков Д.В., Мухортов В.М., Бирюков С.В., Головки Ю.И. Эффект поля в структуре металл-сегнетоэлектрик-полупроводник с использованием многослойного сегнетоэлектрика // Наука Юга России. 2017. Т. 13. № 1. С. 18-24.
4. Лысенко В.И. Создание и свойства керамики из нанопорошка оксида ниобия // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 5. С. 693-696.
5. Dallaeva D.S., Tománek P., Kardashova G.D., Safaraliev G.K. High-density Ceramic Materials on the Basis of Silicon Carbide // Key Engineering Materials. 2014. Т. 592-593. С. 397-400.
6. Five Trends That Will Shape the Future Semiconductor Technology Landscape. Semiconductor Digest, October 5, 2020: <https://www.semiconductor-digest.com/2020/10/05/five-trends-that-will-shape-the-future-semiconductor-technology-landscape/>.

## НЕОХЛАЖДЕМЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИК-ПРИЕМНИКИ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИМЕСЯМИ Cu,Se И Sb КРИСТАЛЛОВ $CdS_xSe_{1-x}$

Хамидов М.М.<sup>1</sup>, Рабаданов М.Х.<sup>1</sup>, Магомедов Н.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет

<sup>2</sup>Дагестанский государственный технический университет

Махачкала, Россия

hamidov06@mail.ru

*В работе представлены технологические условия получения и результаты исследования параметров высокочувствительных фоторезисторов в ближней ИК - области спектра, работающих в отличие от существующих, до высоких ( $T = 410K$ ) температур без охлаждения.*

**Ключевые слова:** фоторезистор, ВАХ, высокотемпературная, ИК, примесь

*The paper presents the technological conditions for obtaining and the results of studying the parameters of highly sensitive photoresistors in the near-IR region of the spectrum, operating, in contrast to the existing ones, up to high ( $T = 410K$ ) temperatur without cooling.*

**Keywords:** photoresistor, CVC, high temperature, IR, impurity

Имеющие в настоящее время приемники излучения, в ближней ИК области спектра, характеризуются или сложной структурой и технологией получения, или же для их эффективной работы при более высоких температурах необходима наличие дополнительной системы охлаждения. В связи с чем, получение и исследование неохлаждаемых приемников ближнего ИК диапазона, работающих при более высоких температурах чем комнатных, без систем охлаждения, представляют большой практический интерес.

Известна высокая фоточувствительность фоторезисторов на основе сульфоселенидов кадмия, но по литературным данным, разработанные на их основе фотоспротивления работают в видимой области [1, 2]

С учетом этого. нами были проведены исследования с целью поиска возможностей получения высокочувствительного и высокотемпературного ИК приемника на основе кристаллов  $CdS_xSe_{1-x}$  легированных различными примесями. В настоящем сообщении представлены результаты этих исследования и характеристики полученных нами высокочувствительных неохлаждаемых ИК приемников, работающих до 410 К.

Приемники были получены одновременным легированием низко омных кристаллов  $CdS_xSe_{1-x}$  несколькими примесями (Cu, Se и Sb). Для этого предварительно на поверхность кристалла, методом электролиза из общего этанолового раствора хлоридов примесей наносилась пленка. Для исключения процессов гидролиза в раствор добавлялась несколько капель HCl. Термоотжиг, с целью легирования кристаллов с нанесенными слоем примесей, осуществлялся в



инертной среде гелия или же в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре порядка 800С°. После этих технологических процедур кристаллы становились высокоомными и фоточувствительными.

Исследование кристаллов проводились методами примесной и индуцированной примесной фотопроводимости (ПФ.ИПФ) на экспериментальной автоматизированной спектральной установке собранной на базе двух дифракционных монохроматоров типа МДР-42. Экспериментальная установка позволяет провести исследования в пределах  $\lambda=0,2-10$  мкм и  $T=75-500$ К.

Для проверки качество контактов, которые получались методом сплавления индия на свежесколотые боковые грани образца, были исследованы вольтамперные характеристики (ВАХ) кристаллов. Как видно из рис. 1а, ВАХ исследованных образцов, как на примесном свете  $h\nu=1,2$  эВ, так и в темноте ( $T=300$ К), не зависимо от полярности приложенного направления, имели линейный характер, что является доказательством омичности контактов, а следовательно отсутствия их влияния на количественные характеристические параметры фотосопротивлений.

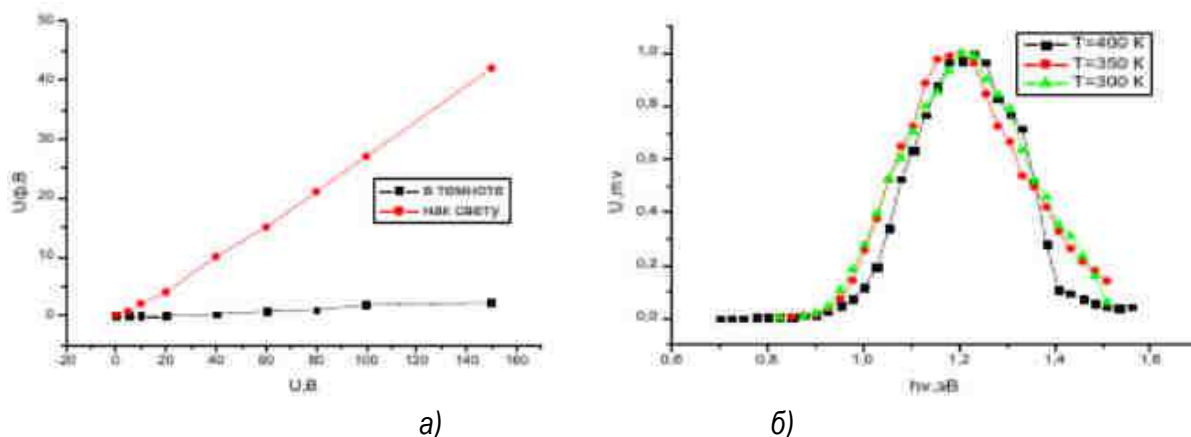


Рис.1. а) ВАХ на свету  $h\nu=1,2$ эВ и в темноте, б) спектры ПФ в кристаллах  $CdS_xSe_{1-x} :Cu, Ce, Sb$  при различных температурах

Как видно из рис.1б спектральные характеристики фотопроводимости полученных фоторезисторов не испытывают существенных изменений с температурой. Так как ширина запрещенной зоны исходных кристаллов  $CdS_xSe_{1-x}$  меняется в пределах 1,88-2,4 эВ в зависимости от  $x$ , а красная граница спектральных полос, как видно из приведенных спектров, соответствует значению  $h\nu=1,0$  эВ, можно утверждать, что наблюдаемая чувствительность исследованных кристаллов к ИК свету имеет явно выраженный примесный характер.

На рис. 2 представлена зависимость примесного фотонапряжения  $U_{\phi}$  от приложенного к образцу поля  $U$ . Для данного образца, как видно из рис. 2, эта зависимость имеет, как и ВАХ, линейный характер с коэффициентом наклона порядка 0,7. Этот факт указывает на высокую чувствительность полученных фоторезисторов.

Вольт-ваттные характеристики (рис. 3а) кристаллов с ростом интенсивности ИК облучения испытывают насыщение, что является особенностью фотопроводимости, обусловленной фотоионизацией примесных центров, концентрация электронов на которых намного порядков меньше чем в валентной зоне. Из представленных

графиков, видно, что характер этой зависимости не меняется с изменением величины приложенного напряжения

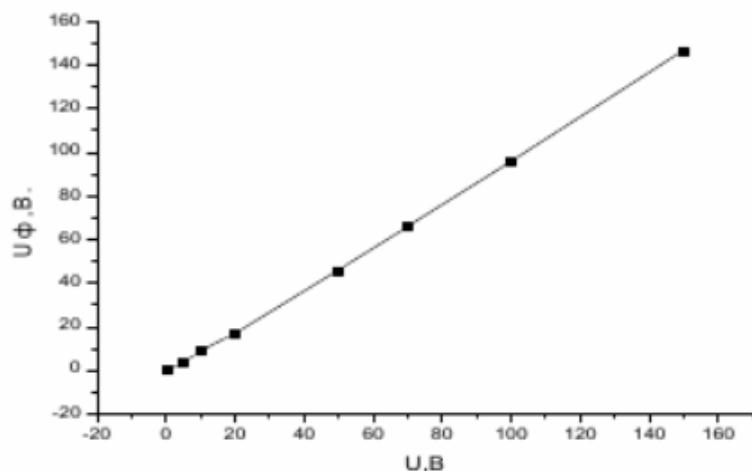


Рис. 2. Зависимость фотонапряжения от приложенного к кристаллу напряжения

Температурная зависимость примесной фотопроводимости в полученных образцах имеют вид, представленной на рис. 3б. Величина полезного сигнала при приложенном напряжении  $U=10\text{В}$  с ростом температуры до  $410\text{К}$  монотонно уменьшается, что также характерно для примесной фотопроводимости.

На основе приведенных данных можно отметить, что приборы основанные на использовании этих датчиков будут сохранять свои рабочие параметры, хотя с незначительными изменениями, до температур порядка  $410\text{ К}$ . Кроме того следует отметить возможность сильного роста примесного фотосигнала за счет приложенного напряжения, как это видно из рис. 2.

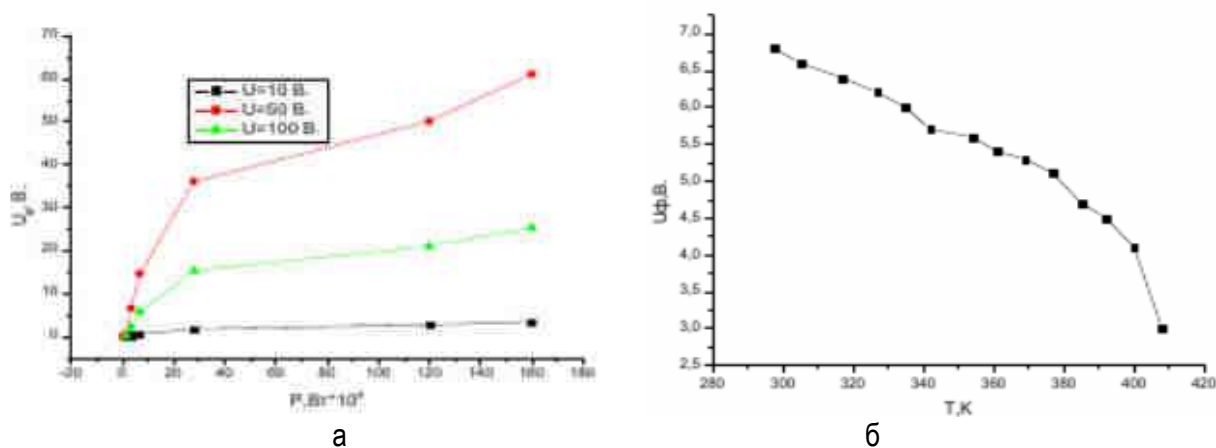


Рис. 3. а) вольт-ваттные характеристики, б) температурная зависимость примесного фотосигнала

Очевидно, что высокотемпературная фоточувствительность в примесной области кристалла, соответствующей ближней ИК участку спектра, связана с тем, что глубокий примесный уровень  $E_c-1,0\text{ эВ}$  в запрещенной зоне  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  пребывает при этих условиях в равновесно заселенном состоянии. Сечение захвата электрона

центра порядка  $S=10^{-16}\text{см}^2$ , что является характерной особенностью для нейтрального центра.

По литературным данным [3] Си в позиции замещения Cd является акцептором и формирует над валентной зоной кристаллов центр с уровнем энергии порядка  $E_v+0,68\text{эВ}$ . и сечением захвата электрона  $10^{-19}\text{см}^2$  [4] характерной для отталкивающего центра. В междоузельной позиции медь формирует донорный центр с энергетическим уровнем  $E_c-0,27\text{эВ}$ . и сечением захвата электрона  $10^{-13}\text{см}^2$  [4] характерной для притягивающих центров. Элементы Sb и Se являются соответственно акцепторным и донорным примесями. Сурьма замещает серу или же селен, а церий замещает кадмий. С учетом этой информации очевидно, что в отдельности эти примеси не могут формировать в исследованных кристаллах наблюдаемый изолированный центр.

Основной вывод, который вытекает из сказанного заключается в том, что обнаруженный в исследованных кристаллах  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  центр, ответственный за высокую чувствительность вплоть до температур выше комнатных, представляет собой нейтральный комплекс с возможным участием как собственных, так и примесных дефектов. Для установления физико-химической природы центров ответственных за наблюдаемые эффекты необходимы дальнейшие детальные перепаративные и физико-химические исследования.

Представленные в данном сообщении результаты (высокая вольт-ваттная чувствительность, температурный диапазон работы, спектральная область чувствительности) могут быть использованы как основа для конструирования высокотемпературных неохлаждаемых фотоприемников для ближней ИК области спектра.

#### Список литературы

1. RU 162 566 U1, 20.06.2016.
2. RU 164 854 U1, 20.09.2016.
3. Aven M., Prener J.S. Physics and Chemistry of II-VI Compounds // Amsterdam, 1967. Перевод под ред. С.А. Медведева. Физика и химия соединений  $A^2B^6$ . - М.: Мир, 1970.
4. Ризаханов М.А., Хамидов М.М. Фотоэлектрически активные и неактивные медленные центры прилипания электронов в кристаллах ZnSe // ФТП. 1993. Т. 27. № 5. С. 721-727.

## ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЕВ КРЕМНИЯ ПОСЛЕ ИМПУЛЬСНОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Хасанов А.И.<sup>1</sup>, Мустафаев А.Г.<sup>1</sup>, Черкесова Н.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Чеченский государственный университет  
Грозный, Россия

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова  
Нальчик, Россия  
aslan2001@rambler.ru

*В процессе температурного отжига ионно-легированных слоев кремния происходит термическая диффузия примеси. Образующиеся в процессе ионной бомбардировки многочисленные вакансии могут быть причиной увеличения коэффициента диффузии, т. к. многие легирующие элементы диффундируют в кремнии по вакансиям. Заметную роль может играть междоузельная диффузия, поскольку часть внедренных ионов занимает нерегулярные положения в полупроводнике. В связи с этим диффузия примеси после ионной имплантации носит более сложный характер в отличие от обыкновенной термической диффузии. Поверхностную концентрацию легирующей примеси определяли по значению поверхностного сопротивления, измеренного 4-х зондовым методом и используя кривые для гауссовых распределений. В данной работе была разработана методика вычисления коэффициентов диффузии примеси по результатам измерений поверхностного сопротивления и глубины залегания имплантированного слоя, в процессе ионной имплантации и последующего термического отжига. Установлено что концентрационная зависимость коэффициентов диффузии бора и мышьяка слабая, и более четко наблюдается в случае ионов мышьяка. С ростом дозы имплантации наблюдается увеличение коэффициента диффузии мышьяка в кремнии.*

**Ключевые слова:** 4-х зондовый метод, кремний, диффузия, отжиг, ионная имплантация, технология СБИС, p-n переход, полупроводниковый прибор, импульс, концентрация

*In the process of temperature annealing of ion-doped silicon layers, thermal diffusion of the impurity occurs. Numerous vacancies formed during the ion bombardment process can cause an increase in the diffusion coefficient, since many alloying elements diffuse in silicon over vacancies. The interstitial diffusion can play a noticeable role, since some of the introduced ions occupy irregular positions in the semiconductor. In this regard, the diffusion of an impurity after ion implantation is more complex in contrast to ordinary thermal diffusion. The surface concentration of the dopant was determined by the value of surface resistance measured by the 4-probe method and using curves for Gaussian distributions. In this work, a methodology was developed for calculating the diffusion coefficients of an impurity according to the results of measurements of the surface resistance and the depth of the implanted layer during ion implantation and subsequent thermal annealing. It was found that the concentration dependence of the diffusion coefficients of boron and arsenic is weak, and is more clearly observed in the case of arsenic ions. With an increase in the implantation dose, an increase in the diffusion coefficient of arsenic in silicon is observed.*

**Keywords:** Van der Pauw method, silicon, diffusion, annealing, ion implantation, p-n junction,

В процессе температурного отжига ионно-легированных слоев кремния происходит термическая диффузия примеси. Образующиеся в процессе ионной бомбардировки многочисленные вакансии могут быть причиной увеличения коэффициента диффузии, так как многие легирующие элементы диффундируют в кремнии по вакансиям. Заметную роль может играть междуузельная диффузия, поскольку часть внедренных ионов занимает нерегулярные положения в полупроводнике. В связи с этим диффузия примеси после ионной имплантации носит более сложный характер в отличие от обыкновенной термической диффузии.

Для определения коэффициентов диффузии примеси в кремнии, имплантированным методом импульсной ионной имплантации [1-5], использовались пластины монокристаллического кремния КДБ-10 и КЭВ 7, 5 с ориентацией (111) и концентрацией исходной примеси соответственно  $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . В качестве легирующих элементов были выбраны бор и мышьяк. Поверхностную концентрацию легирующей примеси определяли по значению поверхностного сопротивления, измеренного 4-х зондовым методом и используя кривые для гауссовых распределений. Зная концентрацию легирующей примеси на поверхности, исходную концентрацию примеси в подложке и глубину р-n перехода можно вычислить коэффициент диффузии элемента в кремнии. По экспериментальным данным были построены зависимости поверхностного сопротивления слоев кремния и глубины залегания примеси после импульсной имплантации бора и мышьяка от дозы ионов, приведенные на рис. 1 и 2, соответственно. Из рисунков следует, что с ростом дозы ионов и температуры отжига поверхностное сопротивление слоя уменьшается, и увеличивается глубина залегания р-n перехода. В случае имплантации ионами бора кривые зависимости поверхностного сопротивления имеют слабую тенденцию к насыщению при высоких дозах имплантации.

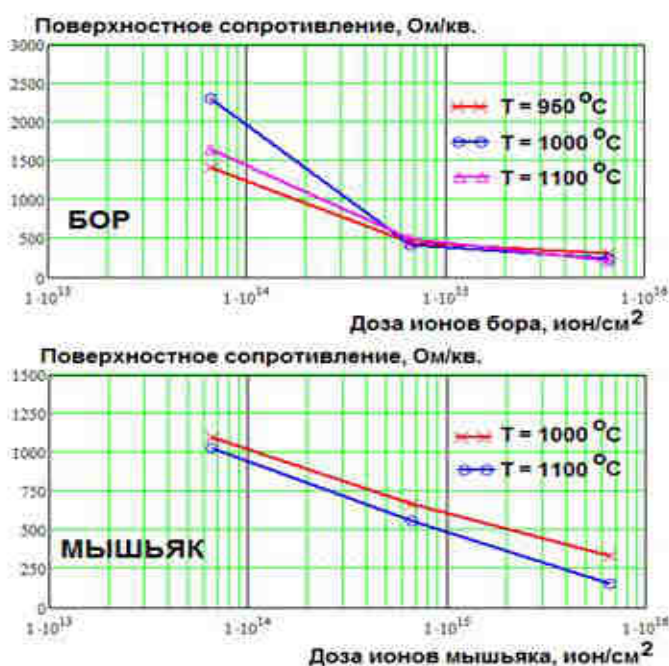
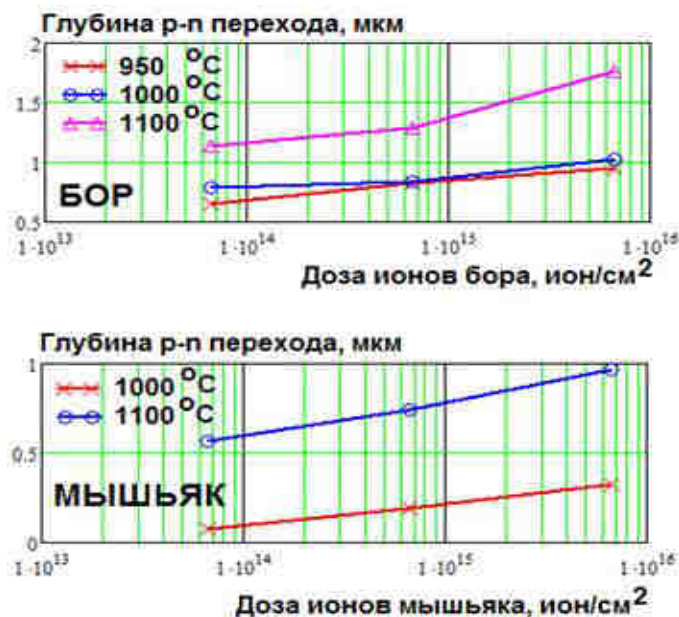


Рис. 1. Зависимость поверхностного сопротивления кремния, имплантированного ионами бора и мышьяка от дозы ионов для различных температур отжига

Рис. 2. Зависимость глубины залегания р-п перехода в кремнии, легированном ионами бора и мышьяка от дозы ионов для различных температур отжига



В данной работе была разработана методика вычислений коэффициентов диффузии примеси по результатам измерений поверхностного сопротивления и глубины залегания имплантированного слоя, в процессе ионной имплантации и последующего термического отжига. Так как формирование легированного слоя представляет собой двухстадийный процесс [6-7], то профиль распределения примеси может быть охарактеризован теоретической зависимостью концентрации примеси от глубины соответствующей второй стадии диффузии примеси из ограниченного поверхностного источника.

Таким образом, можно рассчитать значение коэффициента диффузии примеси для данного конкретного процесса ионной имплантации с последующей температурной обработкой. На рис. 3 представлены профили распределения бора в кремнии после ионной имплантации импульсным пучком ионов на установке с лазерным источником ионов.

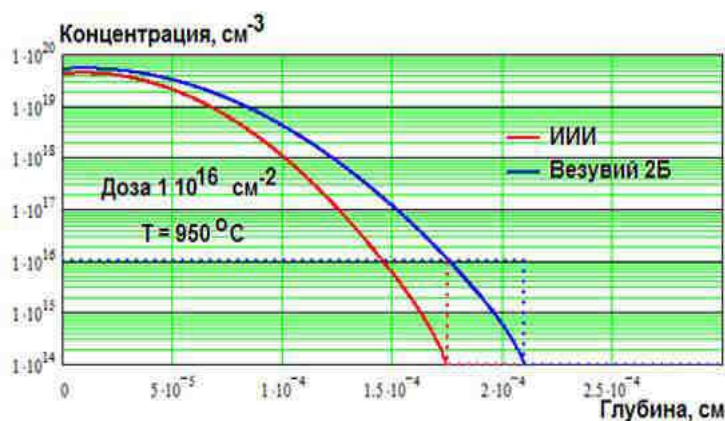


Рис. 3. Профили распределения бора в кремнии после импульсной ионной имплантации (ИИИ) и имплантации непрерывным пучком для дозы ионов 10¹⁶ см⁻² и температуры отжига 950 °C. Пунктиром показаны положения р-п переходов

На этом же рисунке приведен профиль распределения атомов бора в слое, сформированном на установке с непрерывным пучком ионов. Оба профиля получены для дозы ионов бора 10¹⁶ см⁻² и температуры отжига 950 °C. Пунктирной линией

показано положение р-п переходов. На рис. 4 представлены аналогичные зависимости для атомов мышьяка. Оба профиля получены для дозы ионов мышьяка  $10^{14} \text{ см}^{-2}$  и температуры отжига  $1000^\circ\text{C}$ . Как видно из графиков варьированием значений коэффициентов диффузии бора или мышьяка в кремнии можно получить расчетный профиль с требуемым значением глубины р-п перехода и тем самым определить соответствующее значение коэффициента диффузии.

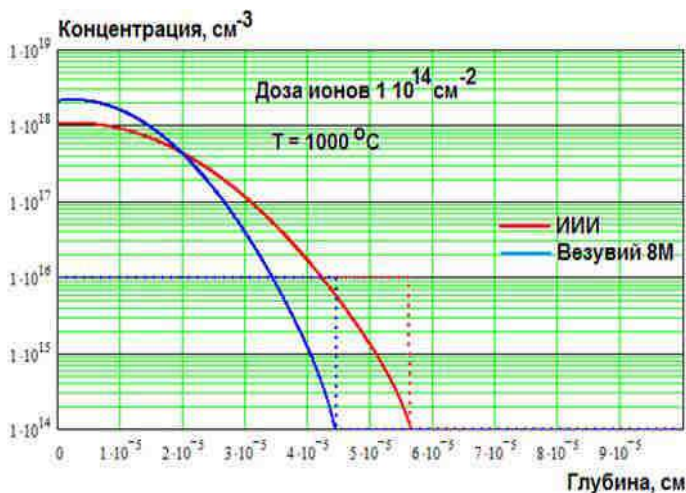


Рис. 4. Профили распределения бора в кремнии после импульсной ионной имплантации (ИИИ) и имплантации непрерывным пучком для дозы ионов  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  и температуры отжига  $950^\circ\text{C}$ . Пунктиром показаны положения р-п переходов

Подобные расчеты были проведены для всего исследованного диапазона доз ионов и температур после имплантационного отжига. Вычисленные значения коэффициентов сравнивались для различного метода имплантации, а также с значениями коэффициентов диффузии этих элементов в кремнии, известных из литературы [9-12].

После вычисления коэффициентов диффузии бора и мышьяка в кремнии были построены концентрационные и температурные зависимости. На рис. 5 приведены зависимости коэффициентов диффузии бора и мышьяка в кремнии от дозы ионов для различных температур отжига.

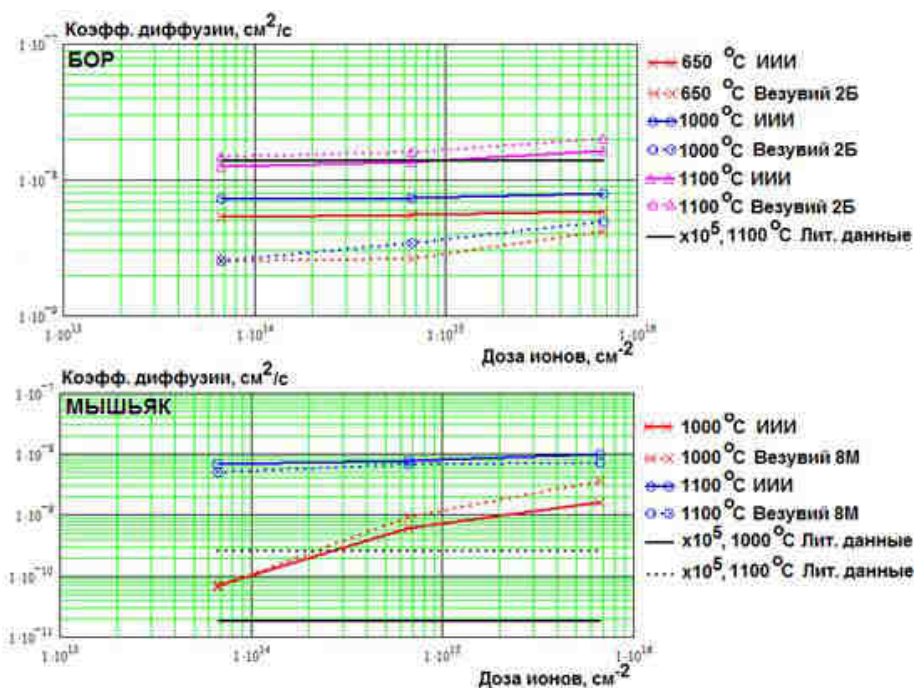


Рис. 5. Зависимости коэффициентов диффузии бора и мышьяка в кремнии от дозы ионов для различных температур отжига

Анализ результатов показывает, что для температуры отжига 950°C коэффициент диффузии бора имплантированного в кремний методом импульсной имплантации почти в 2 раза превышает значение коэффициента диффузии бора имплантированного обычным методом. С увеличением температуры изохронного отжига разница в значениях коэффициента диффузии уменьшается и при температуре 1100°C и более коэффициенты диффузии приблизительно равны. С ростом температуры значение коэффициентов диффузии увеличивается, причем более быстрый рост значений коэффициента наблюдается в случае ионного легирования традиционным методом имплантации [13].

При использовании в качестве легирующей примеси мышьяка картина носит противоположный характер, т.е. коэффициент диффузии при ионном легировании методом импульсной имплантации и последующим отжигом при сравнительно низкой температуре (900-1000°C) меньше значения этой величины, полученной при обычном методе имплантации (приблизительно в 4 раза при температуре 1000°C). Однако с увеличением температуры значения коэффициентов диффузии растут, причем более быстрый рост наблюдается в случае импульсной ионной имплантации. При температуре 1100°C и более значения коэффициентов диффузии совпадают. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии бора и мышьяка слабая, и более четко наблюдается в случае ионов мышьяка. С ростом дозы имплантации наблюдается увеличение коэффициента диффузии мышьяка в кремнии. Характер поведения коэффициентов бора и мышьяка в кремнии, имплантированном методом импульсной имплантации такой же, как и в случае обычного метода имплантации и не накладывает ни каких ограничений на применение этого метода имплантации в технологии полупроводниковой техники. Отличительной особенностью графиков является значительно более высокие коэффициенты диффузии примеси после ионной имплантации по сравнению с коэффициентами диффузии бора и мышьяка при обычной термической диффузии. Так коэффициент диффузии бора после имплантации для исследованных режимов отжига превышает коэффициент диффузии в случае термической диффузии при температуре 1100°C более чем на 5 порядков. Отличие коэффициента диффузии мышьяка после имплантации от коэффициента при обычной термической диффузии составляет более 4 порядков. Указанная особенность, вероятно, связана с повышенной дефектностью процесса имплантации, в ходе которого образуется большое количество вакансий.

#### Список литературы

1. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г. Влияние диффузии примеси на характеристики МОП-ПТ // Материалы VI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», Нальчик, 2014, с.428-429.
2. Stepanov A.V., Shamanin V.I., Remnev G.E., Petrov A.V. Impulse ion implanter // 2015 IEEE International Conference on Plasma Sciences (ICOPS). 2015. P.1.
3. Jones K.S., Crane S.P., Ross C.E., Malmborg T., Downey D., Arevalo E. The role of pre-anneal conditions on the microstructure of Ge+ implanted Si after high temperature milli-second flash annealing // Ion Implantation Technology. 2002. Proceedings of the 14th International Conference on Taos. New Mexico. USA. 2002. P.76-78.
4. Chrisey D.B., Hubler G.K. Pulsed laser deposition of thin films. New York: Wiley. 1994. - 613 p.
5. Anders A. Handbook of plasma immersion ion implantation. New York: Wiley. 2000. - 760 p.



6. G.A. Mustafaev, A.I. Khasanov, A.G. Mustafaev, N.V. Cherkesova. Thin Layers of Oxide Coating in Very-Large-Scale Integration. // Proceedings of the International Symposium. ISEES 2018. Atlantis Press. P. 397-399.
7. Qi B., Gilgenbach R.M., Lau Y.Y., et al. Ablation plasma ion implantation experiments: Measurement of Fe implantation into Si. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P.3785-3787.
8. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. - М.: Энергоатомиздат, 1985. – 128 с.
9. Бедсел Ч., Ленгдон А. Физика плазмы и численное моделирование. - М.: Энергоатомиздат, 1989. – 452 с.
10. Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Гнедовец А.Г., Зуев В.В., Демин М.В., Григорьев В.В. Ионная имплантация платины из импульсной лазерной плазмы для формирования детектора водорода на кристалле n-6H-SiC // ФТП. 2011. Т. 45. С. 694-701.
11. Capano M.A. A modified oxidation procedure for ion-implanted silicon carbide devices annealed at low temperatures. // Applied Surface Science. 2001. V. 184. P. 317-322.
12. 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. 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2020). 2020. С. 12048-12048.
13. Хасанов А.И., Мустафаев Г.А., Хазбулатов З.П. Исследование влияния эффективной длины канала на сдвиг порогового напряжения и плотность поверхностного состояния в зависимости от материала затвора. // Материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Актуальные проблемы физики конденсированного состояния». ГНТУ. Грозный. 2020. С.119-126.

УДК 621.383.44

## УСЛОВИЯ РОСТА, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ CdSe/СЛЮДА

*Чукита В.И.*

*Приднестровский государственный университет имени Т.Г. Шевченко  
Тирасполь, Россия  
chykita@mail.ru*

*Разработаны условия роста и выращены в квазизамкнутом объеме на кристаллически ориентированных (0001) подложках слюды (мусковита) эпитаксиальные слои CdSe.*

*Показано, что эпитаксиальные слои CdSe/слюда обладают высокой fotocувствительностью (кратность фотоотклика  $6.2 \cdot 10^4$ ), что представляет интерес для создания на их основе материалов для позиционно-чувствительных фотоприемников.*

**Ключевые слова:** *выращивание, квазизамкнутый объем, термодинамическое равновесие, эпитаксиальные слои, fotocувствительность, кратность фотоотклика.*

*Growth conditions were developed and epitaxial CdSe layers were grown in a quasi-closed volume on crystal-oriented (0001) mica (muscovite) substrates.*

*It has been shown that epitaxial CdSe / mica layers have high photosensitivity (photoresponse ratio  $6.2 \times 10^4$ ), which is of interest for the development of materials based on them for position-sensitive photodetectors.*

**Keyword:** growing, quasi-closed volume, thermodynamic equilibrium, epitaxial layers, photosensitivity, multiplicity of photoresponse.

Слои селенида кадмия в последние годы привлекают внимание в связи с созданием новых классов элементов твердотельной оптоэлектроники, в частности, полупроводниковых позиционно-чувствительных фотоприемников (ППЧФ) [1–3]. Электрофизические и оптические свойства эпитаксиальных слоев CdSe определяют перспективу их применения в новых оптоэлектронных приборах [4]. В частности, на основе фоточувствительных эпитаксиальных слоев CdSe [1–4], исследуются возможные модели ППЧФ.

С этой целью представляется перспективным выращивать высоко фоточувствительные, структурно совершенные эпитаксиальные слои CdSe в качестве светоприемной основы ППЧФ. Метод термического испарения в квазизамкнутом объеме (КО) позволяет получать более совершенные эпитаксиальные слои CdSe, чем при испарении в «открытый» вакуум.

Слои CdSe выращивали методом термического испарения в КО на стандартной вакуумной установке УВН-МР-2 в вакууме ( $p \leq 10^{-4}$  Па), при температурах испарителя  $T_{и}=913; 933$  К. Для получения слоев CdSe с наиболее совершенной кристаллической структурой температура подложек  $T_{п}$  подбиралась в пределах (703÷853) К. Слои выращивали на свежеисколотых ориентированных (0001) подложках слюды-мусковита. Контроль, стабилизация и управление температурными режимами выращивания эпитаксиальных слоёв в КО проводилось с помощью разработанного нами устройства [5]. Точность установления температурного режима соответствовала  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Оптимальное время роста слоев составляло  $\sim 20\div 25$  мин.

В экспериментах мы ввели параметр  $\gamma=(T_{и}-T_{п})/T_{и}$ , характеризующий степень приближения к термодинамическому равновесию молекулярного пара с растущим слоем в зоне реакционной камеры; значения  $\gamma$  находились в пределах 0.08÷0.23.

Условия выращивания и ростовые параметры слоев CdSe/слюда приведены в таблице. Площадь эпитаксиальной поверхности была равной  $\sim 3$  см<sup>2</sup>.

Таблица. Условия выращивания, толщина (d) и размеры зерен (L) слоев CdSe/слюда

№	Условия выращивания				d, мкм	L, мкм	K <sub>p</sub> (300 К и 200 лк)
	T <sub>и</sub> , К	T <sub>п</sub> , К	V	$\gamma$			
1	913	703	6.0	0.23	120	15	1000
2	913	723	5.0	0.21	100	30	2000
3	913	743	4.0	0.18	80	60	2300
4	913	763	3.0	0.16	60	120	3000
5	933	793	2.5	0.15	50	150	4000
6	933	813	1.75	0.13	35	250	7000
7	933	833	1.0	0.10	20	400	14000
8*	933	853	0.3	0.08	6	600	62000

Примечание: T<sub>и</sub> – температура испарителя; T<sub>п</sub> – температура подложки; V (мкм/мин) – скорость роста слоев;  $\gamma = \Delta T/T_{и}$  – параметр, характеризующий степень термодинамического равновесия;  $\Delta T = T_{и}-T_{п}$ ; K<sub>p</sub> – кратность фотоотклика, \* – эпитаксиальные слои

Видно, что с повышением температуры подложки  $T_n$  в пределах 703÷853K ( $T_n=913; 933K$ ) уменьшение перепада температур  $\Delta T=(T_n-T_p)$  приводит к уменьшению скорости роста слоев  $V$  и параметра  $\gamma$ . При таких условиях происходит рост линейных размеров кристаллитов, т.е. их разрастание вдоль плоскости эпитаксии. Они увеличиваются от 15 до 600 мкм, принимая при этом призматическую форму. Установлено также, что при прочих равных технологических условиях размеры фигур роста, выходящих на поверхность слоев CdSe, увеличиваются с уменьшением их толщины.

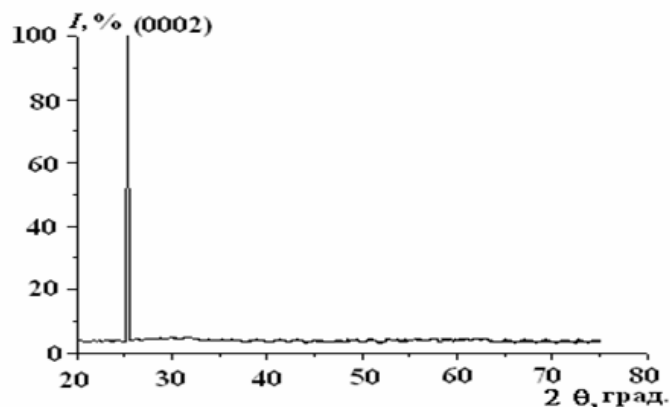
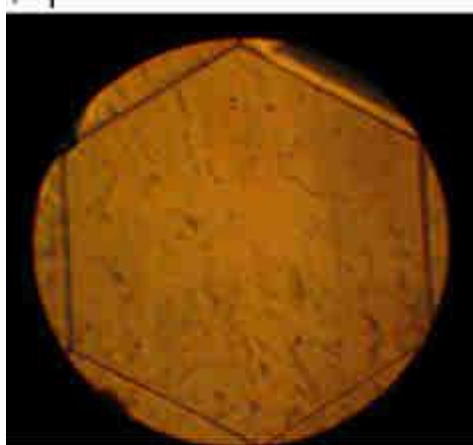
При температурах подложки  $T_n=703; 723 K$  ( $T_n=913 K$ ),  $\gamma=0,23; 0,21$  соответственно, в термически неравновесных условиях, близких к режиму открытого вакуумного испарения, т.е. при высоких перепадах температур  $\Delta T=210; 190 K$  растут поликристаллические мелкозернистые слои. На поверхности таких слоев, образуются фигуры роста преимущественно в форме остrokонечных шестигранных пирамид. Их линейные размеры составляли величину  $\sim 15$  мкм.

С повышением температуры подложки в пределах от 743 до 763 K ( $T_n=913 K$ ),  $\gamma=0,18; 0,16$  и уменьшении  $\Delta T$  от 170 до 150 K соответственно, на поверхности таких слоев наблюдались фигуры роста двух типов: мелкие шестигранные пирамиды и крупные гексагональные усеченной формы. Линейные размеры фигур роста таких слоев достигают значений 180 мкм. При таком режиме слои CdSe-текстурированные, растут косые текстуры  $(10\bar{1}3)$ ,  $(10\bar{1}5)$ .

Дальнейшее увеличение температуры подложки в пределах  $T_n=(793\div 833) K$  ( $T_n=933 K$ ) и одновременного уменьшения перепада  $\Delta T=(140\div 100) K$ , ( $\gamma=0,15\div 0,10$ ), резко увеличивает размеры фигур роста слоев CdSe, достигая значений 400 мкм. При высокотемпературном режиме эпитаксии  $T_n=833$ , ( $T_n=933 K$ ) и перепаде  $\Delta T=100 K$ , ( $\gamma=0,10$ ) идет процесс рекристаллизации пограничного слоя пленка-подложка и залечивание большинства дефектов, на которых развиваются совершенные фигуры роста. При этом кристаллиты принимают более однородную призматическую форму.

Увеличение температуры подложки до значений 853 K ( $T_n=933 K$ ) и одновременном уменьшении перепада  $\Delta T=80 K$ , ( $\gamma=0,08$ ), размеры фигур роста слоев CdSe увеличиваются, достигая значений 600 мкм (рис. а). При таком режиме происходит переход от текстурированного к более упорядоченному слою с четко выраженной системой точечных рефлексов, что свидетельствует о наличии эпитаксиального роста. По-видимому, с повышением температуры подложки зародышевый механизм вырождается в послойный механизм роста. При высоких температурах подложки появляются тепловые флуктуации, которые приводят к появлению изломов в ступенях. Движение адатомов происходит вдоль ступени с окончательным закреплением в изломе. Поверхность эпитаксиальных слоев становится зеркально гладкой, при этом она состоит из монолитной упорядоченной структуры, кристаллической мозаики гексагональных кристаллов CdSe.

На рис. б представлена дифрактограмма эпитаксиального слоя CdSe. Выращенные слои имеют ориентацию  $(0001)$ , параллельную плоскости эпитаксии: на дифрактограмме слоев имеется единственная линия  $(0002)$ , принадлежащая к фазе CdSe с гексагональной решеткой типа вюртцита.



а)

б)

Рис. Микрофотография поверхности (а) и дифрактограмма (б) эпитаксиального слоя CdSe, выращенного на кристаллах слюды при температуре подложки 853, ( $T_{\text{с}}=933\text{ K}$ )

Таким образом, слои CdSe/слюда, выращенные в условиях, близких к равновесным ( $\gamma=0.08$ , при  $T_{\text{с}}=933\text{ K}$  и  $T_{\text{п}}=853\text{ K}$ ), были эпитаксиальными, имели структуру вюрцита и были ориентированы плоскостью (0001) параллельно плоскости эпитаксии.

#### Список литературы

1. Сенокосов Э.А., Чукита В.И., Хамидуллин Р.А. и др. Исследование характеристик позиционной чувствительности эпитаксиальных слоев n-CdSe, выращенных в квазизамкнутом объеме на кристаллах слюды // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 822-825.
2. Сенокосов Э.А., Чукита В.И., Хамидуллин Р.А. и др. Экспериментальное и теоретическое исследования характеристик позиционно-чувствительных фотоприемников на основе эпитаксиальных слоев n-CdSe/слюда // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. В.5. С. 689-694.
3. Чукита В.И., Сенокосов Э.А., Фещенко В.С. Цифровой двухкоординатный позиционно-чувствительный фотоприемник на основе эпитаксиальных слоев CdSe/слюда. // Вестник Приднестровского государственного университета. Сер. Физ.-мат. науки. 2019. № 3 (63). С.19–24.
4. Чукита В.И., Сенокосов Э.А., Фещенко В.С. Стенд для исследования позиционно-чувствительного фотоприемника // Российский технологический журнал. 2019. Т. 7. № 3. С 69 – 76.
5. Сенокосов Э.А., Чукита В.И., Жданов А.А. Управление технологией выращивания в квазизамкнутом объеме кристаллически-совершенных полупроводниковых слоев // Вестник Приднестровского государственного университета. Сер. Физ.-мат. науки. 2018. № 3 (60). С.16–19.

## ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ДИСКОВЫЙ ЛАЗЕР С ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКОЙ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ ZnSe/CdS/ZnSe/CdS/ZnSe

Бутаев М.Р.<sup>1,2</sup>, Козловский В.И.<sup>1,2</sup>, Скасьрский Я.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

Москва, Россия

*mbutayev@mail.ru*

*Исследован полупроводниковый дисковый лазер с оптической накачкой на основе гетероструктуры, содержащей 10 сдвоенных квантовых ям (КЯ) CdS/ZnSe с разрывами зон второго типа.*

**Ключевые слова:** *полупроводниковый дисковый лазер, гетероструктуры, мощность лазера, мощности накачки.*

*An optically pumped semiconductor disk laser based on a heterostructure containing ten CdS/ZnSe coupled quantum wells with type-II band offsets is studied.*

**Keywords:** *semiconductor disk laser, heterostructures, laser power, pump power.*

Актуальность разработки полупроводниковых дисковых лазеров (ПДЛ) связана с возможностью генерирования в них высокой мощности при качестве пучка с дифракционной расходимостью в существенно широком спектральном диапазоне. Данный тип лазеров интенсивно развиваются в последние 10 лет многими лабораториями развитых стран. На их основе реализуются когерентные источники ультрафиолетового и видимого диапазона, оптические параметрические генераторы среднего ИК диапазона, терагерцовые когерентные излучатели, а также генераторы фемтосекундных импульсов с высокой частотой повторения [1]. Благодаря этому данный тип лазеров перспективен для многочисленных применений в разных областях науки и техники, в медицине, спектроскопии, лазерной локации, в проекционном телевидении и дисплейных технологиях, для продольной накачки длинных лазерных сред.

В отличие от твердотельных дисковых лазеров полупроводниковые дисковые лазеры имеют более широкую (плавную) спектральную перестройку, высокую стабильность параметров генерации, широкую полосу поглощения и в них отсутствуют релаксационные колебания. В отличие от лазерных диодов полупроводниковые дисковые лазеры имеют высокое качество лазерного пучка при мощностях в несколько десятков ватт, существенно более широкий спектральный диапазон благодаря простоте внутривибраторного нелинейного преобразования частоты генерации.

В настоящее время в полупроводниковых дисковых лазерах основные результаты получены на гетероструктурах классических соединений АЗВ5, таких как AlGaInAs, излучающих в ближней ИК-области спектра. Путем генерации второй

гармоники можно относительно легко продвинуться в видимую область спектра. Однако дальнейшее продвижение в ультрафиолетовую область, в частности в область среднего УФ, сопряжено с существенным усложнением оптической схемы лазера и понижением КПД лазерной системы в целом. В настоящее время средний УФ диапазон освоен в основном ртутными и эксимерными лампами спонтанного излучения, очень громоздкими эксимерными газовыми лазерами, а также твердотельными лазерами, работающими на 4-й и 5-й гармонике или ПДЛ на 4-й гармонике. Проблему среднего УФ диапазона можно решить путем использования резонансно-периодических структур из широкозонных соединений, излучающих на основной частоте в сине-зеленой области спектра. В этом случае переход в средний УФ диапазон спектра можно осуществить относительно простым внутрирезонаторным удвоением частоты.

Известными широкозонными соединениями в настоящее время, излучающими в сине-зеленой области спектра являются соединения на основе  $A_3N$  и  $A_2B_6$ . Для создания ПДЛ необходимо либо наличие в структуре встроенного брэгговского зеркала, либо умение переносить выращенную структуру с ростовой подложки на другую подложку с высокой теплопроводностью типа алмаза или карбида кремния. Для нитридных соединений и то и другое в настоящее время представляют большие технологические проблемы. Для соединений  $A_2B_6$  создание встроенного брэгговского зеркала также проблематично из-за сложностей создания согласованных пар соединений с требуемым скачком показателей преломления. Однако в отличие от структур из нитридных соединений, структуры из соединений  $A_2B_6$  могут быть легко отделены (тем самым перенесены на другую подложку) от ростовой подложки GaAs, благодаря наличию селективных травителей для GaAs. Благодаря этому для соединений  $A_2B_6$  данную проблему можно решить либо путем отказа от встроенного брэгговского зеркала и использования двух внешних зеркал, либо переносом структуры с предварительно нанесенным диэлектрическим зеркалом типа  $SiO_2/Ta_2O_5$  или  $SiO_2/ZrO_2$  с ростовой подложки на другую теплоотводящую подложку.

В данной работе мы исследуем возможность использования гетероструктур из соединений  $A_2B_6$ , в частности относительно новой гетероструктуры второго рода CdS/ZnSe (ZnCdS/ZnSSe) в полупроводниковых дисковых лазерах. Используя эти гетероструктуры можно перекрыть довольно широкий спектральный диапазон ~450-550 нм. Это даёт надежду на освоение актуального среднего УФ диапазона путем использования внутрирезонаторного удвоения частоты.

Таким образом, конечной целью авторов данной работы является создание непрерывного полупроводникового дискового лазера (ПДЛ) видимого диапазона на основной частоте и среднего УФ (~220-280 нм) на удвоенной частоте с оптической накачкой сине-фиолетовыми лазерными диодами.

В данной работе мы сообщаем о реализации первого ПДЛ с оптической накачкой, излучающего на основной частоте в сине-зеленой области спектра. С этой целью методом парофазной эпитаксии из металлоорганических соединений была выращена наноразмерная гетероструктура, содержащая 10 сдвоенных квантовых ям CdS/ZnSe (ZnSe (4 нм)/CdS (2 нм)/ZnSe (2 нм)/CdS (2 нм)/ZnSe (4 нм)), разделенных барьерными слоями ZnSSe (86 нм). Из данной гетероструктуры был изготовлен

активный элемент ПДЛ. В результате при комнатной температуре и продольной накачке излучением импульсно-периодического N2-лазера достигнута пиковая мощность излучения полупроводникового дискового лазера 0.75 Вт (рис. 1) на длине волны 496.5 нм (рис. 2) при длительности импульса 3 нс и частоте следования 100 Гц. Дифференциальный коэффициент полезного действия (КПД) составил 2.7%. При длине резонатора 1.1 мм полный угол расходимости изменялся от 5 мрад вблизи порога генерации до 15 мрад при максимальной мощности накачки.

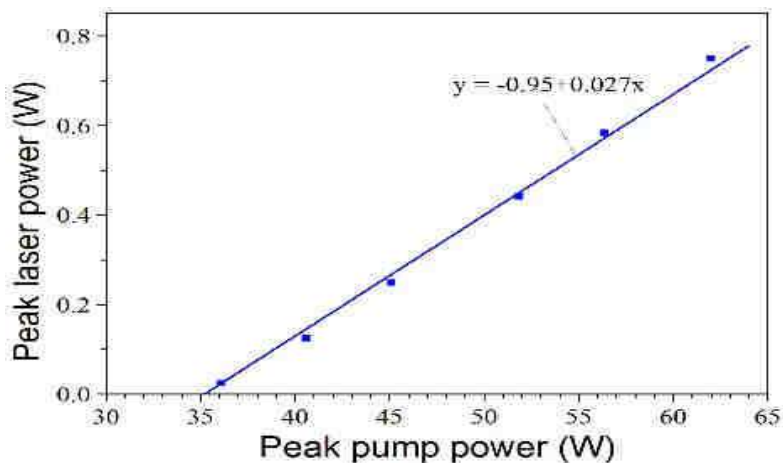


Рис. 1. Зависимость пиковой мощности лазера от пиковой мощности накачки

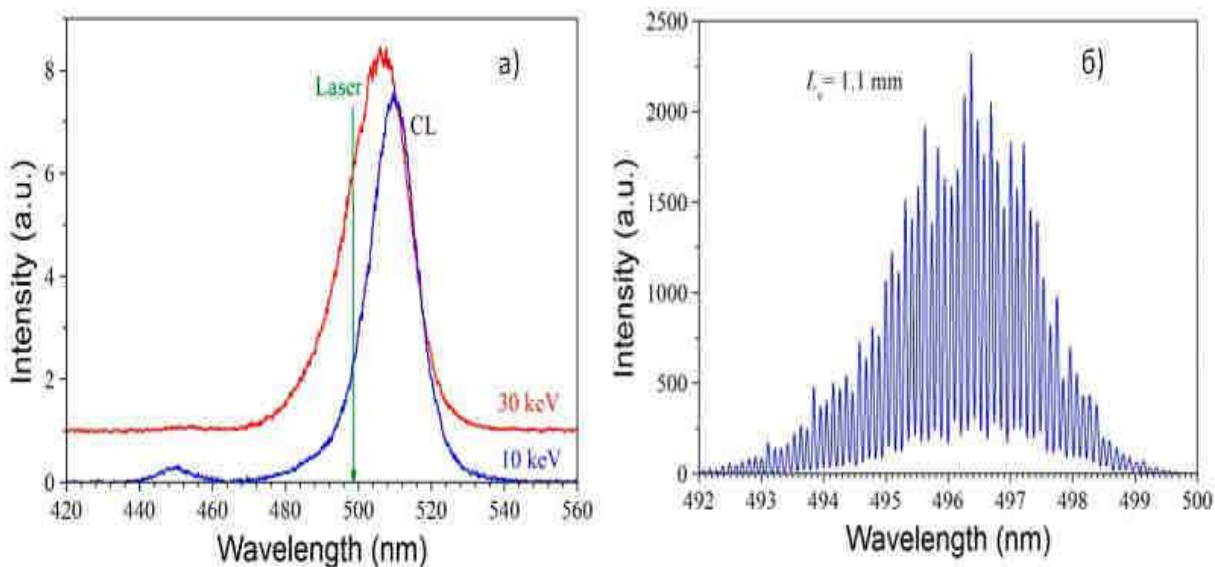


Рис. 2. Спектр катодолуминесценции исходной структуры при энергии электронов 10 и 30 кэВ и токе 4 мкА (а) и спектр генерации лазера при длине резонатора  $L_c = 1.1$  мм (б)

В заключение отметим, что нами впервые реализован полупроводниковый дисковый лазер с оптической накачкой, излучающий в сине-зеленом диапазоне спектра на основной частоте. Этот лазер реализован на гетероструктуре CdS/ZnSe с разрывами зон II-ого типа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90022.

#### Список литературы

1. O.G. Okhotnikov. // Semiconductor Disk Lasers: Physics and Technology. Weinheim: Wiley-VCH. 2010.

## ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ Sm НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BiFeO<sub>3</sub>.

Алиханов Н.М.-Р.<sup>1,2</sup>, Садыков С.А.<sup>1</sup>, Рабаданов М.Х.<sup>1</sup>, Гаджимагомедов С.Х.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет  
<sup>2</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН  
 Махачкала, Россия  
 alihanov.nariman@mail.ru

Поликристаллические образцы Bi<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2) получали холодным прессованием нанопорошка. Диэлектрическая проницаемость и переменная проводимость измеряются в диапазоне частот 1 кГц - 10 МГц в диапазоне температур 25-600 °С. Наблюдались аномалии на температурной зависимости  $\epsilon'$  около 200 °С, 300 °С и температуры Нееля. Было показано, что легирование Sm улучшает диэлектрические свойства, а в области частот < 1 МГц увеличивает проводимость. Показано уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом концентрации самария.

**Ключевые слова:** BiFeO<sub>3</sub>, диэлектрические свойства, оптические свойства, проводимость.

Polycrystalline Bi<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> samples (x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2) were obtained by cold pressing of nanopowder. Dielectric constant and variable conductivity are measured in the frequency range 1 kHz - 10 MHz in the temperature range 25-600 °C. Anomalies were observed in the temperature dependence of  $\epsilon'$  at about 200 °C, 300 °C and the Néel temperature. It was shown that doping with Sm improves the dielectric properties, and in the frequency range <1 MHz it increases the conductivity. It is shown that the band gap decreases with increasing samarium concentration.

**Keywords:** BiFeO<sub>3</sub>, dielectric properties, optical properties, conductivity.

Мультиферроики привлекают большое внимание исследователей из-за одновременного сосуществования сегнетоэлектрических и магнитных свойств в одной фазе. Одним из наиболее перспективных мультиферроиков является BiFeO<sub>3</sub>. Особенностью феррита висмута, в значительной мере определяющей практический интерес, является одновременное сосуществование в нем сегнетоэлектрического и антиферромагнитного состояния с экстремально высокими температурами упорядочения (температура Кюри T<sub>C</sub> = 830 °С и температура Нееля T<sub>N</sub> = 370 °С) [1,2]. Однако функциональность ВФО ограничена наличием примесных фаз и различными видами структурных дефектов возникающие в процессе синтеза и генерирующие диэлектрические потери, и высокие токи утечки. Низкое удельное сопротивление, а также высокий ток утечки ухудшают сегнетоэлектрические свойства. Большинство авторов объясняют ухудшение электрических свойств ВФО нестехиометрическим дефицитом кислорода [3,4], а также наличие сопутствующих фаз [5].



В работе исследовались керамические образцы составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0 - 0,2$ ) полученные из нанопорошков синтезированных методом сжигания нитрат органических прекурсоров. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов BSFO представлены на рис. 1. Установлено, что BSFO5, а также BFO кристаллизуется в ромбоэдрически искаженной структуре перовскита с пространственной группой  $R3c$ . При увеличении концентрации самария до 10% кристаллическая структура BSFO описывается двухфазной моделью: наряду с ромбоэдрической фазой  $R3c$  образуется антиполярная орторомбическая фаза  $Pbam$  в соотношении  $\sim 1:1$ . Образец BSFO15 ( $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$ ) также описывается двухфазной моделью, однако в этом случае фаза  $R3c$  отсутствует и появляется новая фаза  $Pnma$ . В случае BSFO20 ( $\text{Bi}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{FeO}_3$ ) структура полностью описывается однофазной моделью с пространственной группой  $Pnma$ .

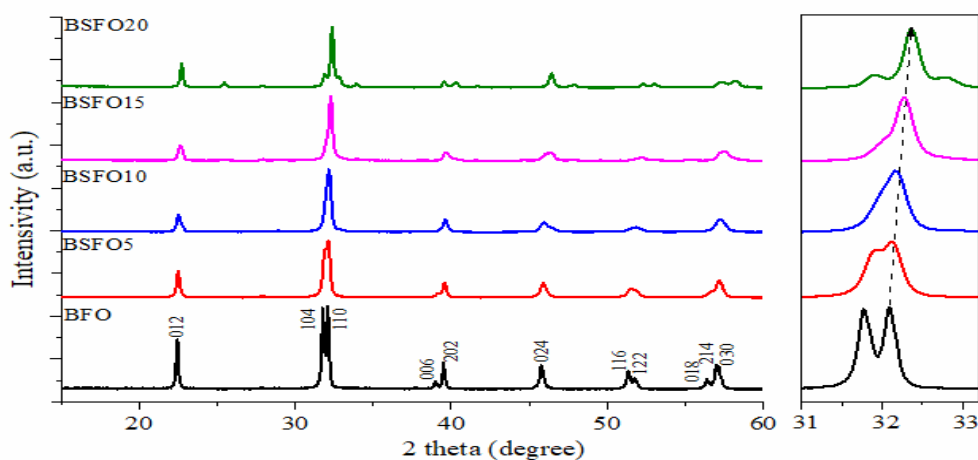
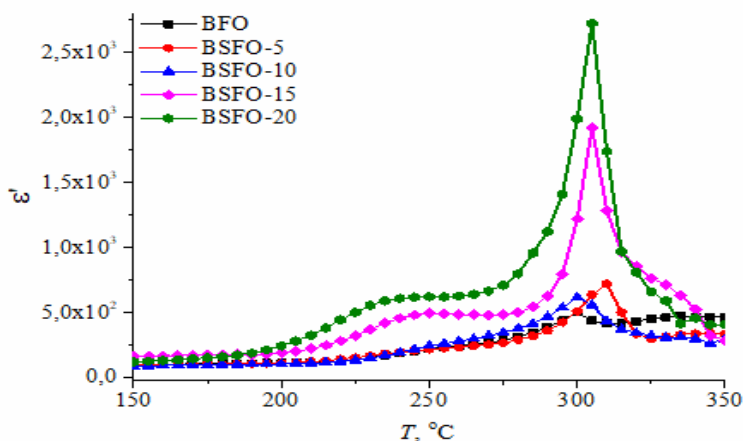


Рис.1. Рентгеноструктурный анализ составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

Температурные зависимости  $\epsilon'$  измеренные на частоте 1 кГц для всех составов, показаны на рис. 2. Интенсивный рост действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  начинается выше 200 °С, достигает локального максимума при  $\sim 230$  °С, а максимальное значение  $\epsilon'(T)$  достигается  $\sim 300$  °С. Третий пик  $\epsilon'(T)$  находится вблизи  $\sim 350$  °С, в окрестности температуры Нееля  $T_N$ . Отметим, что зависимости  $\epsilon'(T)$  для всех исследованных образцов в целом одинаковы, однако есть некоторые отличия. Таким образом, аномалия в области  $\sim 240$  °С отчетливо проявляется в композициях с более высокой концентрацией самария (BSFO15, BSFO20). Более того,



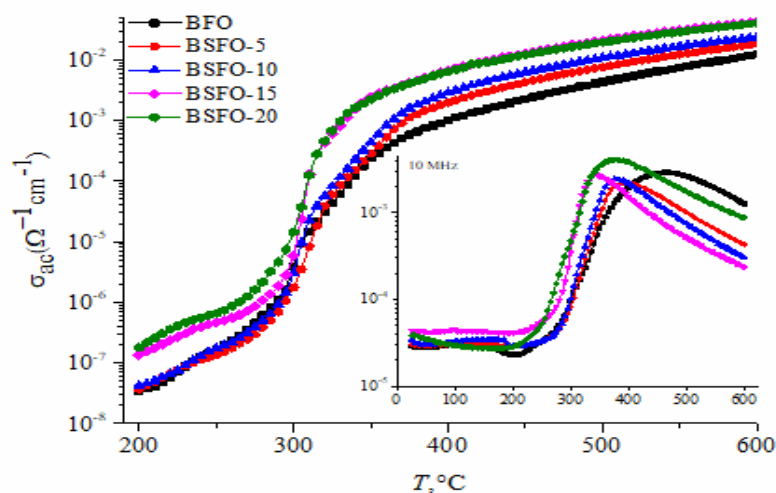
максимальные значения  $\epsilon'(T)$  для этих соединений отличаются почти на порядок от исходного состава BFO.

Рис. 2. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  при 1 кГц для  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

Температурные изменения  $\epsilon'$  и  $\tan\delta$  мультиферроиков обычно приписываются проводимости образца за счет поляризационных явлений. На рисунке 3 показана температурная зависимость  $\sigma_{ac}$  состава BSFO15. Проводимость  $\sigma_{ac}$  проявляет сильную частотную дисперсию. На низких частотах (<1 МГц) и температурах выше 300 °С проводимость растет вплоть до 600 °С.

На рис. 3 показан разный характер проводимости в разных диапазонах температур и частот. При низких частотах и температурах выше 300 °С проводимость всех композиций BSFO постепенно увеличивается до 600 °С. Причем, проводимость выше для образцов с высокой концентрацией самария. Как видно из рис. 3 (вставка), зависимость  $\sigma_{ac}(T)$  для 10 МГц выходит на насыщение и проходит через максимум. Более того, максимальная температура проводимости смещается в область более низких температур с увеличением как частоты, так и процентного содержания самария.

Рис.3. Температурная зависимость проводимости  $\sigma_{ac}(T)$  на 1 кГц (а) и на 10 МГц (б) для  $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ .



Оптические свойства наночастиц  $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$  (рис. 4) были изучены с помощью спектроскопии диффузного отражения в УФ-видимой области спектра и преобразованы в спектры поглощения методом Кубелки-Мунка (К-М). Величины ширины запрещенной зоны при этом составили 2.05, 2.00, 1.99, 1.96 и 1.95 эВ для чистого BFO, BSFO, BSFO10, BSFO15 и BSFO20 легирования соответственно. Видно, что с увеличением содержания легирующей примеси Sm ширина запрещенной зоны

образцов постепенно уменьшается, что в свою очередь приводит к более высокой поглощающей способности.

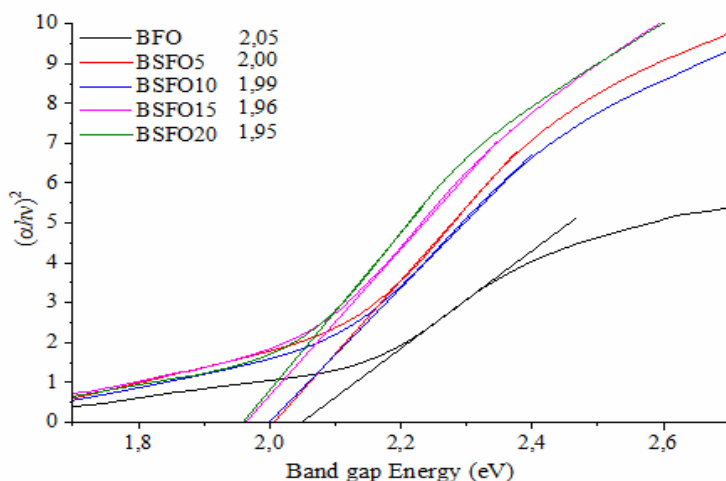


Рис. 4. УФ – видимые спектры порошков  $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$

Уменьшение ширины запрещенной зоны может быть связано с перестройкой молекулярных орбиталей и искажением локальной среды  $\text{FeO}_6$  октаэдра [6]. Несомненно, усиленное поглощающее свойство ВФО, легированного Sm, должно усиливать фотокаталитическую активность ВФО.

*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 20-08-00242А и частично государственного задания Минобрнауки России FZNZ-2020-0002.*

#### Список литературы

1. W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. Multiferroic and Magnetoelectric materials. // *Nature* 442. 2006. P. 759-765.
2. G. Catalan, J.F. Scott. Physics and applications of bismuth ferrite.// *Adv. Mater.* 21. 2009. P. 2463-2485.
3. T.D. Rao, S. Asthana. Evidence of improved ferroelectric phase stabilization in Nd and Sc co-substituted  $\text{BiFeO}_3$ . // *J. Appl. Phys.* 116. 164102. 2014.
4. E. Palaimiene, J. Macutkevicius, D.V. Karpinsky, A.L. Kholkin, J. Banys. Dielectric investigations of polycrystalline samarium bismuth ferrite ceramic. // *Appl. Phys. Lett.* 106. 012906. 2015.
5. A. Lahmar, K. Zhao, S. Habouti, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni. Off-stoichiometry effects on  $\text{BiFeO}_3$  thin films. // *Solid State Ionics.* 202 (1). 2011. P.1-5
6. M. Arora, M. Kumar, Structural, magnetic and optical properties of Ce substituted  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles. // *Ceram. Int.* 41. 2015. P.5705–5712.

УДК 621.315.592

## СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ( $\text{SiC}$ )-(AlN) ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

*Нурмагомедов Ш.А.*

*Дагестанский государственный университет  
Махачкала, Россия  
n\_shamil@mail.ru*

*В статье рассмотрены процессы магнетронного высокочастотного распыления для получения твердых растворов на основе карбида кремния. Обоснован выбор высокочастотного распыления невозможностью получения твердых растворов  $\text{SiC-AlN}$  с большим содержанием нитрида алюминия на постоянном токе. Исследованы некоторые свойства полученных указанным методом пленок твердых растворов  $\text{SiC-AlN}$ .*

**Ключевые слова:** *твердые растворы; карбид кремния; нитрид алюминия; магнетронное распыление.*

*The article deals with the processes of magnetron high-frequency sputtering to obtain solid solutions based on silicon carbide. The choice of high-frequency sputtering is substantiated by the impossibility of obtaining solid solutions of  $\text{SiC-AlN}$  with a high content of aluminum nitride at a constant current. Some properties of  $\text{SiC-AlN}$  solid solution films obtained by this method are investigated.*

**Keywords:** *solid solutions; silicon carbide; aluminum nitride; magnetron sputtering.*

Поскольку при магнетронном распылении химический состав осаждаемой пленки очень близок составу мишени, то получение пленок твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  с компонентой  $x > 0,6$  на постоянном токе практически не осуществимо.

Одним из путей решения этой проблемы осаждения пленок твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  с составами, изменяющимися в широком диапазоне, является использование переменного тока вместо постоянного для получения электронно-ионной плазмы.

При приложении к промежутку газового разряда переменного электрического поля высокой частоты за один полупериод (когда мишень под отрицательным потенциалом) происходит распыление высокоомной (диэлектрической) мишени и накопление на ней положительного заряда, а за другой полупериод (когда мишень под положительным потенциалом) высокоподвижные электроны плазмы поступает на мишень в большом количестве, чем ионы за время отрицательного полупериода. Электроны не только нейтрализуют положительный заряд, возникающий на мишени при бомбардировке ионами, но также создает на ней отрицательный потенциал смещения относительно плазмы, который ускоряет положительно заряженные ионы, осуществляющие бомбардировку. Отрицательный потенциал смещения растет до тех пор, пока средние значения электронного и ионного токов не сравняются.

Результирующее напряжение на поверхности мишени состоит из трех составляющих: синусоидального напряжения, наведенного на мишени от источника переменного тока (генератора ВЧ колебаний) через емкость образованной заземленным электродом и магнетроном, положительного напряжения, обусловленного ионным током, и отрицательного напряжения смещения, возникающего за счет электронного тока.

В течение большей части периода колебания высокочастотное результирующее напряжение на мишени отрицательно относительно плазмы, а его постоянная составляющая (смещение) равна, приблизительно, амплитуде напряжения источника переменного тока. Следовательно, чем меньше период колебаний источника переменного тока (или выше частота), тем меньше положительный заряд накапливается в мишени, что обеспечивает условия для эффективного распыления мишени.

Однако при использовании частот свыше 20 МГц имеются определенные трудности в согласовании источника питания магнетрона с нагрузкой, за счет чего снижается коэффициент передачи мощности переменного тока в нагрузку. Поэтому оптимальным является частота 13,56 МГц - одно из значений радиочастот, разрешенных для использования в промышленных, научных и медицинских высокочастотных устройствах постановлением правительства РФ №439-23 от 15 июля 2006 г.

В связи с этим, получение пленок твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  проводили ионно-плазменным магнетронным распылением поликристаллической мишени  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  при воздействии переменного тока (13,56 МГц) в атмосфере аргона на подложках 6H-SiC и сапфира при температуре подложки 500-1200°C, подобной в [1]. Проведенные исследования структуры, состава и оптического поглощения пленок показано, что пленки, полученные на подложках 6H-SiC при температуре  $T \geq 1000^\circ\text{C}$ ,

имеют монокристаллическую структуру. Состав эпитаксиальных слоев  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  близок составу мишени SiC-AlN. Мишени SiC-AlN с различным содержанием AlN ( $C_{\text{AlN}}=10-50 \text{ mass. \%}$ ) были получены холодным прессованием субмикронных порошков SiC и AlN при давлении 4 МПа с последующим спеканием при 1700-1800°C в атмосфере азота в течение 60 мин.

Осаждение пленок в этих работах осуществлялось с помощью магнетрона постоянного тока планарного типа при температуре подложки 500-1200°C и давлении аргона  $8 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$  со средней скоростью 0. 1-0.15 nm/s. Ток разряда составлял 70 mA. В качестве подложек использовались монокристаллические пластины SiC политипа 6H (0001) и сапфира  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001). Перед процессом осаждения мишень распылялась в стороне от подложкодержателя в течение 15 мин. Рентгенодифракционные исследования структуры полученных пленок  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  толщиной 2-3  $\mu\text{m}$ , проведенные на дифрактометре «Дрон-2» с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$ , показали, что пленки, полученные при температуре подложки 500°C, имеют аморфную структуру. При температуре подложки свыше 700°C наблюдается переход к поликристаллическому строению. При более высоких температурах  $T \geq 1000^\circ\text{C}$  формируются монокристаллические пленки  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  с кристаллической структурой вюрцита (2H). При этом включений второй фазы не обнаружено.

По рентгенодифракционным кривым качания установлено, что структурное совершенство пленок  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , осажденных на 6H-SiC при температуре подложки  $T \geq 1000^\circ\text{C}$ , сравнимо с совершенством подложки SiC. На подложках сапфира при температуре свыше 1000°C растут текстурированные по (0001) пленки  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  с разориентацией зерен 0.5-3°. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы подложки 6H-SiC и пленки твердого раствора  $(\text{SiC})_{0.7}(\text{AlN})_{0.3}$ .

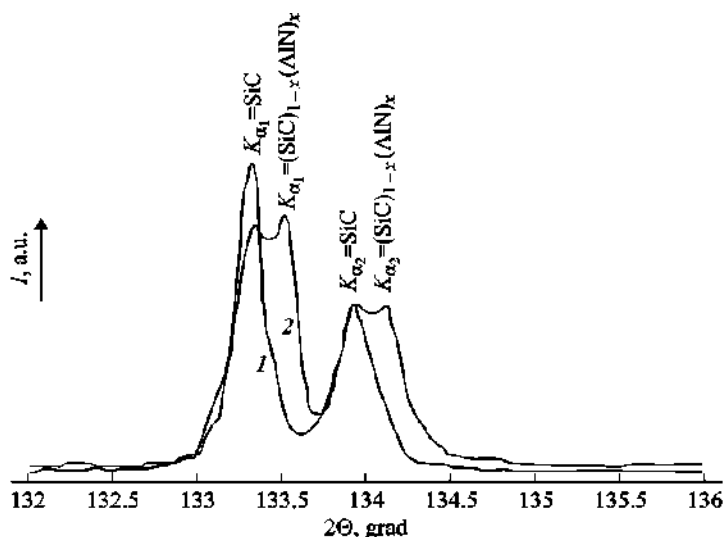


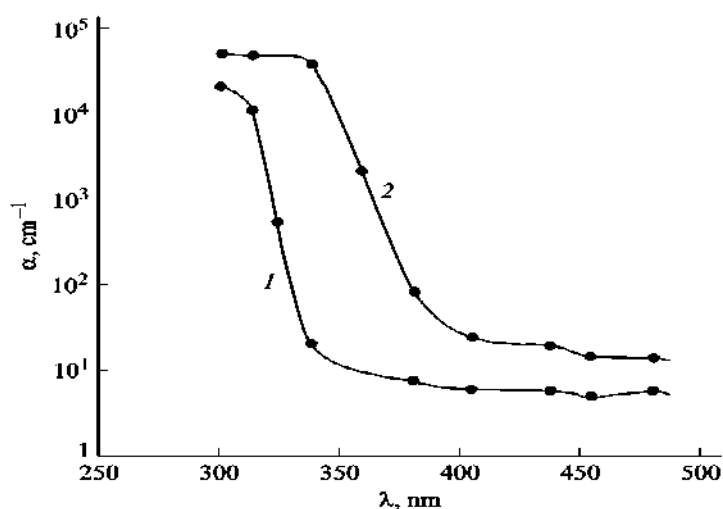
Рис.1. Дифрактограммы подложки SiC (1) и твердого раствора  $(\text{SiC})_{0.7}(\text{AlN})_{0.3}$  (2)

Кроме максимума подложки на дифрактограмме наблюдается выраженный максимум, связанный с твердым раствором. Из-за близости величин постоянных решеток SiC и  $(\text{SiC})_{0.7}(\text{AlN})_{0.3}$  максимумы дифракционных спектров в дифрактограмме отличаются незначительно. Отсутствие других рефлексов на дифрактограмме свидетельствует о монокристалличности полученных пленок. Угловое положение дифракционных рефлексов закономерно смещается в зависимости от состава, что указывает на образование гомогенных твердых растворов. Анализ элементного

состава полученных пленок, выполненный на электронном микроскопе-микроанализаторе LEO-1450 показал, что распределение компонентов твердого раствора Si, C, Al, N по поверхности и по объему однородное, а состав пленок близок составу мишени SiC-AlN.

На спектрометре Lambda 900 в диапазоне 0.3-0.5  $\mu\text{m}$  измерены спектры пропускания пленок твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  с составами  $x=0.3$  и  $x=0.46$ , полученных на подложках сапфира при  $T = 1000^\circ\text{C}$ . На рис.2. приведена спектральная зависимость коэффициента поглощения.

Рис. 2. Спектры оптического поглощения пленок  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ .  
1 —  $x=0.3$ ; 2 —  $x=0.46$



Наблюдаемый сдвиг края поглощения в сторону коротких волн с увеличением AlN в пленке связан с ростом ширины запрещенной зоны твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ . Таким образом, существует возможность управляемого получения однородных пленок широкозонных твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  на подложках 6H-SiC и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , с содержанием компонент, определяемым составом мишени.

#### Список литературы

1. М.К. Гусейнов, М.К. Курбанов, Г.К.Сафаралиев, Б.А. Билалов. Получение пленок твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  методом магнетронного распыления // Письма в ЖТФ. 2005. Том 31. Вып. 4. С.13-16.

## КОРРЕЛЯЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДКРЕМНИЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С ТИПОМ ПРОВОДИМОСТИ

Офицерова Н.В.<sup>1</sup>, Исабекова Т.И.<sup>2</sup>, Сулейманов И.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет,

<sup>2</sup>Дагестанский государственный технический университет

Махачкала, Россия

kalinof2002@mail.ru

*Предпринята попытка установить взаимосвязь между технологией получения карбидкремниевых твердых растворов и типом проводимости. Установлено, что соотношение парциальных давлений  $P_{N_2}$  и  $P_{общ}$  влияет, в первую очередь, на тип проводимости твердых растворов. В атмосфере чистого азота растут преимущественно слои твердых растворов с электронным типом проводимости. По мере введения аргона, выполняющего роль транспортера, доля образцов с электронным типом электропроводности падает, а с  $p$  – типом проводимости растет. Независимо от условий получения при  $x > 0,5$  удается получить слои твердых растворов преимущественно с  $n$  – типом проводимостью, когда свойства твердого раствора определяет  $AlN$ ,*

**Ключевые слова:** карбид кремния, тип проводимости, твердый раствор, парциальное давление.

*An attempt to establish the relationship between the technology of obtaining silicon carbide solid solutions and the type of conductivity is made. It is established that the ratio of partial pressures  $P_{N_2}$  and  $P_{gen}$  affects, first of all, the type of conductivity of solid solutions. In an atmosphere of pure nitrogen, layers of the solid solutions grow mainly with an electronic type of conductivity. As argon is added, which acts as a transporter, the portion of the samples with the electronic type of electrical conductivity decreases, and with the  $p$  – type of conductivity increases. Regardless of the obtaining conditions at  $x > 0.5$ , it is possible to obtain the solid solutions layers mainly with  $n$ -type conductivity when the solid solution properties are determined by  $AlN$ .*

**Keywords:** silicon carbide, type of conductivity, solid solution, partial pressure.

Карбид кремния является базовым материалом для полупроводниковых устройств, эффективно работающих в экстремальных условиях, в частности при температурах порядка 1000°C и в условиях повышенной радиации и агрессивных сред. Значительные успехи в развитии технологии SiC за последние десятилетия позволили разработать и создавать на его основе практически все типы полупроводниковых приборов, в том числе и первые ИМС. Разрабатываются технологические методы изготовления полупроводниковых приборов и исследуются их параметры [1]. Будущее карбида кремния довольно оптимистично. Твердые растворы в системе с SiC позволили бы получать материалы для электронной техники с заданными свойствами, в первую очередь, шириной запрещенной зоны и подвижностью [2-6].

Получение качественных малодефектных кристаллов SiC и карбидкремниевых твердых растворов определенного политипа сопряжено с рядом трудностей, и одна из них – эффективная система управления процессом роста кристалла [6]. Поэтому была предпринята попытка установить взаимосвязь между технологией получения карбидкремниевых твердых растворов и типом проводимости.

Исследования, проведенные при различных технологических режимах получения эпитаксиальных слоев (ЭС) твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  позволили заключить, что существует прямая связь технологии получения с типом электропроводности ЭС твердых растворов. Изучение типа проводимости осуществлялось с помощью термозонда, ВАХ, ВФХ и эффекта Холла.

Обнаружено, что в зависимости от условий роста, полученные ЭС твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  могут обладать как n - типом, так и p - типом электропроводности. Причем тип проводимости в определенной степени зависит от соотношения парциальных давлений азота и аргона в газовой фазе.

На рис. а, б приведены зависимости типа проводимости карбидкремниевых твердых растворов от соотношения парциального давления азота к общему составу газовой фазы в процессе роста и парциального давления азота. Все данные, подвергшиеся обработке при построении данных зависимостей, являются экспериментальными. На графике приведены две зависимости, для n - и p – типа проводимости, соответственно.

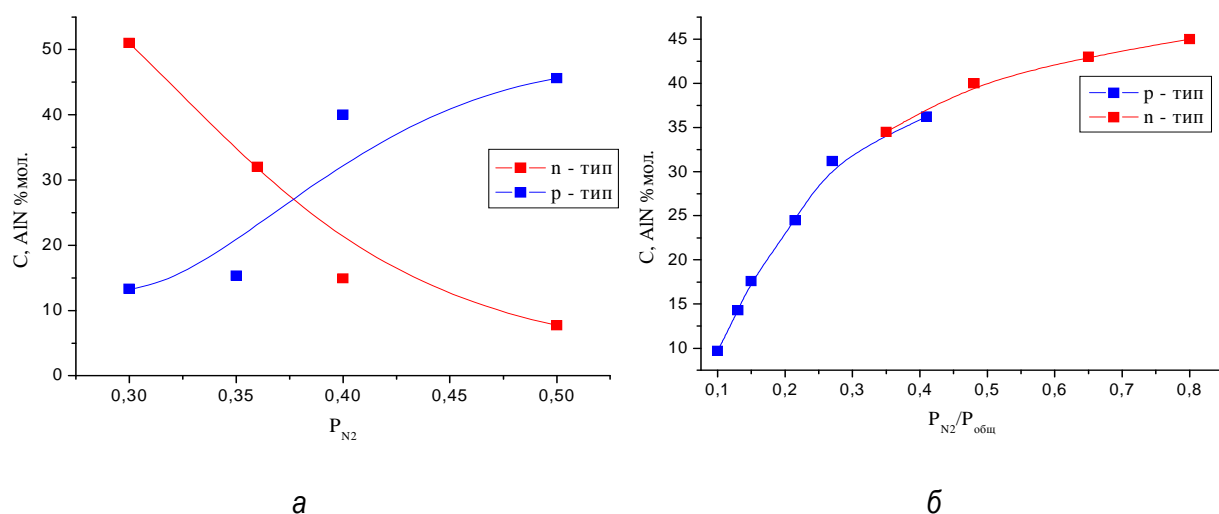


Рис.1. Зависимость типа проводимости от: а) парциального давления азота  $P_{N_2}$  б) соотношения парциальных давлений  $P_{N_2}$  и  $P_{общ}$ .

В атмосфере чистого азота растут преимущественно слои твердых растворов с электронным типом проводимости. По мере введения аргона, выполняющего роль транспортера, доля образцов с электронным типом электропроводности падает, а с p – типом проводимости растет. Вероятно, наличие аргона связывает атомы азота, снижая доля встраиваемых атомов азота. В этом случае нарушается стехиометрия в пользу алюминия, что стимулирует рост образцов с дырочной проводимостью.

Анализ зависимостей, приведенных на рис., показал, что при  $P_{N_2}/P_{общ} < 0,3$  выращенные слои имеют преимущественно p - тип проводимости, а некоторые



являются высокоомными. В промежуточной области  $0,3 \leq P_{N_2}/P_{\text{общ}} \leq 0,5$  удается получить как n - , так и p - тип электропроводности в слоях твердых растворов. Хорошо видно, что рост  $P_{N_2}$  в газовой фазе позволяет получить слои твердых растворов с n - типом проводимости. При этом доля образцов с дырочной проводимостью уменьшается.

Можно предположить, что p - тип электропроводность связана с наличием избыточного свободного Al у поверхности роста эпитаксиального слоя. Недостаток азота в зоне роста приводит к росту слоев с относительно низким содержанием AlN, легированных избыточным свободным Al. С увеличением  $P_{N_2}$  концентрация AlN в ЭС растет, достигая насыщения для данного источника. Это, по – видимому, и приводит к тому, что при увеличении  $P_{N_2}$  растут слои с электронной проводимостью.

Похоже, что при максимальном давлении азота (~ 0,5 атм.) весь свободный Al, образующийся при диссоциации в поликристаллическом спёке, связывается с азотом и встраивается в кристаллическую решетку растущего слоя твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ . Это приводит лишь к росту слоев с другим типом электропроводности, а именно, к росту ЭС с n -типом проводимости.

Следует отметить и еще одну особенность. Независимо от условий получения при  $x > 0,5$  большей частью удается получить слои твердых растворов n – типа проводимостью. При  $x > 0,7$ , получить образцы с p – типом проводимости представляется весьма затруднительным.

Как видно из рис. образцы p-типа имеют образцы, содержащие менее 45% AlN. При больших составах (51% на рисунке), несмотря на ухудшающееся структурное совершенство [2], получаем слои с электронным типом проводимости.

Известно [7], что, при  $x > 0,7$  происходит перестройка зонной структуры твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ . С ростом значения величины x, вероятно, ведущую роль в определении свойств твердого раствора будет играть AlN, образцы которого обладают преимущественно n-типом проводимости, как и большинство нитридов. Это обусловлено нестехиометрическим вхождением азота в вышеупомянутые соединения.

Поэтому согласно авторам [7], можно предположить, что и слои твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ . с большим значением x будут иметь преимущественно n – тип проводимости. Это вытекает из теоретических расчетов, и подтверждается экспериментально [2].

Свободный избыточный Al, образующий при диссоциации AlN и достигнувший растущей поверхности ЭС связывается с  $N_2$  и образует кристаллическую решетку ЭС твердого раствора. Дальнейшее увеличение  $P_{N_2}$  приводит к перекомпенсации алюминия азотом и инверсии типа электропроводности. Таким образом, варьируя состав рабочего газа в зоне роста, можно управлять типом проводимости ЭС твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ .

В итоге проделанной работы установлено, что соотношение парциальных давлений  $P_{N_2}$  и  $P_{\text{полн}}$  влияет на электрофизические свойства твердых растворов и, в первую очередь, на тип проводимости. Таким образом, твердые растворы  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  позволяют получать материалы для экстремальной электроники, как с n–, так и с p – типом проводимости со свойствами, присущими и карбиду кремния и нитриду алюминия.

### Список литературы

1. Карбид кремния: технология, свойства, применение. - Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С., Киселев В.С. и др. - Харьков: ИСМА, 2010. – 532 с.
2. Сафаралиев Г.К. Твердые растворы на основе карбида кремния.- М.:Физматлит, 2011. 296с.
3. Гусейнов М.К., Курбанов М.К., Сафаралиев Г.К, Билалов Б.А. Получение пленок твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  методом магнетронного распыления // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 31. Вып. 4. С.13-16.
4. Каргин Н.И., Сафаралиев Г.К., Харламов Н.А., Кузнецов Г.Д., Рындя С.М. Кинетические особенности получения пленок твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  ионным распылением // Технические науки. 2013. С.118-121.
5. Рамазанов Ш.М, Курбанов М.К., Билалов Б.А., Сафаралиев Г.К. Способ получения эпитаксиальных пленок твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ . Патент на изобретение. 2013. № 2260636.
6. Офицерова Н.В., Савина В.И., Лабазанов Х.У. Математическое прогнозирование технологических условий получения твердых растворов в системе  $\text{SiC}-\text{AlN}$  // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер.: Естественные науки. 2017. Т. 32. Вып.4. С.7 - 13.
7. Нурмагомедов Ш.А., Сафаралиев Г.К., Сорокин Н.Д., Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Особенности получения эпитаксиальных слоев твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 10. С.1672-1674.

УДК 537.226.5

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ИНДУЦИРОВАННЫХ ДОМЕННЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В НЕПОЛЯРНЫХ СРЕЗАХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

Ильина Т.С., Кислюк А.М., Кубасов И.В., Турутин А.В., Киселев Д.А., Куц В.В.,  
Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
Москва, Россия  
iltany94@mail.ru

*В работе исследовано влияние заряженной доменной стенки (ЗДС) на формирование индуцированных доменных включений в конгруэнтных кристаллах ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ , LN) неполярного x-среза методами силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП) и Кельвин-моды атомно-силовой микроскопии (АСМ). Установлены закономерности экранирования внешнего электрического поля зарядами, сконцентрированными в области ЗДС. Показано, что ширина области с измененными электрофизическими свойствами зависит от электропроводности кристаллов и может достигать несколько десятков микрометров.*

**Ключевые слова:** ниобат лития, сегнетоэлектрик, доменная стенка, атомно-силовая микроскопия.

*In this work, we investigated the influence of a charged domain wall (DSW) on the formation of induced domain inclusions in congruent lithium niobate crystals ( $\text{LiNbO}_3$ , LN) of a nonpolar x-cut by the methods of force microscopy of the piezoelectric response (PFM) and the Kelvin mode of atomic force microscopy (AFM). The regularities of the screening of the external electric field by charges concentrated in the ZDS region have been established. It is shown that the width of the region with altered electrical properties depends on the electrical conductivity of the crystals and can reach several tens of micrometers.*

**Keywords:** lithium niobate, ferroelectric, domain wall, atomic force microscopy.

Заряженные доменные стенки в сегнетоэлектрических материалах представляют большой фундаментальный и практический интерес, так как образуют области с измененными электрофизическими свойствами и, в ряде случаев, способны формировать двумерные каналы с повышенной проводимостью в объеме диэлектрического материала. В настоящей работе методами диффузионного отжига на воздухе вблизи температуры Кюри и инфракрасного отжига в бескислородной среде в образцах были сформированы би- и полидоменные сегнетоэлектрические структуры, содержащие ЗДС типа «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту». В режиме Кельвин-моды АСМ исследован поверхностный потенциал в окрестности заряженной междоменной границы в исходном кристалле и прошедшем восстановительный отжиг в бескислородной среде. Ширина области с измененным поверхностным состоянием составила порядка 20 мкм в неотожженном кристалле и около 2 мкм в кристалле, прошедшем восстановительный отжиг. Изменение ширины области с измененными электрофизическими свойствами вокруг ЗДС после восстановительного отжига объясняется ростом электропроводности и сопутствующим усилением экранирующего действия собственных носителей на внутреннее электрическое поле сегнетоэлектрических доменов.

Исследованы приповерхностные клиновидные индуцированные микродомены, сформированные в области заряженной междоменной границы и вдали от нее путем приложения электрического потенциала на кантилевер АСМ, находящийся в контакте с поверхностью кристалла. Было установлено, что в зависимости от типа доменной границы («голова-к-голове» или «хвост-к-хвосту») по-разному происходит рост домена при приложении потенциала непосредственно на междоменной границе. Показано экранирующее действие заряженной междоменной границы типа «голова-к-голове» на форму и размер домена, индуцированного в непосредственной близости к доменной стенке.

УДК 537.226.8

## **ПОДАВЛЕНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ШУМОВ В МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДАТЧИКАХ НА ОСНОВЕ БИДОМЕННОГО НИОБАТА ЛИТИЯ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

*Турутин А.В., Кубасов И.В.<sup>1</sup>, Кислюк А.М.<sup>1</sup>, Малинкович М.Д.<sup>1</sup>, Пархоменко Ю.Н.<sup>1</sup>, Киселев Д.А.<sup>1</sup>, Кобелева С.П.<sup>1</sup>, Соболев Н.А.<sup>1,2</sup>*

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

*<sup>2</sup> Университет Авейру, Авейру, Португалия  
aturutin92@gmail.com*

*В работе продемонстрирована способность частично компенсировать внешние вибрационные, и тепловые шумы, используя бидоменную пьезоэлектрическую структуру, содержащую два слоя, поляризованных противоположно вдоль*

направления толщины в составе магнитоэлектрического (МЭ) композитного материала. Разработана конструкция МЭ сенсора на основе бидоменного кристалла  $\text{LiNbO}_3$   $y+128^\circ$ -среза в форме камертона, способная эффективно подавлять внешние паразитные сигналы на частоте резонанса, что увеличивает чувствительность к магнитному полю в 6,7 раза по сравнению с единичным МЭ датчиком на резонансной частоте и более чем в 20 раз вне резонанса.

**Ключевые слова:** ниобат лития, сегнетоэлектрик, бидоменный кристалл, магнитные сенсоры, магнитоэлектрический эффект

*The paper demonstrates the ability to partially compensate for external vibrational and thermal noises using a bidomain piezoelectric structure containing two layers polarized oppositely along the thickness direction in the composition of a magnetoelectric (ME) composite material. A design of an ME sensor based on a bidomain crystal  $\text{LiNbO}_3$   $y+128^\circ$ -cut in the form of a tuning fork has been developed, which is capable of effectively suppressing external spurious signals at the resonance frequency, which increases the sensitivity to the magnetic field by 6.7 times compared to a single ME sensor at the resonant frequency and more than 20 times out of resonance.*

**Keywords:** lithium niobate, ferroelectric, bidomain crystal, magnetic sensors, magnetoelectric effect

Измерение слабых магнитных полей при комнатной температуре (без охлаждения сенсора) является важной научной и технологической задачей. В частности, создание датчиков сверхслабых магнитных полей, достаточно недорогих в производстве и способных работать в широком динамическом и температурном диапазоне открывает новые возможности в области неинвазивных методов медицинской диагностики (например, в магнитоэнцефалографии).

В настоящей работе изготовлен и исследован высокочувствительный низкочастотный датчик магнитного поля на основе композитного мультиферроика, состоящего из двухкомпонентного композита ниобата лития / метгласа в форме камертона. Достигнуто эффективное подавление акустических и тепловых шумов при измерении переменного магнитного поля. В качестве пьезоэлектрического компонента использовался монокристалл ниобата лития  $y+128^\circ$ -срезу. Фольга из метгласа (выступающая в качестве магнитострикционного компонента) была асимметрично связана с каждым зубцом камертона.

Датчик продемонстрировал увеличение чувствительности к магнитному полю в 6,7 раза по сравнению с одиночным магнитоэлектрическим (МЭ) датчиком: предел обнаружения магнитного поля был увеличен с 20 пТ до 3 пТ на частоте резонанса 318 Гц, без дополнительного экранирования от внешних шумов. Преимущества МЭ сенсоров на основе бидоменного ниобата лития по сравнению с сенсорами на основе PZT или PMN-PT заключаются в значительно более высокой термической и химической стабильности, безгистерезисном пьезоэлектрическом эффекте, большой устойчивости к воздействию ползучести и старению, отсутствие свинца и простоте процесса изготовления. МЭ датчики в виде камертона на основе монокристаллов ниобата лития двухкомпонентного типа могут использоваться в низкочастотных, сверхчувствительных, недорогих и высокотемпературных датчиках магнитного поля для биомедицинских или космических применений.

## ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ С НИТРИДОМ АЛЮМИНИЯ

Сафаралиев Г.К.<sup>2</sup>, Кардашова Г.Д.<sup>1,2</sup>, Гитикчиев М.А.<sup>2</sup>, Дибиргаджиев Д.Ш.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет

<sup>2</sup>Дагестанский государственный технический университет

Махачкала, Россия

gulya-ka11@yandex.ru

*В работе представлены результаты исследования морфологии и качественного химического анализа пленок твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  на карбид кремниевых подложках. Эпитаксиальные слои твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  были получены модифицированным сублимационным "сэндвич" – методом.*

**Ключевые слова:** твердые растворы, карбид кремния, нитрид алюминия, широкозонные полупроводники.

*The paper presents the results of studying the morphology and qualitative chemical analysis of solid solution films  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  on silicon carbide substrates. Epitaxial layers of  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  solid solutions were obtained by a modified sublimation "sandwich" method.*

**Keywords:** solid solutions, silicon carbide, aluminum nitride, wide-gap semiconductors.

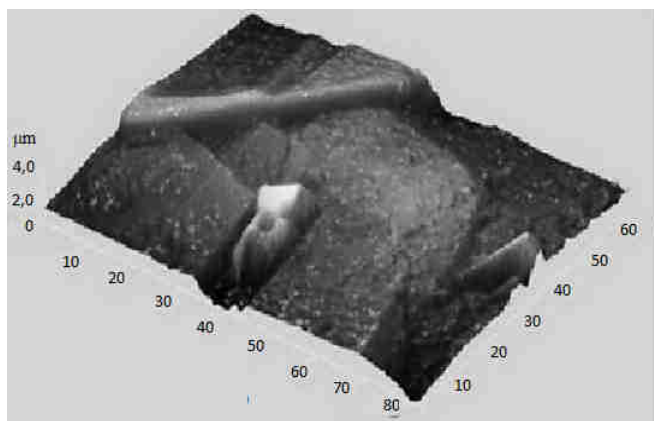
Полупроводниковые наногетероструктуры группы  $\text{A}^3\text{B}^5$  и  $\text{A}^4\text{B}^4$  позволяют достичь более высоких частотных характеристик - граничной частоты усиления по току и по мощности, а также меньших шумовых параметров, и используются в устройствах твердотельной СВЧ электроники. Радиационно-стойкие транзисторы и монолитные интегральные схемы востребованы в специальных системах управления, контроля и связи, подвергающихся воздействию ионизирующих излучений (поток нейтронов, электронов и гамма-квантов). Данные материалы могут обеспечить создание радиационно-стойкой электронно-компонентной базы специальной электроники для военных и гражданских применений в области локации, связи, орбитальных космических станций, атомной энергетики.

Соединения, образующиеся в системе SiC-AlN, отличаются от традиционных полупроводников большей стойкостью к механическому и радиационному воздействиям. В них путем изменения состава возможно в широких пределах управлять оптическими, электрическими и структурными свойствами. Поэтому исследования, направленные на изучение механизма формирования новых широкозонных полупроводниковых твердых растворов на основе SiC и AlN, зависимостей электрических, оптических, механических свойств, структуры и морфологии от методов их получения имеет важное практическое значение.

Метод сублимационной эпитаксии длительное время используется для получения эпитаксиальных слоев (ЭС) карбида кремния с заданными параметрами. При получении ЭС твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  был использован модифицированный сублимационный "сэндвич" – метод [1, 2], который заключается в

том, что процесс роста ведется при зазоре источника и подложки  $\leq 10$  мм и температуре  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в среде азота при атмосферном давлении. Поскольку перепад температуры между источником и подложкой ( $\Delta T$ ) небольшой ( $<20^{\circ}\text{C}$ ) из-за маленького зазора между ними, то состав пара в отсутствие потерь из ячейки роста оказывается близким к равновесному. Поэтому, выращивание возможно в широком интервале температур и давлений. При этом локализуется зона роста и тем самым сводится к минимуму влияние конструкции ячейки, а также достигается эффективный перенос массы вещества через паровую фазу. Источником осаждаемого материала являлся спеченный раствор  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  при  $x=0.25$ . В результате могут быть достигнуты очень высокие скорости роста монокристаллических слоев ( $\sim 10^3$  мкм/час).

На рис. 1 представлено АСМ изображение поверхности пленки  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ . Были проведены исследования морфологии и качественного химического анализа данных образцов пленок твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  на карбид кремниевых подложках с помощью установок Quanta 200 и Quanta 200 3D (рис. 2а).

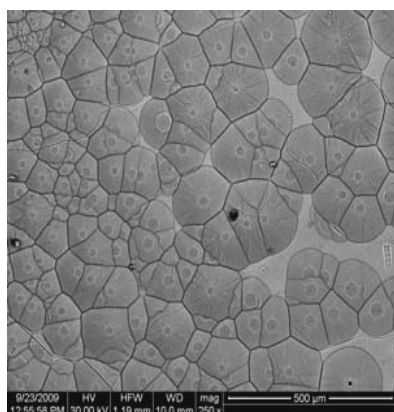


Quanta 200 и Quanta 200 3D (рис. 2а).

*Рис.1. АСМ изображение морфологии поверхности исследуемого образца (среднеарифметическая шероховатость 515,271 нм)*

Наличие дефектов в ЭС может быть связано с несовершенствами поверхности используемой подложки, поэтому следует уделять большое внимание ее предварительной подготовке.

Для определения структуры и изменения качественного химического состава в глубину было проведено ступенчатое травление образцов на пяти уровнях (рис. 2,б). Высота ступеньки в зависимости от образца варьировалась в диапазоне  $2 \div 8$  мкм.



а)



б)

Рис.2. Эпитаксиальный слой твердого раствора  $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$  - общий вид (а) и ступени травления (б)

Протравливание ступенек для анализа по глубине проводилось фокусированным ионным пучком при изменяющемся силе тока пучка в диапазоне  $20\text{пА}\div 20\text{нА}$  и ускоряющем напряжении в диапазоне  $1\div 30\text{кэВ}$ . Для определения перехода ионного пучка с напыленного слоя на подложку при травлении используется индикация изменения тока пучка. Вследствие различия материала подложки и напыленного слоя, ток пучка меняется.

Качественный химический анализ проводился на разной глубине травления. В результате исследований так же получены изображения рельефа, элементного контраста и изображения, являющиеся их комбинациями (рис 3).

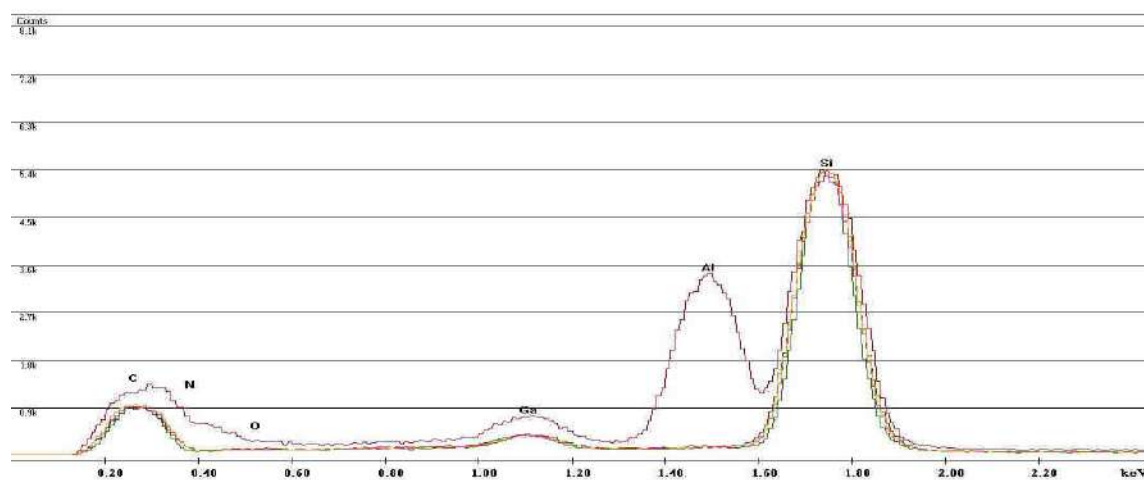


Рис. 3. Спектр химического состава на разных ступенях

Анализ данных показал, что содержание AlN на глубине 800 нм уменьшается до нуля. Наличие галлия в спектре обусловлено травлением галлиевым пучком. По данным сравнения спектров в различных областях видно, что уже на второй ступени травления AlN отсутствует. В спектре состава прилегающей к ступенькам области обнаружено наличие Si, C, N, и Al. Анализ рельефа (рис 2,а) показал наличие областей бурного роста, высота которых составляет до 50 мкм и областей, где толщина напыленного слоя не достигает и 800 нм

Изучение природы физических процессов в полупроводниковых соединениях, в силу специфики структуры и особенностей их физических свойств является актуальной задачей, непосредственно связанной с технологией создания высокоэффективных наноматериалов для твердотельной электроники.

#### Список литературы

1. Курбанов М.К., Билалов Б.А., Сафаралиев Г.К., Рамазанов Ш. М. Влияние условий выращивания на свойства твердых растворов  $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$  при сублимационной эпитаксии // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. С. 1-3.
2. Курбанов М.К., Сафаралиев Г.К., Билалов Б.А. Способ получения эпитаксиальных пленок растворов  $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ . // Патент 2333300 РФ на изобретение от 10.09.2008г.

УДК 621.315.592

### ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ GaAs ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Тешев Р.Ш.<sup>1</sup>, Мустафаев Г.А.<sup>1</sup>, Мустафаев А.Г.<sup>2</sup>, Черкесова Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова  
Нальчик, Россия

<sup>2</sup>Чеченский государственный университет  
Грозный, Россия  
teshev@mail.ru; arslan\_mustafaev@mail.ru

Одним из универсальных методов получения тонких плёнок и наночастиц является метод химического осаждения из паровой фазы с использованием летучих металлоорганических соединений. Данная технология позволяет получать покрытия из веществ при температурах значительно более низких, чем температуры их плавления; наносить слои на материалы различной природы; прецизионно контролировать параметры покрытий (толщина, состав, структура). Важной особенностью метода является возможность получения равномерных плёночных материалов и наночастиц в пористых системах и на изделиях со сложной поверхностью.

**Ключевые слова:** эпитаксиальный слой, арсенид галлия, триметилгаллий, модель роста.

*One of the universal methods for the preparation of thin films and nanoparticles is the method of chemical vapor deposition using volatile organometallic compounds. This technology makes it possible to obtain coatings from substances at temperatures significantly lower than their melting points; apply layers to materials of various nature; to precisely control the parameters of coatings (thickness, composition, structure). An important feature of the method is the possibility of obtaining uniform film materials and nanoparticles in porous systems and on products with a complex surface.*

**Keywords:** epitaxial layer, gallium arsenide, trimethylgallium, growth model.

Метод химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений позволяет получать сложные полупроводники и сплавы соединений  $A^{III}B^V$ , характеризующиеся лучшим морфологией поверхности, однородностью состава, толщины и уровня легирования, чем соответствующие материалы, выращенные методом жидкофазной эпитаксии [1, 2]. В работе изучены зависимости скорости роста от температуры и молярного отношения количеств атомов V и III групп (отношения V/III), вводимых в реактор.



В исследованиях использовались подложки GaAs n- типа, легированные Si, с ориентацией (100) и газы триметилгаллий (ТМГ) и смесь 5% AsH<sub>3</sub> с H<sub>2</sub>. Полная скорость потока газа составляла 1,0-2,5 дм<sup>3</sup>/мин, молярные доли (ТМГ) были равны соответственно 5,9x10<sup>-4</sup>, отношение V/III изменялось от 5,5 до 100, а температура роста варьировалась в пределах 650 – 850 °С. Большинство эпитаксиальных слоев, выращенных в этих условиях, имело зеркальную поверхность. Скорость роста измерялась с помощью растровой электронной микроскопии.

Зависимости скорости роста эпитаксиальных слоев GaAs от скорости потока водорода, при различных температурах представлены на рис. 1. Скорости роста на рис. 1 нормированы к максимальной скорости.

На рис. 2 приведены зависимости скорости роста от отношения V/III для слоев GaAs. Как видно из рисунка скорость роста GaAs при температуре ниже 750 °С почти не зависит от отношения V/III, а при температурах больших 750 °С, уменьшается при увеличении отношения V/III.

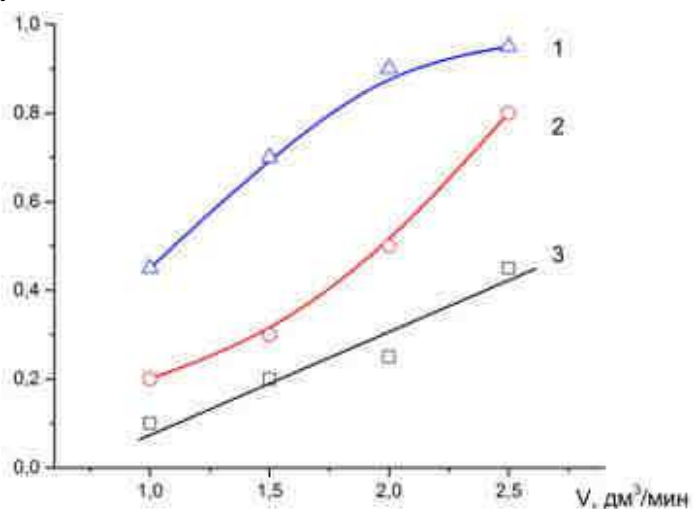


Рис.1. Зависимость скорости роста слоев GaAs от скорости потока водорода, при различных температурах: 1- 750 °С, 2- 800 °С, 3- 850 °С

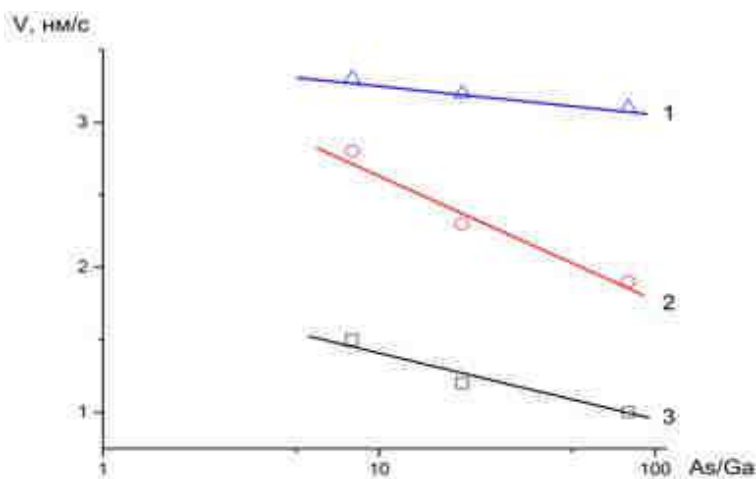


Рис.2. Зависимость скорости роста от отношения V/III для слоев GaAs: 1- 750 °С, 2- 800 °С, 3- 850 °С

Уменьшение скорости роста при температуре 850 °С, по-видимому, объясняется одним из следующих механизмов: десорбцией As с поверхности эпитаксиального слоя; осаждением Ga, As или их соединений на стенки реактора; однородным зародышеобразованием GaAs в газовой фазе.

Так как разложение AsH<sub>3</sub> убыстряется с повышением температуры, вызывая рост парциального давления As, то десорбция As с поверхности эпитаксиального слоя

должна быть подавлена при высоких температурах. Эксперименты показали, что уменьшение скорости роста при высоких температурах не связано с десорбцией As с поверхности.

Однако отсутствие зависимости скорости роста при температурах ниже 750 °С указывает на то, что и механизм (2) не является доминирующим при уменьшении скорости роста.

Остается предположить, что уменьшение скорости роста при высокой температуре обусловлено главным образом однородным зародышеобразованием в газовой фазе [3]. На основании этого предположения в работе развита модель роста при следующих допущениях: концентрация активных элементов III группы в газовой фазе равна нулю на поверхности подложки; толщина граничного слоя зависит только от потока водорода.

В рассматриваемых экспериментах отношение V/III превышало 1, и скорость роста была пропорциональна молярной доле элементов III группы. Следовательно, скорость роста определяется диффузией активных элементов III группы через граничный слой к поверхности подложки. Так как ТМГ полностью разлагается при температуре выше 700 °С, естественно считать активными элементами, дающими вклад в рост эпитаксиального слоя, атомы и комплексы Ga. В модели число атомов III группы, реагирующих с поверхностью подложки, оставалось постоянным, а скорость роста изменялась с коэффициентом диффузии комплексов Ga и отношением концентраций атомов Ga и комплексов Ga.

При разложении ТМГ, комплекс Ga, содержащий метиловые радикалы, не может сформироваться, поэтому с наибольшей вероятностью этот комплекс может представлять собой либо молекулу  $[Ga]_n$ , либо молекулу  $[GaAs]_n$  ( $n > 1$ ). В расчетах предполагалось, что в газовой фазе вместе с атомами Ga, одновременно присутствуют комплексы Ga одного типа; каждый комплекс рассматривался независимо.

Результаты расчетов скорости роста, нормирована к вкладу атомов Ga, в функции концентрации комплексов Ga.

Молекулы  $[Ga]_n$  и  $[GaAs]_n$  вызывают уменьшение скорости роста. Последним отдано предпочтение из следующих соображений: так как ТМГ разлагается при температуре выше 700°C, представляется маловероятным существование в граничном слое молекул  $[Ga]_n$ , обладающих много меньшей энергией диссоциации, чем ТМГ; энергия диссоциации GaAs намного больше, чем для молекулы Ga-Ga; парциальное давление  $As_4$  или  $As_2$  больше, чем давление Ga, так как отношение V/III > 10.

Если допустить образование молекул  $[GaAs]$  в газовой фазе, то все экспериментальные результаты легко интерпретировать. Расчеты согласуются с экспериментом в случае образования молекул  $[GaAs]_{20}$  в газовой фазе. Зависимость на рис. 1 может быть объяснена следующим образом. Температура поверхности подложки уменьшается с повышением скорости потока, следовательно, уменьшается температура газовой фазы, а за ней скорость образования молекул  $[GaAs]_n$ . Кроме того, вследствие уменьшения времени пребывания  $[GaAs]$  в области высокой температуры при увеличении потока водорода скорость образования  $[GaAs]_n$

уменьшается. Поэтому с повышением полной скорости потока температура сдвигается к более высокой температуре.

Зависимость скорости роста GaAs от отношения V/III, см. рис. 2, может быть объяснена путем следующих рассуждений.

При разложении AsH<sub>3</sub> молекула As<sub>4</sub> является доминирующим компонентом до температуры ~ 820 °С; концентрация As<sub>4</sub> в газовой фазе составляет 1/4 от концентрации AsH<sub>3</sub>, но превышает сумму концентраций атомов Ga и молекул [GaAs]<sub>n</sub>. Если отношение V/III равно 10, то  $[As_4]/([Ga] + [GaAs]_n) = 2,5$ . Следовательно, скорость образования молекул [GaAs]<sub>n</sub> зависит от концентрации As<sub>4</sub> (отношения V/III). Зависимость скорости роста GaAs от отношения V/III нельзя объяснить без учета образования молекул [GaAs]<sub>n</sub> в газовой фазе,

Таким образом, в результате изучения зависимости скорости роста GaAs от температуры и отношения V/III при выращивании пленок методом химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений установлено: скорость роста начинает уменьшаться при температурах, превышающих некоторую критическую температуру; скорость роста GaAs начинает зависеть от отношения V/III при температурах, больших 750 °С.

Для объяснения этих явлений предложен механизм роста, учитывающий вклады атомов и комплексов Ga. Из расчетов, основанных на модели диффузии активных элементов через граничный слой, следует, что наиболее вероятными комплексами Ga являются молекулы [GaAs].

#### Список литературы

1. Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г., Влияние условий осаждения поликремния на характеристики приборов. // Материалы V Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик. 2012. С. 72-74.
2. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Панченко В.А., Мустафаев А.Г., Хасанов А.И. Оптические свойства многослойной гетероструктуры на основе широкозонных полупроводников AlN/GaN. // Вестник АНЧР. №1. 2018. С.31-34.
3. Мустафаев Г.А., Уянаева М.М. Влияние адсорбции молекул на поверхностные свойства полупроводников. // Конденсированные среды и межфазные границы. Воронеж. Том18. №2. 2016. С.284-286.

УДК 537.9:539.23:539.198

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК AlN, ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Гусев А.С., Каргин Н.И., Рындя С.М., Тимофеев А.А., Сиглова Н.В., Антоненко С.В.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»  
Москва, Россия  
smryndya@mephi.ru

*В работе методом импульсного лазерного осаждения из керамической мишени AlN были получены тонкие пленки нитрида алюминия на подложках Si(100). Исследовано влияние температуры подложки и атмосферы осаждения на состав, структуру и морфологию поверхности экспериментальных образцов пленок AlN.*

**Ключевые слова:** Нитрид алюминия, тонкие пленки, импульсное лазерное осаждение.

In this work, thin films of aluminum nitride on Si (100) substrates were obtained by pulsed laser deposition from an AlN ceramic target. The effect of the temperature of the substrate and the deposition atmosphere on the composition, structure, and surface morphology of experimental samples of AlN films has been studied.

**Key words:** Aluminum nitride, thin films, pulsed laser deposition.

Нитрид алюминия благодаря сочетанию уникальных свойств: большой ширине запрещенной зоны 6,2 эВ [1, 2], высокой теплопроводности (320 Вт/м·К при 300 К), низкого коэффициента теплового расширения  $4.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [3], высокого значения напряженности поля пробоя (17 кВ/мм), высокой скорости звуковой волны до 6000 м/с [4,5], способности образовывать непрерывный ряд твердых растворов в системе AlN-GaN, является перспективным материалом для применения в современных микроэлектронных приборах.

Экспериментальные образцы слоев AlN на подложках Si(100) были получены при помощи установки импульсного лазерного осаждения MBE/PLD-2000 (PVD Products, США). Для получения образцов распылялась керамическая мишень AlN (99,5 %) стехиометрического состава с помощью эксимерного лазера KrF (длина волны лазерного излучения 248 нм, длительность импульса 20 нс, частота следования импульсов 15 Гц, угол падения луча лазера на мишень  $60^\circ$  плотность мощности  $10^9 \text{ Вт/см}^2$ , размер пятна фокусировки  $\sim 1 \text{ мм}^2$ ).

В работе были синтезированы два ряда экспериментальных образцов при различных температурах подложки. Первый ряд образцов был получен при температурах подложки 600, 700 и 800°C в вакууме при остаточном давлении в камере  $3 \cdot 10^{-6}$  Торр. Образцы второго ряда были синтезированы в азотной атмосфере при аналогичных температурах подложки, перед процессом осаждения осуществлялся напуск  $\text{N}_2$ , и в течение всего процесса осаждения в камере поддерживалось давление  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Торр.

На рис. 1 показаны РЭМ изображения образцов 4-6 осажденных в атмосфере азота, при  $T_{\text{подл}} = 600^\circ\text{C}$  (рис. 1а),  $700^\circ\text{C}$  (рис. 1б) и  $800^\circ\text{C}$  (рис. 1в).

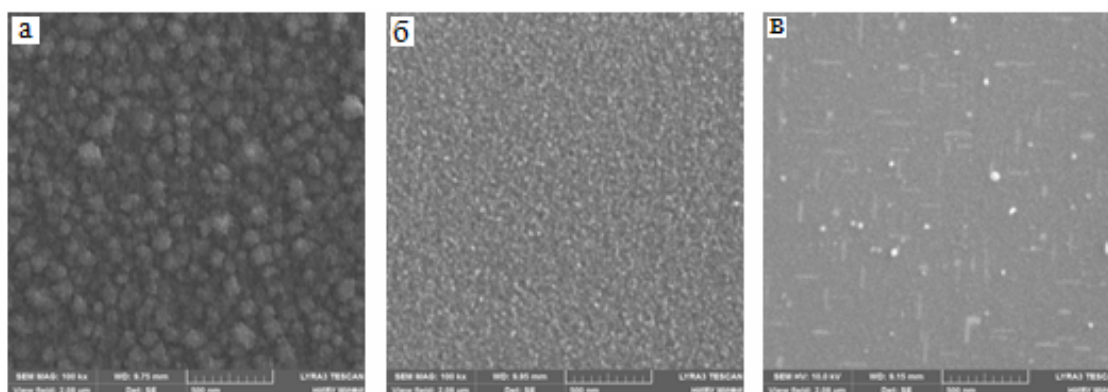


Рис.1. РЭМ изображения экспериментальных образцов, осажденных в атмосфере азота ( $3 \cdot 10^{-3}$  Торр) при следующих температурах подложки: а – 600°C, б – 700°C, в – 800°C

Как видно из рис. 1а поверхность образца, полученного при 600 °С имеет зернистую структуру со средним размером зерен 50-80 нм и обладает наибольшей шероховатостью (среднеквадратичное значение шероховатости RMS составляет 11,0 нм), такая морфология поверхности может быть связана с низкой скоростью поверхностной диффузии атомов и застыванием на поверхности микро/нано капель поступающих при распылении материала мишени. Увеличение температуры осаждения приводит к уменьшению шероховатости поверхности рис. 1б,в. Для образцов полученных при  $T_{\text{подл}}$  700 °С и 800 °С параметр RMS составляет 6,7 нм и 3,9 нм соответственно. При температурах подложки 700 – 800 °С на поверхности идет образование кристаллической фазы AlN. Формирование кристаллической фазы было подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии.

Далее были исследованы образцы, полученные в условиях вакуума. На рис. 2 представлены РЭМ изображения планарной поверхности структур, полученных при температурах подложки 600°С (а), 700°С (б) и 800°С (в).

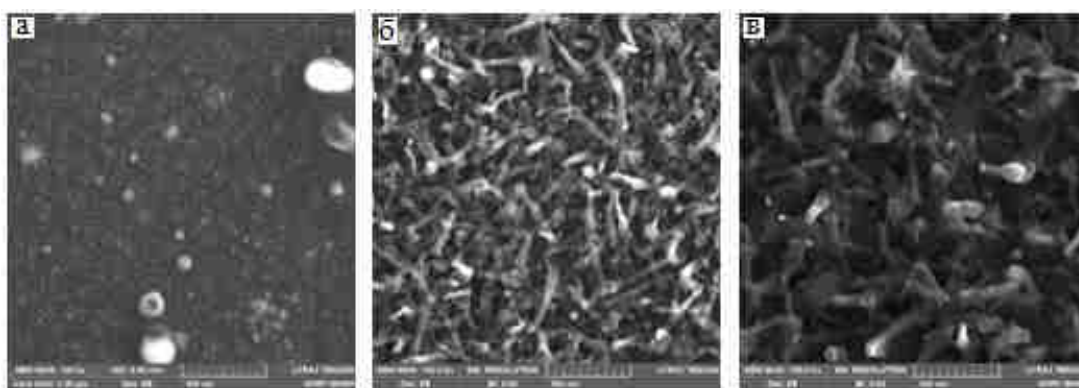


Рис. 2. РЭМ изображения экспериментальных образцов, осажденных в вакууме ( $3 \cdot 10^{-6}$  Торр) при следующих температурах подложки: а – 600°С, б – 700°С, в – 800°С.

Поверхность образца, выращенного при  $t_{\text{подл}} = 600^\circ\text{C}$  в вакууме (рис. 2а), является относительно гладкой и покрыта микрокаплями, диаметр которых колеблется в диапазоне от 20 до 200 нм, а поверхностная концентрация достигает величин  $\sim 10^3$  мкм<sup>-2</sup>. Присутствие таких микрокапель типично для образцов, сформированных методом ИЛО. В качестве возможных причин их появления обычно рассматривают всплески расплавленного слоя мишени при его закипании и разбрызгивание жидкой фазы под действием ударных волн перепада давления [6]. Среднеквадратичное значение шероховатости RMS для этого образца составляет 24,7 нм, значительно больше, чем для образца, полученного в атмосфере азота при такой же температуре.

В свою очередь морфология поверхности образца, выращенного при  $t_{\text{подл}} = 700^\circ\text{C}$ , кардинальным образом изменяется (рис. 2б). При этой температуре наблюдается формирование массива неориентированных относительно подложки нанопроволок с диаметром 35 – 50 нм и длиной до 0,5 мкм. Также наблюдается рост нескольких нанопроволок из одного основания. Нанопроволоки равномерно покрывают всю поверхность образца, а на их концах расположены закристаллизовавшиеся капли в виде полусфер. Увеличение  $t_{\text{подл}}$  до 800°С приводит к

росту диаметра нанопроволок и снижению их количества, приходящегося на единицу поверхности (рис. 2в). Среднеквадратичные значения шероховатости RMS для образцов полученных при  $t_{\text{подл}} = 700^\circ\text{C}$  и  $t_{\text{подл}} = 800^\circ\text{C}$  составляют 77,2 нм и 81,1 нм соответственно.

На рис. 3а и 3б показаны РЭМ изображения поперечного сечения образцов, нанесенных при температурах подложки  $600^\circ\text{C}$  и  $700^\circ\text{C}$ . Из этих рисунков видно, что толщина пленки для образца без нанопроволок AlN составляет около 100 нм. Высота нанопроволок, образованных на поверхности образца при  $700^\circ\text{C}$ , достигает значения 400 нм (рис. 3б), а закристаллизовавшиеся капли на концах нанопроволок иногда имеют слабо выраженную огранку (рис. 3в).

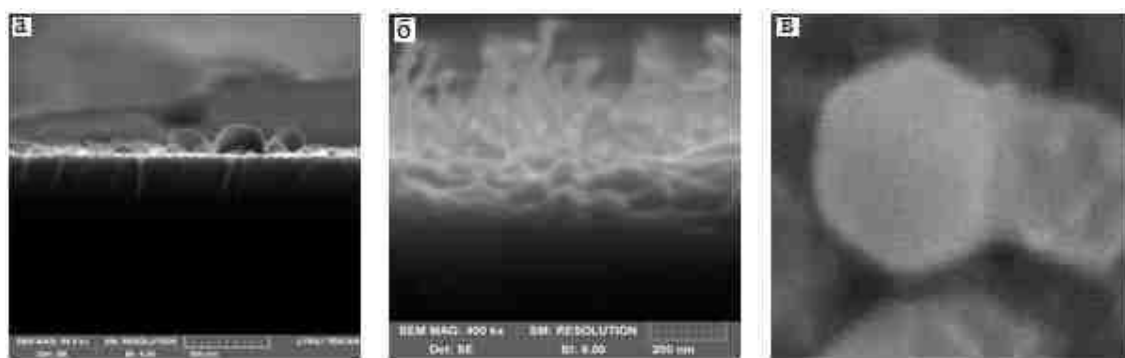


Рис. 3. РЭМ-изображения сечения образцов, нанесенных при температуре подложки: (а) -  $600^\circ\text{C}$ , (б) -  $700^\circ\text{C}$ ; (в) - РЭМ-изображение отдельной нанопроволоки AlN

Рост нанопроволок AlN, вероятно, идёт по механизму пар – жидкость – кристалл (ПЖК). При формировании слоя AlN в вакууме на ростовой поверхности накапливается избыточный Al, который собирается в виде нанокпель, являющихся катализаторами роста нанопроволок [7]. На механизм ПЖК указывает присутствие закристаллизовавшихся капель на концах вискерсов и отсутствие роста нанопроволок при  $t_{\text{подл}} = 600^\circ\text{C}$ , что ниже температуры плавления Al.

Таким образом, методом импульсного лазерного осаждения из керамической мишени AlN были получены тонкие пленки нитрида алюминия на подложках Si(100). Установлено, что шероховатость поверхности (RMS) образцов полученных в атмосфере азота уменьшается с ростом температуры с 11 нм для  $t_{\text{подл}} = 600^\circ\text{C}$  до 3,9 нм для  $t_{\text{подл}} = 800^\circ\text{C}$ , и существенно меньше чем для образцов, полученных в вакууме. Для образцов, синтезированных в вакууме, наблюдается противоположная зависимость увеличения шероховатости с ростом температуры с 24,7 нм при  $t_{\text{подл}} = 600^\circ\text{C}$  до 81,1 нм при  $t_{\text{подл}} = 800^\circ\text{C}$ . Показано, что при осаждении в вакууме при  $t_{\text{подл}} = 700$  и  $800^\circ\text{C}$  формируются массивы неориентированных нанопроволок AlN. Наиболее вероятным механизмом роста нанопроволок AlN является механизм «пар – жидкость – кристалл».

*Работа выполнена с применением оборудования центра коллективного пользования «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников» НИЯУ МИФИ.*

### Список литературы

1. L. E. McNeil, M. Grimsditch, R.H. French. Vibrational Spectroscopy of Aluminum Nitride // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. N. 5. P. 1132–1136.
- 2 Chipta P. Laksana, Meei-Ru Chen, Yen Liang et al. Deep-UV Sensors Based on SAW Oscillators Using Low-Temperature-Grown AlN Films on Sapphires // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control 2011. V. 58. N. 8. P. 1688–1693.
3. Mingli Qin, Xueli Du, Zixi Li, et al. Synthesis of aluminum nitride powder by carbothermal reduction of a combustion synthesis precursor // Materials Research Bulletin 2008. V. 43. P. 2954–2960.
4. Emanuela Schilirò, Filippo Giannazzo, Corrado Bongiorno, et al. Structural and electrical properties of AlN thin films on GaN substrates grown by plasma enhanced-Atomic Layer Deposition // Materials Science in Semiconductor Processing 2019. V.97. P. 35-39.
5. V. Moraes, H. Riedl, R. Rachbauer, et al. Thermal conductivity and mechanical properties of AlN-based thin films // J. Appl. Phys. 2016. V.119. P. 225304.
6. Vendan M., Molian P., Bastawros A. Ultra-short pulsed laser deposition and patterning of SiC thin films for MEMS fabrication // Materials Science in Semiconductor Processing. 2005. V. 8. I. 6. P. 630–645
7. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М.. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения // Физика и техника полупроводников. 2009. Том 43. Вып. 12. С.1585-1628.

УДК 538.958

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙНИЕ ПЛЕНОК $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕНИЗАЦИИ

Гаджиев Т.М.<sup>1</sup>, Сафаралиев Г.К.<sup>2</sup>, Алиев М.А.<sup>1</sup>, Алиев Г.А.<sup>1</sup>,  
Гаджиева Р.М.<sup>2</sup>, Асхабов А.М.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Дагестанский государственный технический университет

Махачкала, Россия

gadjiiev\_timur@mail.ru

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы пленки  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  толщиной 0.6 – 1.5 мкм, полученные при температурах селенизации от 300°C до 550°C. Выявлена оптимальная температурная область селенизации  $500^\circ\text{C} \leq T_{\text{sel}} \leq 550^\circ\text{C}$  и необходимая толщина металлического слоя  $d > 1$  мкм, для формирования качественной тонкой пленки  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ . Показано, что пленки  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ , полученные по предложенной нами технологии, приемлемы для использования в качестве активного фоточувствительного слоя высокоэффективных преобразователей солнечного излучения.

**Ключевые слова:** комбинационное рассеяние, тонкие пленки, солнечные элементы, селенизация, колебательные моды.

*$\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  films 0.6 – 1.5  $\mu\text{m}$  thick were obtained at selenization temperatures from 300°C to 500°C and studied by Raman spectroscopy methods. The temperature range of selenization and the minimum necessary thickness of the metal layer for the formation of a high-quality thin film  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  were revealed. It was shown that  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  films obtained by the proposed technology are acceptable for use as an active photosensitive layer of high-efficiency solar radiation converters.*

**Keywords:** Raman scattering, thin films, solar cells, selenization, vibrational modes.

Тонкие пленки  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (CIGS) признаны перспективными материалами для использования в качестве оптически-активного слоя в тонкопленочных солнечных элементах нового поколения [1, 2]. Эффективность преобразования солнечной энергии структурами на основе тонких пленок CIGS в настоящее время уже достигает величин  $\eta \approx 21.7 - 22.3 \%$  [3-9]. В зависимости от выбора технологии получения тонких пленок CIGS наблюдается разброс электрофизических и фотоэлектрических параметров фотопреобразователей, что связано, в первую очередь, с формируемой в пленках микроструктурой и их фазовым составом.

Методы изготовления солнечных элементов на основе CIGS можно разделить на две основные группы: вакуумные и химического осаждения [3-9]. Одними из самых перспективных являются различные многостадийные методы получения тонких пленок CIGS, основанные на отжиге и селенизации интерметаллических прекурсоров [3-9]. Преимуществом селенизации в атмосфере, содержащей селен, является отсутствие необходимости точного контроля технологических параметров синтеза, поскольку металлические прекурсоры в виде тонких пленок поглощают необходимое для стехиометрии количество селена.

Установлено, что в ряде случаев при селенизации интерметаллической пленки образуется смесь фаз бинарных селенидов, что усложняет исследование механизмов селенизации. Одной из особенностей тонких пленок CIGS, полученных методом селенизации, является возможное неравномерное распределение галлия по толщине. Такое поведение галлия, особенно при его больших концентрациях, может привести к обогащению поверхности пленок селенидами меди и к скапливанию галлия к границе токосъемного электрода, что может негативно влиять на параметры солнечных элементов [3-9].

Спектральные зависимости комбинационного рассеяния света (КРС) тонких пленок CIGS характеризуются доминирующими модами с максимумами в области  $150 - 179 \text{ см}^{-1}$ , что соответствуют основной моде A1 для халькопирита CIGS [3-9]. Показано [3-9], что положение этой моды зависит от: 1) относительного содержания  $\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga})$ ; 2) эффектов беспорядка, связанных с наличием кристаллических дефектов в объеме рассеяния; 3) дефицита Cu в решетке CIGS; 4) эффектов, связанных с искажениями кристаллической решетки. При отклонениях от стехиометрии наблюдаются моды, соответствующие соединению  $\text{Cu}_x\text{Se}$ .

Изучение процессов разделения фаз и формирование однофазной пленки CIGS является ключевым моментом при изготовлении высококачественных поглощающих слоев. В данной работе представлены результаты исследования влияния температуры селенизации и толщины на спектральные зависимости КРС пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ .

Осаждение предварительных интерметаллических пленок медь – индий – галлий (CIG) на стеклянных подложках проводилось на автоматизированном магнетронном комплексе «ВАТТ АМК-МИ» (ООО «ФерриВатт», Казань) распылением сплавной мишени CIG на постоянном токе. В установке использованы вакуумные насосы для получения «сухого» вакуума: спиральный форвакуумный насос Anest Iwata ISP-500 C, Япония; криогенный высоковакуумный насос Cryogenics CryoTorr 8, США. Перед



каждым распылением вакуумная камера откачивалась до остаточного давления  $\sim 9 \cdot 10^{-5}$  Па.

Тонкие пленки  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  получали управляемой селенизацией слоев двухэтапным методом в двухзонной термодиффузионной установке с участием газаносителя ( $\text{N}_2$ ) реакционной компоненты (Se) на стеклянных подложках.

Температура в зоне реакции слоев  $\text{ClG}$  с Se (температура селенизации  $T_{\text{sel}}$ ) варьировалась в интервале  $300^\circ \leq T_{\text{sel}} \leq 550^\circ\text{C}$ , а давление парогазовой смеси Se +  $\text{N}_2$  на этапе рекристаллизации увеличивали до  $10^{-1}$  Па.

Для исследования спектров КРС использован конфокальный спектрометр-микроскоп комбинационного рассеяния SENTERRA (Bruker-Optics GmbH, Германия).

Интенсивность КРС для пленки  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  толщиной 1 мкм, полученной при температуре селенизации  $T_{\text{sel}} = 300^\circ\text{C}$ , имеет малые значения. Наблюдается одиночная мода с максимумом при волновом числе  $312 \text{ см}^{-1}$ . Наличие такой моды характерно для КРС в системе  $\text{Cu}_x\text{Se}$ .

С ростом температуры селенизации пленки  $350^\circ\text{C} \leq T_{\text{sel}} \leq 500^\circ\text{C}$  происходит рост интенсивности сигнала КРС, который указывает на улучшение кристалличности пленок (рис. 1).

При  $T_{\text{sel}} = 350^\circ\text{C}$  наблюдается мода E с волновым числом  $146 \text{ см}^{-1}$ . Можно предположить, что этот пик соответствует пику пленок с близкой стехиометрией  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$  или  $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_4\text{Se}_7$ , с недостатком меди  $\text{Cu}/\text{Ga} + \text{In} \leq 0.8$ , причем сам этот недостаток меди минимален сравнительно с уже известными в литературе образцами, широкий максимум которых проявляется при  $150 \text{ см}^{-1}$ .

Происходит смещение этой моды до значений  $144.15 \text{ см}^{-1}$  для пленки полученной при  $T_{\text{sel}}=550^\circ\text{C}$ . Смещение максимума в область меньших волновых чисел связывается с изменением химического состава материала.

При  $T_{\text{sel}} \geq 400^\circ\text{C}$  наблюдается мода A с волновым числом  $125 \text{ см}^{-1}$  характерная для соединения  $\text{CuInSe}_2$ , причем с ростом температуры селенизации происходит смещение данного пика с область больших значений волновых чисел.

Полосы КРС пленок, полученных при температурах  $T_{\text{sel}} = 350 - 550^\circ\text{C}$ , локализуются в области волновых чисел  $110 - 240 \text{ см}^{-1}$ . Моды с волновыми числами более  $260 \text{ см}^{-1}$  не наблюдаются, что говорит об отсутствии в пленках бинарных соединений ряда  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .

В спектре КРС пленки, полученной при  $T_{\text{sel}} = 550^\circ\text{C}$ , наблюдаются пять мод с волновыми числами  $126.09 \text{ см}^{-1}$ ,  $144.15 \text{ см}^{-1}$ ,  $168.44 \text{ см}^{-1}$ ,  $203.27 \text{ см}^{-1}$ ,  $226.09 \text{ см}^{-1}$  причем максимальную интенсивность имеет линия  $168.44 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2).

На основании работ [3-9] можно предположить, что мода A с волновым числом  $126.09 \text{ см}^{-1}$  характерна для соединения  $\text{CuInSe}_2$ , а мода B1 ( $168.44 \text{ см}^{-1}$ ) – для  $\text{CuGaSe}_2$ . Учет того, что образование соединения, содержащего галлий, требует больших энергий сравнительно с соединением, содержащим индий, можно предположить, что при низких температурах селенизации не прореагировавший галлий оттесняется в межкристаллитную область, а с ростом температуры селенизации происходит увеличение размеров зерна и галлий входит в кристаллическую решетку.

Как видно из рис. 3 в спектрах КРС с ростом толщины пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ , полученных при  $T_{\text{sel}} = 550^\circ\text{C}$ , происходит смещение положений максимумов мод А и В1 в область больших значений волновых чисел. Такая зависимость может быть объяснена улучшением кристалличности пленки и релаксацией микронапряжений с ростом толщины.

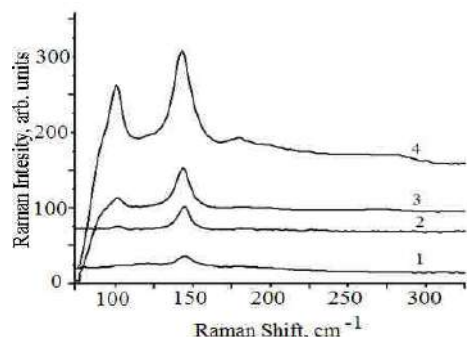


Рис. 1. Спектры КРС пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  толщиной 1 мкм, полученных при различных температурах селенизации  $T_{\text{sel}}$ : 350°C (1), 400°C (2), 450°C (3), 500°C (4)

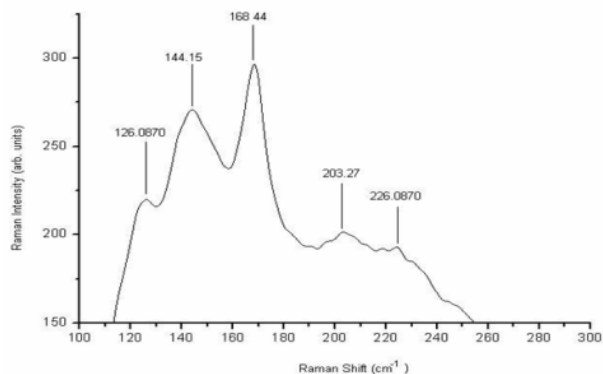
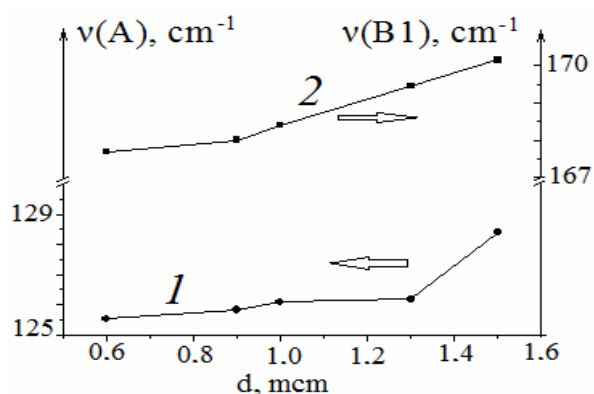


Рис. 2. Спектр КРС пленки  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  толщиной 1 мкм, полученной при  $T_{\text{sel}} = 550^\circ\text{C}$

Рис. 3. Зависимость положений максимумов КРС мод А (1) и В1 (2) от толщины пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ , полученных при  $T_{\text{sel}} = 550^\circ\text{C}$



Впервые получены тонкие (толщина 0.6-1.5 мкм) пленки  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  селенизацией медно-индий-галлиевых слоев двухэтапным методом в двухзонной термодиффузионной установке с участием газа-носителя реакционной компоненты. Выявлена зависимость спектров комбинационного рассеяния света синтезированных пленок от температуры селенизации, а также от толщины исходного селенизируемого слоя. На основании данных комбинационного рассеяния выявлена температурная область селенизации и минимально необходимая толщина металлического слоя для формирования качественной тонкой пленки  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ . Приведенные результаты свидетельствуют о приемлемости предложенной технологии получения пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  для их использования в качестве активного фоточувствительного слоя высокоэффективных преобразователей солнечного излучения.

#### Список литературы

1. Биалов Б.А., Гаджиев Т.М., Сафаралиев Г.К. // Патент на изобретение RU 2354006 С1 / МПК H01L 31/18, Бюллетень «Изобретения. Полезные модели». 2009. № 12. - 5 с.
2. Алиев М.А., Каллаев С.Н., Гаджиев Т.М., Гаджиева Р.М., Исмаилов А.М., Биалов Б.А. // Письма в Журнал технической физики. 2016. Т. 42. № 14. С. 1-6.

3. Гаджиев Т.М., Алиев М.А., Асваров А.Ш., Гаджиева Р.М., Билалов Б.А., Исмаилов А.М., Шомахов З.В. // Известия вузов. Электроника. 2019. Т. 24. № 2. С. 107-117.
4. Гаджиев Т.М., Алиев М.А., Асваров А.Ш., Алиев Г.А., Муслимов А.Э., Каневский В.М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 10. С. 69-73.
5. Гаджиев Т.М., Билалов Б.А., Алиев М.А., Гаджиева Р.М., Алиев Г.А. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2019. Т. 62. № 9. С.123-126.
6. Gadzhiev T.M., Aliev M.A., Asvarov A.Sh., Gadzhieva R.M., Bilalov B.A., Ismailov A.M., Shomakhov Z.V. // Semiconductors. 2019. V. 53. № 15. P. 1991-1998.
7. Gadzhiev T.M., Aliev M.A., Asvarov A.Sh., Aliev G.A., Muslimov A.E., Kanevsky V.M. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2019. V. 13. № 5. P. 950–954.
8. Gadzhiev T.M., Bilalov B.A., Aliev M.A., Gadzhieva R.M., Aliev G.A. // Russian Physics Journal. 2020. V. 62. № 9. P. 1674-1678.
9. Гаджиев Т.М., Алиев М.А., Махмудов С.Ш., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Асваров А.Ш. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020. № 10. С.42-45.

УДК 621.382

## ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДЛЯ НАДЕЖНОГО МОНТАЖА КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

*Шахмаева А.Р., Исмаилов Т.А., Казалиева Э.*

*Дагестанский государственный технический университет  
Махачкала, Россия  
fpk12@mail.ru*

*В данной статье описывается технология монтажа кристалла полупроводникового прибора. Были рассмотрены способы формирования многослойной металлизации обратной стороны кристалла и выбрана наиболее оптимальная технология. Проведена проверка параметров надежности присоединения кристалла к корпусу транзистора.*

**Ключевые слова:** *транзистор, припой, кристалл, никель, олово, пайка.*

*This article describes the assembly technology of semiconductor device's chip. Ways of chip backside multilayer metallization were questioned and the most optimized one was chosen among them. Parameters of chip bending to transistor's package reliability were checked.*

**Keywords:** *transistor, solder, chip, nickel, tin, soldering operation.*

Надежность в эксплуатации полупроводниковых приборов определяется теплоэлектрическим состоянием, формирующимся на стадии присоединения кристалла к корпусу прибора. При посадке кристалла между основанием корпуса и кристаллом могут образоваться скрытые дефекты (пустоты, микротрещины, поры, пузыри), которые приводят к появлению участков с аномально высоким тепловым сопротивлением и к последующему выходу из строя. Если площадь дефектов достаточно мала относительно площади кристалла и не оказывает влияние на активную структуру транзистора, то для основной части изделий характерен низкий уровень теплового сопротивления. Но при длительной эксплуатации в экстремальных

или неблагоприятных условиях надежность этих изделий существенно снизится из-за потенциального развития дефектов до активной структуры, а уровень остаточных термических напряжений зависит от качества присоединения кристаллов на припой.

Для прочного, надежного монтажа полупроводникового кристалла требуется создание на пластине структуры в виде адгезивной пленки, барьерного слоя, защитного слоя, и слоя, хорошо взаимодействующего с припоем.

Самой высокой адгезией к стекловидным материалам обладают переходные металлы. К ним относятся железо, титан, хром, молибден. Адгезия еще увеличивается при напылении на подогретую подложку. Однако, материал напыляемой пленки не должен диффундировать внутрь полупроводника. Переходные металлы имеют высокое удельное сопротивление и поэтому применяются лишь для создания надежной металлизации поверхности полупроводника. Каждый материал выполняет свою функцию, это может быть и барьерные, адгезионные, защитные, припойные и т.д.

После металлизации можно проводить посадку кристалла, однако в случае одновременного присутствия примесей нескольких металлов, даже и благородных, коррозия паяного соединения развивается значительно быстрее, приводя к разрушению контакта без всякого воздействия агрессивных сред. Взаимодействие припоя с основой предупреждает барьерный слой никеля. По подслою никеля хорошо работают покрытие золота и серебра [1]. Неблагоприятные условия хранения, загрязненность способствует быстрой потери паяемости у большинства покрытий. Устойчивостью к атмосферному воздействию обладают покрытия оловом, сплавом золото-никель. Однако, целесообразность применения под пайку деталей с золотым покрытием весьма сомнительна.

На границе припой-золото на деталях могут появляться зоны хрупкого покрытия, разрушающегося при эксплуатации приборов.

Проведенный экспериментально анализ технологических режимов напыления металлов на обратную сторону пластин приводит к определенным числовым значениям толщин каждого слоя - наиболее оптимальным с точки зрения качества монтажа кристалла.

Хром является первым слоем многослойной металлизации обратной стороны пластин. Его используют, чтобы получить хорошую механическую адгезию с кремнием. Толщина пленки хрома выбрана в пределах  $500 \pm 100 \text{ \AA}$ . Пленка хрома (Cr) не должна иметь толщину менее  $300 \text{ \AA}$ , в противном случае возможна неравномерность толщины пленки на различных участках пластины и по периферии, однако наращивание пленки более  $700 \text{ \AA}$  ухудшает электрические и теплопроводные характеристики кремниевых структур.

Пленки никеля, используемые для покрытия обратной стороны пластин, характеризуются высоким уровнем механических напряжений. Для получения хорошей адгезии наносимой пленки необходимо выполнение требований по высокой чистоте обрабатываемых поверхностей пластин относительно углеводородных загрязнений на границах раздела кремний - хрома, пленка хрома - пленка никеля.

Пленка никеля (Ni) должна иметь толщину не менее  $5000 \text{ \AA}$ , потому что после расплавления верхних слоев припой контактирует с никелем и требуется запас

толщины для хорошей взаимодиффузии никеля и припоя. Для напыления никеля требуется низкий вакуум порядка  $5 \times 10^{-3}$  мбар., так как никель хорошо окисляется при обычном давлении.

Толщина пленки серебра выбрана в пределах 4000-10000 Å, для достаточного и равномерного покрытия кристалла.

Данное сочетание напыляемых слоев обеспечивает получение надежного контакта к коллекторной области при посадке кристалла на основание корпуса, которое приводит к уменьшению сопротивления омического перехода, что увеличивает процент выхода годных приборов.

Эксперимент показал, что для создания надежного контакта к коллекторному переходу полупроводниковых транзисторов на обратной стороне пластин необходимо сформировать выбранный слой металлизации за один технологический цикл. Получены следующие толщины пленок металлов: хром – 500-600 Å; никель – 5000-6000 Å; серебро - 4000–5000 Å.

Контроль толщины пленки металла проводился на установке Alpha-Step.

Основными контролируемыми параметрами при проведении экспериментов на установке «LEYBOLD AG Z-600» по определению оптимальных технологических режимов получения заданных толщин являются: мощность катода, скорость движения полета, давление вакуума в камере. Время предварительной очистки пластин в блоке плазмотравления было установлено на 1 мин. Расход аргона -185 - 220 см<sup>3</sup>/ч, давление вакуума в камере  $5 \times 10^{-3}$  мбар.

Согласно полученным данным можно сделать следующий вывод: толщина пленки металла зависит от задаваемых значений мощности катода и скорости движения полета и чем больше мощность катода и меньше скорость движения полета, тем толщина пленки возрастает и наоборот, чем меньше мощность катода и больше скорость движения полета, тем толщина пленки металла уменьшается.

Нам необходимо было выбрать тот интервал значений, при которых значение мощности не превышало бы 50% от максимально возможной из соображений долговечности оборудования и такое значение скорости движения полета при которых получаем качественное напыление при минимальных затратах времени на процесс.

Исходя из вышеизложенного в таблице 1 представлены оптимальные режимы напыления трех металлов (Cr-Ni-Ag) с определенными толщинами в едином технологическом цикле на установке «LEYBOLD AG Z-600» для формирования контакта к коллекторной области при изготовлении кристаллов силовых транзисторов типа КТ-872.

Таблица. Оптимальные режимы напыления

Слой	Толщина, 0А	Максимальная мощность катодов: Cr -2 кВт, Ni -10 кВт, Ag - 4 кВт.		Скорость движения полета, мм/мин
		Задаваемая,Вт	%от макс.	
Хром-Cr	500-600	600	30	0,1
Никель - Ni	5000-6000	4500	45	0.08
Серебро -Ag	4000-5000	1500	37,5	0,1

Для проверки адгезии трехслойной металлизации обратной стороны пластин применялся наиболее распространенный метод контроля – процарапывание металлической иглой. Контроль адгезии металлизации показал отличное качество адгезии, игла проскальзывала по поверхности контролируемой пластины.

При посадке кристалла на основание корпуса в процессе сборки кристаллов транзистора, качество посадки контролировалось методом отрыва с определенным усилием и визуально под микроскопом - кристалл не отрывается от основания при приложении соответствующего усилия и при приложении большего усилия разламывается сам кремний, что подтвердило качественную посадку на основание корпуса. При визуальном контроле под микроскопом со всех сторон кристалла по периметру проступал припой на 0,5-1,0 мм от края, что показывает удовлетворительное распределение припоя по всей площади кристалла. Контроль посадки кристаллов на основание корпуса по базовой технологии показывает неравномерное распределение припоя по площади кристалла с содержанием пузырей, пор (рис. 1). Контроль площади распределения припоя по основанию кристалла с помощью рентгеновского микроскопа показал 99,7% распределение припойного слоя по площади кристалла без пор и пузырей (рис. 2), что улучшает тепловые свойства и параметры прибора. Образование пор, пузырей при посадке кристалла можно объяснить окислением никеля, предпоследнего слоя металлизации, но процесс металлизации в едином технологическом цикле устраняет и эту проблему.



Рис. 1. Базовая технология



Рис.2. Новая технология

Для проверки надежности работы полупроводниковых приборов проводились периодические испытания на термоустойчивость с измерением выходных параметров приборов, такие как пробивное напряжение, напряжение насыщения, тепловое сопротивление. Значения этих параметров соответствовали нормативным данным, что позволило сделать вывод, что предложенная технология с выбранной трехслойной металлизацией - хром-никель-серебро в едином технологическом цикле повышает надежность работы полупроводниковых приборов.

#### Список литературы

1. Черняев В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Радио и связь, 1987. - 464 с.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СВЕРХПРОВОДНИК 3 – ПОКОЛЕНИЯ: ПЛЕНКА СОСТАВА YBCO НА АМОРФНОМ СЛОЕ из SiO<sub>2</sub>

Гаджимагомедов С.Х.<sup>1</sup>, Шапиев Г. Ш.<sup>1</sup>, Эмиров Р.М.<sup>1</sup>, Алиханов Н. М.-Р.<sup>1</sup>,  
Гаджиев М.Х.<sup>2</sup>, Сайпулаев П.М.<sup>1</sup>, Рабаданова А.Э.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет  
Махачкала, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур  
Москва, Россия  
darkusch@mail.ru

Получена сверхпроводящая пленка состава YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (YBCO) на аморфном слое оксида кремния (YBCO/SiO<sub>2</sub>/Si) методом магнетронного распыления, исследованы структура и свойства. Наноструктурированная керамическая мишень YBCO изготовлена компактированием микропорошка и нанопорошка того же состава. Установлено, зависимость сопротивления ( $\rho$ ) от температуры до перехода в сверхпроводящее состояние пленки имеет металлический характер. Значения  $\rho$  при температуре 300К для мишени составляют  $\sim 9.8 \cdot 10^{-3}$  Ом·см, а для пленки – примерно  $2.62 \cdot 10^{-4}$  Ом·см.

**Ключевые слова:** сверхпроводник, YBCO, наноструктурированная керамика, пленка, структура и электрические свойства.

A superconducting film of the YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (YBCO) composition was obtained on an amorphous layer of silicon oxide (YBCO/SiO<sub>2</sub>/Si) by magnetron sputtering, and its structure and properties were studied. The YBCO nanostructured ceramic target is made by compacting a micropowder and a nanopowder of the same composition. It is established that the dependence of the resistance ( $\rho$ ) on the temperature before the transition to the superconducting state of the film has a metallic character. The values of  $\rho$  at a temperature of 300 K for the target are  $\sim 9.8 \cdot 10^{-3}$  Ohm·cm, and for the film – about  $2.62 \cdot 10^{-4}$  Ohm·cm.

**Keywords:** superconductors, YBCO, nanostructured ceramics, film, structure and electrical properties.

Сверхпроводящая пленка состава YBCO на аморфном слое SiO<sub>2</sub> подложки монокристаллического кремния получена методом магнетронного распыления наноструктурированной мишени. Мишень с плотностью  $\sim 5.62$  г/см<sup>3</sup> изготавливалась компактированием 80% микропорошка состава YBCO и 20% нанопорошка того же состава [1]. Прессованные под давлением  $\sim 100$  МПа образцы прямоугольной формы спекались в один этап в течение 20 часов при температуре 910°C и в последующем насыщались кислородом при 450°C в течение 5 часов. На рис. 1 приведены: схема и подколпачная система установки магнетронного распыления, морфология керамической мишени YBCO и процесс получения пленки. Как видно, зерна керамики YBCO имеют размеры  $\leq 5$  мкм. Распыление осуществлялось при технологических параметрах [2]: давлении  $\sim 4$  Па; конфигурации – «off-axis» с  $\alpha$  не более  $\sim 45^\circ$  между подложкой и мишенью (см. рис. 1); температуре подложки  $\sim 700^\circ\text{C}$ ; токе разряда  $\sim 100$

мА; в среде  $\text{Ar}+\text{O}_2$  в течение 60 мин. Скорость роста при таком режиме составляла  $\sim 0.6$  мкм/ч.

На рис. 2 приведены морфология поверхности пленки (АСМ – скан) и структура ее скола (ПЭМ – изображение). Как видно, пленка поликристаллическая и размер зерен (см. рис. 2, слева) меняется от  $\sim 30$  нм  $\sim 200$  нм, а по высоте достигает до  $\sim 300$  нм. Наблюдается структура (см. рис. 2, справа) монокристаллического кремния с аморфным слоем (толщиной  $\sim 10$  нм) из  $\text{SiO}_2$ , а далее переходный слой с наноразмерной блочной, ориентированной различным образом, структурой от оксида кремния к нанесенному слою YBCO.

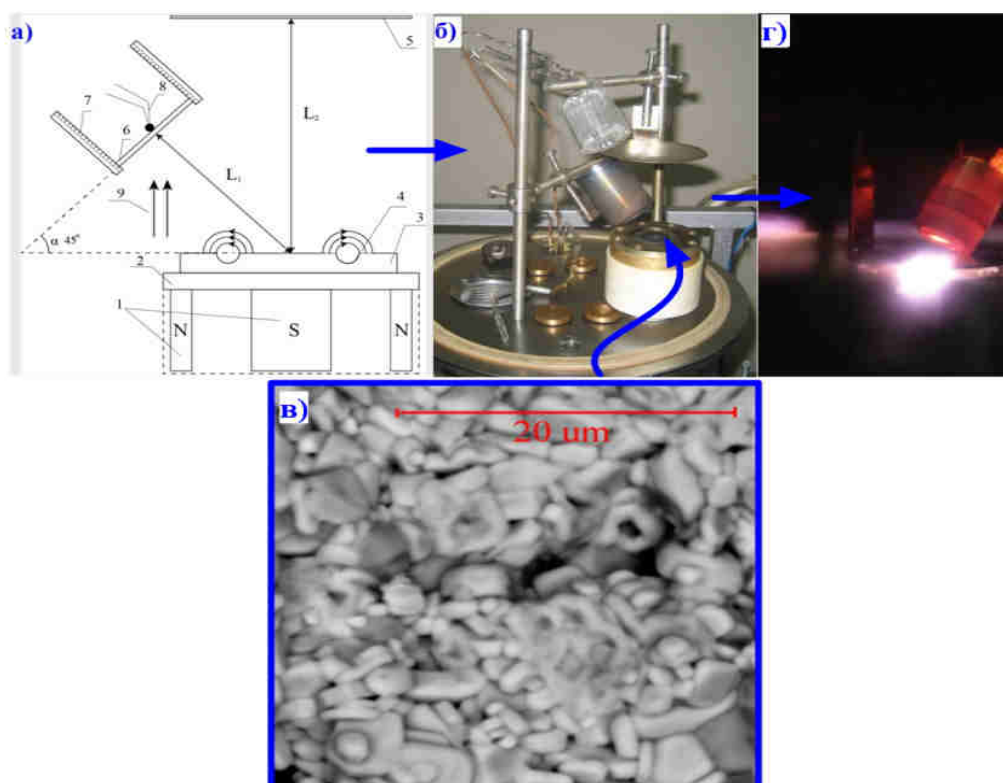


Рис. 1. Схема (а) и подколпачная система (б) установки магнетронного распыления, морфология (в) керамической мишени YBCO и процесс получения пленки (г). (Обозначения: 1 – магнитная система; 2 – медная подкладка; 3 – катод-мишень; 4 – зона эрозии; 5 – отражатель; 6 – подложка; 7 – нагреватель; 8 – термопара; 9 – направление газовых потоков; L1- расстояние мишень-подложка; L2 – расстояние мишень – отражатель)

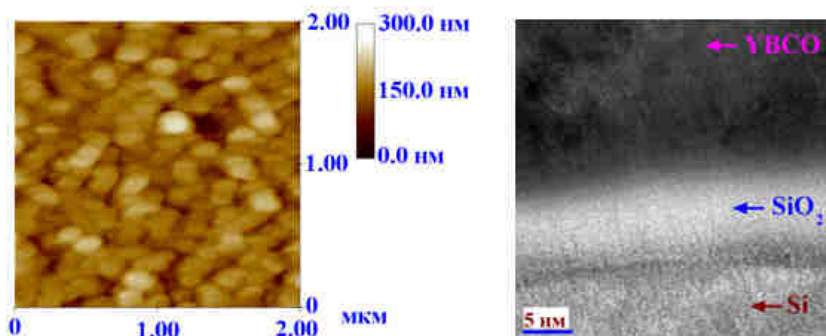


Рис. 2. АСМ – скан (слева) и ПЭМ – изображения (справа) пленки состава YBCO/SiO<sub>2</sub>/Si



На рисунке 3 приведены зависимости  $\rho$  от температуры для наноструктурированной мишени состава YBCO и для сверхпроводящей пленки состава YBCO/SiO<sub>2</sub>/Si. Как видно, зависимости  $\rho = f(T)$  до перехода в сверхпроводящее состояние имеют металлический характер. При этом значения  $\rho$  при 300К для керамической мишени составляет  $\sim 9.8 \cdot 10^{-3}$  Ом·см, т.е. более 30 раз выше, чем у пленки. Переход в сверхпроводящее состояние для мишени осуществляется при  $\sim 92$ К, а у пленки при температуре  $\sim 78$ К. Такие низкие значения температуры перехода, возможно, обусловлены снижением содержания кислорода в процессе распыления.

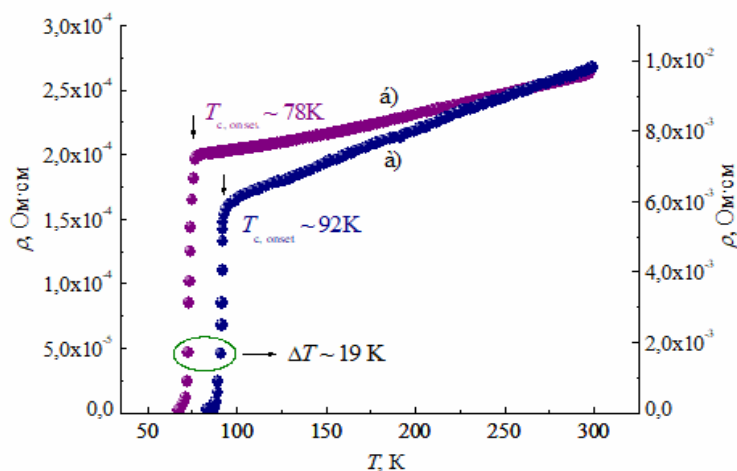


Рис. 3. Зависимости  $\rho = f(T)$  керамической мишени состава YBCO (а) и пленки YBCO/SiO<sub>2</sub>/Si (б)

Итак, показана возможность получения сверхпроводящих пленок состава YBCO на аморфном слое оксида кремния (YBCO/SiO<sub>2</sub>/Si) методом магнетронного распыления наноструктурированной мишени.

Работа выполнена в рамках проектов «УМНИК» Фонда содействия инновациям №14045ГУ/2019 и 14057ГУ/2019, а также частично гранта РФФИ № 18-08-00092а и государственного задания Минобрнауки России FZNZ-2020-0002.

#### Список литературы

1. Гаджимагомедов С.Х., Фараджева М.П., Табит А.Ф.А. и др. // Вестник Дагестанского государственного университета. 2014. Вып. 1. С. 36-42.
2. Гамматаев, С.Л., Хашафа, А.Х.Д., Палчаев, Д.К., и др. // Вестник Дагестанского государственного университета. 2015. Т. 30. Вып. 6. С. 14-20.

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПЛЕНОК ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

Абдулвагабов М.Ш.<sup>1</sup>, Рабазанов А.К.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет  
<sup>2</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН  
Махачкала, Россия  
abdulmsh@mail.ru

Приведены результаты исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) аморфного гидрогенизированного углерода (а-С:Н), полученного на кварцевой подложке при различных условиях осаждения пленок E/P (E - напряженность электрического поля между электродами, P - давление газовой смеси в камере емкостного типа) и температуры подложки. Установлена корреляция амплитуды линии ЭПР, плотность спинов, g-фактора с оптическими электрическими и механическими свойствами а-С:Н.

**Ключевые слова:** электронно-парамагнитный резонанс, алмаз, гидрогенизированный аморфный углерод.

The results of a study of electron paramagnetic resonance (EPR) of amorphous hydrogenated carbon (a-C: H) obtained on a quartz substrate under different conditions of deposition of films E / P (E is the electric field strength between the electrodes, P is the pressure of the gas mixture in a capacitive chamber ) and substrate temperature. The correlation between the EPR line amplitude, the spin density, and the  $\gamma$ -factor with the optical electrical and mechanical properties of a-C: H is established.

**Keywords:** electron-paramagnetic resonance, diamond, hydrogenated amorphous carbon.

Аллотропические модификации (алмаз, графит, карбин и др) обладают практически противоположными свойствами, а в аморфном гидрогенизированном углероде (а-С:Н) появляется возможность объединения свойств от различных аллотропных кристаллических модификаций. Получение данных, направленные на установление взаимосвязи: режимы получения – структура – свойства, позволяет решить задачу получения пленок а-С:Н с заранее известными, воспроизводимыми свойствами. Сложностью данных исследований является определение доли различных модификаций, входящих в состав пленки а-С:Н. Физические и физико-химические свойства а-С:Н зависят от метода получения пленок и от технологических параметров осаждения: времени пребывания частиц в зоне осаждения, температуры подложки, состава газовой смеси и др. Особый интерес представляют пленки а-С:Н полученные плазмохимическим осаждением при разложении газовых смесей 90%  $CH_4$  и 10%  $Ar$  в плазме ВЧ - разряда, поскольку этот метод является преимущественным для выращивания пленок аморфного гидрогенизированного кремния и изготовления приборов на их основе. Нами ранее исследованы: показатель преломления, микротвердость, температурная зависимость проводимости

(энергии активации проводимости), фотолюминесценция, краевое поглощение, ИК - поглощение, структура, методом электронографии, а-С:Н плёнок полученных из метана аргоновой смеси при различных условиях осаждения: отношения  $E/P$  ( $E$  – напряженность электрического поля между электродами,  $P$  - давление газовой смеси в камере емкостного типа) и температуры подложки ( $T_{\text{п}}$ ) [1-4].

Цель настоящей работы – исследование спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и установление корреляции параметров спектра с ранее исследованными оптическими, электрическими, механическими свойствами а – С : Н, которая позволит контролировать качество пленок при разработке и оптимизации технологических процессов их нанесения на конструкционные материалы. Метод ЭПР используется как дополнение к ранее исследованным методам.

В настоящей работе приведены результаты исследования ЭПР а-С:Н полученного на кварцевой подложке при различных условиях осаждения пленок  $E/P$  и  $T_{\text{п}}$ . Регистрация спектров ЭПР выполнялась при комнатной температуре на спектрометре SE / x2044 фирмы «Radiopan». Рабочая частота 9,49 Гц, магнитное поле 3392 Гс.

Спектр ЭПР а-С:Н представляет собой линию лоренцевой формы. В аналитической форме лоренцева линия выражается следующим образом:

$$y = \frac{a}{(1 + bx^2)}$$

Из нормировки выражения для формы линии были выбраны параметры  $a = y_{\text{max}}$  - максимальная амплитуда нормированной линии,  $b = 1/\gamma^2$ ,  $\gamma$  – полуширина спектра. На рис.а приведены спектры ЭПР теоретически рассчитанная – 1 и экспериментальная линия-2 для графитоподобной пленки. В зависимости от условия осаждения определяли плотность спинов ( $N_s$ ) и величину  $g$  – фактора.

На рис.б представлены результаты исследования спектров ЭПР а – С : Н при различных  $T_{\text{п}}$  и постоянном соотношении  $E/P$ . Видно, что  $N_s$  начиная с 200° С до 300° С монотонно растет от  $5 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup> до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, а значение  $g$  – фактора для этих пленок меняется от  $2,0020 \pm 0,0001$  до  $2,0028 \pm 0,0001$ . На рис.в представлены формы спектров ЭПР для пленок, полученных при постоянной температуре подложки  $T_{\text{п}}=250^\circ$  С для двух значений  $E/P$  равными 96 в/мПа и 151 в/мПа, которые соответствуют алмазоподобному и графитоподобному а-С:Н. Интенсивность ЭПР больше в графитоподобной пленке. По представленным спектрам ЭПР и по зависимости  $N_s$  от  $T_{\text{п}}$  видно, что  $N_s$  и величина  $g$  – фактора зависят от параметров осаждения  $T_{\text{п}}$  и  $E/P$ . С ростом  $T_{\text{п}}$  и  $E/P$  изменяется число неспаренных электронов на оборванных связях, что указывает на дефектность пленок.

На рис. г приведены структуры ближнего порядка для алмазоподобного - А, графитоподобного - В и полимероподобного - С а-С:Н, которые отличаются величиной угла. Все углы алмазоподобного углерода соответствуют  $109^\circ 28'$  ( $sp^3$  связи между атомами углерода), для графитоподобного  $120^\circ$  ( $sp^2$ ).

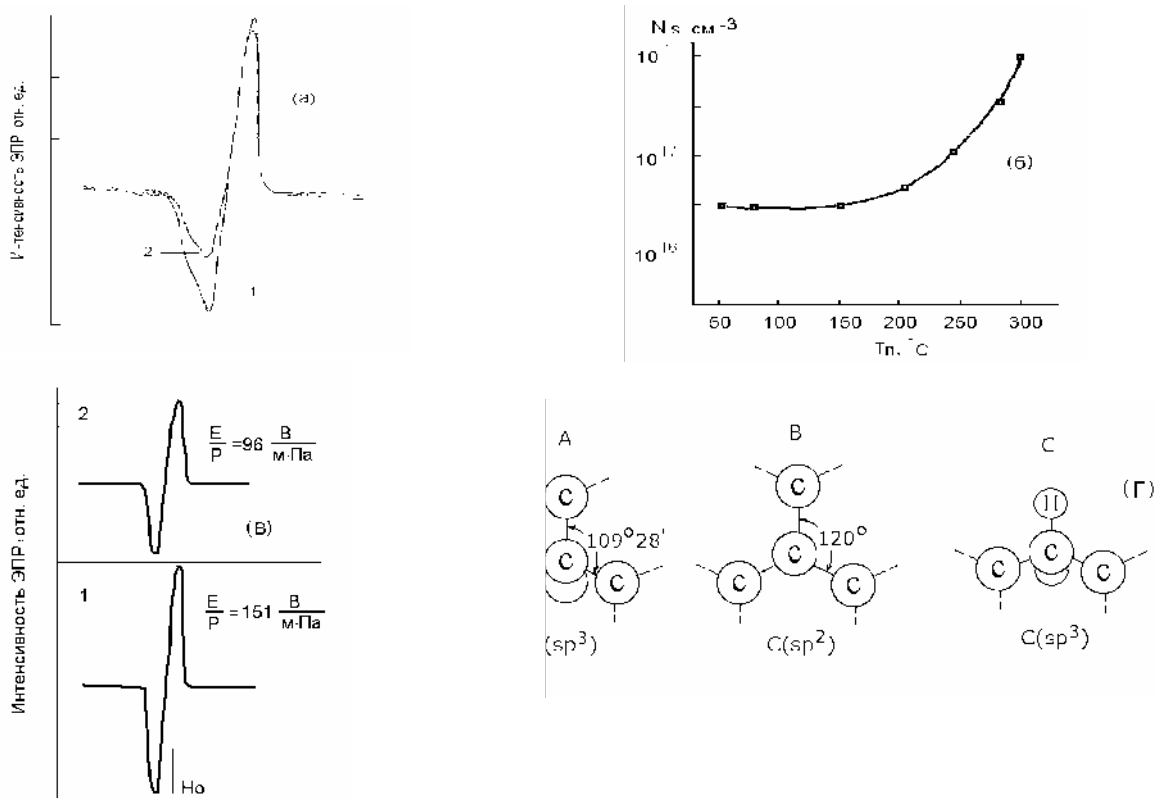


Рис. Спектр ЭПР графитоподобного (1 - теоретически рассчитанная, 2 – эксперимент) а)С:Н, б)температурная зависимость плотности спинов при постоянном  $E/P = 96$  в/мПа, в)формы спектров ЭПР для пленок, полученные при  $T_n = 250^\circ$  С для двух значений  $E/P$  равными 96 в/мПа и 151 в/мПа, г)структуры ближнего порядка алмазоподобного (А), графитоподобного (В) и полимероподобного (С) а-С:Н

Установлена корреляция амплитуды линии ЭПР,  $N_s$ ,  $g$  – фактора с оптическими электрическими и механическими свойствами а – С : Н полученного при различных условиях осаждения. Рост  $T_n$  от  $50^\circ$  С до  $250^\circ$  С при постоянной  $E/P$  приводит к увеличению показателя преломления, микротвердости, энергии активации проводимости, оптической ширины запрещенной зоны, смещению спектра фотолюминесценции и краевого поглощения в область высоких энергий, что коррелирует с результатами исследований спектров ЭПР ( $N_s$ ,  $g$  – фактора). Рост технологических параметров  $E/P$  от 100 в/мПа до 180 в/мПа изменяет структуру пленки от алмазоподобной до графитоподобной

Рассчитанные значения  $g$ -фактора ( $g = 2,0027$ ) находится в хорошем согласии с полученными экспериментальными данными [3].

#### Список литературы

- 1.Абдулвагабов М.Ш., Бабаев А.А., Султанов С.Б., Теруков Е.И. Электрические, оптические и механические свойства аморфного гидрогенизированного углерода, полученного при различных условиях осаждения // Физика и техника полупроводников. Т.45. Вып.1. 2011. С.120-122.
- 2.Абдулвагабов М.Ш., Бабаев А.А., Агаларова З.А., Теруков Е.И. Оптические и механические свойства аморфного гидрогенизированного углерода // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 5. С.1-5.

3.Абдулвагабов М.Ш., Бабаев А.А., Теруков Е.И.. Фотолюминесценция и ЭПР а–С : Н полученных при различных температурах подложки. // Тезисы докладов Всероссийского симпозиума с участием ученых из стран СНГ «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». Санкт-Петербург. 1998г. С.67-68.

4.Сафаралиев Г.К., Абдулвагабов М.Ш., Билалов Б.А., Кузнецов Г.Д., Гусейнова М.А. Структурные исследования и теплофизические свойства пленок а-С:Н // Сборник трудов III Международной Научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск. 2003. С.209-210.

УДК 621.315.592

## ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

Абдулвагабов М.Ш.<sup>1</sup>, Рабазанов А.К.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет  
<sup>2</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН  
Махачкала, Россия  
abdulmsh@mail.ru

*Получены и исследованы электрофизические свойства пленок гидрогенизированного аморфного углерода в зависимости от технологических условий осаждения ( $T_{\text{п}}$ ,  $E/P$  и  $\tau$ ). Показано, что свойства зависят от условий получения и может меняться в широких пределах от структуры, близкой к алмазу ( $E_g= 4,6$  эВ,  $H=80$  ГПа) до графитоподобной структуры ( $E_g= 1,2$  эВ,  $H=9$  ГПа). При использовании пленок а-С:Н в качестве защитных покрытий для электрофотографических носителей информации прочностные свойства возрастают.*

**Ключевые слова:** гидрогенизированный аморфный углерод, алмаз, пленки, подложка, осаждение.

*The electrophysical properties of hydrogenated amorphous carbon films were obtained and investigated, depending on the technological conditions of deposition ( $T_{\text{п}}$ ,  $E/P$  and  $\tau$ ). It was shown that the properties depend on the production conditions and can vary widely from a structure close to diamond ( $E_g= 4,6$  eV,  $H=80$  GPa) to a graphite-like structure ( $E_g= 1,2$  eV  $H=9$  GPa). When using films as protective coatings for electrophotographic media, strength properties increase.*

**Keywords:** hydrogenated amorphous carbon, diamond, films, substrate, deposited.

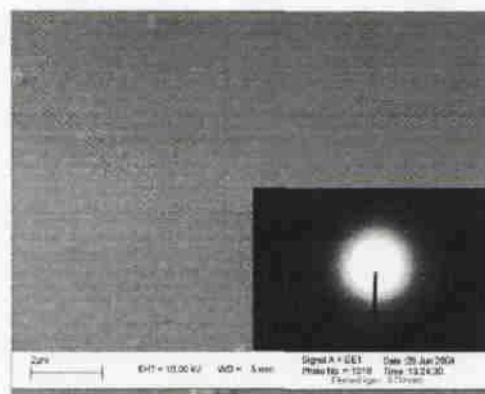
Покрытия из аморфного гидрогенизированного углерода привлекают в последнее время внимание исследователей в связи с их уникальными свойствами. В частности они характеризуются чрезвычайной твердостью, высоким электрическим сопротивлением, оптической прозрачностью и высокой теплопроводностью. Одним из перспективных применений алма-зоподобных пленок является использование последних в качестве защитных износостойких покрытий электрофотографических носителей информации [1].

Пленки гидрогенизированного аморфного углерода (а–С : Н) получены

методом плазмохимического газифизического осаждения (ПХ ГФО) в ВЧ разряде в реакторе емкостного типа. Для получения пленок использовалась смесь 10%  $\text{CH}_4 + 90\% \text{Ar}$ . Пленки выращивались на подложках из кварца для оптических и электрических измерений и кристаллического кремния - для ИК измерений. Известно, что температура подложки ( $T_{\text{п}}$ ) сильно влияет на структуру и свойства пленок а-С:Н. В настоящей работе наряду с влияниями  $T_{\text{п}}$  исследовано влияние таких параметров как  $E/P$ , где  $E$  - напряженность электрического поля в реакторе,  $P$  - давление и  $\tau$  - время пребывания молекул в разрядном промежутке. Показано, что  $E/P$  сильно (а  $\tau$  много слабее) влияет на структуру и свойства пленок а-С:Н.

Толщину наносимой пленки и показатель преломления определяли как по спектрам пропускания, так и с помощью эллипсометра ЛЭФ-2 на длине волны  $\lambda = 0,6328$  мкм, по специально рассчитанным номограммам. Для всех пленок были измерены температурные зависимости электропроводности,  $\sigma(T)$ , энергия активации  $E_{\sigma}$ , спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения  $\alpha(h\nu)$ , оптическая ширина зоны  $E_g$ . В зависимости от технологических условий осаждения могли быть получены графитоподобные пленки а-С:Н с малой плотностью  $\rho \sim 1,6$  г/см<sup>3</sup>, высокой проводимостью  $\sigma(300\text{K}) \sim 10^{-11}$  Ом<sup>-1</sup>×см<sup>-1</sup>,  $E_{\sigma} = 0,6 \div 1$  эВ,  $E_g = 2$  эВ, и алмазоподобные пленки с  $\rho = 1,8 \div 2$  г/см<sup>3</sup>,  $\sigma(300\text{K}) \sim 10^{-13} - 10^{-15}$  Ом<sup>-1</sup>×см<sup>-1</sup>,  $E_{\sigma} = 1,2 \div 2,3$  эВ,  $E_g = 4,6$  эВ. Структура этих пленок была исследована с помощью электронной микроскопии и ИК спектроскопии [4]. В области валентных колебаний отчетливо видны три моды -  $\text{CH}_2$  (2920 см<sup>-1</sup>) и - $\text{CH}_3$  (2860 и 2950 см<sup>-1</sup>). В области деформационных колебаний наблюдались соответствующие полосы на 1450 см<sup>-1</sup> (- $\text{CH}_2$ ) и 1375 см<sup>-1</sup> (- $\text{CH}_2$ ). Эти колебания соответствуют углероду в тетраэдрической конфигурации (- $\text{SP}^3$ ). В области 3050 см<sup>-1</sup> различима слабая полоса валентных колебаний - $\text{CH}_2$  или =- $\text{CH}$  групп, в которой углерод находится в  $\text{SP}^2$ -конфигурации. При увеличении температуры осаждения от 250 до 300° С, (при  $E/P = 90$  В/мПа) эта полоса валентных колебаний (3050 см<sup>-1</sup>) становится более заметной. Это означает, что углерод находится в основном в  $\text{SP}^3$ -конфигурации. Оценка содержания водорода по ИК спектрам дает значения 15-35%, не противоречащие имеющимся в литературе данным. Строение поверхности и электронограмма дифракции электронов на просвет пленки алмазоподобного гидрогенизированного аморфного углерода, полученного при  $T_{\text{п}} = 250$  °С,  $E/P = 80$  В/мПа и  $\tau = 3$  с представлены на рис.

Рис. Строение поверхности и электронограмма дифракции электронов на просвет пленки алмазоподобного гидрогенизированного аморфного углерода



Измерения  $\alpha(h\nu)$  показали что, технологические условия осаждения сильно влияют на форму зависимости: соотношение участков с экспоненциальной и степенной зависимостями, внутризонное поглощение.

Измерения микротвердости пленок а–С:Н выполнены путем вдавливания алмазной пирамиды Виккерса по методике, разработанной для тонкопленочных материалов [2]. Результаты измерений представлены в таблице.

Таблица Результаты измерений свойств пленок

Номера образцов	Е/Р, В/м×Па	T <sub>п</sub> , °С	n	N, %	Н, ГПа	E <sub>σ</sub> , эВ	Характер разрушения
30	80	150	1,6	28	63,00	1,2	хрупкий, есть трещины
60	110	150	1,7	25	35,00	1,2	хрупкий, есть трещины
27	35	50	1,6	35	9,70	0,9	пластичный, трещин нет
38	100	200	1,8	20	23,00	1,6	пластичный, трещин нет
37	37	250	1,7	18	80,00	2,0	хрупкий, есть трещины
39	42	300	2,0	15	56,00	0,7	хрупкий, есть трещины

Микротвердость для пленок а–С:Н от условий осаждения зависит следующим образом: высокой микротвердостью обладают пленки при одинаковых температурах подложки T<sub>п</sub> = 150 °С, с низкими значениями Е/Р. Пленки полученные при низких температурах подложки T<sub>п</sub> = 50 ÷ 100 °С, полимерные с большим содержанием водорода (до 40 %) и с низкими значениями показателя преломления и микротвердости.

Исследованы также электрофотографические носители информации, состоящие из металлической подложки, фоточувствительного полупроводникового слоя селена и защитного слоя алмазоподобного углерода а–С:Н. Слой а–С:Н наносился на фотопроводник методом ПХ ГФО. Полупроводниковый слой селена на цилиндрические подложки наносился способом термического испарения. Исследовали основные электрофотографические параметры образцов с защитным и без защитного покрытия. Испытание образцов проводили на установке, имитирующей работу электрофотографического аппарата [3]. Эксперимент показал, что электрофотографические параметры в результате нанесения защитной пленки гидрогенизированного аморфного алмазоподобного углерода не ухудшаются и прочностные свойства после нанесения пленок возрастают.

#### Список литературы

1. Аверьянов В.А., Базилова Н.И., Звонарева Т.К., Чернышев А.В., Кудаярова В.Х., Котов В.М. ИК – спектры тонких пленок а–С:Н для защитных покрытий фоторецепторов // Электрография-91: тез. докл. межд. конф. Москва. 1991. Ч. II. С. 37-39.
2. Абдулвагабов М.Ш, Шахшаев Г.М., Сафаралиев Г.К., Гамзатов А.Г., Косарев А.И. Маника И.П. Теплофизические свойства пленок а–С:Н// Аморфные и микрокристаллические полупроводники: тез. докл. II межд. конф. Санкт-Петербург. 2000. С. 63-64.
3. Котов В.М., Мкртчян А.А., Аверьянов В.А., Жарких А.В., Чернышев А.В. Электрофотографический носитель информации с износостойким покрытием из а–С:Н // Электрография-91: тез. докл. межд. конф. Москва. 1991. Ч. II. С. 40-41.

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ  
всероссийской научно-технической конференции  
«ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СОВРЕМЕННОЙ МИКРО- И  
НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ»  
*посвященной памяти д.ф.-м.н., профессора Билалова Б.А.*  
(23-24 ноября 2020 г., Махачкала)

*Научное издание*

Формат 60x84 1/16. Бумага офсет 1. Печать ризографная. Гарнитура Таймс.  
Усл.п.л. 9,5. Заказ № 082-20. Тир. 100 экз. Отпеч. в тип. ИП Тагиева Р.Х.  
г.Махачкала, ул. Батырая, 149. Тел.: 8 928 048 10 45

**“ФОРМАТ”**