ISSN 1609–3577

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

# МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

3′14

**Индекс по каталогам «Пресса России» и «Урал Пресс» 47215**

МИСиС

***Учредитель:***
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Журнал основан в 1998 г.
Издается один раз в 3 месяца.

*Издатель*: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

*Почтовый адрес редакции:* 119119, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, МИСиС.
Тел.: (495) 638–45–31, внутренний 040–68,
e–mail: met.misis@inbox.ru.

Отпечатано в типографии Издательского дома «МИСиС, г. Москва, тел.: (499) 236–76–17.

Подписано в печать 03.03.2015.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 4601. Бумага офсетная.
Печ. л. 9,5. Тираж 150. Цена свободная.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (ПИ № ФС 77–59522 от 23.10.2014), предыдущее свидетельство № 016108 от 15.05.1997 (Минпечати РФ).

Редактор М. И. Воронова
Корректор К. С. Чарчян
Набор А. В. Щемерова
Верстка А. А. Космынина

***Главный редактор***
**ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,**
д–р физ.–мат. наук, проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)

***Заместители главного редактора***
**ОСИПОВ Юрий Васильевич,** канд. физ.–мат. наук, доц.;,
**КОСТИШИН Владимир Григорьевич,** д–р физ.–мат. наук, доц.
*(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)

***Ответственный секретарь редакции***
Космынина Арина Александровна

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

**Акчурин Р. Х.,** д–р техн. наук, проф. *(МИТХТ, Москва, Россия*)
**Асеев А. Л.,** акад. РАН *(ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия*)
**Бублик В. Т.,** д–р физ.–мат. наук, проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
**Вуль А. Я.,** д–р физ.–мат. наук, проф. *(ФТИ им. Иоффе РАН, Санкт–Петербург, Россия*)
**Гуляев Ю. В.,** акад. РАН *(ИРЭ РАН, Москва, Россия*)
**Дашевский М. Я.,** проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
**Двуреченский А. В.,** проф., член–кор. РАН *(ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия*)
**Казанский А. Г.,** д–р физ.–мат. наук *(МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*)
**Калошкин С. Д.,** д–р физ.–мат. наук, проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
**Кобелева С. П.,** канд. физ.–мат. наук, доц. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
**Ковалев А. Н.,** д–р физ.–мат. наук, проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
**Кожитов Л. В.,** д–р техн. наук, проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
**Козлова Н. С.,** канд. физ.–мат. наук *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
**Литовченко В. Г.,** акад. УК АН *(ИФП им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина*)
**Маняхин Ф. И.,** д–р физ.–мат. наук, проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
**Мордкович В. Н.,** д–р физ.–мат. наук, проф. *(ИПТМ РАН, Черноголовка, Россия*)
**Наими Е. К.,** д–р физ.–мат. наук, проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
**Новоторцев В. М.,** акад. РАН *(ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия*)
**Орликовский А. А.,** акад. РАН *(ФТИАН, Москва, Россия*)
**Сафаралиев Г. К.,** проф., член–кор. РАН *(ДГУ, Махачкала, Россия*)
**Соболев Н. А.,** проф. *(Университет Авейро, Авейро, Португалия)*
**Тодуа П. А.,** д–р физ.–мат. наук, проф. (*ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия*)
**Федотов А. К.,** проф. *(БГУ, Минск, Беларусь*)
**Чаплыгин Ю. А.,** проф., член–кор. РАН *(МИЭТ, Москва, Россия*)
**Бланка Х.,** проф. *(Университет Овьедо, Овьедо, Испания)*
**Маппс Д. Дж.,** проф. *(Университет Плимута, Плимут, Великобритания)*
**Пенг Х. Х.,** проф. *(Университет Бристоля, Бристоль, Великобритания)*
**Васкес Л.,** проф., докт. физики *(Университет Комплутенс, Мадрид, Испания)*

*Журнал по решению ВАК Минобразования РФ включен в «Перечень периодических и научно–технических изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук».*

© «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2014
© НИТУ«МИСиС», 2014

ISSN 1609–3577

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII

# MATERIALY ELEKTRONNOI TEKHNIKI

3'14

MIS&S

***Founders:***
National University of Science and Technology «MISiS»

**Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 3**

*The Magazine was founded in 1998 and is published once in 3 months.*

**Address of correspondence:**
National University of Science and Technology «MISiS»,
119049, Russia, Moscow, Leninskiy prospekt 4.
Tel./fax: +7(495)638–45–31,
e–mail: met.misis@inbox.ru.

The magazine «Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering» is registered in Federal Service for Supervision in the Sphere of Mass Communications (PI number FS 77–59522 of 10.23.2014), the previous certificate number 016108 from 15.05.1997.

Editor M. I. Voronova
Corrector K. S. Charchyan
Typesetting A. V. Shchemerova

***Editor–in–Chief***
**Yuri Nikolaevich Parkhomenko,** Prof., Dr. Sci. (Phys.–Math.),
Scientific Chief of the State Scientific–Research and Design Institute of Rare–Metal Industry «Giredmet» JSC, Head of Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics at the MISiS

***Deputy Editor–in–Chief***
**Yuri Vasil'evich Osipov,** Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof.,
Deputy Director of the College of New Materials and Nanotechnologies, Head of Department of the Semiconductor Electronics and Semiconductor Physics at the MISiS

**Vladimir Grigor'evich Kostishin,** Dr. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof.,
Head of Department of the Technology of Electronic Materials at the MISiS

*Assistant Editor*
Arina Aleksandrovna Kosmynina

**EDITORIAL BOARD**

**R. Kh. Akchurin,** Dr. Sci. (Eng.), Prof., Moscow, Russia
**A. L. Aseev,** Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Novosibirsk, Russia
**V. T. Bublik,** Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia
**Yu. A. Chaplygin,** Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Moscow, Russia
**Yu. V. Gulyaev,** Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Moscow, Russia
**M. Ya. Dashevskii,** Prof., Moscow, Russia
**A. V. Dvurechenskii,** Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Novosibirsk, Russia
**A. G. Kazanskii,** Dr. Sci. (Phys.–Math.), Moscow, Russia
**S. D. Kaloshkin,** Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia
**S. P. Kobeleva,** Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof., Moscow, Russia
**A. N. Kovalev,** Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia
**L. V. Kozhitov,** Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia
**N. S. Kozlova,** Cand. Sci. (Phys.–Math.), Moscow, Russia
**V. G. Litovchenko,** Academician of the Ukrainian Academy of Sciences (Ukraina), Kiev, Ukraine
**F. I. Manyakhin,** Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia
**V. N. Mordkovich,** Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Chernogolovka, Russia
**E. K. Naimi,** Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia
**V. M. Novotortsev,** Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Moscow, Russia
**A. A. Orlikovskii,** Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Moscow, Russia
**G. K. Safaraliev,** Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Makhachkala, Republic of Dagestan, Russia
**N. A. Sobolev**, Prof. (Aveiro, Portugal)
**P. A. Todua,** Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia
**A. K. Fedotov,** Prof., Minsk, Belarus
**A. Ya. Vul',** Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Saint Petersburg, Russia
**H. Blanca,** Prof., Oviedo, Spain
**D. J. Mapps,** Prof., Plymouth, United Kingdom
**H.–X. Peng,** Prof., Bristol, United Kingdom
**L. Vazquez,** Ph. D., Prof., Madrid, Spain

*In accordance with a resolution of the Higher Attestation Committee at the Ministry of Education of the Russian Federation, the Magazine is included in the «List of Periodical and Scientific and Technical Publications Issued in the Russian Federation in which the Publication of the Main Results of Dr.Sci. Theses is Recommended».*

© «Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki», 2014
© National University of Science and Technology «MISiS», 2014

# СОДЕРЖАНИЕ №3(67), 2014

**Ю. М. Шульга, Н. Ю. Шульга, Ю. Н. Пархоменко**
Углеродные наноструктуры, восстановленные из оксида графита, как материалы для электродов суперконденсаторов ..... 157

## МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

**Н. С. Козлова, О. А. Бузанов, М. Б. Быкова, Е. В. Забелина, В. Н. Корноухов, А. П. Козлова, А. Г. Черных**
Исследование монокристаллов $CaMoO_4$ с низким остаточным поглощением ..... 168

**О. М. Кугаенко, Е. С. Торшина, В. С. Петраков, О. А. Бузанов, С. А. Сахаров**
Анизотропия микротвердости кристаллов семейства лангасита ..... 174

## МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**И. И. Канева, В. Г. Костишин, В. Г. Андреев, Д. Н. Читанов, А. Н. Николаев, Е. И.Кислякова**
Получение гексаферрита бария с повышенными изотропными свойствами ..... 183

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

**К. К. Абгарян, П. А. Сеченых, И. А. Супрядкина**
Объектно–реляционная архитектура информационной поддержки многомасштабной схемы расчета многослойной полупроводниковой наноструктуры ..... 189

## ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

**О. С. Комков, Д. Д. Фирсов, Е. А. Ковалишина, А. С. Петров**
Определение толщины автоэпитаксиальных слоев арсенида индия методом инфракрасной Фурье–спектроскопии ..... 194

**Е. Н. Ермакова, С. В. Сысоев, Л. Д. Никулина, И. П. Цырендоржиева, В. И. Рахлин, М. Л. Косинова, Ф. А. Кузнецов**
Синтез и характеризациятриметил(фенил)силана — предшественника для газофазных процессов осаждения пленок $SiC_x$ : H ..... 199

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

**А. Ф. Коваленко, А. А. Воробьев**
Метод определения неразрушающих режимов импульсного лазерного отжига диэлектрических и полупроводниковых пластин ..... 206

**С. А. Шевченко, А. Н. Терещенко, А. А. Мазилкин**
Взаимодействие многозарядных примесей с дислокациями в монокристаллах германия ..... 211

**М. Н. Орлова, С. Ю. Юрчук, С. И. Диденко, К. И. Таперо**
Изучение деградации фотоэлектрических преобразователей на основе наногетероструктур $A^{III}B^{V}$ в условиях ионизирующего излучения ..... 217

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

**А. Э. Бердиев, И. Н. Ганиев, Х. Х. Ниезов, Ф. У. Обидов, Р. А. Исмоилов**
Влияние иттрия на анодное поведение сплава АК1М2 ..... 224

**К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ ..... 228**

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 3.

# CONTENTS, 3(67), 2014

**Yu. M. Shulga, N. Yu. Shulga, Yu. N. Parkhomenko**
Carbon Nanostructures Reduced From Graphite Oxide as Electrode Materials for Supercapacitors .....157—167

## MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

**N. S. Kozlova, O. A. Buzanov, M. B. Bykova, E. V. Zabelina, V. N. Kornoukhov, A. P. Kozlova, A. G. Chernykh**
Investigation of Single Crystals $CaMoO_4$ with Low Residual Absorption .....168—173

**O. M. Kugaenko, E. S. Torshina, V. S. Petrakov, O. A. Buzanov, S. A. Sakharov**
Anisotropy of Microhardness Crystals of the Langasite Family.....174—182

## MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

**I. I. Kaneva, V. G. Kostishin, V. G. Andreev, D. N. Chitanov, A. N. Nikolaev, E. I. Kislyakova**
Obtaining Barium Hexaferrite Brand 7BI215 with Isotropic Properties .....183—188

## SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

**K. K. Abgaryan, P. A. Sechenykh, I. A. Supriadkina**
Object–Relational Architecture of Information Support of the Multi–Circuit Calculation Multilayer Semiconductor Nanostructures.....189—193

## EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

**O. S. Komkov, D. D. Firsov, E. A. Kovalishina, A. S. Petrov**
Determination of Indium Arsenide Autoepitaxial Layer Thickness by Fourier–Transform Infrared Spectroscopy.....194—198

**E. N. Ermakova, S. V. Sysoev, L. D. Nikulina, I. P. Tsyrendorzhieva, V. I. Rakhlin, M. L. Kosinova, F. A. Kuznetsov**
Trimethyl(phenyl)silane — a Precursor for Gas Phase Processes of $SiC_x$ : H Film Deposition: Synthesis and Characterization .....199—205

## PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

**A. F. Kovalenko, A. A. Vorobiev**
Method of Determining Nondestructive Pulse Laser Annealing Modes for Dielectric and Semiconductor Wafers .....206—210

**S. A. Shevchenko, A. N. Tereshchenko, A. A. Mazilkin**
Interaction of Multicharge Impurities with Dislocations in Germanium Single Crystals .....211—216

**M. N. Orlova, S. Yu. Yurchuk, S. I. Didenko, K. I. Tapero**
Study of Degradation of Photovoltaic Cells Based on $A^3B^5$ Nanoheterostructures Under Ionizing Radiation.....217—223

## GENERAL QUESTIONS

**A. E. Berdiev, I. N. Ganiev, H. H. Niyozov, F. U. Obidov, R. A. Ismoilov**
Influence of Yttrium on the Anodic Behavior of the Alloy AK1M2.....224—227

**AUTHORS' RULES ..... 228**

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 157–167.*
*ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609–3577–2014–3–157–167*

УДК 544.6.076.326.–022.532

# УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ, ВОССТАНОВЛЕННЫЕ ИЗ ОКСИДА ГРАФИТА, КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

**© *2014 г.* Ю. М. Шульга, Н. Ю. Шульга, Ю. Н. Пархоменко**
***Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,***
***Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия***

Рассмотрены способы получения и свойства углеродных наноматериалов (оксида графита, оксида графена, восстановленного оксида графена), которые используют в качестве электродов суперконденсаторов. Описаны способы получения оксида графита с последующим выделением из него оксида графена и восстановлением оксида графена термическим, фотохимическим и химическим способами. Проанализированы данные по составу и концентрации функциональных групп в оксиде графена, а также его элементный состав. Приведены результаты анализа физических, электрохимических, термических и оптических свойств оксида графена и его производных. С помощью метода РФЭС оценено соотношение кислородсодержащих функциональных групп. Установлено наличие частичного поверхностного восстановления. Водородсодержащие функциональные группы охарактеризованы с помощью ИК–спектроскопии. Рассмотрен метод оценки размеров графеновых кристаллитов с помощью спектров комбинационного рассеяния. Термогравиметрическим методом проанализированы потери массы при нагреве. Методом масс–спектрометрии изучено газовыделение из оксида графена при термическом и фотохимическом восстановлении. Наглядно продемонстрировано, что эти способы восстановления различаются по составу выделяющихся газов. Описан химический способ восстановления оксида графена с помощью гидразина.

**Ключевые слова:** суперконденсаторы, оксид графита, оксид графена, восстановление оксида графена, графеновые материалы, композиты с проводящими полимерами.

## Введение

В научной литературе можно найти утверждение, что к 2050 г. потребление энергии возрастет в 2 раза по сравнению с уровнем 2002 г. [1]. Предполагается, что достичь этого уровня возможно только с использованием нанотехнологии, которая открывает новые горизонты в создании материалов для устройств хранения и преобразования энергии. Большие надежды возлагают на углеродные наноматериалы, которые обладают уникальными свойствами, такими как малый удельный вес, высокая стабильность в агрессивных средах, большая вариабельность тепло– и электропроводимости.

Ниже рассмотрены вопросы получения и свойства углеродных наноматериалов, которые предполагается использовать в основном в качестве электродов суперконденсаторов.

Суперконденсатор **(СК)** функционально представляет собой гибрид конденсатора и химического источника тока. В простейшем виде СК — это конденсатор с электролитом, обкладками в котором является двойной электрический слой **(ДЭС)** на границе раздела электролита и электрода. Поскольку толщина ДЭС мала по сравнению с расстояниями между пластинами в обычном конденсаторе, то и энергия, запасаемая СК, существенно превышает энергию в случае конденсатора тех же размеров. Отсюда и возникла приставка «супер». Емкость конденсатора с ДЭС будет расти с ростом поверхности электрода. ДЭС возникает при контакте двух фаз, одна из которых является жидкой. В отличие от плоского конденсатора, ДЭС имеет диффузное строение. В электролите существенная толщина диффузионного слоя может отрицательно сказываться на зарядно–разрядных характеристиках СК. Подбор электролита также является большой проблемой, но в рамках настоящего обзора этот вопрос рассматриваться не будет. Отметим, что конденсатор с ДЭС на пористых угольных электродах был впервые запатентован в 1957 г. фирмой «Дженерал Электрик» [2].

Накопление энергии при заряде СК может также происходить в результате окислительно–восстановительных реакций на границах электрод—электролит. При разряде эти же реакции идут в обратном направлении. Основным отличием таких СК от аккумуляторов является то, что электрохимические процессы про-

**Шульга Юрий Макарович** — кандидат хим. наук, ведущий научный сотрудник; **Шульга Наталья Юрьевна** — инженер 1–ой категории, e–mail: shulgany@gmail.com; **Пархоменко Юрий Николаевич** — доктор физ.–мат. наук, профессор, заведующий кафедрой.

исходят исключительно на поверхности электрода, что приводит к более высокой скорости протекания электрохимических процессов за счет отсутствия диффузионных затруднений. Этот тип емкости принято называть псевдоемкостью. Псевдоемкость может существенно превосходить емкость ДЭС по величине, но при циклировании псевдоемкость СК падает быстрее емкости ДЭС, поскольку обратимость химических реакций, как правило, меньше обратимости физического разделения зарядов.

Конструкция СК может быть асимметричной, в которой на одном электроде накопление энергии происходит в ДЭС, а на другом — благодаря протеканию электрохимических процессов. В принципе оба типа накопления энергии могут иметь место и на одном электроде.

Идеальным материалом для создания электрода СК мог бы стать собственно графен [3], который обладает как высокой удельной поверхностью, так и высокой проводимостью. Однако препятствием на этом пути является термодинамическая нестабильность графена как двухмерного объекта и сильное ван–дер–ваальсово притяжение между нанолистами графена. Очевидно, что для данного применения требуется 3D–графеновый материал, при этом необязательно на основе чистого графена.

## Получение оксида графита и выделение из него оксида графена

Один из наиболее перспективных способов получения в больших количествах материала, который похож на графен тем, что его основой также является монослой атомов углерода, — это выделение оксида графена из оксида графита. Оксид графита известен с 1859 г. [4]. В настоящее время для получения оксида графита используют метод Хаммерса [5]. Детали получения оксида графита с помощью модифицированного метода Хаммерса, используемого в ИПФХ РАН, более подробно описаны в работе [6].

Расстояние между слоями атомов углерода в оксиде графита (0,7—1,2 нм в зависимости от глубины окисления и длительности пребывания в воде) значительно выше, чем в графите (0,335 нм). Это существенно ослабляет ван–дер–ваальсово притяжение между слоями, и становится возможным получение водных суспензий, состоящих из листов, которые называют оксидом графена и которые можно представить как листы графена, покрытые такими кислородсодержащими функциональными группами, как гидроксильные (—ОН) и эпоксидные (С—О—С). На краях листов присутствует также небольшое количество карбонильных (С=О) и карбоксильных (СООН) групп.

Расщепление оксида графита проводят по методике, описанной в работе [6]. Исследование методом атомно–силовой микроскопии осадка, полученного при высушивании капли водной суспензии оксида графена на атомно–гладкой подложке (из высокоориентированного графита или слюды) показало присутствие частичек толщиной приблизительно 0,6 нм, что соответствует толщине однослойной частицы оксида графена [7]. Возможно получение дисперсий, состоящих на 80 % из однослойных листов оксида графена [8].

## Свойства оксида графена

***Элементный состав оксида графена.*** Ниже приведены данные об элементном составе как оксида графена, так и оксида графита (не делая между ними различия). Это связано с тем предположением, что расслоение оксида графита происходит без изменения состава, а анализ оксида графена предполагает его выделение из суспензии.

Коммерчески доступный оксид графена американской фирмы Graphene Supermarket [8] содержит 79 % углерода и 20 % кислорода. Оставшийся 1 % скорее всего принадлежит водороду. Так, B. C. Brodie [4] полученному им оксиду графита приписывает состав C : O : H = 61,04 : 37,11 : 1,85, или в молекулярном представлении $C_{2,19}O_{1,00}H_{0,80}$. Полученные по модифицированному методу Хаммерса свежие образцы оксида графита содержали 50,10 % углерода, 44,81 % кислорода и 2,69 % водорода [9]. Если просуммировать эти данные, то сумма получается менее 100 %. Это связано с тем, что в реальном образце остаются технологические примеси, которые трудно удалить в процессе промывки дистиллированной водой, поскольку такие примеси могут находиться в закрытых порах оксида графита. Однако после расслоения оксида графена и последующего центрифугирования можно путем ряда последовательных осаждений получить более чистый материал. Анализ представленных данных позволяет сделать заключение, что состав оксидов графита и графена является переменным, зависящим от многих факторов. По этой причине элементный состав необходимо знать для каждой партии, которую предполагается использовать в технологической цепочке.

***Рентгеновские фотоэлектронные спектры оксида графена.*** Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию **(РФЭС)** широко используют для аттестации углеродных материалов вообще и оксида графена в частности (см., например, работу [10]). РФЭС–спектры, помимо прочего, также содержат информацию о составе, но не всего образца, а только тонкого приповерхностного слоя. Понятно, что для однослойных нанолистов оксида графена состав, определенный методом РФЭС, должен совпадать с составом в объеме.

На рис. 1 приведен обзорный РФЭС–спектр оксида графена **(ОГ)**, точнее пленки, полученной при осаждении суспензии ОГ. Наряду с пиками, обусловленными углеродом и кислородом, на спектре можно также видеть линии серы. Наличие серы

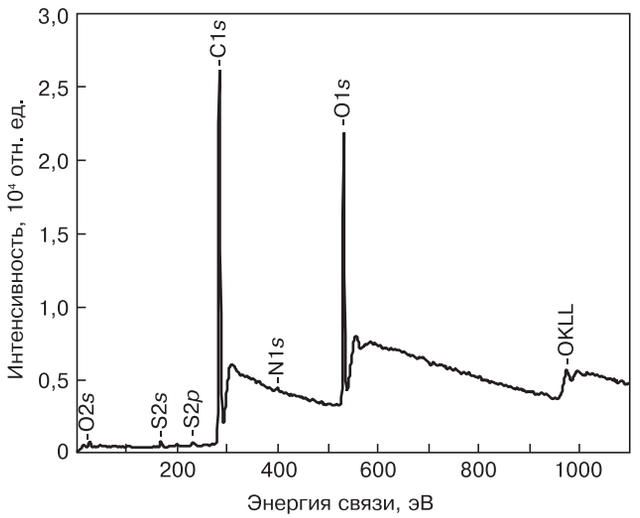



Рис. 1. Обзорный РФЭС–спектр пленки ОГ. Пик хлора Cl2*p* — ~200 эВ

связано с неполной отмывкой от технологических примесей (см. выше). Концентрация кислорода составляла 18—25 % (ат.) (разброс концентраций получен по результатам анализа в 4 точках, которые визуально отличались). Концентрации серы, азота и хлора составляли 0,6—1,3 и менее 0,3 и 0,2 % (ат.) соответственно. Эти данные относятся к стандартному углу эмиссии φ = 45° (φ — угол между поверхностью образца и осью анализатора).

Для увеличения эффективной глубины анализа угол φ увеличили до 75°. При этом концентрация кислорода увеличилась примерно на 3 % (ат.), концентрации примесных элементов практически не изменились.

В спектрах C1*s* высокого энергетического разрешения (рис. 2, см. вторую стр. обложки) можно видеть 3 пика: пик *1* (284,5 эВ) от атомов углерода, связанных с атомами углерода в сетке графена; пик *2* (286,5 эВ) от атомов углерода, связанных одинарной связью с атомом кислорода; и пик *3* (288,5 эВ) от атомов углерода карбонильных групп, что согласуется с литературными данными [11—16]. При увеличении

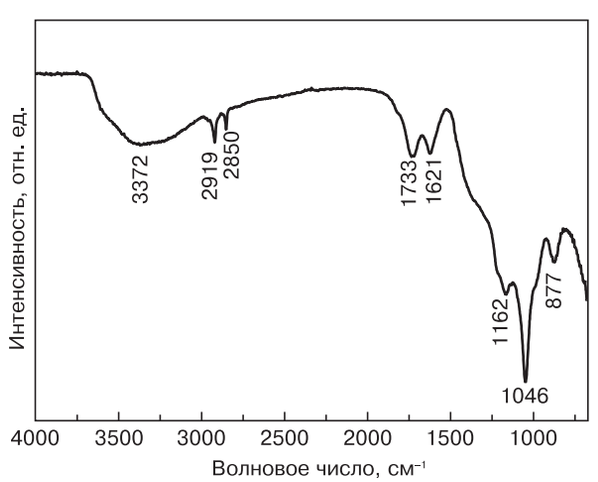



Рис. 3. ИК–спектр пленки, полученной при осаждении суспензии ОГ

угла φ наблюдается увеличение относительной интенсивности пиков *2* и *3*. Эти изменения указывают на то, что при хранении на воздухе происходит восстановление приповерхностных слоев пленки ОГ.

***Инфракрасные спектры оксида графена.*** На рис. 3 представлен ИК–спектр пленки, полученной при осаждении суспензии ОГ графена. Согласно имеющимся в литературе данным [17—19], полосы поглощения в диапазоне волновых чисел 3000—3700 $см^{-1}$ можно приписать валентным колебаниям связей О—Н. Что касается происхождения узких полос поглощения при 2919 и 2850 $см^{-1}$, то, по–видимому, они являются валентными колебаниями С—Н–связей алифатических групп углеводородных загрязнений поверхности бумаги, которая хранилась на воздухе в химической лаборатории. Полоса поглощения при 1733 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям связей С=О в карбонильных группах и/или кетонах, а при 1620 $см^{-1}$ скорее всего является составной: вклад в эту полосу вносят как колебания двойных связей С=С [20], так и деформационные колебания молекул воды. Полоса поглощения при 1162 $см^{-1}$ относится к колебаниям связей С—ОН [21], а полоса поглощения при 1046 $см^{-1}$ — к колебаниям С—О–связей, в том числе и алкоксидных и эпоксидных групп [22]. Полосу поглощения при 877 $см^{-1}$ в ИК–спектре ОГ фиксировали также и другие авторы (см., например, работу [22]). Однако отнесение этой полосы поглощения в литературе обнаружено не было. По мнению авторов, в этой области могут лежать деформационные колебания эпоксидных групп.

***Спектры комбинационного рассеяния оксида графена.*** Спектры комбинационного рассеяния **(КР)** часто используют для аттестации различных углеродных структур. Алмаз в спектре КР проявляется в виде узкого пика при 1332 $см^{-1}$ (часто, для удобства, этому пику приписывают значение 1333 $см^{-1}$ (см., в частности работы [23—25]). В спектре КР «хорошего» графита (например, высокоориентированного пиролитического графита) наиболее интенсивный узкий пик, обозначаемый обычно как пик G [26], находится при 1580 $см^{-1}$. В случае графита с большим числом дефектов в спектре появляется пик D (*«disorder» peak*), расположенный приблизительно при 1350 $см^{-1}$.

На рис. 4 представлен характерный КР–спектр ОГ. Положение отдельных пиков на спектрах приведено в табл. 1. Обозначение пиков сделано в соответствии с обозначениями, принятыми в литературе (см., например работу [33]).

В литературе для оксида графита приводятся значения от 1582 до 1603 $см^{-1}$. Поэтому можно сделать вывод, что при большой полуширине полосы положение ее максимума, определенное с точностью до 1 $см^{-1}$, вряд ли является надежным параметром аттестации материала. В работе [25] отношение интенсивности пиков D и G ($I_D/I_G$) связали с раз-

мером $L_a$ графеновых кристаллитов в базисной плоскости:

$$L_a = 2{,}4 \cdot 10^{-10}\ \lambda_л^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}, \qquad (1)$$

где $\lambda_л$ — длина волны возбуждающего лазера, нм; $I_D, I_G$ — интегральные интенсивности D– и G–полосы соответственно.

Расчет размеров графеновых кристаллитов по формуле (1) дал значения $L_a$ = 33 и 16 нм для образцов, отношение $I_D/I_G$ для которых приведено в табл. 1. По мнению авторов, полученные значения являются завышенными, но их можно использовать для сравнительного анализа разных образцов.

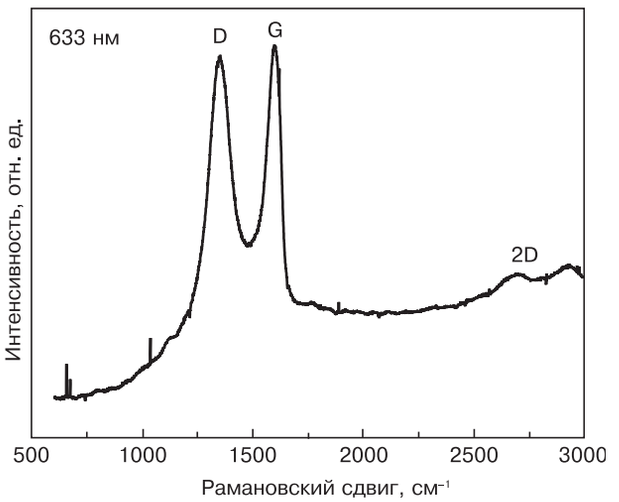



Рис. 4. КР–спектр ОГ

Таблица 1

**Положение, полуширина и отношение интегральных интенсивностей основных полос в спектрах комбинационного рассеяния образцов оксида графена**

| Положение пика, $см^{-1}$ | | $I_D/I_G$ | λ, нм | Источник |
|---|---|---|---|---|
| D–полоса | G–полоса | | | |
| 1334 | 1582 | 1,16 | 633 | [27] |
| 1350 | 1595 | Нет свед. | 633 | [28] |
| 1347 | 1603 | 1,2 | 532 | [29] |
| 1363 | 1594 | Нет свед. | 514 | [30] |
| 1375 | 1588 | Нет свед. | 514 | [31] |
| — | 1593 | Нет свед. | 514 | [32] |

***Термические свойства оксида графена.*** Термогравиметрический анализ **(ТГА)**, проведенный в инертной атмосфере, показал [33], что нагрев ОГ в инертной атмосфере сопровождается потерей массы. На термогравиметрической кривой ОГ можно выделить три стадии (рис. 5). На первой стадии (от комнатной температуры до 100 °С) потеря массы связана с потерей адсорбированной воды. На второй хорошо выраженной стадии (180—240 °С) также происходит выделение молекул воды, которые образуются при взаимодействии двух гидроксильных групп. Молекулы CO и $CO_2$ образуются как на этой стадии, так и при более высоких температурах. Подтверждение такого состава газов, выделяющихся при нагреве ОГ, было получено с использованием масс–спектрометрии (см. ниже, а также работу [34]).

***Проводимость оксида графена.*** Однослойные нанолисты ОГ являются изоляторами [35]. Измеренное сопротивление однослойных пленок ОГ превышало $10^{12}$ Ом/□ [36]. Однако ситуация резко меняется, если из нанолистов ОГ сформировать пленку. Проводимость такой пленки зависит от среды, в которой находится пленка [6, 37]. На рис. 6 приведены зависимости тока от времени для пленки ОГ, помещенной в пары различных растворителей. Эти зависимости, по–видимому, можно объяснить тем, что в пленках ОГ возникает протонная проводимость, обусловленная диссоциацией молекул воды между нанолистами ОГ.

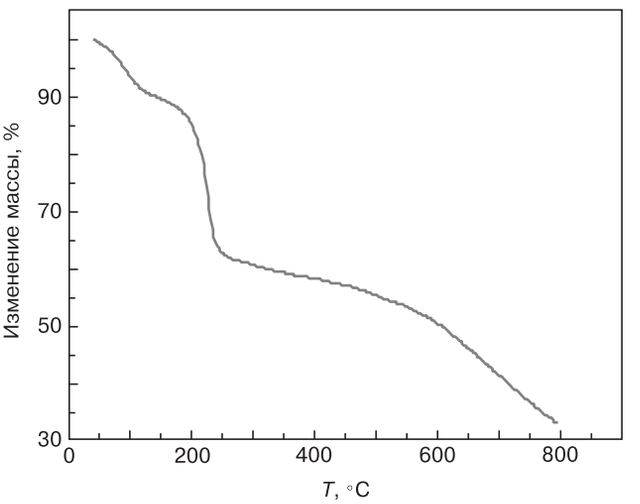



Рис. 5. Термогравиметрическая кривая

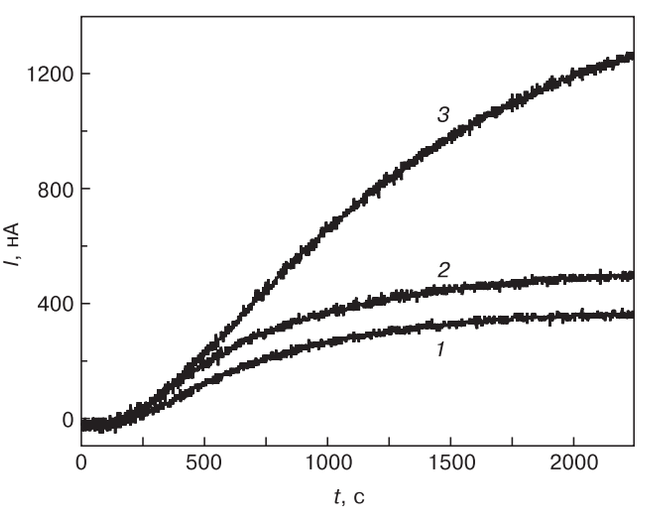



Рис. 6. Зависимости тока от времени для пленки ОГ, помещеной в пары тяжелой воды $D_2O$ (*1*), легкой воды $H_2O$ (*2*) и 10%–ного раствора уксусной кислоты в воде (*3*)

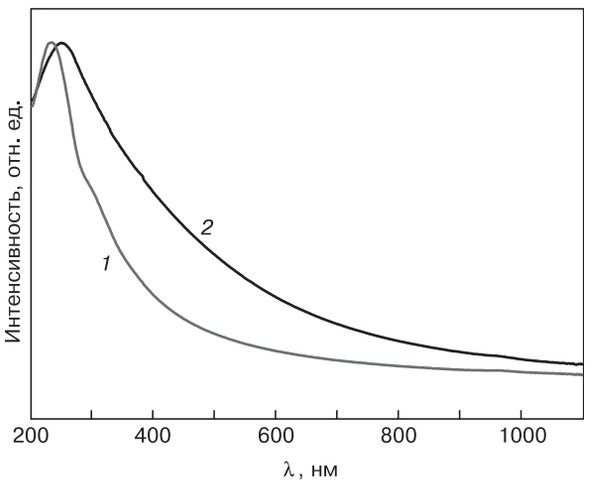



Рис. 7. Оптические спектры водной суспензии ОГ до (*1*) и после (*2*) УФ–облучения

***Оптические спектры оксида графена.*** Оптический спектр водной суспензии ОГ [7] представлен на рис. 7. По своей форме спектр совпадает с формой спектров, полученных ранее (см., например, работы [38—40]). Поглощение с максимумом при 228—231 нм связывают с возбуждением π–плазмона [38, 41, 42] в углеродных структурах с числом π–электронов, существенно меньшем единицы в расчете на один атом углерода. Небольшое изменение положения максимума у разных авторов, возможно, связано с разной концентрацией π–электронов, участвующих в плазменных осцилляциях.

### Восстановление оксида графена

Разработка методов восстановление ОГ имеет принципиальное значение, поскольку при этом восстанавливаются полностью или частично (в зависимости от степени восстановления) уникальные свойства графена. Особенно привлекательным восстановление становится после того, как ОГ помещен в заданный материал (например, полимерный композит) или устройство (например, светопроницаемый электрод). Еще раз отметим: полное восстановление графена из ОГ для многих применений является необязательной задачей. Поэтому продукт, образующийся при восстановлении ОГ, будем так и называть — восстановленный ОГ **(ВОГ)**. В англоязычной литературе для этого продукта часто используют сокращение rGO (*reduced OG*).

***Термическое восстановление.*** Основным компонентом газа, образующегося при нагреве ОГ от комнатной температуры до 150 °С, является $CO_2$, о чем свидетельствует наиболее интенсивный пик в масс–спектре при $m/z = 44$ (рис. 8). Потеря массы образца в этом температурном интервале, по данным метода ТГА, не превышает 1 %. Стоит отметить, что интенсивность пика при $m/z = 28$ равна 40 % интенсивности основного пика при $m/z = 44$ в масс–спектре чистого $CO_2$, а интенсивность пика при $m/z = 28$ в спектре *1* на рис. 8 составляет 59 %. Следовательно, в газе, образующемся при нагреве ОГ, присутствуют не только молекулы $CO_2$, но и молекулы CO. Кроме оксидов углерода CO и $CO_2$, газ содержит небольшое количество воды (пик при $m/z = 18$), в то время как в спектре нет пика, соответствующего молекулярному кислороду $O_2$.

Довольно неожиданный результат, полученный из анализа масс–спектров, — это выделение метана из ОГ. В спектре, помимо ожидаемого пика с $m/z = 15{,}99$, (ионы $[O]^+$), присутствует пик с $m/z = 16{,}03$ (см. рис. 8, вставка), соответствующий ионам $[CH_4]^+$. Следует отметить, что после откачки и последующего нагрева ОГ до более высоких температур выход метана в газовую фазу не наблюдали.

$CO_2$ остается основным компонентом газов, образующихся в интервале температур от 150 до 230 °С (см. рис. 8, спектр *2*,), где, согласно данным ТГА [30, 43], имеет место максимальное газовыделение. Неожиданно оказалось, что интенсивность пика с $m/z = 28$ может быть полностью описана фрагментацией $CO_2$. Кроме $CO_2$ и $H_2O$, в газовой фазе над образцом в этом температурном интервале присутствуют в не-

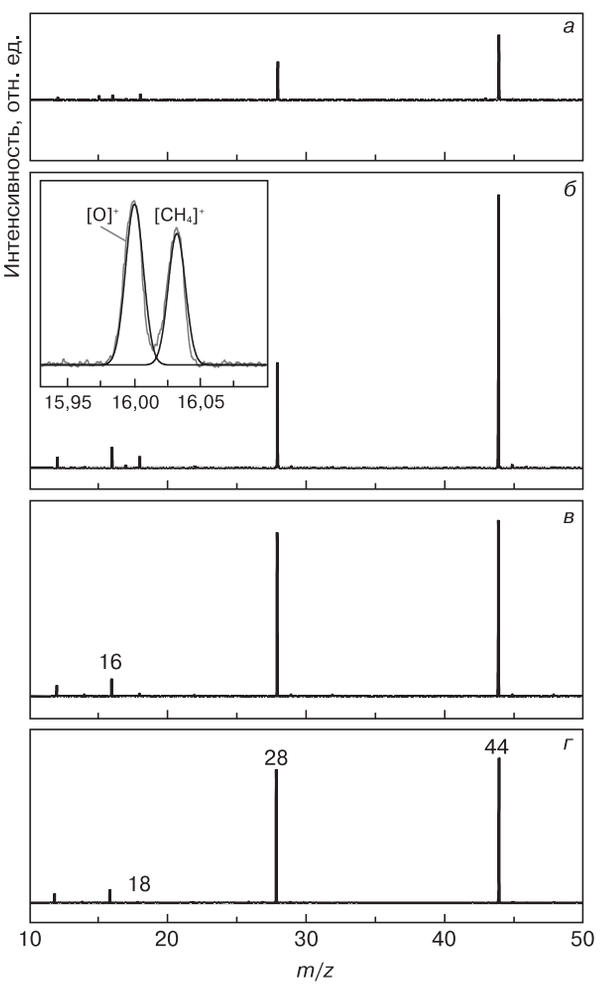



Рис. 8. Масс–спектры газов, образующихся при нагреве ОГ в вакууме в различных температурных интервалах: *а* — 23—150 °С; *б* — 150—230 °С; *в* — 230–300 °С; *г* — 300—460 °С.
Вставка — увеличенный фрагмент кривой *1*

больших количествах формальдегид ($m/z$ = 29 и 30), молекулярный кислород ($m/z$ = 32) и комплекс муравьиной кислоты с водой ($H_2O$ и HCOOH, $m/z$ = 64).

Пики при $m/z$ = 44 имеют наибольшую интенсивность в масс–спектрах газов, выделенных при более высоких температурах (интервалы 230—300 и 300—460 °C). При этом относительная интенсивность пика с $m/z$ = 28 увеличивается более чем в два раза. В газовой фазе присутствуют также молекулы $H_2O$ и $H_2O$ • HCOOH. Молекулярный кислород исчезает в диапазоне температур 300—460 °C.

***Фотохимическое восстановление.*** Преимущество фотохимического восстановления перед другими способами восстановления заключается в том, что его можно проводить при низких температурах. Недостатком этого способа является то, что матрица, в которой находятся нанолисты ОГ, если речь идет о композите, должна быть прозрачна. Тем не менее фотохимическому восстановлению посвящено много публикаций (см., например, работы [44—46]). Остановимся здесь на некоторых особенностях фотохимического восстановления ОГ.

Масс–спектр газа, который образуется при облучении пленки ОГ полным светом ртутной лампы ДРШ–1000, представлен на рис. 9 [34]. Наиболее интенсивный пик соответствует $m/z$ = 28, далее следуют пики с $m/z$ = 18 и 44. Отметим, что главное отличие приведенного спектра от спектров газов, которые образуются при термическом восстановлении ОГ, заключается в более высоком значении отношения $I(CO)/I(CO_2)$. Это указывает на то, что реакции, протекающие при фотовосстановлении и термическом восстановлении ОГ, отличаются друг от друга.

На рис. 10 (см. вторую стр. обложки) представлены ИК–спектры пленки оксида графита, нанесенной на подложку Тефлон ФЭП (кривая *1*) и облученной в вакууме (~$10^{-5}$ Па) светом криптоновой лампы КсР–2А в течение 215 мин (кривая *2*) и 500 мин (кривая *3*) [47]. Обработка пленки монохроматическим вакуумным ультрафиолетовым излучением приводит к существенным изменениям в ее химическом составе, прежде всего связанном с процессом фотовосстановления и уменьшением концентрации кислородсодержащих групп. Так, уже после 215 мин облучения существенно уменьшается общая концентрация ОН–содержащих групп, которым отвечает широкая полоса поглощения в области 3000—3700 $см^{-1}$. Вместе с этим практически полностью исчезает перегиб при 1620 $см^{-1}$, приписываемый деформационным колебаниям молекул воды, и существенно уменьшаются интенсивности полос поглощения 1360—1380 и 1060—1080 $см^{-1}$, отвечающие колебаниям связи С—ОН и фенилгидроксильным группам соответственно. Дальнейшее облучение вакуумным ультрафиолетом приводит к полному исчезновению линий, отвечающих присутствию гидроксила, связанного с фенильной группой (1060—1080 $см^{-1}$), и входящего в состав группы С—ОН (1220—1230 $см^{-1}$). Однако

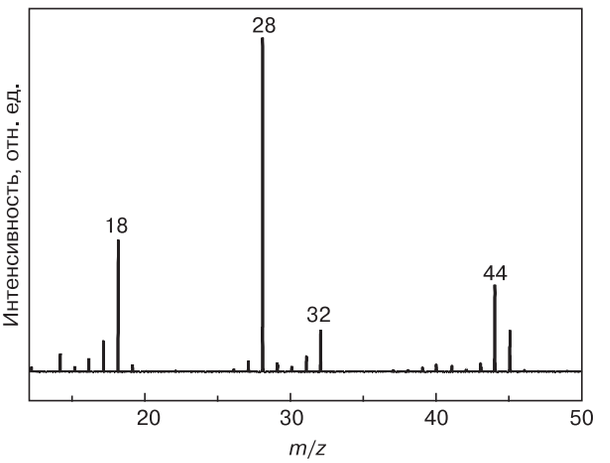



Рис. 9. Масс–спектр газов, образующихся при фотовосстановлении пленки ОГ в вакууме

интенсивность линии поглощения, обусловленной валентными колебаниями С=О (1730 $см^{-1}$) как после 215 мин, так и после 500 мин облучения светом с длиной волны 123,6 нм, практически не меняется. При этом следует отметить заметный рост линии поглощения 1590 $см^{-1}$, отнесенной к разрешенным колебаниям двойной связи углеродных сопряженных колец в базисной плоскости. То есть в результате отрыва гидроксильных групп, по–видимому, происходит восстановление двойных связей.

На рис. 11 представлены обзорные РФЭС–спектры исходного и восстановленного образцов. Из рис. 11 видно, что, помимо пиков углерода и кислорода, на спектре присутствуют пик фтора и следы пика азота. Присутствие атомов фтора в зоне анализа методом РФЭС обусловлено, несомненно, используемой подложкой. Можно предположить, что линия фтора связана с сигналом от торца подложки, не покрытого пленкой ОГ. Появление азота на поверхности обусловлено его присутствием в остаточных газах камеры, где проходило облучение образца вакуумным ультрафиолетовым излучением. Как и следовало ожидать, восстановление приводит к уменьшению концентрации кислорода в слое. Это подтверждено данными, полученными методом РФЭС (табл. 2).

Линия C1*s* исходного образца состоит из двух четко выраженных пиков с максимумами при 285 и 287 эВ и затянутого плеча со стороны более высоких энергий связи от отмеченных пиков (рис. 12, см. вторую стр. обложки). Согласно литературным

Таблица 2

**Состав приповерхностного слоя исследуемых пленок оксида графена**

| Пленка | Состав пленки, % (ат.) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | C | O | N | F |
| Исходная | 70,0 | 20,0 | 2,5 | 7,5 |
| После восстановления | 76,0 | 15,0 | 2,0 | 7,0 |

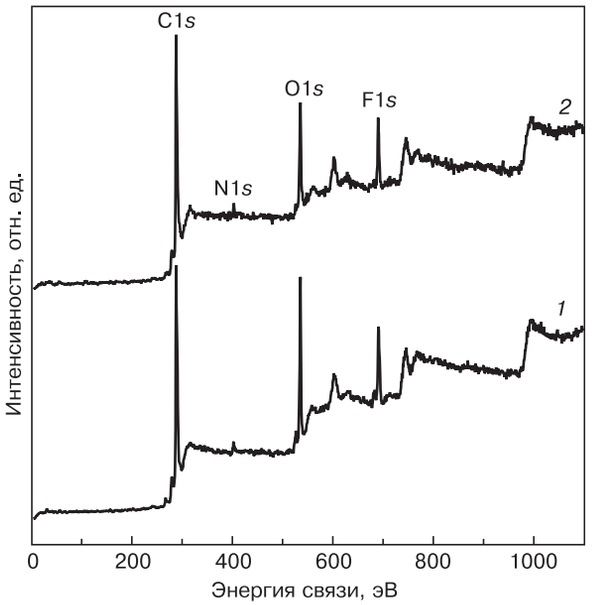



Рис. 11. Обзорные РФЭС–спектры пленки наночастиц ОГ до (*1*) и после (*2*) облучения

данным [48—53], пик с $E_{св}$ = 285 эВ обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только другие атомы углерода. Второй пик (287 эВ, табл. 3) большинство авторов связывают с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, т. е. с эпоксидными (>C—O—C<)– и/или гидроксильными (>C—OH)–группами. Наконец, появление пика *3* приписывают карбоксильным (—COOH)–группам. Малоинтенсивные пики *4* и *5* можно отнести к атомам углерода от фторсодержащей подложки. Кроме того, в пленке после облучения, когда увеличивается концентрация двойных связей, должна увеличиваться интенсивность π–плазмона, отстоящего от основного пика на 5—7 эВ (см., например [54]).

Восстановление пленки приводит к тому, что концентрация атомов углерода, имеющих одну связь с атомом кислорода, уменьшается. Интересно отметить, что интенсивность линии поглощения в области, где расположены карбоксильные группы, несколько увеличивается. Можно предположить, что процесс фотовосстановления нанолистов ОГ сопровождается диффузией эпоксидных и гидроксильных групп к краю листа, где одновременно с выделением в газовую фазу молекул $H_2O$, CO и $CO_2$ [34] происходит образование двойных связей.

Облучение ультрафиолетовым излучением водной суспензии ОГ приводит к смещению максимума поглощений в оптическом спектре в сторону более высоких длин волн. На рис. 6 это смещение составляет 17 нм.

Остановимся более подробно на зависимости процесса фотовосстановления от энергии возбуждения [55]. На рис. 13 представлена квантовая эффективность восстановления — прирост оптической плотности при длине волны λ = 400 нм (25000 $см^{-1}$) на падающий квант света. Как следует из рис. 13, граничная энергия находится в диапазоне от 3,06 эВ (ртутная линия 405 нм) до 3,4 эВ (365 нм). Эта энергия сопоставима с энергиями химической связи, хотя суммарный энергетический баланс с учетом образования новых связей может существенно отличаться от этого значения.

***Химическое восстановление.*** К числу химических реактивов, успешно применявшихся для восстановления ОГ, в первую очередь относятся гидразин и его производные (см., например, работы [30, 40, 49, 56—57]). При этом гидразин не восстанавливает гидроксильные группы на краях нанолистов. Если восстановление проводить в жидкой фазе, то восстановленные нанолисты с некоторого момента начинают образовывать прочные агрегаты, которые затем

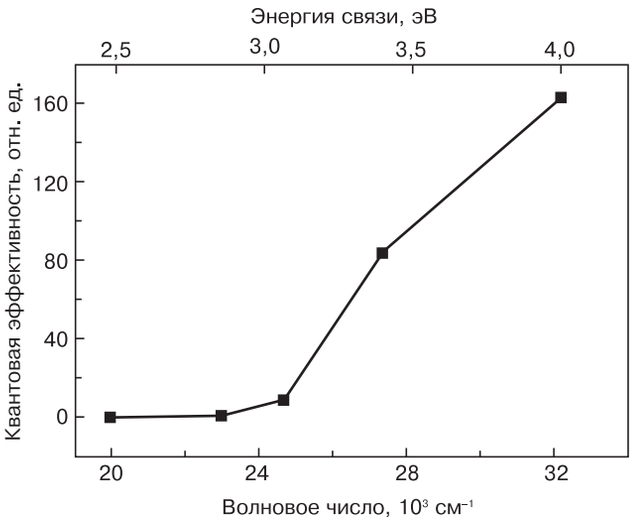



Рис. 13. Квантовая эффективность фотовосстановления ОГ

Таблица 3

**Результаты аппроксимации линии C1*s***

| Пленка | Параметр | Пики | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Исходная | $E_{св}$, эВ | 285,0 | 287,0 | 288,4 | 291,1 | 293,3 |
| | Относительная интенсивность, % | 71 | 20 | 6 | 1,5 | 1,5 |
| После восстановления | $E_{св}$, эВ | 285,0 | 286,9 | 288,6 | 290,9 | 293,6 |
| | Относительная интенсивность, % | 73 | 12 | 10 | 4 | 1 |

невозможно разрушить даже ультразвуком. Для предотвращения агрегации в раствор можно вводить поверхностно–активные вещества **(ПАВ)** [49].

Поскольку с химической точки зрения ОГ является кислотой, то в качестве восстановителя можно использовать самые разнообразные соединения (от щелочей [58] до витамина С [59]), кислотность которых ниже кислотности ОГ. При этом у классических химиков возникает множество причин обсуждать достоинства и недостатки разных восстановителей. И связано это с тем, что в составе ВОГ всегда присутствуют остатки восстановителя и ПАВ, если использовали последний.

В заключение отметим одно наблюдение, которое было сделано в работе [33], в которой исследовали продукт полимеризации анилина в присутствии ОГ. Реакцию проводили в растворе серной кислоты. Несмотря на это в образующемся композите ОГ был частично восстановленным.

## Заключение

Показано, что работы по наноструктурированным материалам, которые проводят в настоящее время с целью создания высокоэффективных стабильных электродов СК, являются частью широкой области исследований, связанных с хранением и превращением энергии.

В представленном обзоре сознательно опущены публикации, которые связаны с использованием оксидов переходных металлов и их композитов в качестве электродов суперконденсаторов, хотя именно для этих композиций были получены очень высокие удельные емкости. Проблеме использования переходных металлов в качестве электродов суперконденсаторов будет посвящен отдельный обзор.

### *Библиографический список*


1. **Doung, T. G.** 2002 Annual progress report for energy storage research and development / T. G. Doung // Freedom Car and Vehicle Technologies Program. – 2003.

2. Pat. 2800616 U.S. Low voltage electrolytic capacitor / H. I. Becker. Iss. Date: July 23, 1957.

3. **Novoselov, K.** Electric field effect in atomically thin carbon films / K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov // Science. – 2004. – V. 306. – P. 666—669.

4. **Brodie, B. C.** On the atomic weight of graphite / B. C. Brodie // Philos. Trans. R. Soc. London. – 1859. – V. 149. – P. 249—259.

5. **Hummers, W. S.** Preparation of graphitic oxide / W. S. Hummers, R. E. Offeman // J. Amer. Chem. Soc. – 1958. – V. 80, N 6. – P. 1339.

6. **Shulga, Y. M.** Graphene oxide films as separators of polyaniline–based supercapacitors / Y. M. Shulga, S. A. Baskakov, V. A. Smirnov, N. Y. Shulga, K. G. Belay, G. L. Gutsev // J. Power Sources. – 2014. – V. 245. – P. 33—36.

7. **Shulga, Y. M.** Colorful polymer compositions with dyed graphene oxide nanosheets / Y. M. Shulga, S. A. Baskakov, V. E. Muradyan, D. N. Voilov, V. A. Smirnov, A. Michtchenko, J. G. Cabañas–Moreno, K. G. Belay, C. A. Weatherford, G. L. Gutsev // ISRN Optics. – 2012.

8. Dispersion in water: Single layer graphene oxide. URL: https://graphene–supermarket.com/Dispersion–in–Water–Single–Layer–Graphene–Oxide–175–ml.html (дата обращения 11.08.2014).

9. **Шульга, Ю. М.** Расслоение и восстановление оксида графита при микроволновом нагреве / Ю. М. Шульга С. А. Баскаков, Н. Н. Дремова, Н. Ю. Шульга, Е. А. Скрылева // Фундаментальная и прикладная физика. – 2012. – № 1. – С. 7—10.

10. **Briggs, D.** Practical surface analysis: auger and X–ray photoelectron spectroscopy / D. Briggs, M. P. Seah. – Wiley, 1990. – P. 657.

11. **Voylov, D. N.** Room temperature reduction of multilayer graphene oxide film on a copper substrate: Penetration and participation of copper phase in redox reactions / D. N. Voylov, A. L. Agapov, Y. M. Shulga, A. P. Sokolov, A. A. Arbuzov // Carbon. – 2014. – V. 69. – P. 563—570.

12. **Shulga, Y. M.** XPS study of fluorinated carbon multi–walled nanotubes / Y. M. Shulga, Ta–Chang Tien, Chi–Chen Huang, Shen–Chuan Lo, V. E. Muradyan, N. V. Polyakova, Yong–Chien Ling, R. O. Loutfy, A. P. Moravsky // J. Electron. Spectroscopy and Related Phenom. – 2007. – V. 160. – P. 22—28.

13. **Yang, Dongxing**. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X–ray photoelectron and micro–Raman spectroscopy / D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr., R. S. Ruoff // Carbon. – 2009. – V. 47, iss. 1. – P. 145—152

14. **Shin, H.** Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance / H. Shin, K. Kim, A. Benayad, S. Yoon, H. Park, I. Jung, M. Jin, H. Jeong, J. Kim, J. Choi, Y. Lee // Adv. Funct. Mater. – 2009. – V. 19, iss. 12. – P. 1987—1992.

15. **Pei, S.** The reduction of graphene oxide / S. Pei, H. Cheng // Carbon. – 2012. – V. 50, iss. 9. – P. 3210—3228.

16. **Sobon, G.** Graphene oxide vs. reduced graphene oxide as saturable absorbers for Er–doped passively mode–locked fiber laser / G. Sobon, J. Sotor, J. Jagiello, R. Kozinski, M. Zdrojek, M. Holdynski, P. Paletko, J. Boguslawski, L. Lipinska, K. M. Abramski // Optics express. – 2012. – V. 20, N 17. – P. 19463—19473.

17. **Si, Y.** Synthesis of water soluble graphene / Y. Si, E. T. Samulski // Nano Lett. – 2008. – V. 8. – P. 1679—1682.

18. **Jeong, Hae–Kyung**. Thermal stability of graphite oxide / Hae–Kyung Jeong, Yun Pyo Lee, Mei Hua Jin, Eun Sung Kim, Jung Jun Bae, Young Hee Lee // Chem. Phys. Lett. – 2009. – V. 470. – P. 255—258.

19. **Cote, L. J.** Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite / L. J. Cote, R. Cruz–Silva, J. Huang // J. Amer Chem. Soc. – 2009. – V. 131. – P. 11027—11032.

20. **Karthika, P.** Functionalized exfoliated graphene oxide as supercapacitor electrodes / P. Karthika, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan // Soft Nanosci. Lett. – 2012. – V. 2. – P. 59—66.

21. **Galande, Ch.** Quasi–molecular fluorescence from graphene oxide / C. Galande, A. D. Mohite, A. V. Naumov, W. Gao, L. Ci, A. Ajayan, H. Gao, A. Srivastava, R. B. Weisman, P. M. Ajayan // Sci. Rep. – 2011. – V. 1 – P. 85.

22. **Min Fu.** Vapor diffusion synthesis of $CoFe_2O_4$ hollow sphere/graphene composites as absorbing materials / Min Fu, Qingze Jiao, Yun Zhao, Hansheng Li // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 2. – P. 735—744.

23. **Nemanich, R. J.** Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films / R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, R. E. Shroder // J. Vac. Sci. Thechnol. A6. – 1988. – V. 3. – P. 1783—1787.

24. **Knight, D. S.** Characterization of diamond films by Raman spectroscopy / D. S. Knight, W. B. White // J. Mater. Res. – 1989. – V. 4, iss. 2. – P. 385—393.

25. **Pimenta, M. A.** Studying disorder in graphite–based systems by Raman spectroscopy / M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, R. Saito // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – V. 9. – P. 1276—1291.

26. **Cancado, L. G.** Influence of the atomic structure on the raman spectra of graphite edges / L. G. Cancado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, A. Jorio // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 93. – P. 247401.

27. **Hong, S.** Dielectrophoretic deposition of graphite oxide soot particles / S. Hong, S. Jung, S. Kang, Y. Kim, X. Chen, S. Stankovich, S. R. Ruoff, S. Baik // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2008. – V. 8, N 1. – P. 424—427.

28. **Wang, G.** Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets / G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112, N 22. – P. 8192—8195.

29. **Matsumoto, Y.** Simple photoreduction of graphene oxide nanosheet under mild conditions / Y. Matsumoto, M. Koinuma,

S. Y. Kim, Y. Watanabe, T. Taniguchi, K. Hatakeyama, H. Takiishi, S. Ida // Appl. Mater. Interfaces. – 2010. – V. 2, N 12. – P. 3461—3466.

30. **Stankovich, S.** Synthesis of graphene–based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide / S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. B. T. Nguen, S. R. Ruoff // Carbon. – 2007. – V. 45. – P. 1558—1565.

31. **Sreeprasad, T. S.** Tellurium nanowire–induced room temperature conversion of graphite oxide to leaf–like graphenic structures / T. S. Sreeprasad, A. K. Samal, T. Pradeep // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113, N 5. – P. 1727—1737.

32. **Kudin, K. N.** Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets / K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, R. Car // Nano Lett. – 2008. – V. 8, N 1. – P. 36—41.

33. **Shulga, Y. M.** Composite material for supercapacitors formed by polymerization of aniline in the presence of graphene oxide nanosheets / Y. M. Shulga, S. A. Baskakov, V. V. Abalyaeva, O. N. Efimov, N. Y. Shulga, A. Michtchenko, L. Lartundo–Rojas, L. A. Moreno–R, J. G. Cabañas–Moreno, V. N. Vasilets // J. Power Sources. – 2013. – V. 224. – P. 195—201.

34. **Shulga, Y. M.** Gaseous products of thermo– and photo–reduction of graphite oxide / Y. M. Shulga, V. M. Martynenko, V. E. Muradyan, V. A. Smirnov, G. L. Gutsev // Chem. Phys. Lett. – 2010. – V. 498. – P. 287—291.

35. **Gómez–Navarro, C.** Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets / C. Gómez–Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern // Nano Lett. – 2007. – V. 7, N 11. – P. 3499—3503.

36. **Алексенский, А. Е.** Однослойные пленки оксида графена на поверхности кремния / А. Е. Алексенский, П. Н. Брунков, А. Т. Дидейкин, Д. А. Кириленко, Ю. В. Кудашова, Д. А. Саксеев, В. А. Севрюк, М. С. Шестаков // Журн. техн. физики. – 2013. – Т. 83, вып. 11. – С. 67—71.

37. **Smirnov, V. A.** Conductivity of graphene oxide films: dependence from solvents and photoreduction / V. A. Smirnov, N. N. Denisov, A. E. Ukshe, Y. M. Shulga // Chem. Phys. Lett. – 2013. – V. 583. – P. 155—159.

38. **Sun, X.** Nano–graphene oxide for cellular imaging and drug delivery / X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J. T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, H. Dai // Nano Research. – 2008. – V. 1, N 3. – P. 203—212.

39. **Hudson, M. J.** Electrochemically prepared colloidal, oxidised graphite / M. J. Hudson, F. R. Hunter–Fujita, J. W. Peckett, P. M. Smith // J. Mater. Chem. – 1997. – V. 7, N 2. – P. 301—305.

40. **Stankovich, S.** Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4–styrenesulfonate) / S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff // J. Mater. Chem. – 2006. – V. 16. – P. 155—158.

41. **Reed, B. W.** Electronic properties of carbon nanotubes by transmission electron energy–loss spectroscopy / B. W. Reed, M. Sarikaya // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – P. 195404.

42. **Attal, S.** Determination of the concentration of single–walled carbon nanotubes in aqueous dispersions using UV–visible absorption spectroscopy / S. Attal, R. Thiruvengadathan, O. Regev // Analy. Chem. – 2006. – V. 78. – P. 8098—8104.

43. **McAllister, M. J.** Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite / M. J. McAllister, J.–L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera–Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay // Chem. Mater. – 2007. – V. 19. – P. 4396—4404.

44. **Cote, L. J.** Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite / L. J. Cote, R. Cruz–Silva, J. Huang // J. Amer. Chem. Soc. – 2009. – V. 131 – P. 11027.

45. **Yong–Lai Zhang.** Photoreduction of graphene oxides: methods, properties and applications / Yong–Lai Zhang, Li Guo, Hong Xia, Qi–Dai Chen, Jing Feng, Hong–Bo Sun // Adv. Optical Mater. – 2014. – N 2. – P. 10—28.

46. **Denisov, N. N.** Graphene oxide films: photochemistry and electroconductivity/ N. N. Denisov, V. A. Smirnov, Y. M. Shulga // Graphene oxide: synthesis, mechanical properties and applications – Nova Sci. Publ, 2014.

47. **Шульга, Ю. М.** Восстановление нанолистов оксида графита вакуумным ультрафиолетовым излучением / Ю. М. Шульга, В. Н. Василец, С. А. Баскаков, В. Е. Мурадян, Е. А. Скрылева, Ю. Н. Пархоменко // Химия высоких энергий. – 2012. – Т. 46, № 2. – С. 160—164.

48. **Szabo, T.** Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides / T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dekany // Chem. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 2740—2749.

49. **Lomeda, J. R.** Diazonium functionalization of surfactant–wrapped chemically converted graphene sheets / J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W.–F. Hwang, J. M. Tour // J. Amer. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – P. 16201.

50. **Xu, C.** Graphene–metal particle nanocomposites / C. Xu, X. Wang, J. Zhu // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. – P. 19841—19845.

51. **Park, S.** Graphene oxide papers modified by divalent ions–enhancing mechanical properties via chemical cross–linking / S. Park, K.–S. Lee, G. Bozoklu, W. Cai, S. B. T. Nguyen, R. S. Ruoff // ACS Nano. – 2008. – V. 2, N 3. – P. 572—578.

52. **Paredes, J. I.** Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide / J. I. Paredes, S. Villar–Rodil, P. Solıs–Fernandez, A. Martinez–Alonso, J. M. D. Tascon // Langmuir. – 2009. – V. 25, N 10. – P. 5957—5968.

53. **Shan, C.** Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene / C. Shan, H. Yang, J. Song, D. Han, A. Ivaska, L. Niu // Anal. Chem. – 2009. – V. 81. – P. 2378—2382.

54. **Shulga, Y. M.** Reflection electron energy–loss spectra of the fullerenes C60 and C70 / Y. M. Shulga, V. I. Rubtsov, A. S. Lobach // Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter. – 1994. – V. 93, N 3. – P. 327—331.

55. **Smirnov, V. A.** Photoreduction of graphite oxide at different temperatures / V. A. Smirnov, Yu. M. Shul'ga, N. N. Denisov, E. I. Kresova, N. Yu. Shul'ga // Nanotechnologies in Russia. – 2012. – V. 7, N 3–4. – P. 156—163.

56. **Patil, A. J.** Aqueous stabilization and self–assembly of graphene sheets into layered bio–nanocomposites using DNA / A. J. Patil, J. L. Vickery, T. B. Scott, S. Mann // Adv. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 3159—3164.

57. **Грайфер, Е. Д.** Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию / Е. Д. Грайфер, В. Г. Макотченко, А. С. Назаров, С.–Дж. Ким, В. Е. Федотов // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 8. – С. 784—804.

58. **Park, S.** Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets / S. Park, J. An, R. D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velamakanni, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – P. 6592—6594.

59. **Fernández–Merino, M. J.** Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions / M. J. Fernández–Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar–Rodil, P. Solís–Fernández, A. Martínez–Alonso, J. M. D. Tascón // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114, N 14. – P. 6426—6432.

*Работа выполнена в рамках проекта № 11.1797.2014/к конкурсной части государственного задания вузам, подведомственным Минобрнауки России, в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, на оборудовании центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI59414X0007, соглашение № 14.594.21.0007).*

*Статья поступила в редакцию 10 июля 2014 г.*

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 3, pp. 157—167.

## Carbon Nanostructures Reduced From Graphite Oxide as Electrode Materials for Supercapacitors

**Yurii Makarovich Shulga**[1] — Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher (yshulga@gmail.com); **Natalya Yurevna Shulga**[1] — Engineer (shulgany@gmail.com); **Yurii Nikolaevich Parkhomenko**[1] — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of Department.

*[1]National University of Science and Technology «MISiS», 4 Leninskiy prospekt, Moscow 119049, Russia*

**Abstract.** In this review we present information about obtaining and properties of carbon nanomaterials (graphite oxide, graphene oxide, the reduced graphene oxide), which are used as electrodes for supercapacitors (SC). This review describes methods of obtaining graphite oxide, followed by separation of a graphene oxide and reducing graphene oxide by thermal, photochemical and chemical methods. Information of composition and concentration of functional groups in the graphene oxide and the elemental composition are described in detail. Results of the analysis of physical, electrochemical, thermal and optical properties of the graphene oxide and its derivatives are showen. The ratio of oxygen–containing functional groups was estimated by XPS. The presence of a partial surface's reducing is found. Hydrogen–containing functional groups are characterized by IR spectroscopy. Method of estimating the size of graphene crystallites by Raman spectroscopy is shown. The mass loss upon heating is analyzed by thermogravimetry. The gassing of graphene oxide at thermal and photochemical reduction is studied by mass spectrometry. The difference between aforecited (abovementioned) methods of reduction is clearly demonstrated by vary in the composition of the evolved gases. Also the chemical method of graphene oxide reduction with (by using of) hydrazine is described.
Review considers the literature data which illustrate the most interesting, from the authors' point of view, aspects of that field of research.

**Key words:** supercapacitors, graphite oxide, graphene oxide, graphene oxide reduction, graphene materials, composites with conductive polymers.

### *References*

1. Doung T. G. 2002 Annual progress report for energy storage research and development. *Freedom Car and Vehicle Technologies Program*. 2003.

2. Pat. 2800616 (U.S.) *Low voltage electrolytic capacitor*. H. I. Becker. Iss. Date: July 23, 1957.

3. Novoselov K., Geim A., Morozov S., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S., Grigorieva I., Firsov A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004, vol. 306, pp. 666—669.

4. Brodie B. C. On the atomic weight of graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London*. 1859, vol. 149, pp. 249—259.

5. Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of graphitic oxide. *J. Amer. Chem. Soc*. 1958, vol. 80, no. 6, pp. 1339.

6. Shulga Y. M., Baskakov S. A., Smirnov V. A., Shulga N. Y., Belay K. G., Gutsev G. L. Graphene oxide films as separators of polyaniline–based supercapacitors. *J. Power Sources*. 2014, vol. 245, pp. 33—36.

7. Shulga Y. M., Baskakov S. A., Muradyan V. E., Voilov D. N., Smirnov V. A., Michtchenko A., Cabañas–Moreno J. G., Belay K. G., Weatherford C. A., Gutsev G. L. Colorful polymer compositions with dyed graphene oxide nanosheets. *ISRN Optics*. 2012. DOI: 10.5402/2012/647849

8. Dispersion in water: Single layer graphene oxide. URL: https://graphene–supermarket.com/Dispersion–in–Water–Single–Layer–Graphene–Oxide–175–ml.html (data obrashcheniya 11.08.2014).

9. Shulga Yu. M., Baskakov S.A., Dremova N.N., Shulga N. Yu., Skryleva E.A. Exfoliation and reduction of graphite oxide under microwave heating. *Fundamental'naya i prikladnaya fizika*. 2012, no. 1, pp. 7—10. (In Russ.)

10. Briggs D., Seah M. P. *Practical surface analysis: auger and X–ray photoelectron spectroscopy*. Wiley, 1990, p. 657.

11. Voylov D. N., Agapov A. L., Shulga Y. M., Sokolov A. P., Arbuzov A. A. Room temperature reduction of multilayer graphene oxide film on a copper substrate: Penetration and participation of copper phase in redox reactions. *Carbon*. 2014, vol. 69. pp. 563—570.

12. Shulga Y. M., Tien Ta–Chang, Huang Chi–Chen, Lo Shen–Chuan, Muradyan V. E., Polyakova N. V., Ling Yong–Chien, Loutfy R. O., Moravsky A. P. XPS study of fluorinated carbon multi–walled nanotubes. *J. Electron. Spectroscopy and Related Phenom*. 2007, vol. 160, pp. 22—28.

13. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., Piner R. D., Stankovich S., Jung I., Field D. A., Ventrice(Jr.) C. A., Ruoff R. S. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X–ray photoelectron and micro–Raman spectroscopy. *Carbon*. 2009, vol. 47, iss. 1, pp. 145—152

14. Shin H., Kim K., Benayad A., Yoon S., Park H., Jung I., Jin M., Jeong H., Kim J., Choi J., Lee Y. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Funct. Mater*. 2009, vol. 19, iss. 12, pp. 1987—1992.

15. Pei S., Cheng H. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2012, vol. 50, iss. 9, pp. 3210—3228.

16. Sobon G., Sotor J., Jagiello J., Kozinski R., Zdrojek M., Holdynski M., Paletko P., Boguslawski J., Lipinska L., Abramski K. M. Graphene oxide vs. reduced graphene oxide as saturable absorbers for Er–doped passively mode–locked fiber laser. *Optics express*. 2012, vol. 20, no. 17, pp. 19463—19473.

17. Si Y., Samulski E. T. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett*. 2008, vol. 8, pp. 1679—1682.

18. Jeong Hae–Kyung, Lee Yun Pyo, Jin Mei Hua, Kim Eun Sung, Bae Jung Jun, Lee Young Hee. Thermal stability of graphite oxide. *Chem. Phys. Lett*. 2009, vol. 470, pp. 255—258.

19. Cote L. J., Cruz–Silva R., Huang J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *J. Amer Chem. Soc*. 2009, vol. 131, pp. 11027—11032.

20. Karthika P., Rajalakshmi N., Dhathathreyan K. S. Functionalized exfoliated graphene oxide as supercapacitor electrodes. *Soft Nanosci. Lett*. 2012, vol. 2, pp. 59—66.

21. Galande Ch., Mohite A. D., Naumov A. V., Gao W., Ci L., Ajayan A., Gao H., Srivastava A., Weisman R. B., Ajayan P. M. Quasi–molecular fluorescence from graphene oxide. *Sci. Rep*. 2011, vol. 1, p. 85.

22. Min Fu, Qingze Jiao, Yun Zhao, Hansheng Li. Vapor diffusion synthesis of $CoFe_2O_4$ hollow sphere/graphene composites as absorbing materials. *J. Mater. Chem. A*. 2014, vol. 2, pp. 735—744.

23. Nemanich R. J., Glass J. T., Lucovsky G., Shroder R. E. Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films. *J. Vac. Sci. Thechnol. A6*. 1988, vol. 3, pp. 1783—1787.

24. Knight D. S., White W. B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *J. Mater. Res*. 1989, vol. 4, iss. 2, pp. 385—393.

25. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite–based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2007, vol. 9, pp. 1276—1291.

26. Cancado L. G., Pimenta M. A., Neves B. R. A., Dantas M. S. S., Jorio A. Influence of the atomic structure on the raman spectra of graphite edges. *Phys. Rev. Lett*. 2004, vol. 93, p. 247401.

27. Hong S., Jung S., Kang S., Kim Y., Chen X., Stankovich S., Ruoff S. R., Baik S. Dielectrophoretic deposition of graphite oxide soot particles. *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2008, vol. 8, no. 1, pp. 424—427.

28. Wang G., Yang J., Park J., Gou X., Wang B., Liu H., Yao J. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *J. Phys. Chem. C*. 2008, vol. 112, no. 22, pp. 8192—8195.

29. Matsumoto Y., Koinuma M., Kim S. Y., Watanabe Y., Taniguchi T., Hatakeyama K., Takiishi H., Ida S. Simple photoreduction of graphene oxide nanosheet under mild conditions. *Appl. Mater. Interfaces*. 2010, vol. 2, no. 12, pp. 3461—3466.

30. Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguen S. B. T., Ruoff S. R. Synthesis of graphene–based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*. 2007, vol. 45, pp. 1558—1565.

31. Sreeprasad T. S., Samal A. K., Pradeep T. Tellurium nanowire–induced room temperature conversion of graphite oxide to leaf–like graphenic structures. *J. Phys. Chem. C*. 2009, vol. 113, no. 5, pp. 1727—1737.

32. Kudin K. N., Ozbas B., Schniepp H. C., Prud'homme R. K., Aksay I. A., Car R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett*. 2008, vol. 8, no. 1, pp. 36—41.

33. Shulga Y. M., Baskakov S. A., Abalyaeva V. V., Efimov O. N., Shulga N. Y., Michtchenko A., Lartundo–Rojas L., Moreno–R L. A., Cabañas–Moreno J. G., Vasilets V. N Composite material for supercapacitors formed by polymerization of aniline in the presence of graphene oxide nanosheets. *J. Power Sources*. 2013, vol. 224, pp. 195—201.

34. Shulga Y. M., Martynenko V. M., Muradyan V. E., Smirnov V. A., Gutsev G. L. Gaseous products of thermo– and photo–reduction of graphite oxide. *Chem. Phys. Lett*. 2010, vol. 498, pp. 287—291.

35. Gómez-Navarro C., Weitz R. T., Bittner A. M., Scolari M., Mews A., Burghard M., Kern K. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Lett*. 2007, vol. 7, no. 11, pp. 3499—3503.

36. Aleksenskii A. E., Brunkov P. N., Dideikin A. T., Kirilenko D. A., Kudashova Yu. V., Sakseev D. A., Sevryuk V. A., Shestakov M. S. Single-layer graphene oxide film on the silicon surface. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki = Journal of Applied Physics*. 2013, vol. 83, iss. 11, pp. 67—71. (In Russ.)

37. Smirnov V. A., Denisov N. N., Ukshe A. E., Shulga Y. M. Conductivity of graphene oxide films: dependence from solvents and photoreduction. *Chem. Phys. Lett*. 2013, vol. 583, pp. 155—159.

38. Sun X., Liu Z., Welsher K., Robinson J. T., Goodwin A., Zaric S., Dai H. Nano–graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano Research*. 2008, vol. 1, no. 3, pp. 203—212.

39. Hudson M. J., Hunter–Fujita F. R., Peckett J. W., Smith P. M. Electrochemically prepared colloidal, oxidised graphite. *J. Mater. Chem*. 1997, vol. 7, no. 2, pp. 301—305.

40. Stankovich S., Piner R. D., Chen X., Wu N., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4–styrenesulfonate). *J. Mater. Chem*. 2006, vol. 16, pp. 155—158.

41. Reed B. W., Sarikaya M. Electronic properties of carbon nanotubes by transmission electron energy–loss spectroscopy. *Phys. Rev. B*. 2001, vol. 64, p. 195404.

42. Attal S., Thiruvengadathan R., Regev O. Determination of the concentration of single–walled carbon nanotubes in aqueous dispersions using UV–visible absorption spectroscopy. *Analy. Chem*. 2006, vol. 78, pp. 8098—8104.

43. McAllister M. J., Li J.–L., Adamson D. H., Schniepp H. C., Abdala A. A., Liu J., Herrera–Alonso M., Milius D. L., Car R., Prud'homme R. K., Aksay I. A. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater*. 2007, vol. 19, pp. 4396—4404.

44. Cote L. J., Cruz–Silva R., Huang J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *J. Amer. Chem. Soc*. 2009, vol. 131, pp. 11027.

45. Yong-Lai Zhang, Li Guo , Hong Xia, Qi–Dai Chen, Jing Feng, Hong–Bo Sun. Photoreduction of graphene oxides: methods, properties and applicationsıo. *Adv. Optical Mater*. 2014, no. 2, pp. 10—28.

46. Denisov N. N., Smirnov V. A., Shulga Y. M. *Graphene oxide films: photochemistry and electroconductivity*. Graphene oxide: synthesis, mechanical properties and applications. Nova Sci. Publ, 2014.

47. Shulga Yu. M., Vasilets V. N., Baskakov S. A., Muradyan V. E., Skryleva E. A., Parkhomenko Yu. N. Reduction graphite oxide nanosheets under vacuum UV radiation. *Khimiya vysokikh energii*. 2012, vol. 46, no. 2, pp. 160—164. (In Russ.)

48. Szabo T., Berkesi O., Forgo P., Josepovits K., Sanakis Y., Petridis D., Dekany I. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chem. Mater*. 2006, vol. 18, pp. 2740—2749.

49. Lomeda J. R., Doyle C. D., Kosynkin D. V., Hwang W.–F., Tour J. M. Diazonium functionalization of surfactant–wrapped chemically converted graphene sheets. *J. Amer. Chem. Soc*. 2008, vol. 130, p. 16201.

50. Xu C., Wang X., Zhu J. Graphene–metal particle nanocomposites. *J. Phys. Chem. C*. 2008, vol. 112, pp. 19841—19845.

51. Park S., Lee K.–S., Bozoklu G., Cai W., Nguyen S. B. T., Ruoff R. S. Graphene oxide papers modified by divalent ions–enhancing mechanical properties via chemical cross–linking. *ACS Nano*. 2008, vol. 2, no. 3, pp. 572—578.

52. Paredes J. I., Villar–Rodil S., Solıs–Fernandez P., Martinez–Alonso A., Tascon J. M. D. Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide. *Langmuir*. 2009, vol. 25, no. 10, pp. 5957—5968.

53. Shan C., Yang H., Song J., Han D., Ivaska A., Niu L. Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene. *Anal. Chem*. 2009, vol. 81, pp. 2378—2382.

54. Shul'ga Y. M., Rubtsov V. I., Lobach A. S. Reflection electron energy–loss spectra of the fullerenes C60 and C70. *Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter*. 1994, vol. 93, no. 3, pp. 327—331.

55. Smirnov V. A., Shul'ga Yu. M., Denisov N. N., Kresova E. I., Shul'ga N. Yu. Photoreduction of graphite oxide at different temperatures. *Nanotechnologies in Russia*. 2012, vol. 7, no. 3/4, pp. 156—163.

56. Patil A. J., Vickery J. L., Scott T. B., Mann S. Aqueous stabilization and self–assembly of graphene sheets into layered bio–nanocomposites using DNA. *Adv. Mater*. 2009, vol. 21, pp. 3159—3164.

57. Grajfer E. D., Makotchenko V. G., Nazarov A. S., Kim S.–Dzh., Fedotov V. E. Graphene: chemical approaches to the synthesis and modification. *Uspekhi khimii = Russian Chemical Reviews*. 2011, vol. 80, no. 8, pp. 784—804. (In Russ)

58. Park S., An J., Piner R. D., Jung I., Yang D., Velamakanni A., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. *Chem. Mater*. 2008, vol. 20, pp. 6592—6594.

59. Fernández–Merino M. J., Guardia L., Paredes J. I., Villar–Rodil S., Solís–Fernández P., Martínez–Alonso A., Tascón J. M. D. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J. Phys. Chem. C*. 2010, vol. 114, no. 14, pp. 6426—6432.

**Acknowledgements.** *The work was performed as part of the project No. 11.1797.2014/k, competitive part of the state task universities under the jurisdiction of the Russian Ministry in the field of scientific activity in the years 2014—2016, the equipment Center of collective use «Materials and Metallurgy» with the financial support of the state, represented by the Ministry of Education of Russia (the unique identifier of the project RFMEFI59414X0007, agreement No. 14.594.21.0007).*

*Received Jule 10, 2014*

* * *

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

**MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS**

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 168—173.*
*ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609–3577–2014–3–168–173*

УДК 621.315.61

# ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $CaMoO_4$ С НИЗКИМ ОСТАТОЧНЫМ ПОГЛОЩЕНИЕМ

**© *2014 г.* Н. С. Козлова[1], О. А. Бузанов[2], М. Б. Быкова[1], Е. В. Забелина[1], В. Н. Корноухов[3], А. П. Козлова[1], А. Г. Черных[1]**

*[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*
*[2]ОАО «Фомос–Материалс», ул. Буженинова, д. 16, Москва, 105023, Россия*
*[3]Государственный Научный Центр Российской Федерации «Институт Теоретической и Экспериментальной Физики» ул. Большая Черемушкинская, д. 25, Москва, 117218, Россия*

Молибдат кальция, обогащенный изотопом $^{100}Mo$ ($^{40}Ca^{100}MoO_4$) – материал, перспективный для применения в сцинтилляционном криогенном детекторе. Основные требования к рабочим элементам детекторов следующие: отсутствие окраски, значение показателя ослабления μ не более 0,01 $см^{-1}$ на длине волны 520 нм.
Исследованы монокристаллы молибдата кальция, обогащенные изотопом $^{100}Mo$ и легированные $Nb^{5+}$.
Изучено влияние изотермических отжигов на спектры показателя ослабления в диапазоне длин волн от 350 до 700 нм.
На спектрах ослабления образцов, обогащенных изотопом $^{100}Mo$, выявлена широкая полоса поглощения с максимумом $\lambda = 460$ нм. Для таких кристаллов в направлениях исследования, перпендикулярных оптической оси, обнаружено явление дихроизма, которое связано с анизотропией центров окраски в кристаллах. Установлено, что окислительный отжиг образцов из обогащенных кристаллов $^{40}Ca^{100}MoO_4$ при температуре $T = 1250$ °C в атмосфере $O_2$ приводит к существенному уменьшению интенсивности полосы при $\lambda \sim 460$ нм.
Показатель ослабления кристаллов $^{40}Ca^{100}MoO_4$, легированных $Nb^{5+}$, соответствует установленным требованиям и составляет $\mu << 0{,}01$ $см^{-1}$ при $\lambda = 520$ нм. Установлено, что в области 460 нм отсутствует полоса поглощения и не наблюдается дихроизм.

**Ключевые слова:** молибдат кальция, спектрофотометрия, сцинтилляционные кристаллы, центры окраски, окислительный отжиг, дихроизм.

## Введение

Кристаллические материалы на основе молибдата кальция перспективны для использования в лазерной физике и акустооптике благодаря сочетанию широкого спектра функциональных свойств и технологичности [1]. В настоящее время эти кристаллы эффективно используют в качестве сенсоров влажности и оптических элементов ВКР–лазеров. (ВКР — вынужденное комбинационное рассеяние).

В последнее десятилетие возрос интерес к $CaMoO_4$ (пространственная группа $4/m$, структура шеелита) в связи с возможностью использования его в качестве материала для сцинтилляционного криогенного детектора [2, 3]. Кристаллы молибдата кальция характеризуются наличием изотопа молибдена $^{100}Mo$, для которого предсказана возможность двойного безнейтринного бета–распада ($0\nu2\beta$), что открывает перспективу для использования молибдата кальция в физике элементарных частиц [4—6]. Достоверная регистрация двойного безнейтринного бета распада позволила бы определить массу нейтрино, что является одной из важных задач в современной экспериментальной физике [7—9].

Для успешного выполнения задачи по поиску безнейтринного бета–распада требуется большая чувствительная масса детектора, рабочие элементы которого из молибдата кальция обладали бы высокими оптическими и не-

**Козлова Нина Семеновна[1]** — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, зав. межкафедральной учебно–испытательной лабораторией полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе», e–mail: kozlova_nina@mail.ru; **Бузанов Олег Алексеевич[2]** — кандидат техн. наук, главный научный сотрудник; **Быкова Марина Борисовна[1]** — ведущий инженер; **Забелина Евгения Викторовна[1]** — ведущий инженер; **Корноухов Василий Николаевич[3]** — старший научный сотрудник; **Козлова Анна Петровна[1]** — ведущий инженер; **Черных Анастасия Геннадьевна[1]** — магистрант.

обходимыми сцинтилляционными свойствами, а содержание примеси радиоактивных изотопов, принадлежащих к U–238 и Th–232 рядам, было бы на рекордно низком уровне. Саму низкофоновую установку необходимо размещать глубоко под землей для снижения радиационного фона от космического излучения и тщательно экранировать с использованием радиационно–чистых материалов [10, 11].

В России монокристаллы $^{40}Ca^{100}MoO_4$ для рабочих элементов таких детекторов выращивают только в компании ОАО «Фомос–Материалс». Эти кристаллы будут использоваться коллаборацией AMoRE, занимающейся поиском безнейтринного двойного бета–распада изотопа $^{100}Mo$ [10].

Радиационные свойства образцов кристаллов исследовали в Баксанской нейтринной обсерватории [11] и подземной лаборатории «ЯнгЯнг» (Республика Корея), а сцинтилляционные свойства — в Университете Оксфорда (Великобритания) и на физическом факультете Университета города Тэгу (Республика Корея) [12]. Выявлено, что качество полученных кристаллов недостаточно для достижения поставленных задач, так как в процессе выращивания на воздухе монокристаллы $^{40}Ca^{100}MoO_4$ приобретают голубую окраску.

В работе [1] показано, что причиной окрашивания кристаллов является образование в ходе роста центров окраски. Этот тип дефектов возникает в кристалле вследствие отклонения состава расплава от стехиометрического, что происходит из–за высокой летучести $MoO_3$ при температуре выше 650 °С.

Обедненный по $Mo^{6+}$ кристалл уменьшает свою свободную энергию за счет образования вакансий молибдена и кислорода $(V_{Mo})^{6-}$ и $(V_O)^{2+}$ [13]:

$$CaMoO_4 \rightarrow CaMo_{1-y}O_{4-3y} + yMoO_3\uparrow.$$

Образование вакансий можно представить как

$$Mo_{Mo}{}^{6+} + 3O_o{}^{2-} \rightleftarrows (V_{Mo})^{6-} + 3(V_o)^{2+} + MoO_3\uparrow.$$

При использовании монокристаллов $^{40}Ca^{100}MoO_4$ в качестве криогенных сцинтилляционных детекторов окраска кристаллов в рабочем диапазоне длин волн 350—700 нм крайне нежелательна. Поэтому проблема ее устранения является одной из важнейших при разработке технологии получения таких кристаллов.

Возможно несколько вариантов получения кристаллов $^{40}Ca^{100}MoO_4$ необходимого оптического качества:

– легирование элементами с валентностью V (например, $Nb^{5+}$) [1, 14];

– добавление $MoO_3$ для компенсирования летучести компонентов при выращивании [15];

– оптимизация режима окислительных отжигов: изменение температуры процесса, давления паров и т. д. [1, 15].

Основным требованием к готовым элементам детектора является значение показателя ослабления μ не более 0,01 $см^{-1}$ на длине волны 520 нм (максимум высвечивания сцинтилляции) [10]. Поэтому актуальными являются исследования спектров показателя ослабления в зависимости от условий получения и послеростовой обработки, а также выбор оптимального варианта получения монокристаллов $^{40}Ca^{100}MoO_4$ с соответствующими заданными параметрами.

### Образцы и методы исследования

Изучали монокристаллы молибдата кальция, выращенные методом Чохральского из шихты стехиометрического состава высокой степени чистоты на установках типа «Кристалл–3М» с платиновым тиглем с использованием высокочастотного способа нагрева. На рис. 1 представлены типичные кристаллы молибдата кальция без дополнительной послеростовой обработки. Кристаллы имели эллипсообразное сечение цилиндрической части. Размеры кристаллов позволяли изготовить сцинтилляционные элементы цилиндрической формы диаметром 40 мм и длиной до 50 мм. Для улучшения оптических характеристик монокристаллы подвергали различного вида воздействиям как в процессе выращивания, так и в ходе послеростовых обработок.

Исследовали образцы, полученные из различных кристаллов:

– $CaMoO_4$ «*as grown*»;

– $^{40}Ca^{100}MoO_4$, обогащенные $^{100}Mo$ и $^{40}Ca$, прошедшие несколько стадий многочасового изотермического окислительного отжига (при температуре 1250 °С);

– $^{40}Ca^{100}MoO_4$, легированные $Nb^{5+}$ (0,024 % (масс.)).

Рис. 1. Монокристаллы молибдата кальция без дополнительной послеростовой обработки

Для оценки оптического качества монокристаллов методом спектрофотометрии проводили измерения на спектрофотометре Cary 5000 в оптическом диапазоне длин волн 350—700 нм в естественно–поляризованном свете. Этот метод является простым, оперативным и неразрушающим, позволяет понять природу дефектов, а также выявить связь между условиями получения и оптическими свойствами монокристаллов. Метод заключается в измерении коэффициента пропускания $T(\lambda)$ в рабочем (350—700 нм) диапазоне, последующем расчете показателя ослабления $\mu(\lambda)$ с учетом многократного внутреннего отражения [16].

При измерении спектрального коэффициента пропускания показатель ослабления $\mu(\lambda)$ можно рассчитать по формуле

$$\mu(\lambda) = -\frac{1}{d}\lg \tau_i(\lambda), \qquad (1)$$

где $d$ — толщина образца, см; $\tau_i(\lambda)$ — спектральный коэффициент внутреннего пропускания образца, в отн. ед.

Значение коэффициента внутреннего пропускания $\tau_i(\lambda)$ на длине волны $\lambda$ рассчитывается по формуле:

$$\tau_i(\lambda) = \sqrt{\left\{\frac{1}{T(\lambda)}\frac{8n^2(\lambda)}{\left[n(\lambda)-1\right]^4}\right\}^2 + \left[\frac{n(\lambda)+1}{n(\lambda)-1}\right]^4} - \frac{1}{T(\lambda)}\frac{8n^2(\lambda)}{\left[n(\lambda)-1\right]^4}, \qquad (2)$$

где $T(\lambda)$ — спектральный коэффициент пропускания, измеренный на двухлучевом спектрофотометре типа Cary 5000, отн. ед.; $n(\lambda)$ — показатель преломления материала образца для соответствующих длин волн $\lambda$.

Значения показателей преломления $n(\lambda)$ для кристаллов $CaMoO_4$ определяли по данным работы [17].

Для определения показателя ослабления $\mu(\lambda)$, согласно работе [16], полученное значение коэффициента внутреннего пропускания $\tau_i$ сравнивают со значением 0,83. Если $\tau_i(\lambda) < 0{,}83$, то показатель ослабления рассчитывается по формуле (1), если $\tau_i(\lambda) > 0{,}83$ — по следующей формуле:

$$\mu(\lambda) = \frac{D(\lambda) - D_{\rho m}(\lambda)}{d}, \qquad (3)$$

где $d$ — толщина образца, см; $D(\lambda)$ — оптическая плотность образца, рассчитанная по формуле

$$D(\lambda) = -\lg\tau(\lambda); \qquad (4)$$

$D_{\rho m}(\lambda)$ — поправка, характеризующая потери излучения при многократном отражении от обеих рабочих поверхностей образца (многократно отраженные внутри образца пучки попадают на приемник излучения), рассчитанная в соответствии с [16] по формуле

$$D_{\rho m}(\lambda) = -\lg\frac{2n(\lambda)}{n^2(\lambda)+1}. \qquad (5)$$

Погрешность в оценке показателя ослабления определяют косвенным путем: с учетом погрешности измерения коэффициента пропускания материала и толщины образца. Точность методики выполнения измерения **(МВИ)** показателя ослабления не превышает 2 %.

## Результаты и их обсуждение

Рассмотрим влияние условий выращивания и послеростовых обработок на спектральные зависимости показателей ослабления кристаллов.

***$CaMoO_4$ «as grown».*** Дисперсию и анизотропию показателя ослабления исследовали на образцах $CaMoO_4$ в форме куба размером $10{,}9 \times 10{,}9 \times 10{,}9$ мм$^3$. При этом одна из граней такого куба была перпендикулярна оптической оси (совпадает с осью $Z$ на рис. 2). Образцы не подвергали специальным послеростовым термообработкам. Измерения показателя ослабления $\mu(\lambda)$ кристаллов молибдата кальция проводили в соответствии со схемами, представленными на рис. 2. Полученные результаты приведены на рис. 3.

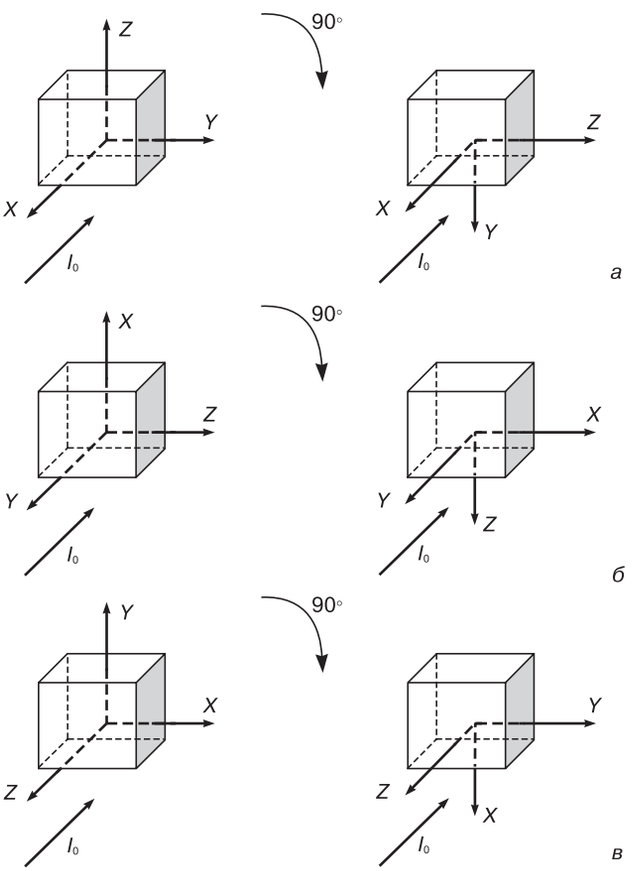



Рис. 2. Схемы измерения образцов $CaMoO_4$ «*as–grown*»:
*а* — измерения по осям $X$ и ($X$ + 90); *б* — по оси $Y$ и ($Y$ + 90); *в* — по оси $Z$ и ($Y$ + 90);
$X$ + 90, $Y$ + 90, $Y$ + 90 — изменения с поворотом образца на 90° вокруг оси $X$, $Y$ и $Z$ соответственно

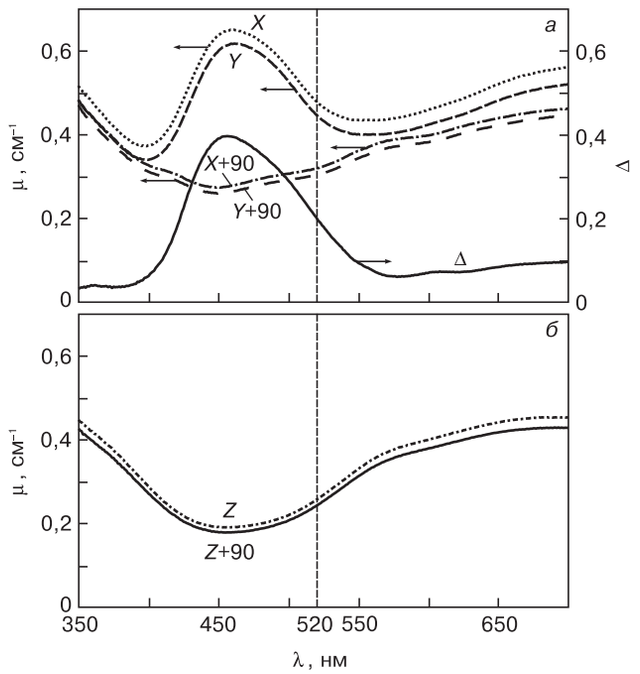



Рис. 3. Спектральные зависимости μ(λ) монокристаллов $CaMoO_4$ «*as–grown*» и степень дихроизма Δ:
*а* — перпендикулярно к оптической оси; *б* — вдоль оптической оси

Оптическое качество кристаллов необходимо оценивать по значению показателя ослабления на длине волны 520 нм, которая соответствует максимуму люминесценции молибдата кальция (см. штриховую линию на рис. 3—5). Для этих образцов на данной длине волны $\mu > 0{,}01$ см$^{-1}$.

На всех спектрах (см. рис. 3) выявлена широкая полоса ослабления с максимумом на длине волны ~ 460 нм. Анализ данных по показателю ослабления вдоль разных координатных осей (*X* и *Y*) показал наличие незначительной анизотропии. Разброс значений показателя ослабления при $\lambda \sim 460$ нм в зависимости от направления исследования составляет ~4 %.

В процессе исследования в области полосы при 460 нм наблюдали явление дихроизма. Этот эффект проявляется в случае прохождения естественного частично поляризованного света перпендикулярно к оптической оси и заключается в изменении ослабления при повороте кристалла на 90° вокруг оси падения пучка. Показано (см. рис. 3), что показатель ослабления на длине волны 460 нм при наблюдении вдоль оси X составляет 0,65 см$^{-1}$, а при повороте образца вокруг оси *X* на 90° — 0,29 см$^{-1}$, аналогичный эффект наблюдается при исследованиях вдоль оси *Y*. Вдоль оси *Z* дихроизм не наблюдался. Наличие дихроизма в исследованных образцах свидетельствует об анизотропии центров окраски в кристаллах.

Степень дихроизма (Δ) рассчитывали по следующей формуле [18]:

$$\Delta = \frac{\mu_{max} - \mu_{min}}{\mu_{max} + \mu_{min}}, \qquad (6)$$

где $\mu_{max}$ — наибольший коэффициент ослабления для определенной длины волны; $\mu_{min}$ — наименьший коэффициент ослабления для определенной длины волны.

Зависимость Δ(λ) представлена на рис. 3, *а*. В диапазоне длин волн 400—550 нм вид спектральной зависимости степени дихроизма хорошо соотносится с видом полосы на спектральной зависимости показателя ослабления.

Влияние легирования. Как было показано в работах [1, 14], легирование кристаллов молибдата кальция примесью, замещающей $Mo^{6+}$ и имеющей более низкую валентность, приводит к снижению интенсивности голубой окраски.

В связи с этим, были проведены исследования образцов, вырезанных из кристалла $^{40}Ca^{100}MoO_4$, легированного $Nb^{5+}$. Показатель ослабления измеряли в 5 различных областях, согласно схеме, представленной на рис. 4. Спектры ослабления, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о высоком оптическом качестве кристалла: показатель ослабления во всем исследуемом диапазоне существенно меньше 0,01 см$^{-1}$, отсутствуют полоса ослабления, характерная для молибдата кальция в диапазоне длин волн 400—550 нм, и связанный с ней дихроизм.

Анализ спектров, приведенных на рис. 4, показал, что образец однороден по показателю ослабления, так как все флуктуации находятся в пределах показателя точности МВИ. В центральной области (см. область *3* на рис. 4) показатель ослабления больше, чем в остальных, но все еще удовлетворяет условию $\mu(\lambda) < 0{,}01$ см$^{-1}$. Это может быть следствием неоднородного вхождения примеси в кристалл или связано с ростовыми дефектами.

Влияние отжига. Как указано в [1, 15], термообработка в окислительной среде может приводить к уменьшению интенсивности окраски кристаллов.

Исходя из этого, с целью уменьшения концентрации центров окраски, выращенные монокристаллы $^{40}Ca^{100}MoO_4$ подвергали изотермическим отжигам различной длительности при температуре 1250 °С в потоке чистого $O_2$.

Было проведено три контрольных отжига и в дальнейшем был осуществлен анализ на однородность по показателю ослабления. Исследования проводили после каждой из трех контрольных

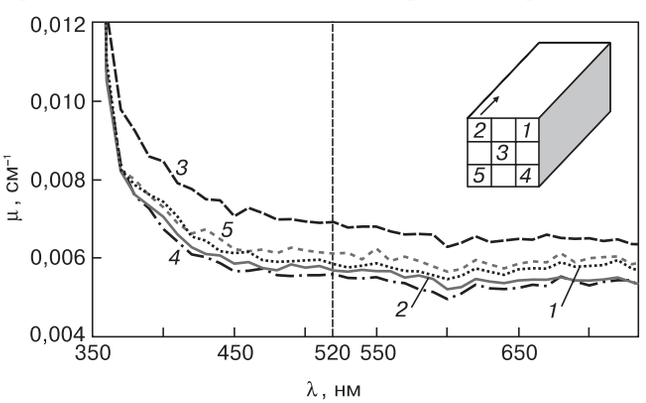



Рис. 4. Схема измерения образца $^{40}Ca^{100}MoO_4 : Nb^{5+}$ и спектры показателя ослабления в соответствующих областях (*1—5*)

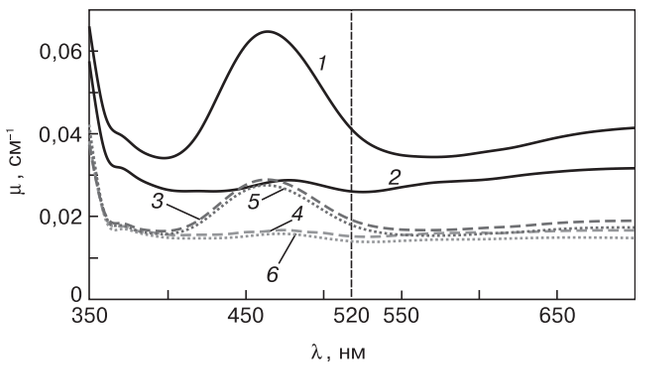



Рис. 5. Изменение показателя ослабления в центральной области образца кристалла $^{40}Ca^{100}MoO_4$ после трех контрольных отжигов в направлении *X* (*1*, *3*, *5*) и (*X* + 90) (*2*, *4*, *6*):
*1*, *2* — первый отжиг; *3*, *4* — второй; *5*, *6* — третий

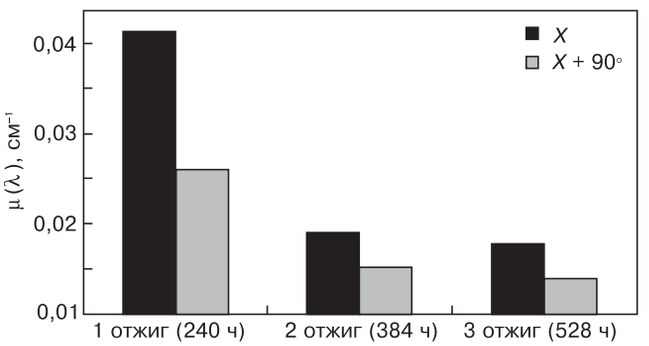



Рис. 6. Зависимость показателя ослабления кристалла $^{40}Ca^{100}MoO_4$ от времени окислительного отжига (на длине волны 520 нм)

термообработок. Спектры показателя ослабления представлены на рис. 5. Поскольку вдоль оси *Z* дихроизм не наблюдается, показаны результаты только в направлениях *X* и с поворотом образца вокруг оси *X* на 90°. Сравнение спектров показателя ослабления выявило, что μ(λ) уменьшается после каждого окислительного процесса. Сначала отжиг кристаллов $^{40}Ca^{100}MoO_4$ при температуре 1250 °С в потоке $O_2$ приводит к обесцвечиванию кристаллов и существенному уменьшению интенсивности полосы и степени дихроизма (рис. 5). С увеличением времени отжига интенсивность полосы и значения показателя ослабления продолжают постепенно уменьшаться, а затем с увеличением времени отжига дольше 384 ч, остаются практически неизменными.

Достигнутое в результате суммарного времени отжига более 520 ч значение μ на длине волны 520 нм все еще превышает 0,01 $см^{-1}$ (рис. 6).

## Заключение

Методом спектрофотометрии в диапазоне длин волн от 350 до 700 нм исследованы спектральные зависимости коэффициента ослабления образцов кристаллов $CaMoO_4$; $^{40}Ca^{100}MoO_4$, подвергнутых изотермическому отжигу; легированных Nb $CaMoO_4$ : : $Nb^{5+}$.

Установлено, что для образцов $CaMoO_4$ показатель ослабления на длине волны λ = 520 нм существенно выше, чем требуемое значение для использования данных монокристаллов в качестве материала для сцинтилляционного криогенного детектора. На спектрах μ(λ) наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом λ = 460 нм. В случае направления распространения света перпендикулярно к оптической оси обнаружено явление дихроизма, связанное с анизотропией центров поглощения. Рассчитана спектральная зависимость степени дихроизма.

Обнаружено, что окислительный отжиг образцов кристаллов $^{40}Ca^{100}MoO_4$ при *T* = 1250 °С в атмосфере $O_2$ сначала приводит к существенному уменьшению как интенсивности полосы поглощения при λ ~ 460 нм, так и значения показателя ослабления. Однако требуемое значение показателя ослабления так и не достигнуто, несмотря на длительное суммарное время отжига (более 520 ч).

Показатель ослабления кристаллов молибдата кальция, легированных $Nb^{5+}$, соответствует установленным требованиям и составляет μ(520 нм) ≪ ≪ 0,01 $см^{-1}$. Для этого образца в области 460 нм также отсутствует полоса поглощения и не наблюдается дихроизм.

В процессе подготовки статьи к публикации с учетом результатов проведенных исследований были оптимизированы технология выращивания и параметры термообработки кристаллов. Проведенные исследования полученных таким образом кристаллов показали, что их оптические параметры близки к предъявляемым требованиям.

### *Библиографический список*

1. **Блистанов, А. А.** Кристаллы квантовой и нелинейной оптики / А. А. Блистанов – М. : МИСиС, 2007.

2. **Кирсанова, С. В.** Синтез и физико–химические свойства кристаллических материалов для сенсорных устройств в системе $Li_2MoO_4$—$Li_2WO_4$: дисс. ... канд. хим. наук. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. – 150 с.

3. **Mikhailik, V. B.** Cryogenic scintillators in searches for extremely rare events / V. B. Mikhailik, H. Kraus // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – V. 39. – P. 1181—1191.

4. **Arnaboldi, C.** A novel technique of particle identification with bolometric detectors / C. Arnaboldi, C. Brofferio, O. Cremonesi, L. Gironi, M. Pavan, G. Pessina, S. Pirro, E. Previtali // Astropart. Phys. – 2011. – V. 34, iss. 11. – P. 797—804.

5. **Annenkov, A. N.** Development of $CaMoO_4$ crystal scintillators for a double beta decay experiment with $^{100}Mo$ / A. N. Annenkov, O. A. Buzanov, F. A. Danevich, A. Sh. Georgadze, S. K. Kim, H. J. Kim, Y. D. Kim, V. V. Kobychev, V. N. Kornoukhov, M. Korzhik, J. I. Lee, O. Missevitch, V. M. Mokina, S. S. Nagorny, A. S. Nikolaiko, D. V. Poda, R. B. Podviyanuk, D. J. Sedlak, O. G. Shkulkova, J. H. So, I. M. Solsky, V. I. Tretyak, S. S. Yurchenko // Phys. Res. A. – 2008. – V. 584. – P. 334—345.

6. **Lee, S. J.** The development of a cryogenic detector with $CaMoO_4$ crystals for neutrinoless double beta decay search / S. J. Lee, J. H. Choi, F. A. Danevich, Y. S. Jang, W. G. Kang, N. Khanbekov, H. J. Kim, I. H. Kim, S. C. Kim, S. K. Kim, Y. D. Kim, Y. H. Kim, V. V. Kobychev, V. N. Kornoukhov, J. I. Lee, J. S. Lee, K. B. Lee, M. K. Lee, Y. H. Lee, S. S. Myung, J. H. So, V. I. Tretyak, Y. Yuryev // Astropart. Phys. – 2011. – V. 34, iss. 9. – P. 732—737.

7. **Boehm, F.** Physics of massive neutrinos / F. Boehm, P. Vogel. – Cambridge (England) : Cambridge University Press, 1987. – 211 p.

8. **Zdesenko, Yu. G.** Colloquium: The future of double β decay research / Yu. G. Zdesenko // Rev. Modern Phys. – 2002. – V. 74. – P. 663—683.

9. **Bilenky, S. M.** Neutrinoless double–β decay: status and future / S. M. Bilenky // Physics of Atomic Nuclei. – 2006. – V. 69. – P. 2134—2140.

10. **Khanbekov, N. D.** AMoRE: Collaboration for searches for the neutrinoless double–beta decay of the isotope of $^{100}Mo$ with the aid

of $^{40}Ca^{100}MoO_4$ as a cryogenic scintillation detector / N. D. Khanbekov // Physics of Atomic Nuclei. – 2013. – V. 76, iss. 9. – P. 1086—1089.

11. **Busanov, O. A.** Background radioactivity of construction materials, raw substance and ready–made $CaMoO_4$ crystals / O. A. Busanov, R. A. Etezov, Yu. M. Gavriljuk, A. M. Gezhaev, V. V. Kazalov, V. N. Kornoukhov, V. V. Kuzminov, P. S. Moseev, S. I. Panasenko, S. S. Ratkevich, S. P. Yakimenko // EPJ Web of Conf. – 2014. – V. 65. – Article Number 03002. – 4 p.

12. **Alenkov, V. V.** Growth and characterization of isotopically enriched $^{40}Ca^{100}MoO_4$ single crystals for rare event search experiments / V. V. Alenkov, O. A. Buzanov, N. Khanbekov, S. K. Kim, H. J. Kim, V. N. Kornoukhov, H. Kraus, V. B. Mikhailik // Cryst. Res. Technol. – 2011. – V. 46, N 12. – P. 1223—1228.

13. **Petrov, A.** Electrical conductivity of $CaMoO_4$ / A. Petrov, P. Kofstad //J. Solid State Chem. – 1979. – V. 30, iss. 1. – P. 83—88.

14. **Flournoy, P. A.** Laser characteristics of niobium compensated $CaMoO_4$ and $SrMoO_4$ / P. A. Flournoy, L. H. Brixner // J. Electrochem. Soc. – 1965. – V. 112, iss. 8. – P. 779—781.

15. **Лимаренко, Л. Н.** Влияние структурных дефектов на физические свойства вольфраматов / Л. Н. Лимаренко, А. Е. Носенко, М. В. Пашковский, Д.–Л. Л. Футорский. – Львов : Вища школа, 1978. – 160 с.

16. ГОСТ 3520–92. Материалы оптические. Методы определения показателей ослабления. – М. : Изд–во стандартов, 1992.

17. **Bond, W. L.** Measurement of the refractive indices of several crystals / W. L. Bond // J. Appl. Phys. – 1965. – V. 36. – P. 1674—1677.

18. **Dörr, F.** Spectroscopy with polarized light / F. Dörr // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1966. – V. 5, iss. 5. – P. 478—495.

*Статья поступила в редакцию 27 ноября 2014 г.*

*ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 3, pp. 168—173.*

## Investigation of Single Crystals $CaMoO_4$ with Low Residual Absorption

**Nina Semenovna Kozlova**[1] — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Head of Laboratory, (kozlova_nina@mail.ru); **Oleg Alekseevich Buzanov**[2] — Cand. Sci. (Eng.), Chief Researcher; **Marina Borisovna Bykova**[1] — Senior Engineer; **Evgeniya Viktorovna Zabelina**[1] — Senior Engineer; **Vasilii Nikolaevich Kornoukhov**[3] — Senior Researcher; **Anna Petrovna Kozlova**[1] — Senior Engineer; **Anastasiya Gennad'evna Chernykh**[1] — student.

***[1]National University of Science and Technology «MISiS»,***
*Testing laboratory «Single crystals and stocks on their base», 4 Leninskiy prospekt, Moscow 119049, Russia*

***[2]OJSC «Fomos-Materials»,***
*16 Buzheninova Str., Moscow, 107023 Russia*

***[3]Institute of Theoretical and Experimental Physics,***
*25 Bol'shaya Cheremushkinskaya Str., Moscow 117218, Russia*

**Abstract.** Calcium molybdate enriched with the isotope $^{100}Mo$ ($^{40}Ca^{100}MoO_4$) is a promising material for use in cryogenic scintillation detectors. The main requirements for working crystalline elements of the detector are absence of color and the value of attenuation coefficient ($\mu$) at the wavelength of 520 nm is not higher than 0.01 $cm^{-1}$. Single crystals $^{40}Ca^{100}MoO_4$ and $^{40}Ca^{100}MoO_4 : Nb^{5+}$ are investigated. The influence of isothermal annealing on the attenuation spectra in the wavelength range 350 to 700 nm is studied. The broad absorption band with a maximum at $\lambda$ = 460 nm is observed at the attenuation spectra of such samples.

The dichroism phenomenon, which is associated with anisotropy of color centers in the crystals, is found along directions perpendicular to the optical axis. The annealing of the enriched samples at temperature 1250 °C in an atmosphere of $O_2$ leads to the substantial reduction of intensity of the band near the wavelength 460 nm.

The attenuation coefficient of the crystals $^{40}Ca^{100}MoO_4 : Nb^{5+}$ meets the requirements is $\mu << 0.01$ $cm^{-1}$ to $\lambda = 520$ nm. Both the absorption band and dichroism are not observed in the area of 460 nm.

**Key words:** calcium molybdate, spectrophotometry, scintillation crystals, color centers, oxidative annealing, dichroism.

### *References*

1. Blistanov A. A. *Kristally kvantovoi i nelineinoi optiki* [Crystals of quantum and nonlinear optics]. Moscow: MISiS, 2007. (In Russ.)

2. Kirsanova S. V. *Sintez i fiziko–khimicheskie svoistva kristallicheskikh materialov dlya sensornykh ustroistv v sisteme $Li_2MoO_4$—$Li_2WO_4$* [Synthesis and physico–chemical properties of crystalline materials for sensor devices in the system $Li_2MoO_4$—$Li_2WO_4$]: diss. ... kand. khim. nauk. Moscow: RKhTU im. D. I. Mendeleeva, 2010. 150 p. (In Russ.)

3. Mikhailik V. B., Kraus H. Cryogenic scintillators in searches for extremely rare events. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006, vol. 39, pp. 1181—1191.

4. Arnaboldi C., Brofferio C., Cremonesi O., Gironi L., Pavan M., Pessina G., Pirro S., Previtali E. A novel technique of particle identification with bolometric detectors. *Astropart. Phys.* 2011, vol. 34, iss. 11, pp. 797—804.

5. Annenkov A. N., Buzanov O. A., Danevich F. A., Georgadze A. Sh., Kim S. K., Kim H. J., Kim Y. D., Kobychev V. V., Kornoukhov V. N., Korzhik M., Lee J. I., Missevitch O., Mokina V. M., Nagorny S. S., Nikolaiko A. S., Poda D. V., Podviyanuk R. B., Sedlak D. J., Shkulkova O. G., So J. H., Solsky I. M., Tretyak V. I., Yurchenko S. S. Development of $CaMoO_4$ crystal scintillators for a double beta decay experiment with $^{100}Mo$. *Phys. Res. A.* 2008, vol. 584, pp. 334—345. DOI: 10.1016/j.nima.2007.10.038

6. Lee S. J., Choi J. H., Danevich F. A., Jang Y. S., Kang W. G., Khanbekov N., Kim H. J., Kim I. H., Kim S. C., Kim S. K., Kim Y. D., Kim Y. H., Kobychev V. V., Kornoukhov V. N., Lee J. I., Lee J. S., Lee K. B., Lee M. K., Lee Y. H., Myung S. S., So J. H., Tretyak V. I., Yuryev Y. The development of a cryogenic detector with $CaMoO_4$ crystals for neutrinoless double beta decay search. *Astropart. Phys.* 2011, vol. 34, iss. 9, pp. 732—737. DOI: 10.1016/j.astropartphys.2011.01.004

7. Boehm F., P. *Vogel Physics of massive neutrinos*. Cambridge (England): Cambridge University Press, 1987. 211 p.

8. Zdesenko Yu. G. Colloquium: The future of double $\beta$ decay research. *Rev. Modern Phys.* 2002, vol. 74, pp. 663—683.

9. Bilenky S. M. Neutrinoless double–$\beta$ decay: status and future. *Physics of Atomic Nuclei*. 2006, vol. 69, pp. 2134—2140.

10. Khanbekov N. D. AMoRE: Collaboration for searches for the neutrinoless double–beta decay of the isotope of $^{100}Mo$ with the aid of $^{40}Ca^{100}MoO_4$ as a cryogenic scintillation detector. *Physics of Atomic Nuclei*. 2013, vol. 76, iss. 9, pp. 1086—1089.

11. Busanov O. A., Etezov R. A., Gavriljuk Yu. M., Gezhaev A. M., Kazalov V. V., Kornoukhov V. N., Kuzminov V. V., Moseev P. S., Panasenko S. I., Ratkevich S. S., Yakimenko S. P. Background radioactivity of construction materials, raw substance and ready–made $CaMoO_4$ crystals. *EPJ Web of Conf*. 2014, vol. 65, article no. 03002. 4 p. DOI: http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/20136503002

12. Alenkov V. V., Buzanov O. A., Khanbekov N., Kim S. K., Kim H. J., Kornoukhov V. N., Kraus H., Mikhailik V. B. Growth and characterization of isotopically enriched $^{40}Ca^{100}MoO_4$ single crystals for rare event search experiments. *Cryst. Res. Technol.* 2011, vol. 46, no. 12, pp. 1223—1228.

13. Petrov A., Kofstad P. Electrical conductivity of $CaMoO_4$. *J. Solid State Chem.* 1979, vol. 30, iss. 1, pp. 83—88. DOI: 10.1016/0022–4596(79)90133–6

14. Flournoy P. A., Brixner L. H. Laser characteristics of niobium compensated $CaMoO_4$ and $SrMoO_4$. *J. Electrochem. Soc.* 1965, vol. 112, iss. 8, pp. 779—781.

15. Limarenko L. N., Nosenko A. E., Pashkovskii M. V., Futorskii D.–L. L. *Vliyanie strukturnykh defektov na fizicheskie svoistva vol'framatov* [Effect of structural defects on the physical properties of tungstates]. L'vov : Vishcha shkola, 1978. 160 p. (In Russ.)

16. GOST 3520–92. *Materialy opticheskie*. Metody opredeleniya pokazatelei oslableniya. Moscow: Izd–vo standartov, 1992. (In Russ.)

17. Bond W. L. Measurement of the refractive indices of several crystals. *J. Appl. Phys.* 1965, vol. 36, pp. 1674—1677.

18. Dörr F. Spectroscopy with polarized light. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1966, vol. 5, iss. 5, pp. 478—495.

*Received June 27, 2013*

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 174—182.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609–3577–2014–3–174–182

УДК 621.315.61

# АНИЗОТРОПИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

© 2014 г. О. М. Кугаенко[1], Е. С. Торшина[1], В. С. Петраков[1], О. А. Бузанов[2], С. А. Сахаров[2]

[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

[2]ОАО «Фомос–Материалс», ул. Буженинова, д. 16, Москва, 105023, Россия

Исследована микротвердость по методу Кнуппа монокристаллов $La_3Ga_5SiO_{14}$ **(ЛГС)**, $La_3Ta_{0,5}Ga_{5,5}O_{14}$ **(ЛГТ)**, $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ **(КТГС)** семейства лантан–галлиевого силиката тригонального класса симметрии 32 пространственной группы $P321$. Анизотропия микротвердости обусловлена возможностью выноса материала под индентором, что и определяет значение микротвердости на разных плоскостях и в разных кристаллографических направлениях на плоскости. Разработана методика измерения микротвердости по методу Кнуппа на полуавтоматическом микротвердомере Tukon 2100B для монокристаллов семейства лангасита. Обнаружена анизотропия микротвердости I рода (полярная зависимость микротвердости от положения индентора относительно кристаллографических направлений в плоскости измерения) на кристаллографических плоскостях $(11\bar{2}0)$, $(01\bar{1}0)$, (0001). Анизотропия микротвердости в хрупких кристаллах семейства лангасита определяется возможностью массопереноса под индентором за счет перемещения межузельных атомов и вакансий кислорода и галлия. Показано, что микротвердость на всех исследованных плоскостях монокристаллов КТГС (как на базисных, так и на призматических) ниже, чем на соответствующих плоскостях монокристаллов ЛГС и ЛГТ. При этом в монокристаллах КТГС отсутствует анизотропия микротвердости как I, так и II рода. Полярную зависимость механических свойств монокристаллов лангасита и лангатата необходимо учитывать в технологии обработки поверхности и в технологии изготовления пьезо– и акустоэлементов.

**Ключевые слова:** микротвердость, анизотропия микротвердости, метод Кнуппа, массоперенос, полярная диаграмма, монокристаллы семейства лангасита, коэффициент анизотропии.

## Введение

В последние 20 лет получение, исследование и применение пьезоэлектрических кристаллов семейства лангасита (в настоящее время известно около ста его изоморфов) — наиболее динамично развивающееся направление в акустоэлектронике и пьезотехнике [1].

Кристаллы семейства лантан–галлиевого силиката (лангасит) представляют собой группу кристаллов, изоструктурных кальций–галлиевому германату ($Ca_3Ga_2GeO_{14}$) и относятся к тригональному классу симметрии 32 пространственной группы $P321$. Структура кальций–галлогерманата в общем виде описывается как $A_3BC_3D_2O_{14}$, где атом $A$ занимает додекаэдрические пустоты, $B$ — октаэдрические пустоты, $C$ — большие тетраэдрические пустоты, $D$ — малые тетраэдрические пустоты. Такие структуры удобно рассматривать состоящими из координационных полиэдров. В данном структурном типе вдоль кристаллографической оси $Z$ попеременно располагаются слои, состоящие из тетраэдрических позиций и октаэдрических с додекаэдрическими позициями [2].

Общий вид элементарной ячейки лангасита **(ЛГС)** представлен на рис. 1 (см. третью стр. обложки), кристаллы в процессе роста формируются слоями, расположенными перпендикулярно к кристаллографическому направлению [0001] [3, 4].

Кристаллографические направления в кристалле ЛГС представлены на рис. 2.

Кристаллы семейства ЛГС и кварца обладают различными параметрами решетки в направлении $Z$ и $X$ (табл. 1) [5], что является характерным для кристаллов тригональной сингонии с сильной анизотропией свойств. Соотношение осей $c/a$ в элементарной ячейке кристаллов ЛГС достигает 0,6.

Одним из недостатков структуры кристаллов семейства ЛГС является разупорядоченность, возникающая из–за того, что два из катионов в каждом составе (ЛГС, лантан–галлиевый танталат **(ЛГТ)**) занимают одно и то же положение в элементарных ячейках кристаллической структуры. В ЛГС ($La_3Ga_5SiO_{14}$) — это $Ga^{3+}$ и $Si^{4+}$, в ЛГТ ($La_3Ta_{0,5}Ga_{5,5}O_{14}$) — $Ga^{3+}$ и $Ta^{5+}$, что является причиной беспорядочно распределенного искажения структуры и приводит к изменению свойств.

**Кугаенко Ольга Михайловна**[1] — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e–mail: crystalxxi@misis.ru; **Торшина Екатерина Сергеевна**[1] — студент магистратуры, e–mail: zzzz158@ya.ru; **Петраков Валерий Сергеевич**[1] — кандидат техн. наук, доцент, e–mail: eei.hvs@gmail.com; **Бузанов Олег Алексеевич**[2] — кандидат техн. наук, главный технолог, e–mail: mail@newpiezo.com; **Сахаров Сергей Александрович**[2] — заместитель директора, e–mail: sakharov@newpiezo.com

Таблица 1

**Кристаллографические характеристики лангасита, лангатата, катангасита и кварца [5]**

| Параметры | Лангасит ($La_3Ga_5SiO_{14}$) | Лангатат ($La_3Ta_{0,5}Ga_{5,5}O_{14}$) | Катангасит ($Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$) | Кварц ($SiO_2$) |
|---|---|---|---|---|
| Параметр решетки, нм | $a_0 = 0,8162$<br>$c_0 = 0,5087$<br>$c_0/a_0 = 0,6233$ | $a_0 = 0,8228$<br>$c_0 = 0,5124$<br>$c_0/a_0 = 0,6228$ | $a_0 = 0,809831$<br>$c_0 = 0,497694$<br>$c_0/a_0 = 0,6146$ | $a_0 = 0,49133$<br>$c_0 = 0,54053$<br>$c_0/a_0 = 0,9090$ |
| Объем элементарной ячейки, нм$^3$ | 0,293 | 0,300 | 0,282 | 0,113 |

Кристалл кальций–тантал–галлиевого силиката (катангасит, **КТГС**, $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$) является представителем семейства ЛГС. Интерес к нему вызван тем, что этот кристалл, согласно теоретическим оценкам, обладает более высокими значениями пьезоэлектрических констант, чем кристаллы ЛГС и ЛГТ [6].

Монокристаллы семейства лангасита — это сильные пьезоэлектрики с низкой скоростью сдвиговых объемных и поверхностных волн и редкой для кристаллов высокой акустической добротностью. Этим кристаллам присуще уникальное сочетание ряда физических свойств, среди которых важнейшими для практического использования являются следующие:

– отсутствие фазовых переходов, вплоть до температуры плавления 1450 °С;

– высокий коэффициент электромеханической связи, в 2—4 раза выше, чем для α–кварца.

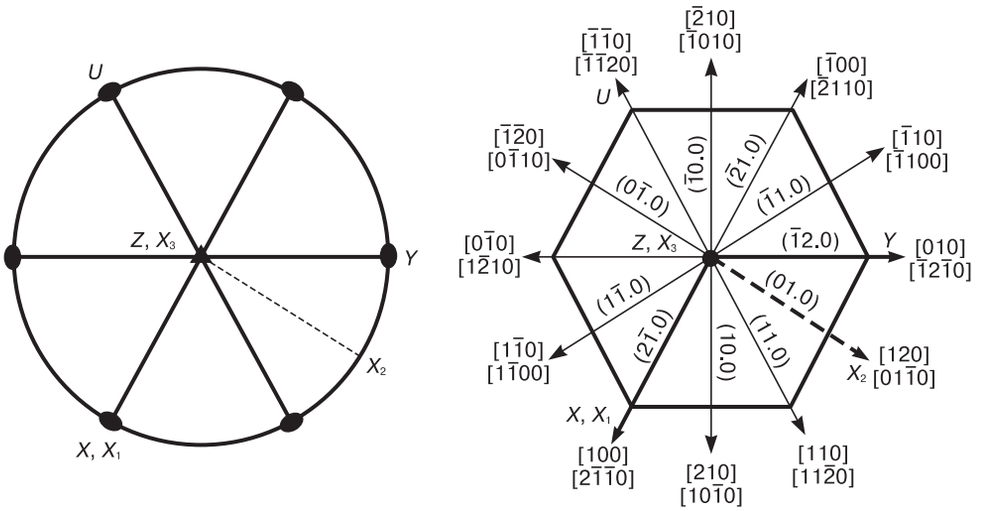



Рис. 2. Кристаллографические направления в кристалле ЛГС

Общие физические свойства ЛГС, ЛГТ, КТГС и кварца представлены в табл. 2.

Монокристаллы семейства ЛГС относятся к твердым хрупким материалам с температурой упругопластического перехода выше $0,9T_{пл}$ [8]. Под воздействием циклических нагружений при комнатной температуре и нагрузках ниже предела текучести в хрупких монокристаллах ЛГТ обнаружено существенное изменение микроструктуры, указывающее на протекание процессов пластической деформации — возрастание плотности дислокаций на 3—4 порядка по сравнению с исходной, двойникование и образование мезоструктуры. Разрушение кристаллов наблюдается в основном путем растрескивания по плоскостям *Y* и *X* [9].

При исследовании теплофизических свойств [7] монокристаллов семейства ЛГС обнаружена температурная зависимость анизотропии параметров при нагреве от 25 до 1000 °С. С ростом температуры наблю-

Таблица 2

**Общие физические свойства лангасита, лангатата и катангасита [1, 3, 7]**

| Параметры | Лангасит | Лангатат | Катангасит | Кварц |
|---|---|---|---|---|
| Температура плавления, °С | 1470 | 1470 | 1320 | 1728 |
| Температура фазового перехода | — | — | — | 570 |
| Твердость по Моосу | 6,6 | 6,6—7 | 6,6—7 | 7 |
| Коэффициент термического расширения, $10^{-6}$ К$^{-1}$:<br>$\alpha_{11}$ ($\|a, x$)<br>$\alpha_{33}$ ($\|c, z$) | <br>5,63 [3]<br>4,08 [3] | <br>6,13 [7]<br>4,45 [7] | <br>6,67 [7]<br>3,3 [7] | <br>—<br>— |
| Термические свойства: | при 27 °С | | | |
| удельная теплоемкость, Дж/(г · К)<br>температура Дебая, К<br>температурная проводимость, Вт/(м · К)<br>$K_x$<br>$K_Z$ | 0,45<br>740<br><br>1,3<br>1,9 | 0,40<br>740 [1]<br><br>1,2<br>1,7 | 0,57<br>1000 [7]<br><br>1,5<br>2,4 | —<br>—<br><br>—<br>— |
| Коэффициент электромеханической связи | 15,8 | **30** | — | **7** |

дается уменьшение соответствующих коэффициентов анизотропии. Высокотемпературные рентгеноструктурные исследования показали, что структура кристаллов семейства ЛГС устойчива на воздухе до 1200 °С. Частичный распад основной фазы наблюдается в тонком приповерхностном слое в вакууме при температуре выше 1000 °С, что связано с выделением летучего диоксида галлия и образованием в приповерхностном слое оксидов основных компонентов, обедненных галлием [10].

Высокий коэффициент электромеханической связи у ЛГС позволяет создавать высокотемпературные датчики на прямом пьезоэффекте и пьзоэлектрические фильтры с более широкими полосами пропускания, чем у кварца. В настоящее время существуют две основные области применения кристаллов:

– изготовление чувствительных элементов пьезоэлектрических датчиков температуры (до 150 °С на основе кварца и до 600 °С на основе ЛГС);

– датчиков давления, ускорения, вибрации (на основе кристаллов ЛГТ), работоспособных до температуры 600 °С.

Разрабатываются варианты датчиков температуры до 900—1000 °С. При установке датчиков в двигатели внутреннего сгорания пьезоэлектрические элементы датчиков работают в экстремальных условиях переменных нагрузок, как механических, так и термических. В связи с расширением области применения кристаллов в условиях термомеханических нагрузок для оценки работоспособности кристаллов необходимо изучение их механических характеристик в широком интервале температур.

Но данных о механических свойствах, их однородности и анизотропии свойств монокристаллов группы ЛГС недостаточно как для технологии создания устройств акустоэлектроники, так и для повышения надежности использования этого перспективного пьезоэлетрика в сложных условиях эксплуатации. Это обуславливает актуальность вопросов, связанных с изучением механических свойств. Цель работы — изучение анизотропии механических свойств монокристаллов группы ЛГС. Для оценки неоднородности механических свойств по объему и в плоскостях среза кристаллов исследовали анизотропию и полярные зависимости микротвердости.

## Образцы и методы исследования

***Возможности метода микротвердости.*** Определение твердости вдавливанием является наиболее распространенным видом механических испытаний материалов. Твердость измеряют путем вдавливания в образец алмазного индентора различной формы (шарика, конуса или пирамиды) под действием статической нагрузки. Метод измерения микротвердости регламентирован ГОСТ 9450–76 [11]. Микродиапазон ограничен нагрузкой на индентор до 2 Н и глубиной внедрения индентора (больше 0,2 мкм). Локальность воздействия определяет преимущество метода измерения микротвердости в случае объектов небольших размеров, когда другим способом получить прочностные характеристики затруднительно. Метод измерения микротвердости позволяет проводить диагностику кристаллов, изучать их анизотропию и получать данные о твердости отдельных фаз или структурных составляющих кристалла.

На различных поверхностях анизотропного монокристалла в связи с различной ретикулярной плоскостью размеры отпечатков, нанесенных при одинаковой нагрузке, оказываются различными. Кроме того, они также зависят от ориентации индентора относительно кристаллографических направлений в кристалле. Задача исследования — изучение анизотропии микротвердости I и II рода (по методу Кнуппа) монокристаллов семейства лангасита (ЛГТ, ЛГС, КТГС) различной кристаллографической ориентации.

Для оценки анизотропии используются понятие коэффициента анизотропии микротвердости $P_k$ [12]:

$$P_k = \frac{H_{\max}}{H_{\min}} = \left( \frac{d_{\min}}{d_{\max}} \right)^2, \qquad (1)$$

где $H_{\max}$, $H_{\min}$ — измеренная микротвердость материала, кгс/мм$^2$ (1 кгс = 9,80668 Н = 10 Н); $d_{\max}$, $d_{\min}$ — диагонали отпечатков при различных ориентациях индентора, мм.

***Материал для исследования и микроструктура поверхности образцов.*** Материалами для испытаний служили монокристаллы группы ЛГС, выращенные на ОАО «Фомос–Материалс» по методу Чохральского. Из монокристаллов вырезали образцы в виде пластин и кубов различных кристаллографических срезов. Поверхности срезов для снятия полученных в процессе резки и шлифовки приповерхностных нарушений обрабатывали механически до состояния оптической полировки. Шероховатость (Ra) поверхности на исследованных образцах не превышала 0,006 мкм; плоскостность поверхности составляла 0,255—0,650 мкм на длине образца.

Кристаллографические направления в исследуемой плоскости определяли методо рентгеновской дифрактометрии с помощью дифрактометра D8 Discover (Bruker AXS) Германия, оснащенного сцинтилляционным детектором. Плотность дислокаций в исходных кристаллах, выявленная избирательным химическим травлением, не превышала $10^4$ см$^{-2}$.

***Измерение микротвердости кристаллов семейства лантан–галлиевого силиката.*** Измерения микротвердости проводили на полуавтоматическом микротвердомере Tukon 2100B при вдавливании алмазного индентора по методу Кнуппа, который запрограммирован в аппаратные средства испытательного прибора. Прибор позволяет варьировать в

широком диапазоне прилагаемую нагрузку, время приложения нагрузки и время выдержки под нагрузкой (автоматическое нагружение и разгрузка) с использованием оснащенного приводом устройства с обратной связью. С помощью прибора можно исследовать такие хрупкие материалы, как кристаллы семейства ЛГС. Индентор Кнуппа представляет собой алмаз в виде пирамиды с углами у вершины 130° и 172°30′ с ромбическим основанием с отношением длин диагоналей отпечатка как 1 : 7. Индентирование по методу Кнуппа включает измерение одной длинной диагонали отпечатка и последующий пересчет полученного значения в значение микротвердости.

На поверхности образца получают легко измеряемые неразрушенные ромбические отпечатки, а измерение большой диагонали отпечатка повышает точность измерения при малых нагрузках и оценки анизотропии микротвердости. Все приведенные ниже данные по микротвердости являются результатом статистической обработки измерений. Каждое значение — результат обработки измерений 17—25 отпечатков. Показано, что при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ случайная погрешность измерений микротвердости на кристаллах семейства ЛГС не превышает 1,5 %.

Результаты измерения микротвердости существенно зависят от кристаллографической ориентации и качества обработки исследуемой поверхности, от условий проведения измерения, выбора нагрузки на индентор, длительности нагружения и выдержки под нагрузкой, правильного размещения отпечатков на исследуемом образце.

Для выбора оптимальной нагрузки микровдавливания индентором Кнуппа проведены измерения зависимости микротвердости от нагрузки (рис. 3) при времени приложения нагрузки 3 с и времени выдержки под нагрузкой 10 с. На участке независимости микротвердости от нагрузки выбрана оптимальная нагрузка, равная 50 гс (1 гс = $10^{-2}$ Н), при которой не происходит образования трещин вокруг отпечатка индентора Кнуппа. При этом длина диагонали превышает величину 30 мкм, что уменьшает погрешность определения длины диагонали при оптической настройке микротвердомера. Выбранные условия измерений позволили применить метод статического вдавливания для испытания механических свойств таких хрупких тел, как кристаллы семейства ЛГС.

Анизотропия микротвердости обусловлена возможностью выноса материала под индентором, что и определяет значение микротвердости на разных плоскостях и в разных кристаллографических направлениях на плоскости. Исследовали анизотропию микротвердости I рода (полярную зависимость микротвердости от положения индентора относительно кристаллографических направлений в плоскости измерения) и II рода (микротвердость различных кристаллографических плоскостей кристалла) на кристаллографических плоскостях $(11\bar{2}0)$, $(01\bar{1}0)$, (0001).

### Полярная анизотропия микротвердости I рода

Для изучения полярной анизотропии микротвердости I рода проводили измерения по методу Кнуппа при нагрузке 50 гс, отпечатки наносили на исследуемую поверхность при повороте образца от 0 до 360° через каждые 15°, с направлением длинной диагонали индентора перпендикулярно к исследуемому кристаллографическому направлению (рис. 4). Такой выбор геометрии воздействия определяет

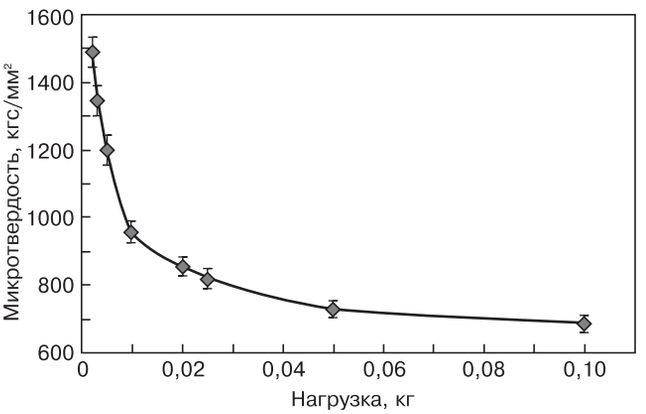



Рис. 3. Зависимость микротвердости от нагрузки при индентировании по методу Кнуппа

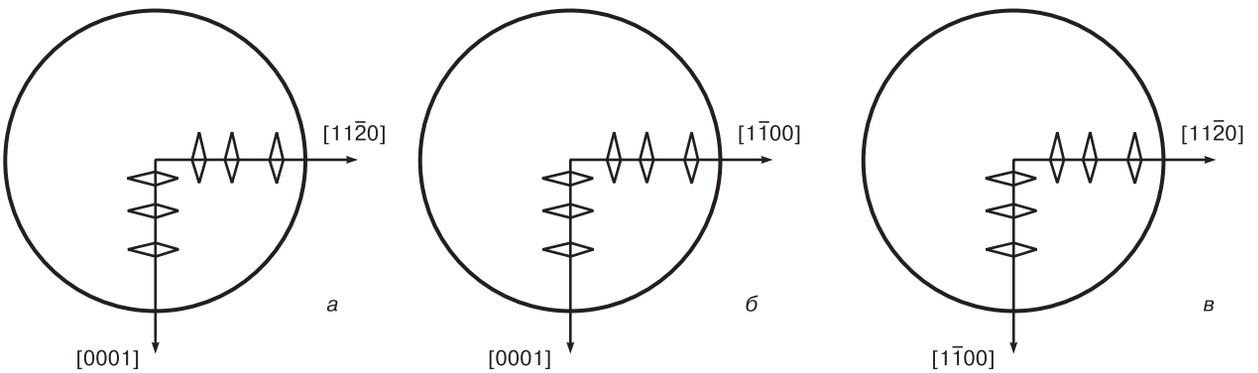
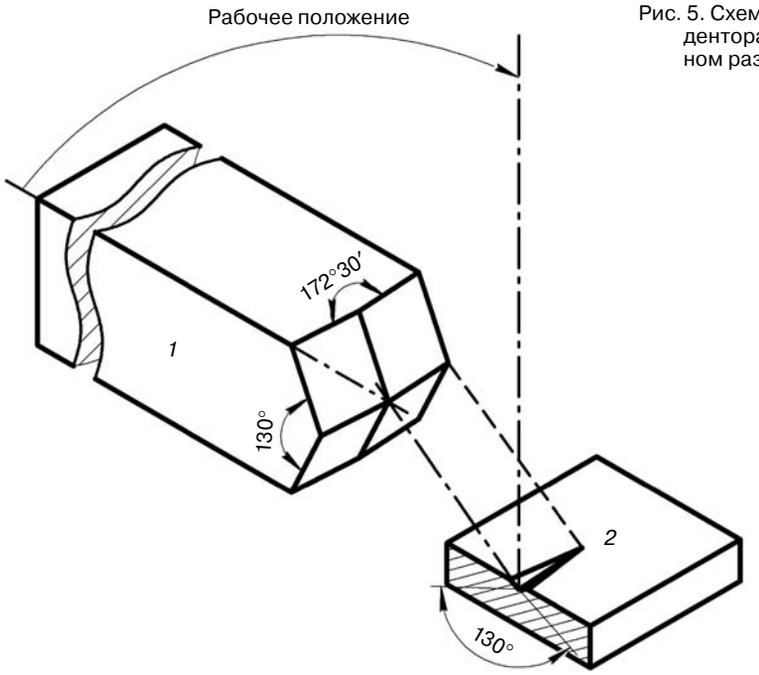



Рис. 4. Схема ориентации индентора Кнуппа относительно кристаллографических направлений:
*а* — на плоскости $(01\bar{1}0)$; *б* — на плоскости $(11\bar{2}0)$; *в* — на плоскости (0001) при измерении полярных зависимостей микротвердости



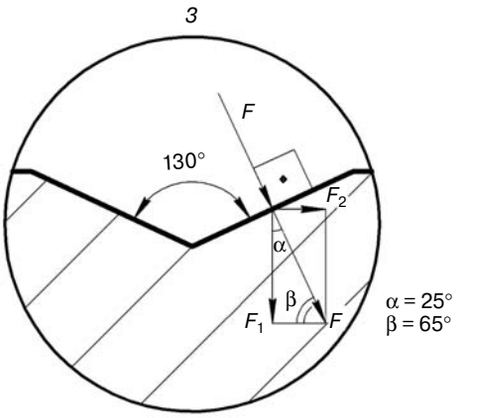




Рис. 5. Схема разложения силы $F$ на плоскости контакта индентора Кнуппа (*1*) с материалом образца (*2*) в поперечном разрезе отпечатка индентора (врезка)

массоперенос материала при образовании отпечатка индентора в направлении, перпендикулярном положению длинной диагонали индентора.

Схема разложения силы $F$ на плоскости контакта ромбической пирамиды Кнуппа с материалом образца показана на рис. 5, где $F_1$ — сила, действующая перпендикулярно к поверхности образца и определяющая массоперенос в глубину образца; $F_2$ — сила, действующая параллельно поверхности образца и определяющая угловые значения микротвердости. По значению силы $F_1$ в 2 раза больше $F_2$ ($F_1 = F_2 \tan 65°$); $F$ — результирующая сила, определяющая нормальное растягивающее напряжение. Нормальные растягивающие напряжения являются причиной возникновения трещины. В начальный момент нагружения в локальной области под индентором возникают напряжения порядка модуля сдвига, которые не приводят к разрушению и релаксируют в пластичных материалах дислокационными путями, а в хрупких — за счет перемещения точечных дефектов.

На рис. 6 представлена полярная диаграмма микротвердости монокристалла ЛГТ на плоскости $(11\bar{2}0)$.

Полярная диаграмма микротвердости на плоскости $(11\bar{2}0)$ кристалла ЛГТ имеет вид «восьмерки»

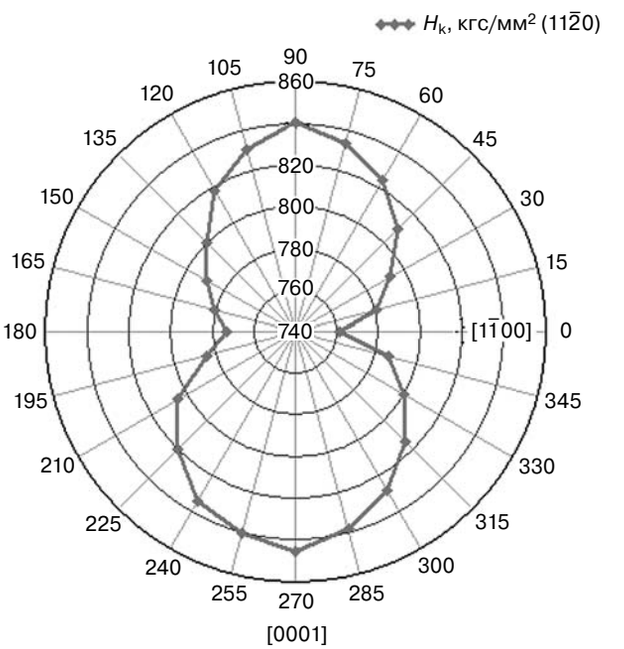



Рис. 6. Полярная диаграмма микротвердости кристалла ЛГТ на плоскости $(11\bar{2}0)$

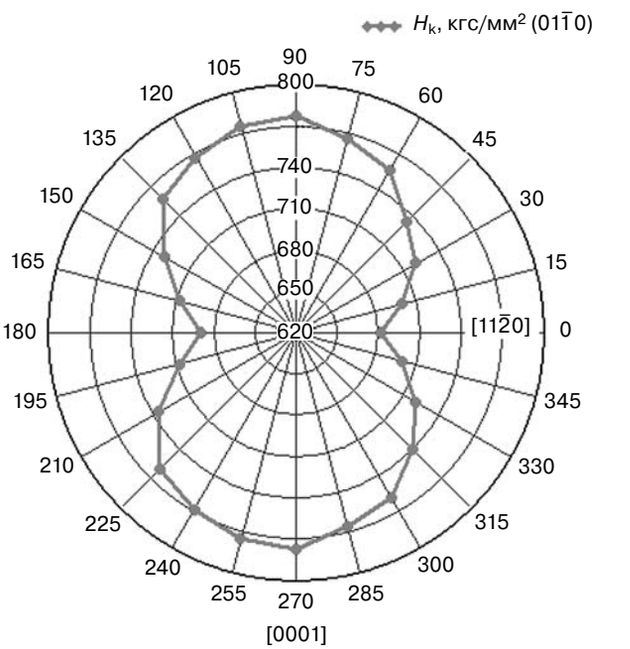



Рис. 7. Полярная диаграмма микротвердости кристалла ЛГС на плоскости $(01\bar{1}0)$

с сужением в направлении $[1\bar{1}00]$ и свидетельствует о наличии на плоскости $(11\bar{2}0)$ анизотропии микротвердости I рода с коэффициентом анизотропии 1,1: минимальное значение микротвердости соответствует кристаллографическому направлению $[1\bar{1}00]$ $H_к$ = = 760 ± 10 кгс/мм$^2$, максимальное — направлению [0001] $H_к$ = 845 ± 10 кгс/мм$^2$.

Полярная диаграмма микротвердости на плоскости $(10\bar{1}0)$ монокристалла ЛГС, рис. 7, подобно диаграмме, полученной на кристалле ЛГТ (см. рис. 6), представляет собой фигуру в виде «восьмерки» с сужением по направлению $[11\bar{2}0]$. Форма диаграммы микротвердости кристалла ЛГС свидетельствует о наличии анизотропии микротвердости I рода с коэффициентом 1,2: максимальное значение микротвердости кристалла соответствует кристаллографическому направлению [0001] $H_к$ = 780 ± 10 кгс/мм$^2$, минимальное — $[11\bar{2}0]$ $H_к$ = 680 ± 10 кгс/мм$^2$.

На призматических плоскостях кристаллов семейства ЛГС сужение формы полярных диаграмм микротвердости в направлении, перпендикулярном к оси $Z$, связано со слоистой структурой кристаллов и массопереносом при образовании отпечатка индентора вдоль слоя по плоскости плотнейшей упаковки (0001). В направлении [0001] значение микротвердости на 10—20 % выше, чем в перпендикулярных направлениях $[11\bar{2}0]$ и $[1\bar{1}00]$ вдоль слоя, что связано с затруднением массопереноса через слои полиэдров структуры.

Полярные диаграммы микротвердости на противоположных плоскостях (0001) и $(000\bar{1})$ монокристалла ЛГС приведены на рис. 8. Характерным для базовых плоскостей с осью симметрии третьего порядка является шестиугольная форма диаграммы, связанная с симметрией кристалла и индентора. Полярная диаграмма представляет собой фигуру в виде звезды с шестью максимумами, повторяющимися через каждые 60°. Несимметричность фигуры на рис. 8 связана, очевидно, с геометрическими параметрами пластины.

Отпечатки, нанесенные на поверхность (0001), не имеют трещин. Это связано с тем, что в наиболее плотноупакованной плоскости, где межатомные расстояния меньше, достаточно легко происходит перестройка структуры, тогда как на призматических плоскостях $(11\bar{2}0)$ и $(01\bar{1}0)$ в направлениях $[11\bar{2}0]$ и $[1\bar{1}00]$ незначительные напряжения приводят к растрескиванию вокруг отпечатка индентора.

Минимальная микротвердость на поверхностях (0001) и $(000\bar{1})$ кристалла ЛГС наблюдается в кристаллографическом направлении $[11\bar{2}0]$ $H_к$ = = 715 ± 10 кгс/мм$^2$, максимальная — $[10\bar{1}0]$ $H_к$ = 750 ± ± 10 кгс/мм$^2$, коэффициент анизотропии составляет 1,1.

В разных монокристаллах семейства ЛГС форма полярных диаграмм на одинаковых гранях подобна: на призматических гранях имеет вид «восьмерок», вытянутых вдоль направления [0001], а на базисных

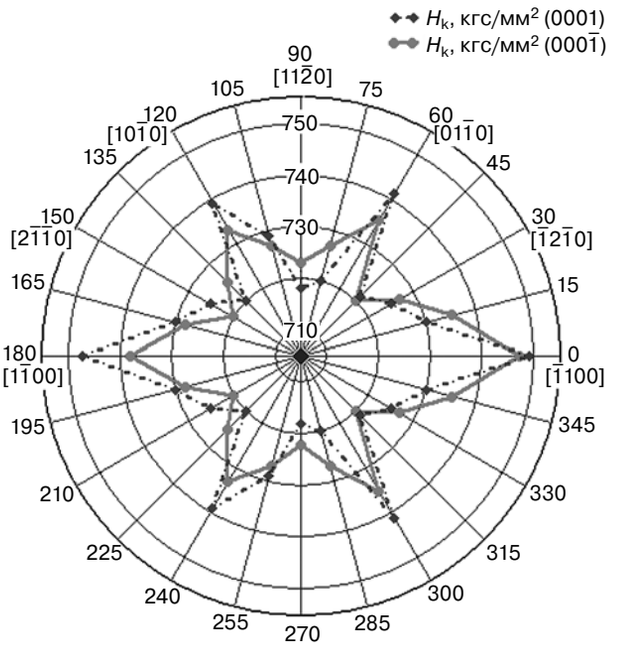



Рис. 8. Полярная диаграмма микротвердости кристалла ЛГС на плоскостях (0001) и $(000\bar{1})$

плоскостях (0001) и $(000\bar{1})$ — шестиугольных звезд. Полярную зависимость механических свойств монокристаллов ЛГС и ЛГТ необходимо учитывать в технологии обработки поверхности и в технологии изготовления пьезо– и акустоэлементов.

Полярные диаграммы монокристаллов КТГС имеют другой вид (рис. 9). Измерения показали, что микротвердость на всех исследованных плоскостях, как на базисных, так и на призматических, ниже, чем на соответствующих плоскостях монокристаллов ЛГС и ЛГТ (табл. 3). При этом в монокристаллах КТГС отсутствует анизотропия микротвердости и I, и II рода. Разброс значений микротвердости на всех плоскостях монокристалла КТГС не превышает погрешности измерений (1,5 %). Значения микротвердости на противоположных плоскостях монокристаллов КТГС также равны в пределах погрешности измерения. Отсутствие анизотропии микротвердости указывает на высокую однородность механических свойств монокристаллов КТГС, в отличие от других исследованных кристаллов семейства ЛГС.

Изучение особенностей процесса деформирования сосредоточенной нагрузкой и массопереноса в совершенных монокристаллах широко представлено в работах, посвященных деформации при индентировании при комнатной температуре пластичных щелочно–галоидных кристаллов, в которых основным механизмом деформации является дислокационное скольжение [13, 14]. При исследовании хрупких материалов получены результаты, которые не укладываются в рамки «дислокационных» представлений. В работах [15—17] было экспериментально показано, что пластическая деформация под действием сосредоточенной нагрузки в твердых хруп-

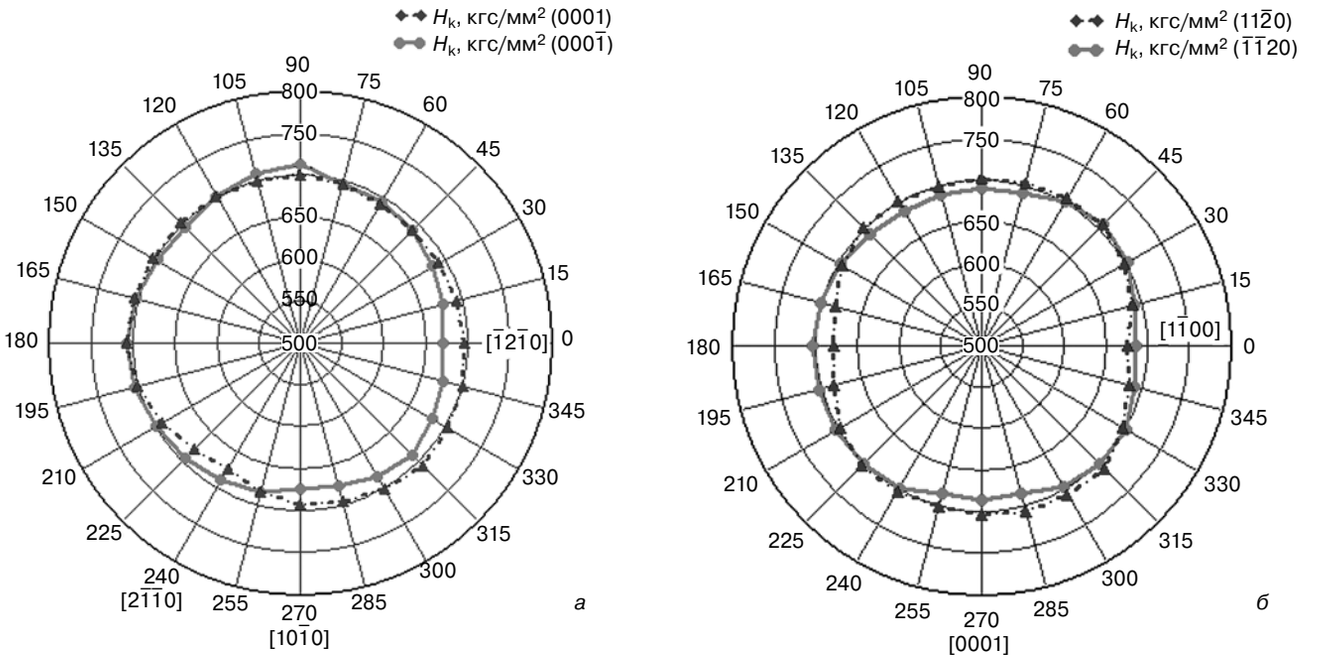



Рис. 9. Полярная зависимость микротвердости кристалла КТГС на различных плоскостях:
*а* — (0001) и (000$\bar{1}$); *б* — (11$\bar{2}$0) и ($\bar{1}\bar{1}$20); *в* — (01$\bar{1}$0) и (0$\bar{1}$10)

ких монокристаллах сапфира и оксиде иттрия осуществляется преимущественно за счет перемещения точечных дефектов, а в алюмоиттриевом гранате — без участия дислокаций, только за счет коллективного перемещения межузельных атомов в направлениях [110]. Авторы обнаружили проявление антисимметрии пластической деформации при действии сосредоточенной нагрузки, заключающееся в том, что напряжения, возникающие от перемещения межузельных атомов, компенсируются перемещениями вакансий в эквивалентных направлениях. В работах [18] рассмотрен краудионный механизм пластической деформации с массопереносом в глубину кристалла и наиболее обстоятельно изучена деформационная структура вокруг места приложения нагрузки.

Сложность исследования структуры непосредственно под индентором связана с отсутствием методических возможностей изучения напряжений, их релаксации и образующейся нестабильной структуры с огромной плотностью дефектов. Напряжения порядка модуля сдвига возникают в локальной об-

Таблица 3

**Анизотропия микротвердости по методу Кнуппа (при нагрузке 50 гс) на основных кристаллографических плоскостях кристаллов семейства лангасита**

| Кристалл | Плоскость | Направление | Микротвердость, кгс/мм² | Коэффициент анизотропии микротвердости I рода ($P_k = H_{max}/H_{min}$) |
|---|---|---|---|---|
| Лангатат (ЛГТ) (*x*–срез) | (11$\bar{2}$0) | [1$\bar{1}$00] | 760 ± 10 | 1,1 |
| | | [0001] | 845 ± 10 | |
| Лангасит (ЛГС) (*z*–срез) | (0001) | [11$\bar{2}$0] | 715 ± 10 | 1,1 |
| | | [10$\bar{1}$0] | 750 ± 10 | |
| Лангасит (ЛГС) (*y*–срез) | (01$\bar{1}$0) | [11$\bar{2}$0] | 680± 10 | 1,2 |
| | | [0001] | 780 ± 10 | |
| Катангасит (КТГС) (*z*–срез) | (0001) | [11$\bar{2}$0] | 700 ± 5 | 1 |
| | | [10$\bar{1}$0] | | |
| Катангасит (КТГС) (*x*–срез) | (11$\bar{2}$0) | [0001] | 695 ± 5 | 1 |
| | | [1$\bar{1}$00] | | |
| Катангасит (КТГС) (*y*–срез) | (01$\bar{1}$0) | [0001] | 705 ± 5 | 1 |
| | | [11$\bar{2}$0] | | |

ласти под индентором без катастрофического разрушения и релаксируют не «дислокационными» путями, а за счет перемещения точечных дефектов. Диффузионный поток дефектов при нагружении вызывает массоперенос вакансий в область более высоких напряжений, а межузельных атомов — навстречу, в область низких напряжений. В кристаллах семейства ЛГС массоперенос с образованием отпечатка связан с перемещением при индентировании точечных дефектов, таких как межузельные атомы галлия и вакансии кислорода и галлия.

## Заключение

Проведены измерения микротвердости по методу Кнуппа на полуавтоматическом микротвердомере Tukon 2100B для монокристаллов семейства ЛГС. Погрешность определения микротвердости не превышает 1,5 % при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

Обнаружена полярная анизотропия микротвердости I рода на базисной и призматических плоскостях монокристаллов семейства ЛГС, достигающая 10—20 %, что связано с сопротивлением решетки внедрению индентора элементам симметрии решетки.

Анизотропия микротвердости в хрупких кристаллах семейства ЛГС определяется возможностью массопереноса под индентором за счет перемещения межузельных атомов и вакансий кислорода и галлия. Кристаллы ЛГС, характеризующиеся слоистой структурой, в направлении [0001] имеют бульшую микротвердость из–за затруднения массопереноса через слои плотнейшей упаковки, чем в направлении $[11\bar{2}0]$ и $[1\bar{1}00]$ вдоль слоя.

Отсутствие анизоторопии микротвердости монокристаллов КТГС позволяет снизить требования к выводу кристаллографической ориентации кристаллических заготовок в технологии изготовления элементов для устройств акустоэлектроники .

### *Библиографический список*


1. **Андреев, И. А.** Монокристаллы семейства лангасита — необычное сочетание свойств для применений в акустоэлектронике / И. А. Андреев // Журн. техн. физики. – 2006. – Т. 76, № 6. – С. 80—86.

2. **Гринев, Б. В.** Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений / Б. В. Гринев, М. Ф. Дубовик, А. В. Толмачев. – Харьков: Институт монокристаллов, 2002. – С. 251.

3. **Fachberger, R.** Materialentwicklung von langasit–einkristallen als substrat für oberflächenwellenbauelemente: Dissertation / R. Fachberger. – Wien, 2003. – P. 12.

4. **Mill, B. V.** Langasite–type materials: from discovery to present state / B. V. Mill, Yu. V. Pisarevsky // Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp. – 2000. – P. 133—144.

5. **Милль, Б. В.** Модифицированные редкоземельные галлаты со структурой $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ / Б. В. Милль, А. В. Буташин, Г.Г. Ходжабагян, Е. Л. Белоконева, Н. В. Белов // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 264, № 6. – С. 1385—1389.

6. **Фахртдинов, Р. Р.** Пьезоэлектрический кристалл $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$: синтез, структурное совершенство и акустические свойства: Магистерская диссертация / Р. Р. Фахртдинов. – Черноголовка : МФТИ, 2011. – 20 с.

7. **Кугаенко, О. М.** Основные теплофизические параметры монокристаллов лангасита ($La_3Ga_5SiO_{14}$), лангатата ($La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$) и катангасита ($Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$) в интервале температур от комнатной до 1000 °С / О. М. Кугаенко, С. С. Уварова, С. А. Крылов, Б. Р. Сенатулин, В. С. Петраков, О. А. Бузанов, В. Н. Егоров, С. А. Сахаров // Изв. РАН. Сер. физическая. – 2012. – Т. 76, № 11. – С. 1406—1411.

8. **Аронова, А. М.** Прочность и пластичность монокристаллов $La_3Ga_5SiO_{14}$ / А. М. Аронова, Г. В. Бережкова, А. В. Буташин, А. А. Каминский // Кристаллография. – 1990. – Т. 35, № 4. – С. 933—938.

9. **Кугаенко, О. М.** Пластическая деформация пьезоэлектрических кристаллов лантан–галлиевого танталата при циклических механических воздействиях / О. М. Кугаенко, С. С. Уварова, В. С. Петраков, О. А. Бузанов, В. Н. Егоров, С. А. Сахаров, М. Л. Поздняков // Деформация и разрушение материалов. – 2012. – № 2. – С. 16—21.

10. **Уварова, С. С.** Рентгеноструктурные исследования температурной устойчивости структуры кристаллов семейства лангасита / С. С. Уварова, О. М. Кугаенко, В. С. Петраков, Т. Б. Сагалова, С. А. Крылов, О. А. Бузанов, В. Н. Егоров, С. А. Сахаров // Сб. материалов Третьей междунар. молодежной научной школы–семинара «Современные методы анализа дифракционных данных (дифракционные методы для нанотехнологии) и актуальные проблемы рентгеновской оптики». – В. Новгород, 2011. – С. 68—69.

11. ГОСТ 9450–76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – М. : Изд–во стандартов, 1991.

12. **Колесников, Ю. В.** Механика контактного разрушения / Ю. В. Колесников, Е. М. Морозов. – М. : Наука, 1989.

13. **Шаскольская, М. П.** Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М. : Высш. шк., 1984. – С. 376.

14. **Шаскольская, М. П.** О распределении дислокаций около отпечатка индентора на гранях кристалла типа каменной соли / М. П. Шаскольская, Ван–Янь–Вэнь, Гу–Шу–Чжао // Кристаллография. – 1961. – Т. 6, № 2. – С. 277—279.

15. **Акчурин, М. Ш.** Микрокадотолюминесцентное исследование перемещения точечных дефектов при индентировании тугоплавких кристаллов / М. Ш. Акчурин, В. Г. Галстян, В. Р. Регель, В. Н. Рожанский // Поверхность. Физика, Химия, Механика. – 1983. – № 3. – С. 119—123.

16. **Акчурин, М. Ш.** О природе деформирования кристаллов сосредоточенной нагрузкой. РЭМ исследования / М. Ш. Акчурин, В. Г. Галстян, В. Р. Регель // Изв. АН СССР. сер. физ. – 1991. – Т. 55, № 8. – С. 1556—1567.

17. **Инденбом, В. Л.** Долговечность материала под нагрузкой и накопление повреждений / В. Л. Инденбом, А. Н. Орлов // Физика металлов и металловедение. – 1977. – Т. 43, вып. 3. – С. 469—492.

18. **Рожанский, В. Н.** Краудионная пластичность CsJ / В. Н. Рожанский, Н. Л. Сизова, А. А. Урусовская // ФТТ. – 1971. – Т. 13, № 2. – С. 411—415.


*Статья поступила в редакцию 29 апреля 2014 г.*

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 3, pp. 174—182.

## Anisotropy of Microhardness Crystals of the Langasite Family

**Olga Mikhailovna Kugaenko**[1] — Cand. Sci. (Phis.–Math.), Senior Researcher (crystalxxi@misis.ru); **Ekaterina Sergeevna Torshina**[1] — Graduate Student (zzzz158@ya.ru); **Valerii Sergeevich Petrakov**[1] — Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof. (eei.hvs@gmail.com); **Oleg Alekseevich Buzanov**[2] — Cand. Sci. (Eng.), Chief Technologist (mail@newpiezo.com); **Sergei Aleksandrovich Sakharov**[2] — Deputy Director (sakharov@newpiezo.com).

[1]*National University of Science and Technology «MISiS»,*
*4 Leninskiy prospekt, Moscow 119049, Russia*

[2]*OJSC «Fomos-Materials»*
*16 Buzheninova Str., Moscow 107023, Russia*

**Abstract.** Microhardness of single crystals $La_3Ga_5SiO_{14}$, $La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$, $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ family of lantanum gallium silicate of trigonal symmetry class of 32 space group *P*321 has been researched by Knoop method. Anisotropy of microhardness determined by the ability to bring the material under the indenter, which determines the value of microhardness on different planes and in different crystallographic directions in the plane. The technique of measuring the microhardness by Knupp method for semi–automatic hardness tester Tukon 2100B for single crystals of langasite family. Anisotropy of the I group of microhardness (microhardness polar dependence on indentor position relatively crystallography directions in the plane of measurement) on the crystallography planes $(11\bar{2}0)$, $(01\bar{1}0)$, (0001) has been founded.

Anisotropy of microhardness in fragile crystals of langasite family determined by the possibility of mass transfer under the indenter due to the movement of interstitial atoms and vacancies of oxygen and gallium. Measurements have shown that microhardness on all investigated planes of CTGS single crystals, as base, and the prismatic lower than the respective planes of LGS and LGT single crystals; wherein in CTGS single crystals there is no anisotropy of microhardness microhardness as I, and II type. Polar dependence of the mechanical properties of langasite and langatate single crystals should be taken into account in the surface treatment technology and manufacturing techniques of piezo– and acoustoelements.

***Key words:*** microhardness, anisotropy of microhardness, Knoop method, mass transfer, polar diagram, single crystals of the langasite family, anisotropy coefficient.

### *References*

1. Andreev I. A. Single crystals of the langasite family: An intriguing combination of properties promising for acoustoelectronics. *Technical Physics*. 2006, vol. 51, no. 6, pp. 758—764. DOI: 10.1134/S1063784206060120

2. Grinev B. V., Dubovik M. F., Tolmachev. A. V. *Opticheskie monokristally slozhnykh oksidnykh soedinenii* [Optical single crystals of complex oxide compounds]. Kharkiv: Institut monokristallov, 2002. 280 p. (In Russ.)

3. Fachberger R. *Materialentwicklung von Langasit–Einkristallen als Substrat für Oberflächenwellenbauelemente*. Diss. Wien, 2003. P. 12.

4. Mill B. V., Pisarevsky Yu. V. Langasite–type materials: from discovery to present state. *Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp*. 2000. pp. 133—144.

5. Mill B. V., Butashin A. V., Khodzhabagyan G. G., Belokoneva E. L., Belov N. V. Modified rare–earth gallates with a $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ structure. *Doklady Akademii Nauk SSSR = Soviet Physics. Doklady*. 1982, vol. 264, pp. 1385—1389. (In Russ.)

6. Fakhrtdinov R. R. *P'ezoelektricheskii kristall $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$: sintez, strukturnoe sovershenstvo i akusticheskie svoistva* [Piezoelectric crystal $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$: synthesis, structural perfection and acoustic properties]. Magisterskaya diss. Chernogolovka: MFTI, 2011. 20 p. (In Russ.)

7. Kugaenko O. M., Uvarova S. S., Krylov S. A., Senatulin B. R., Petrakov V. S., Buzanov O. A., Egorov V. N., Sakharov S. A. Basic thermophysical parameters of langasite ($La_3Ga_5SiO_{14}$), langatate ($La_3Ta_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$), and catangasite ($Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$) single crystals in a temperature range of 25 to 1000C. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya = Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2012, vol. 76, no. 11, pp. 1258—1263. DOI: 10.3103/S1062873812110123. (In Russ.)

8. Aronova A. M., Berezhkova G. V., Butashin A. V., Kaminskii A. A. Strength and plasticity of single crystals $La_3Ga_5SiO_{14}$. *Kristallografiya = Crystallography Reports*. 1990, vol. 35, no. 4, pp. 933—938. (In Russ.)

9. Kugaenko O. M., Uvarova S. S., Petrakov V. S., Buzanov O. A., Egorov V. N., Sakharov S. A., Pozdnyakov M. L. Plastic deformation of piezoelectric lanthanum–gallium tantalate crystals during cyclic mechanical actions. *Russian metallurgy (Metally)*. 2013, vol. 2013, no. 4, pp. 286—291. DOI: 10.1134/S0036029513040071

10. Uvarova S. S., Kugaenko O. M., Petrakov V. S., Sagalova T. B., Krylov S. A., Buzanov O. A., Egorov V. N., Sakharov S. A. *Rentgenostrukturnye issledovaniya temperaturnoi ustoichivosti struktury kristallov semeistva langasita* [X–ray diffraction studies of the temperature stability of the crystal structure of the family langasite]. Sbornik materialov Tret'ei mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi shkoly–seminara «Sovremennye metody analiza difraktsionnykh dannykh (difraktsionnye metody dlya nanotekhnologii) i aktual'nye problemy rentgenovskoi optiki» [Proceedings of the Third International youth Scientific School «Modern methods of analysis of diffraction data (diffraction methods for nanotechnology) and actual problems of *X*–ray optics»]. V. Novgorod, 2011. pp. 68—69. (In Russ.)

11. GOST 9450–76. Izmerenie mikrotverdosti vdavlivaniem almaznykh nakonechnikov [Microhardness indentation of diamond tips]. Moscow: Izd–vo standartov, 1991. (In Russ.)

12. Kolesnikov Yu. V., Morozov E. M. *Mekhanika kontaktnogo razrusheniya* [Mechanics contact destruction]. Moscow: Nauka, 1989. (In Russ.)

13. Shaskol'skaya M. P. *Kristallografiya* [Crystallography]. Moscow: Vysshaya shkola, 1984. p. 376. (In Russ.)

14. Shaskol'skaya M. P., Wang Yan–Wen, Gu Shu–Zhao. On the distribution of dislocations near the indentation on the faces of the crystal rock salt. *Kristallografiya = Crystallography Reports*. 1961. vol. 6, no. 2, pp. 277—279. (In Russ.)

15. Akchurin M. Sh., Galstyan V. G., Regel V. R., Rozhanskii V. N. Mikrokadotofluorescent study movement of point defects during indentation refractory crystals. *Poverkhnost'. Fizika, Khimiya, Mekhanika = Physics, Chemistry and Mechanics of Surfaces*. 1983, no. 3, pp. 119—123. (In Russ.)

16. Akchurin M. Sh., Galstyan V. G., Regel V. R. On the nature of the deformation of crystals concentrated load. SEM study. *Izv. AN SSSR, ser. fiz. = Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 1991, vol. 55, no. 8, pp. 1556—1567. (In Russ.)

17. Indenbom V. L., Orlov A. N. Durability of the material under load and damage accumulation. *Fizika metallov i metallovedenie = The Physics of Metals and Metallography*. 1977, vol. 43, iss. 3, pp. 469—492. (In Russ.)

18. Rozhanskii V. N., Sizova N. L., Urusovskaya A. A. Crowdions plasticity CsJ. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*. 1971, vol. 13, no. 2, pp. 411—415. (In Russ.)

*Received April 29, 2014*

* * *

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS**

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 183—188.*
*ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609–3577–2014–3–183–188*

УДК 621.318.1:548.53

# ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ С ПОВЫШЕННЫМИ ИЗОТРОПНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**© 2014 г. И. И. Канева[1], В. Г. Костишин[1], В. Г. Андреев[2], Д. Н. Читанов[1], А. Н. Николаев[2], Е. И.Кислякова[1]**

*[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

*[2]Кузнецкий институт информационных и управленческих технологий (филиал) Пензенского государственного университета, ул. Маяковского, 57А, Кузнецк, 442530, Россия*

В настоящее время в мировом производстве постоянных магнитов, составляющем ~150 тыс. т/год, на долю керамических магнитов из гексагональных ферритов бария и стронция приходится более 90 %. Наилучшие магнитные свойства имеют анизотропные гексаферриты, в которых создана текстура прессованием в магнитном поле, т. е. гексагональные оси чешуйчатых частиц порошка ориентированы в направлении магнитного поля, тогда магнитные свойства в этом направлении возрастают, а в других снижаются. Однако для большого числа применений могут успешно использоваться более дешевые изотропные магниты, с меньшими значениями магнитных свойств, в них магнитные оси частиц распределены равномерно по всем направлениям и, следовательно, значения магнитных свойств по всем направлениям одинаковы. Однако, известные технологии получения изотропных магнитов не обеспечивают достаточную изотропность свойств, так как при прессовании образуется текстура вследствие ориентации чешуйчатых частиц гексаферрита, что снижает магнитную энергию кольцевых магнитов в радиальном направлении. Исследована возможность получения гексаферрита бария с изотропными свойствами при использовании короткой технологической схемы, исключающей операции диффузионного обжига и измельчения. Показано, что такая технологическая схема, включающая прессование гранулированной со связкой смеси исходных компонентов с формой частиц, близкой к сферической, позволяет получить повышенную изотропность магнита.

**Ключевые слова:** гексаферрит бария, гексаферрит стронция, микроструктура, измельчение, изотропные и анизотропные магнитные свойства.

## Введение

Гексаферриты имеют гексагональную кристаллическую структуру типа магнетоплюмбита [1], одну ось легкого намагничивания и высокое значение константы магнитной анизотропии:

– для гексаферрита бария $K_1 = 3{,}0 \cdot 10^6$ эрг/см$^3$ [2];

– для гексаферрита стронция $K_1 = 3{,}3 \cdot 10^6$ эрг/см$^3$ [1, 2].

Благодаря этому из гексаферритов могут быть изготовлены постоянные магниты с высокой коэрцитивной силой.

К достоинствам ферритовых магнитов можно отнести также возможность осуществлять у них многополюсное намагничивание на цельном компактном изделии, а также низкую электропроводность, позволяющую применять ферритовые магниты при наличии высокочастотных магнитных полей. Комбинация коррозионностойких порошков ферритовых магнитов с полимерными связующими позволяет производить эластичные и пластичные изделия методами экструзии или проката в форме лент или тонкослойных пленок [2]. Недостатком ферритовых магнитов является существенная зависимость коэрцитивной силы от температуры, которая ограничивает использование этих материалов при отрицательных (ниже –20 °С) температурах. Свойства порошковых постоянных магнитов зависят от технологических методов их изготовления, причем варьировать режимы можно на любой технологической операции [3—7].

Наиболее высокие значения магнитных свойств наблюдаются в анизотропных гексаферритах,

**Канева Ирина Ивановна[1]** — кандидат техн. наук, доцент; **Костишин Владимир Григорьевич[1]** — доктор физ.–мат. наук, доцент; **Андреев Валерий Георгиевич[2]** — доктор техн. наук, профессор, e–mail: ilem58@mail.ru; **Читанов Денис Николаевич[1]** — кандидат физ.–мат. наук, заведующий лабораторией; **Николаев Алексей Николаевич[2]** — технолог; **Кислякова Екатерина Игоревна[1]** — студент; e–mail: kei88@inbox.ru.

прессование которых проводится в магнитном поле. Однако и изотропные гексаферриты бария находят в настоящее время достаточно широкое применение [1]. Из–за чешуйчатой формы частиц гексаферрита бария даже при прессовании без магнитного поля в образцах возникает текстура, что приводит к снижению свойств изотропных гексаферритов.

При получении изотропных гексаферритов по стандартной керамической технологии [8—10] в процессе диффузионного обжига имеет место формирование чешуйчастых частиц гексаферрита из смеси исходных компонентов. При дальнейшем прессовании гранулированых частиц гексаферрита чешуйчатой формы, несмотря на отсутствие магнитного поля, в пресс–заготовках возникает нежелательная текстура. При спекании сырых заготовок текстура значительно повышается, что приводит к снижению магнитных свойств спеченных ферритов в направлении, перпендикулярном к оси прессования [2].

Цель работы — нахождение технологических способов получения гексаферрита бария с повышенными изотропными свойствами.

### Образцы и методы исследования

Образцы феррита марки 7БИ215 изготовляли на предприятии ООО «Мета–Феррит» (г. Кузнецк) по стандартной **(СТС)** и короткой **(КТС)** технологическим схемам (рис. 1). Состав гексаферрита бария — 19 % (масс.) $BaCO_3$ и 81 % (масс.) $Fe_2O_3$ — соответствовал гексаферриту бария с недостатком $Fe_2O_3$, т. е. $BaO \cdot 5{,}8Fe_2O_3$ [11]. В случае КТС в исходную смесь вводили борную кислоту $H_3BO_3$ в количестве 0,7 % (масс.). Сухое смешение исходных компонентов проводили в вибрационной мельнице М–200 в течение 2 ч.

Гранулирование проводили механическим перемешиванием порошка со связкой с последующей протиркой через сетку с размером ячеек 0,5 мм.

В качестве связки использовали следующие растворы:

– при СТС 10 %–ный водный раствор поливинилового спирта ПВС в количестве 10 % по массе;

– при КТС 2 %–ный водный раствор метилцеллюлозы в количестве 10 % по массе. Использование метилцеллюлозы обусловлено химическим взаимодействием поливинилового спирта с борной кислотой, вводимой в шихту при КТС.

Использование КТС позволяет гранулировать порошки методом высокопроизводительной распылительной сушки. Порошки бариевых ферритов (при использовании СТС) не позволяют получать устойчивые водные суспензии из–за непрерывного растворения бария в воде [2]. В случае смеси оксида железа и карбоната бария (КТС) процессы растворения незначительны.

Удельное давление прессования $P_{уд.} = 200$ МПа. Спекание проводили в туннельной печи «Ель–2» в воздушной среде при $T = 1080 \div 1120$ °С.

Анализ изломов образцов выполняли методом электронной микрофрактографии [11] на сканирующем микроскопе Hitachi S–800.

Плотность спеченных изделий определяли методом гидростатического взвешивания на весах АДВ–200М с относительной погрешностью ±5 %.

Магнитные параметры измеряли на установке ЭМ8–10.

Количественную оценку степени текстуры $D_T$ (в %) образцов проводили по значениям остаточной магнитной индукции $B_r$ (в Тл), измеренным в замкнутой магнитной цепи вдоль (||) и поперек (⊥) оси текстуры [12], и вычисляли по формуле

$$D_T = \left[1 - \frac{B_{r\perp}}{B_{r\parallel}}\right] \cdot 100. \qquad (1)$$

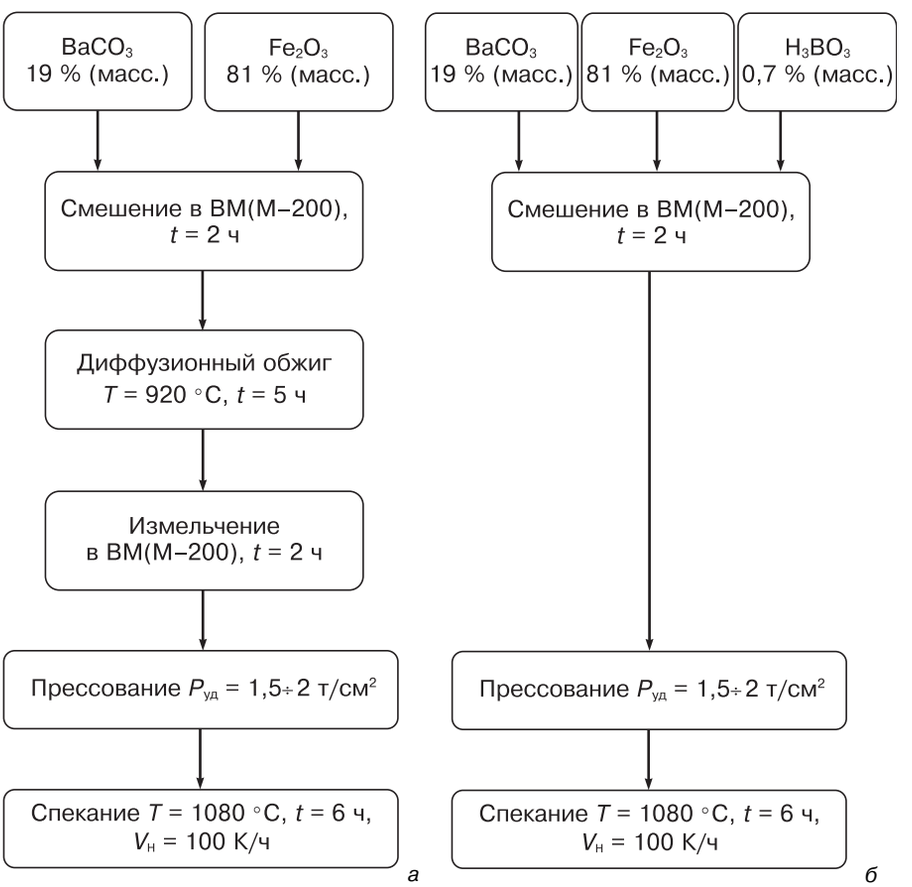



Рис. 1. Технологические схемы получения феррита марки 7БИ215: *а* — СТС; *б* — КТС

Таблица 1

**Свойства гексаферрита бария марки 7БИ215**

| Номер партии | Добавки | Технологическая схема | ∥ или ⊥ оси пресс. | $T_{спек}$, °С | $d_c$, г/см$^3$ | $B_r$, Тл | $_iH_C$, кА/м | $_вH_C$, кА/м | $BH_{max}$, кДж/м$^3$ | $D_т$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | СТС | ∥<br>⊥ | 1080 | — | 0,21<br>0,17 | 240<br>237 | 209<br>184 | 7,05<br>5,01 | 20 |
| 2 | — | КТС | ∥<br>⊥ | 1120 | 4,5 | 0,18<br>0,18 | 190<br>187 | 174<br>175 | 6,05<br>6,05 | 0 |
| 3 | $H_3BO_3$, 0,7 % (масс.) | КТС | ∥<br>⊥ | 1120 | 4,9 | 0,21<br>0,21 | 220<br>220 | 205<br>205 | 7,05<br>7,05 | 0 |
| | ТУ | — | ⊥ | — | — | 0,21 | 215 | — | 7 | — |

## Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что при использовании СТС возникает анизотропия свойств магнитов в направлениях, параллельных и перпендикулярных оси прессования, что объясняется чешуйчатой формой частиц гексаферрита, образованного при диффузионном обжиге [2]. В этом случае в процессе прессования, несмотря на отсутствие магнитного поля, частицы гексаферрита ориентируются плоскостью чешуйки поперек оси прессования, в результате образуется текстура, которая усиливается при спекании, что не позволяет изготавливать кольцевые магниты с большим числом полюсов в радиальном направлении.

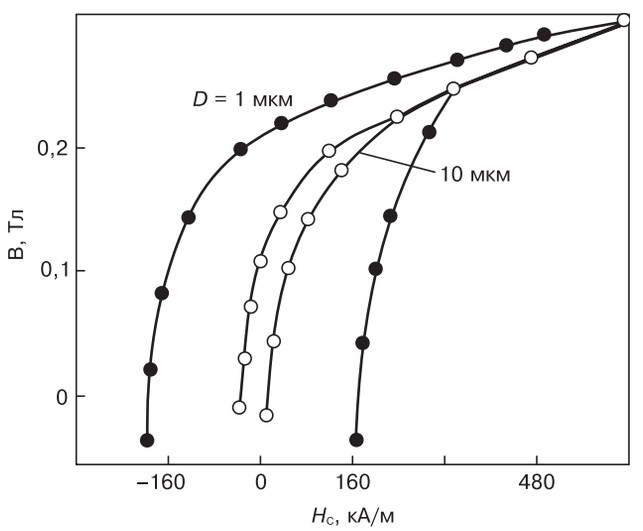



Рис. 2. Влияние размера зерен феррита бария на его коэрцитивную силу

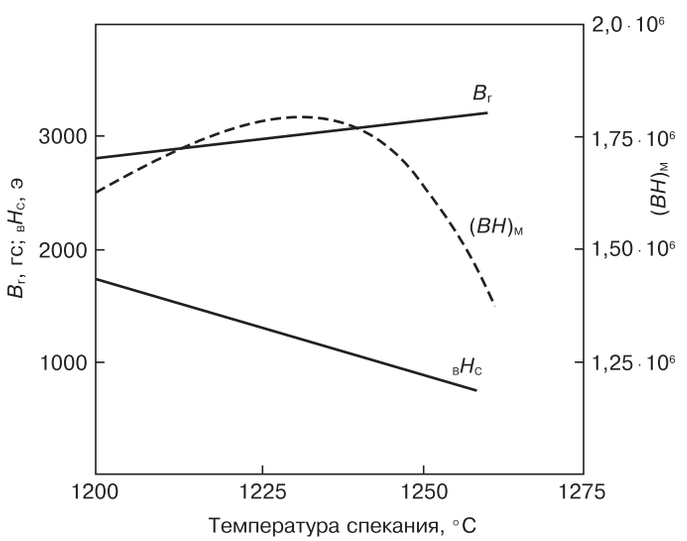



Рис. 3. Влияние температуры спекания на магнитные свойства $BaFe_{12}O_{19}$

Предполагалось, что при использовании КТС текстура при прессовании не возникнет, поскольку прессованию будет подвергаться шихта, состоящая из исходных компонентов, частицы которых имеют, как правило, форму, близкую к сферической.

В табл. 1 представлены свойства исследованных образцов.

Образцы, полученные по СТС (партия 1), имеют магнитные свойства , удовлетворяющие требованиям ТУ для марки 7БИ215. Однако свойства анизотропны, степень текстуры составляет 20 % [12].

При изготовлении многополюсных кольцевых магнитов с радиальным намагничиванием, перпендикулярным к оси кольца, совпадающей с осью прессования, это приводит к снижению параметров на 30 %.

Простая замена СТС на КТС не позволяет получить достаточно высокую плотность образцов при спекании в заданных температурных интервалах. Можно предположить, что при совмещении операций ферритизации и спекания процессы спекания не начинаются, пока не завершится реакция ферритизации. Это приводит к снижению магнитных параметров гексаферрита.

Для повышения плотности необходимо повысить $T_{спек}$. Из данных табл. 1 следует, что образцы, полученные по КТС, даже при более высокой $T_{спек}$ (1120 °С, партия 2), имеют заниженные свойства. Однако текстура в образцах, как и предполагали, отсутствует.

Дальнейшее повышение температуры спекания считали не целесообразным, так как известно, что при повышении $T$ увеличивается средний размер зерна, а это влечет за собой резкое снижение коэрцитивной силы (рис. 2, рис. 3) [2, 4, 13].

Для активации спекания с целью повышения плотности и магнитных параметров феррита была приготовлена партия образцов (партия 3) с добавкой 0,7 % (масс.) флюсовой добавки $H_3BO_3$ [14] сверх стехиометрии. При $T$ = 200 °С борная кислота разлагается по реакции

$$H_3BO_3 \cdot B_2O_3 + H_2O.$$

При $T$ = 600 °С происходит плавление $B_2O_3$ с образованием жидкой фазы. В присутствии жидкой фазы процессы уплотнения проходят при значительно более низкой температуре [15, 16], что позволяет получать плотные ферриты с однородной микроструктурой без увеличения температуры спекания (рис. 4), [17—20], табл. 2 [1]).

Использование такого технологического приема позволило получить гексаферрит бария с плотностью $d_c$ = 4,9 г/см$^3$ и требуемыми магнитными свойствами (см. табл. 1). При этом достигнута главная поставленная цель: свойства являются изотропными.

Таблица 2

**Влияние добавок на свойства гексаферрита бария [1]**

| Микродобавки | $B_r$, Тл | $H_c$, кА/м | $(BH)_{max}$, кДж/м$^3$ | $d_c$, г/см$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| — | 0,19 | 124 | 5,9 | 4,1 |
| $SiO_2$, $H_3BO_3$, $CaCO_3$ | 0,22 | 135 | 7,3 | 4,4 |
| $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, $CaCO_3$, $MnCO_3$ | 0,20 | 125 | 6,1 | 4,4 |

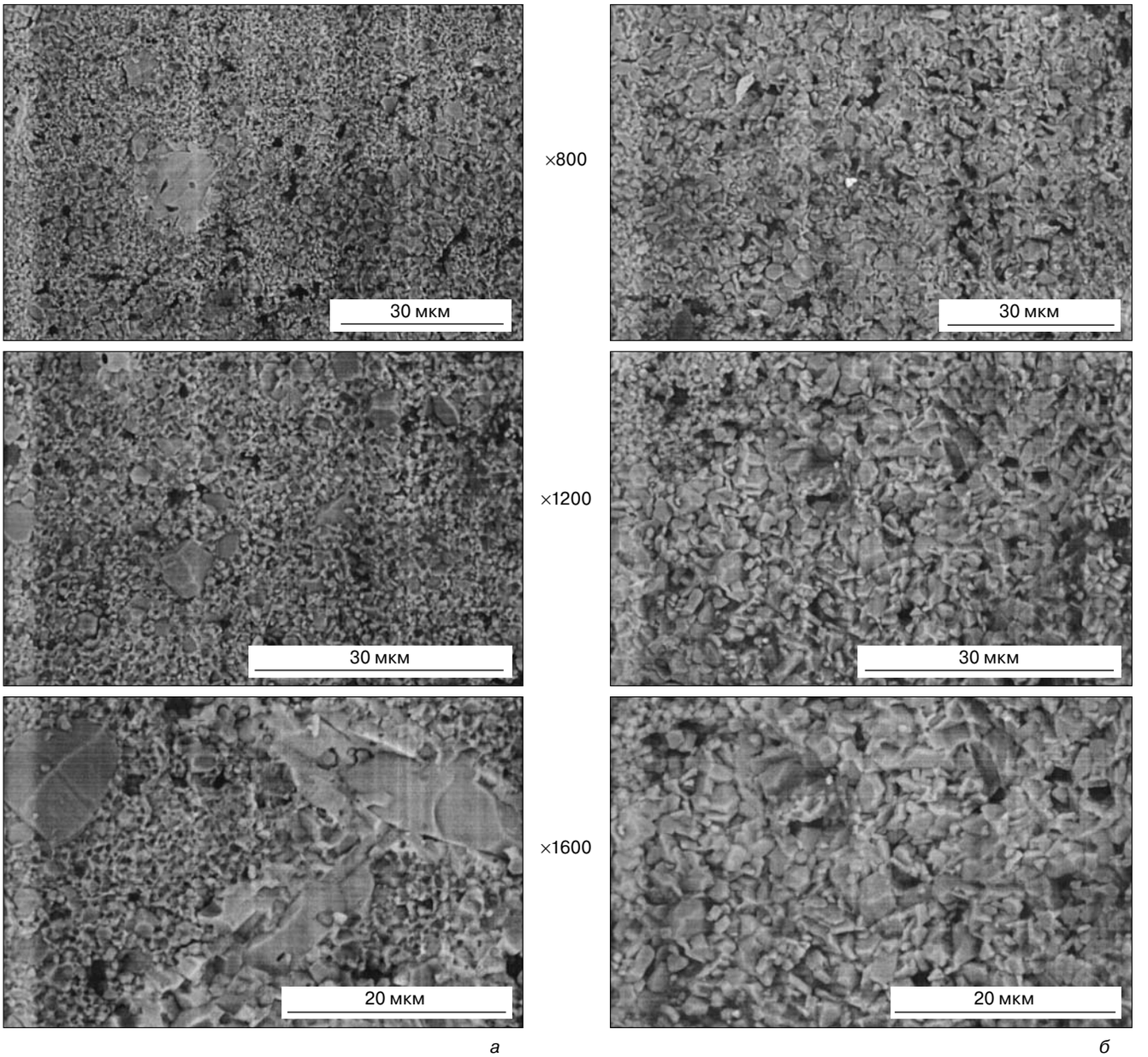



Рис. 4. Фрактограммы гексаферрита марки 7БИ215:
*а* — СТС; *б* — КТС

Таблица 3

**Свойства феррита марки 7БИ215**

| Свойства | СТС | КТС |
|---|---|---|
| $B_{r\parallel}/B_{r\perp}$ | 1,09 | 1 |
| $H_{c\parallel}/H_{c\perp}$ | 1,11 | 1 |
| $(BH)_{max\parallel}/(BH)_{max\perp}$ | 1,2 | 1 |
| $D_T$, % | 20 | 0 |

В табл. 3 представлены сравнительные результаты измерения свойств образцов гексаферрита, полученных по СТС и КТС (партии 1 и 3 соответственно). Переход от СТС к КТС позволил получить феррит марки 7БИ215 с магнитными свойствами, удовлетворяющими требованиям ТУ и являющимися изотропными.

## Заключение

Показано, что при использовании стандартной технологической схемы СТС свойства феррита марки 7БИ215 являются анизотропными, что обусловлено чешуйчатой формой частиц гексаферрита, образующегося при диффузионном обжиге. В направлении, перпендикулярном к оси прессования, свойства на 30 % ниже, чем вдоль оси прессования. Это не позволяет изготавливать кольцевые магниты с большим числом полюсов в радиальном направлении.

Проведено исследование возможности получения феррита марки 7БИ215 с изотропными свойствами при использовании короткой технологической схемы КТС, когда прессованию подвергаются не чешуйчатые частицы гексаферрита, а шарообразные частицы исходных компонентов.

Показано, что при $T_{сп}$ = 1080 °С, обычно используемой при получении гексаферрита бария, по КТС получены образцы с низкой плотностью и изотропными, но низкими магнитными параметрами. Повышение температуры спекания до 1120 °С привело к увеличению магнитных свойств феррита, однако они оказались на 15 % ниже требуемого уровня.

Использование добавки борной кислоты $H_3BO_3$ (при $T_{сп}$ = 1120 °С и КТС) позволило повысить плотность феррита в результате жидкофазного спекания и получить требуемые значения $B_r$, $H_c$ и $(BH)_{max}$, при этом магнитные свойства являются изотропными.

Выход годных при использовании КТС, как и в случае СТС, составил 80 %. Использование КТС позволяет, в отличие от СТС, гранулировать порошки методом высокопроизводительной распылительной сушки.

***Библиографический список***


1. **Анциферов, В. Н.** Проблемы порошкового материаловедения. Ч. IV. Материаловедение поликристаллических ферритов / В. Н. Анциферов, Л. М. Летюк, В. Г. Андреев, А. Н. Дубров, А. В. Гончар, В. Г. Костишин, А. И. Сатин. – Екатеринбург: Уро РАН, 2004. – 395 с.

2. **Анциферов, В. Н.** Проблемы порошкового материаловедения. Ч. V. Технология производства порошковых ферритовых материалов / В. Н. Анциферов, Л. М. Летюк, В. Г. Андреев, А. В. Гончар, А. Н. Дубров, В. Г. Костишин, А. И. Сатин. – Екатеринбург: Уро РАН, 2005. – 408 с.

3. **Rathenau, G. W.** Ferromagnetic properties of hexagonal iron–oxide compounds with and without a preferred orientation / G. W. Rathenau, J. Smit, A. L. Stuyts // Zeitschrift of Physik. – 1952. – V. 133. – P. 250—260.

4. **Гершов, И. Ю.** Постоянные магниты из феррита бария / И. Ю. Гершов // Порошковая металлургия. – 1962. – № 5. – С. 99—108.

5. **Канева, И. И.** Исследование возможности получения марганец–цинкового феррита по короткой технологической схеме / И. И. Канева, В. Г. Костишин, В. Г. Андреев, А. Н. Николаев, Е. И. Волкова // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2013. – № 1. – С. 23—27.

6. **Went, J. J.** Ferroxdure a glass of new permanent magnet materials / J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, G. W. Oosterhout // Phillips Technical Rev. – 1952. – V. 13, N 7. – P. 194—208.

7. **Непомнящий, В. В.** Влияние различных технологических методов изготовления порошковых постоянных магнитов на их свойства / В. В. Непомнящий, Т. В. Мосина, А. К. Радченко, В. А. Назаренко // Порошковая металлургия. – 2009. – № 1/2. – С. 143—147.

8. **Fahlenbrach, H.** Oxydische douermagnete aus bariumoxyd und eisenoxid / H. Fahlenbrach, W. Heister // Archiv fur das Eisenhuttenwesen. – 1953. – V. 24. – P. 523—528.

9. **Gershov, I. Yu.** Properties and uses of barium ferrite ceramic magnets / I. Yu. Gershov // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1963. – V. 2, N 3. – P. 227—234.

10. **Шольц, Н. Н.** Оксидные магнитные материалы. Вып. 5 / Н. Н. Шольц, К. А. Пискарев. – Сб. : ГКРЭ, 1958. – 24 с.

11. **Шура, Е. А.** Фрактография и атлас фрактограмм / Е. А. Шура. – М. : Металлургия, 1982. – 490 с.

12. **Гершов, И. Ю.** Изменение степени преимущественной кристаллографической ориентации и магнитных свойств текстурированных постоянных магнитов из феррита бария в процессе спекания / И. Ю. Гершов // Порошковая металлургия. – 1971. – № 5. – С. 87—93.

13. **Левин, Б. Е.** Физико–химические основы получения, свойства и применения ферритов / Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк. – М. : Металлургия, 1979. – 471 с.

14. **Федоров, А. Н.** Закономерность фазовых и структурных превращений в анизотропных ферритах бария и пути их использования в технологии оксидных магнитов. Кандидатская диссертация. – М. : МИСиС, 1990. – 147 с.

15. **Летюк, Л. М.** Закономерности формирования микроструктуры ферритов, спекаемых в присутствии жидкой фазы / Л. М. Летюк, К. Д. Дугар–Жабон, Г. И. Каморина, В. А Нифонтов, О. А. Блистанова // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1979. – № 11. – С. 124—128.

16. **Смит, Я.** Ферриты: Физические свойства и практические применения / Я. Смит, Х. Вейн. – М. : НИЛ, 1962. – 498 с.

17. **Горелик, С. С.** Формирование микроструктуры и свойств ферритов в процессе рекристаллизации / С. С. Горелик, Э. А. Бабич, Л. М. Летюк. – М. : Металлургия, 1984. – 109 с.

18. **Канева, И. И.** Исследование влияния длительности измельчения порошков гексаферрита стронция на микроструктуру и свойства магнитов на их основе / И. И. Канева, В. Г. Андреев, С. В. Подгорная, А. Н. Тихонов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2010. – № 2. – С. 43—47.

19. **Канева, И. И.** Ферритовые материалы и компоненты магнитоэлектроники: Лабораторный практикум./ И. И. Канева, Д. Г. Крутогин, Л. М. Летюк. – М. : МИСиС, 2005. – 155 с.

20. **Канева, И. И.** Технология микро– и наноэлектроники: Лабораторный практикум. / И. И. Канева, С. В. Подгорная, В. Г. Андреев. – М. : МИСиС, 2011. – 160 с.


*Работа выполнена в НИТУ «МИСиС» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.575.21.0030 от 27 июня 2014 г. (RFMEFI57514X0030).*

*Статья поступила в редакцию 03 декабря 2014 г.*

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 3, pp. 183—188.

## Obtaining Barium Hexaferrite Brand 7BI215 with Isotropic Properties

**Irina Ivanovna Kaneva**[1] — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor; **Vladimir Grigorievich Kostishin**[1] — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Head of Chair «Technology of Materials of Electronics»; **Valerii Georgievich Andreev**[2] — Dr. Sci. (Eng.), Professor (ilem58@mail.ru); **Denis Nikolaevich Chitanov**[1] — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory; **Aleksei Nikolaevich Nikolaev**[2] — Technologist; **Ekaterina Igorevna Kislyakova**[1] — Student (kei88@inbox.ru).

***[1]National University of Science and Technology «MISiS»,***
*4 Leninskiy prospekt, Moscow 119049, Russia*

***[2]Kuznetsk Institute of Informatics and Management Technologies (branch of Penza State University),***
*57a Mayakovsky Str., Kuznetsk 442600, Russia*

**Abstract.** Currently, the world production of permanent magnets is about 150 tonnes. Year, the share of ceramic magnets of hexagonal barium ferrite represents more than 90 %.

Barium hexaferrite have a hexagonal magnetoplumbite type crystal structure with a large crystal magnetic anisotropy constant, which allows fine–grained structure of the material having a high coercive force.

The combination of barium and strontium hexaferrites high coercivity with high residual induction produces magnets satisfactory for a large number of applications of specific magnetic energy, and the availability and low cost of raw materials, low cost production of ferrite magnets can produce tens of thousands of tons per year and meet about 75 % of the world market of permanent magnets.

Upon receipt of a standard isotropic hexaferrite ceramic technology during pressing because scaly particles hexaferrite presszagotovkah occurs in texture, resulting in poor magnetic properties of the sintered ferrite.

In the present work we investigated the possibility of barium hexaferrite brand 7BI215 with isotropic properties by using a short circuit process where compaction is not exposed hexaferrite particles and the particles of the charge, having a shape close to spherical.

**Keywords:** geksaferrit barium, strontium geksaferrit, microstructure, grinding, isotropic and anisotropic magnetic properties.

### *References*

1. Antsiferov V. N., Letyuk L. M., Andreev V. G., Dubrov A. N., Gonchar A. V., Kostishyn V. G., Satin A. I. *Problemy poroshkovogo materialovedeniya*. Chast' IV. Materialovedenie polikristallicheskikh ferritov [Problems of powder materials. Part IV. Materials Science polycrystalline ferrites]. Ekaterinburg: Uro RAN, 2004. 395 p. (In Russ.)

2. Antsiferov V. N., Letyuk L. M., Andreev V. G., Gonchar A. V., Dubrov A. N., Kostishyn V. G., Satin A. I. *Problemy poroshkovogo materialovedeniya*. Chast' V. Tekhnologiya proizvodstva poroshkovykh ferritovykh materialov [Problems of powder materials. Part V. The technology of production of powdered ferrite materials]. Ekaterinburg: Uro RAN, 2005. 408 p. (In Russ.)

3. Rathenau G. W., Smit J., Stuyts A. L. Ferromagnetic properties of hexagonal iron–oxide compounds with and without a preferred orientation. *Zeitschrift Of Physik*. 1952, vol. 133, pp. 250—260.

4. Gershov I. Yu. Permanent magnets of barium ferrite. *Poroshkovaya metallurgiya = Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1962, no. 5, pp. 99—108. (In Russ.)

5. Kaneva I. I., Kostishyn V. G., Andreev V. G., Nikolaev A. N., Volkova E. I. Study the possibility of obtaining a manganese–zinc ferrite on the short flowsheet. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2013, no. 1, pp. 23—27. (In Russ.)

6. Went J. J., Rathenau G. W., Gorter E. W., Oosterhout G. W. Ferroxdure a glass of new permanent magnet materials. *Phillips Technical Review*. 1952, vol. 13, no. 7, pp. 194—208.

7. Nepomnyashchii V. V., Mosina T. V., Radchenko A. K., Nazarenko V. A. Influence of different technological methods of manufacturing powder permanent magnets on their properties. *Poroshkovaya metallurgiya = Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009, no. 1/2, pp. 143—147. (In Russ.)

8. Fahlenbrach H., Heister W. Oxydische douermagnete aus bariumoxyd und eisenoxid. *Archiv für das Eisenhuttenwesen*. 1953, vol. 24, pp. 523—528.

9. Gershov I. Yu. Properties and uses of barium ferrite ceramic magnets. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1963, vol. 2, no. 3, pp. 227—234.

10. Shol'ts, N. N., Piskarev K. A. *Oksidnye magnitnye materialy*. Vypusk 5 [Oxide magnetic materials. Issue 5]. Sb.: GKRE, 1958. 24 p. (In Russ.)

11. Shura E. A. *Fraktografiya i atlas fraktogramm* [Fractography and satin fraktogramm]. Moscow: Metallurgya, 1982. 490 p. (In Russ.)

12. Gershov I. Yu. Changing the degree of crystallographic preferred orientation and magnetic properties of the permanent magnets textured barium ferrite during sintering. *Poroshkovaya metallurgiya = Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1971, no. 5, p. 87—93. (In Russ.)

13. Levin B. E., Tret'yakov Yu. D., Letyuk L. M. *Fiziko–khimicheskie osnovy polucheniya, svoistva i primeneniya ferritov* [Physico–chemical principles, properties and applications of ferrites]. Moscow: Metallurgya, 1979. 471 p. (In Russ.)

14. Fedorov A. N. *Zakonomernost' fazovykh i strukturnykh prevrashchenii v anizotropnykh ferritakh bariya i puti ikh ispol'zovaniya v tekhnologii oksidnykh magnitov* [The pattern of phase and structural transformations in anisotropic barium ferrite and ways to use the technology of oxide magnets]. Kandidatskaya dissertatsiya [PhD thesis]. Moscow: MISiS, 1985. 147 p. (In Russ.)

15. Letyuk L. M., Dugar–Zhabon K. D., Kamorina G. I., Nifontov V. A, Blistanova O. A. Regularities of the formation of the microstructure of ferrite, sintered in the presence of a liquid phase. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya = Ferrous metallurgy*. 1979, no. 11, pp. 124—128. (In Russ.)

16. Smit Ya., Vein Kh. Ferrity: *Fizicheskie svoistva i prakticheskie primeneniya* [Ferrites: Physical properties and practical applications]. Moscow: NIL, 1962. 498 p. (In Russ.)

17. Gorelik S. S., Babich E. A., Letyuk L. M. *Formirovanie mikrostruktury i svoistv ferritov v protsesse rekristallizatsii* [Formation of the microstructure and properties of iron in the process of recrystallization]. Moscow: Metallurgya, 1984. 109 p. (In Russ.)

18. Kaneva I. I., Andreev V. G., Podgornaya S. V., Tikhonov A. N. Investigation of the effect duration of grinding powder of strontium hexaferrite microstructure and properties of the magnets on the basis of their. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2010, no. 2, pp. 43—47. (In Russ.)

19. Kaneva I. I., Krutogin D. G., Letyuk L. M. *Ferritovye materialy i komponenty magnitoelektroniki* [Ferrite materials and components magnetoelectronic]. Laboratornyi praktikum. Moscow: MISiS, 2005. 155 p. (In Russ.)

20. Kaneva I. I., Podgornaya S. V., Andreev V. G. *Tekhnologiya mikro– i nanoelektroniki* [Technology micro– and nanoelectronics]. Laboratornyi praktikum. Moscow: MISiS, 2011. 160 p. (In Russ.)

**Acknowledgements.** *This work in MISiS with the financial support of Ministry of Education of the Russian Federation in the framework of an agreement for a grant No 14.575.21.0030 from June 27, 2014 (RFMEFI57514X0030).*

*Received December 3, 2014*

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

**SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS**

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 189—193.*
*ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609–3577–2014–3–189–193*

УДК 621.315.592:004.94

# ОБЪЕКТНО–РЕЛЯЦИОННАЯ АРХИТЕКТУРА ИНФОРМАЦИОННОЙ ПОДДЕРЖКИ МНОГОМАСШТАБНОЙ СХЕМЫ РАСЧЕТА МНОГОСЛОЙНОЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ НАНОСТРУКТУРЫ

**© *2014 г.* К. К. Абгарян, П. А. Сеченых, И. А. Супрядкина**

***Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Вычислительный центр РАН им. А. А. Дородницына,***
***ул. Вавилова, д. 40, Москва, 119333, Россия***

Рассмотрен объектно–реляционный подход к созданию базы данных, предназначенной для информационной поддержки многомасштабной схемы расчета многослойной полупроводниковой наноструктуры (МПНС). В разработанной ранее схеме расчета МПНС для определения свойств всей структуры использовано иерархическое представление расчетных данных, полученных с помощью различных вычислительных модулей по каждому слою рассматриваемой МПНС в отдельности. В отличие от известных материаловедческих баз данных, которые служат только для хранения и поиска информации по существующим структурам и их свойствам, представленная база данных — центральный блок схемы расчета МПНС, с помощью которого осуществляется обмен данными между различными расчетными модулями. Описан современный подход к проектированию материаловедческих баз данных, а именно: представлена реляционная модель хранения данных, которая применяется для решения ресурсоемких и разномасштабных задач. Использована объектно–реляционная архитектура планировщика, которая позволяет обеспечить высокоскоростной обмен данными между различными расчетными модулями схемы расчета МПНС. Представлена реализация простого и удобного пользовательского интерфейса, позволяющего осуществлять выборку данных, согласно заданному критерию, а также формировать файлы, содержащие входные данные для вычислительных модулей. Предложенные подходы могут быть применены в различных отраслях науки, включая авиационную и ракетно–космическую отрасли, в частности в системах управления инженерными (материаловедческими) данными.

**Ключевые слова:** база данных, объектно–реляционная архитектура, многослойная полупроводниковая наноструктура, многомасштабная схема расчета.

## Введение

Применение имитационного моделирования для разработки новых технологий по получению многослойных полупроводниковых наноструктур с заданными свойствами в настоящее время является актуальным.

Существует широкий спектр материаловедческих баз данных, однако все они рассматривают проблему с какой–то одной точки зрения. Отдельно можно выделить несколько групп.

1. Базы данных по физическим свойствам различных материалов.

Эти базы содержат информацию о различных физических свойствах веществ, однако, в большинстве своем, не хранят данных о кристаллической структуре соединения. К таким базам относятся, например: Chemical Abstracts Service, Cambridge Scientific Abstracts METADEX, MIT Material Properties Database [1], база данных по полупроводникам ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН [2].

2. Кристаллографические базы данных.

Базы данных этой группы включают в себя информацию о строении довольно большого количества химических соеди-

**Абгарян Каринэ Карленовна**[1] — кандидат физ.–мат. наук, доцент Московского авиационного института (национального исследовательского университета), зав. сектором ВЦ РАН им. А. А. Дородницына, e–mail: kristal83@mail.ru; **Сеченых Полина Алексеевна**[1] — студент Московского авиационного института (национального исследовательского университета), инженер–исследователь ВЦ РАН им. А. А. Дородницына, e–mail: p–sechenyh@mail.ru; **Супрядкина Ирина Анатольевна**[1] — аспирантка Физического факультета МГУ, младший научный сотрудник ВЦ РАН им. А. А. Дородницына, e–mail: irinasupriadkina@mail.ru.

нений, однако содержат мало информации о требуемых физических свойствах. Это такие базы как: Crystallography Open Database, Inorganic Crystal Structure Data, NIST Structural Database.

3. Базы данных, содержащие научные статьи по материаловедению.

Достоинством таких баз данных является большой объем разнообразной информации о различных свойствах веществ. К недостаткам можно отнести следующие: данные зачастую бывают плохо структурированы, что существенно осложняет поиск и дальнейшую работу с ними. Пример такой базы данных: Ulrich's Periodical Directory.

Цель работы — создание программного обеспечения, позволяющего осуществлять информационную поддержку вычислительных экспериментов по предсказательному моделированию новых многослойных полупроводниковых наноструктур с заданными параметрами и прогнозируемыми свойствами.

### Особенности архитектуры информационной поддержки для расчета многослойной полупроводниковой наноструктуры

Многослойная полупроводниковая наноструктура **(МПНС)** — выращенная на подложке неоднородная структура, состоящая из различных полупроводниковых слоев, имеющих определенную толщину (измеряется в НМ), химический состав и в общем случае отличающихся шириной запрещенной зоны и параметрами кристаллической структуры. При получении таких структур между двумя различными слоями формируется гетеропереход, на котором возможна повышенная концентрация носителей заряда. Следуя иерархическому представлению многослойных полупроводниковых наноструктур, предложенному в работе [3], в МПНС выделяют:

– подложку — кристаллическую основу, на которую наносят полупроводниковые слои;

– кристаллический массив полупроводника – слой с определенным химическим составом и кристаллической структурой;

– интерфейсы — границы раздела слоев;

– примыкающие к интерфейсу приповерхностные и надповерхностные кристаллические массивы (приповерхностные и надповерхностные слои, состоящие из 1—3 атомарных слоев).

Созданная база данных **(БД)** является составной частью многомасштабной схемы расчета **(МСРПН)** структуры и свойств МПНС, представленной в работе [3]. В эту схему также входят блоки, базирующиеся на статической и динамической модели твердого тела. Блок, состоящий из программных модулей, которые опираются на статическую модель, используется для теоретических расчетов равновесных свойств полупроводниковых кристаллических структур и МПНС на их основе. В него входят различные программные модули. Так, программный модуль по плотной упаковке монокристаллов, построенный на базе модели ионно–атомных радиусов [4, 5], позволяет определять метрические параметры, в том числе координаты базисных атомов и значения параметров элементарной ячейки для отдельных кристаллических слоев МПНС, основываясь на кристаллохимической информации. Программный модуль, базирующийся на квантово–механических расчетах, с помощью которых моделируют атомно–кристаллическую и электронную структуру, а также отдельные свойства МПНС, включает в себя методы первопринципной молекулярной динамики в рамках теории функционала электронной плотности с использованием базиса плоских волн и PAW–потенциалов (программные комплексы VASP [6] и PWscf [7])[8, 9]. В динамический блок входят программные модули, позволяющие моделировать изменения структуры МПНС во времени, в том числе изучать начальные этапы роста МПНС, рассматривать структуры с дефектами, в том числе протяженными, и т. д. В этих расчетных модулях применяют методы молекулярной динамики (с подбором параметров потенциалов межатомного взаимодействия на БД первопринципных расчетов), кинетический метод Монте–Карло и др. В разработанной БД хранится как информация о расчетных и экспериментальных данных по кристаллической структуре и химическому составу по отдельным слоям МПНС, так и по всей структуре в целом. Кроме того, она обеспечивает хранение промежуточных результатов расчетов и передачу данных между расчетными модулями. В дальнейшем в БД планируется хранить результаты расчетов отдельных физических свойств, характерных для полупроводниковых материалов, и данные по способам получения конкретных полупроводниковых наноструктур.

На рис. 1 приведены примеры иерархического представления для однослойной полупроводниковой наноструктуры GaN/Si (InN/Si) и для многослойной полупроводниковой наноструктуры GaN/AlGaN/AlN на подложке $Al_2O_3$. Данные по каждому выделенному слою хранятся в разработанной БД отдельно. Например, в БД хранится информация по кристаллическому массиву Si, приповерхностному слою Si, интерфейсу, надповерхностному слою GaN и кристаллическому массиву GaN (см. рис. 1, *а*). Аналогичный способ хранения информации используется для структуры GaN/AlGaN/AlN/$Al_2O_3$, представленной на рис. 1, *б*.

Планировщик на основе описаний операций с данными и спецификаций информационных потоков должен обеспечивать взаимодействие расчетных модулей многомасштабной схемы расчета (входные данные одного модуля — выходные данные другого) [3].

При создании МСРПН использовали иерархическую последовательность построения вычис-

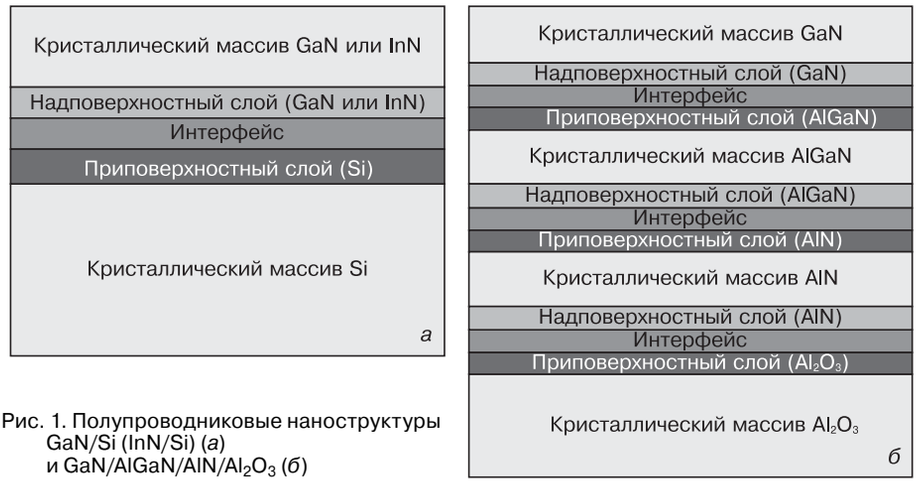



Рис. 1. Полупроводниковые наноструктуры GaN/Si (InN/Si) (*а*) и GaN/AlGaN/AlN/$Al_2O_3$ (*б*)

лительных алгоритмов. МСРПН состоит из двух основных блоков, каждый из которых соответствует стационарной и динамической модели, а также соответствующей схемы базы данных. Блоки МСРПН содержат различные расчетные модули. Каждый такой модуль решает определенные задачи, и может быть рассмотрен как отдельная программа с определенной функциональностью. При разработке информационной поддержки применялся принцип последовательного иерархического представления и хранения данных во взаимосвязи структура — свойство на различных уровнях структурной иерархии. Для конкретной МПНС собираются исходные и рассчетные данные по кристаллическому массиву подложки, по каждому приповерхностному и надповерхностному слою, а также по интерфейсам отдельно в виде таблиц. Затем полученные данные объединяются и ставятся в соответствие данным, известным из экспериментов, или рассчитанным с помощью МСРПН макросвойствам многослойной полупроводниковой наноструктры в целом.

В ходе проведенных работ была построена реляционная модель хранения данных [10], а также разработана объектно–реляционная архитектура планировщика. На рис. 2 представлена спроектированная схема БД.

Согласно данной схеме, каждому монослою (блок «Кристаллохимическая формула») ставятся в соответствие характеристики, полученные при помощи различных расчетных модулей (отношение «многие–к–одному»), его химический состав (отношение «один–ко–многим») и геометрия соединения (отношение «многие–к–одному»).

Химическая формула соединения (блок «Химический состав») и элементы таблицы Менделеева связаны отношением «многие–ко–многим». Для его реализации использована ассоциативная сущность. Химические элементы и типы радиусов также связаны соотношением «многие–ко–многим» (поскольку каждому химическому элементу может соответствовать набор радиусов для различных типов связи). Для реализации данного соотношения вводится ассоциативная сущность, которая включает в себя значения радиусов, а также ссылку на таблицу, содержащую дополнительную информацию — заряд и координационное число, соответствующие данному атому.

Федоровская группа (блок «Кристаллографическая информация») принадлежит к определенной кристаллической системе (отношение «многие–к–одному»). Для каждой федоровской группы определен набор позиций Уайкова, ссылающихся на нее при помощи внешнего ключа (отношение «один–ко–многим»). Позиция Уайкова принадлежит к определенному типу, который, в свою очередь, определяется таблицей типов позиций Уайкова. Условие принадлежности атома какой–либо позиции Уайкова означает, что центр атома находится в определенном объеме, лежит в плоскости или на прямой, и т. д. Другими словами, это условие ограничивает область изменения координат атома.

Элементарная ячейка (блок «Структурные характеристики элементарной ячейки»), соответствующая рассматриваемому монослою, представлена как собственными характеристиками, так и набором составляющих ее атомов, а также связей между ними (отношение «один–ко–многим»). Атомы и связи

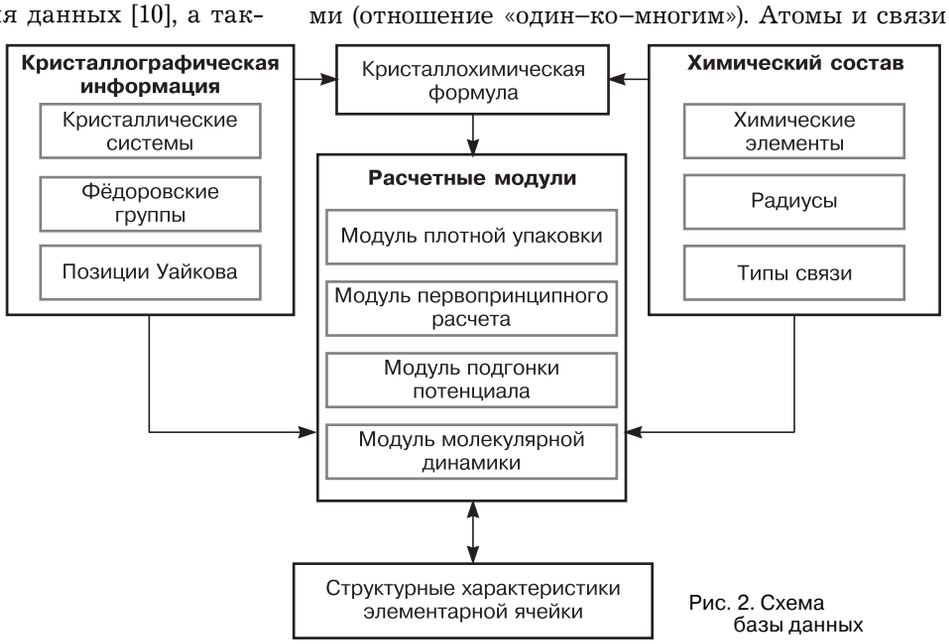



Рис. 2. Схема базы данных

ссылаются на содержащую их ячейку с помощью внешнего ключа. Кроме того, связь ссылается на пару атомов, которые она связывает между собой (два отношения «один–к–одному»).

Рассматриваемый монослой определяется химическим составом (формулой) и кристаллической структурой. Также при задании химической формулы существенным является число компонент и тип химической связи (ионная, ковалентная и пр.).

Геометрия соединения определяется федоровской группой (которая принадлежит определенной кристаллической системе). Каждому химическому элементу, входящему в данное соединение, ставится в соответствие атомный радиус (в зависимости от типа связи в соединении) и позиция Уайкова (в зависимости от выбранной федоровской группы, с учетом кратности конкретного атома, входящего в химическую формулу). Причем для ионного типа связи при выборе радиуса также имеют значение координационное число и заряд атома.

Монослою с заданными химической формулой и кристаллической структурой ставятся в соответствие результаты расчетов, которые могут быть получены при помощи различных расчетных модулей (модуль плотной упаковки, модуль первопринципного расчета, модуль подгонки (фиттинга) потенциала, молекулярно–динамический модуль).

Результатами являются как физические свойства (плотность упаковки, полная энергия, распределение электронных плотностей и т. д.), так и структурные характеристики (постоянные решетки, углы, координаты атомов). При этом данные, полученные в результате работы одного модуля, могут быть использованы как входные для другого.

В приложении, реализующем функции планировщика, было построено отображение реляционной модели в объектную и реализован интерфейс пользователя (рис. 3), позволяющий осуществлять выборку данных, согласно заданному критерию, а также сохранять результат выполнения запроса в текстовый файл для последующего импорта в цепочку расчетных модулей.

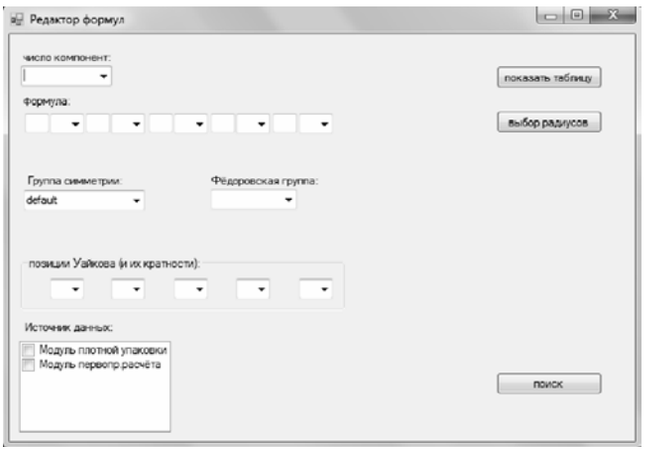



Рис. 3. Пользовательский интерфейс информационной поддержки

Реализация объектно–реляционного отображения (ORM) базировалась на технологии NHibernate [11, 12]. Ее существенной особенностью является абстрактная инвариантная модель представления данных, которая может быть легко адаптирована в слой пользовательского интерфейса (механизм *mapping*) и среду СУБД (механизм *connection*). В процессе выполнения данной работы для задания отображений использовали код на языке C# и соответствующую библиотеку Fluent NHibernate.

Покажем, например, как планировщик формирует в БД представления и рабочие файлы импорта для расчетных программных модулей системы МСРПН. Пользователь, в удобном графическом интерфейсе (см. рис. 3), задает число компонент, из которых состоит рассматриваемая химическая формула, вводит наименование химических элементов (базисных атомов), входящих в нее, и их коэффициенты в химической формуле. В соответствии с тем, какой тип связи имеет место в материале с рассматриваемой химической формулой (ионной, ковалентной и т. д.), пользователь имеет возможность выбрать значения радиусов базисных атомов с учетом значений соответствующих координационных чисел [4]. Далее задается геометрия рассматриваемой структуры. Из списка всех возможных федоровских групп симметрии и соответствующих им наборов возможных позиций Уайкова, которые определяют границы значений координат базисных атомов, входящих в химическую формулу, пользователь выбирает конкретное геометрическое представление заданной химической формулы. Итогом работы этого блока является файл с данными о химическом составе, значениях радиусов атомов химических элементов, из которых состоит рассматриваемое вещество. Таким образом, с помощью БД формируются представления и рабочие файлы для расчетных модулей, которые при необходимости могут быть отредактированы пользователем. Результаты работы различных расчетных модулей МСРПН также сохраняются в специализированной подсхеме БД.

При создании информационной поддержки для хранения и манипулирования свойствами многослойной полупроводниковой наноструктуры использовали следующие программные средства и технологии:

– Microsoft SQL Server 2008 — целевая СУБД;

– NHibernate — ORM–библиотека;

– NET Framework 3.5 — программная платформа;

– Microsoft Visual Studio 9.0 — среда разработки (язык программирования — C#).

## Заключение

Классифицированы и структурированы соответствующие данные предметной области и собраны функциональные требования для реализации проек-

та. Разработана информационная поддержка вычислительного эксперимента, включающая схему БД, ограничения целостности, правила агрегирования данных и прототип пользовательского интерфейса. Кроме того, построено отображение реляционной модели в объектную, а также реализован планировщик, являющийся поставщиком данных в приложения. Разработанная многомасштабная схема расчета апробирована на компьютерных моделях процессов получения перспективных многослойных гетероструктур и для оценки их базовых параметров.

***Библиографический список***

1. MIT Material Properties Database: http://www.mit.edu/~6.777/matprops/

2. База данных по полупроводникам ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН: http://www.matprop.ru

3. **Абгарян, К. К.** Применение оптимизационных методов для моделирования многослойных полупроводниковых наносистем / К. К. Абгарян // Тр. Института системного анализа Российской академии наук. Динамика неоднородных систем. – 2010. – Т. 53, № 3. – С. 6—9.

4. **Абгарян, К. К.** Компьютерное моделирование устойчивых структур кристаллических материалов / К. К. Абгарян, В. Р. Хачатуров // Журнал вычисл. математики и математ. физики – 2009. – Т. 49, № 8. – С. 1517—1530.

5. **Abgaryan, K. K.** Application of optimization methods for modeling of semiconductor film nanostructures / K. K. Abgaryan // Internat. conf. «Optimization and applications» (Optima–2011). – Petrovac (Montenegro), 2011. – P. 3—4.

6. Программный комплекс VASP: http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/

7. Программный комплекс PWscf http://www.pwscf.org/

8. **Blochl, P. E.** Projector augmented–wave method / P. E. Blochl // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 17953.

9. **Kresse, G.** Efficiency of ab–initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane–wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Comput. Mat. Sci. – 1996. – V. 6. –P. 15.

10. **Date, C. J.** Introduction to database systems / C. J. Date. – Addison–Wesley, 2005. – 1024 p.

11. **Dentler, S. J.** NHibernate 3.0 Cookbook / S. J.Dentler. – Packt Publishing, 2010. – 368 p.

12. **Schenker, G. N.** NHibernate 3 Beginner's Guide / G. N. Schenker, A. Cure – Packt Publishing, 2011. – 328 p.

13. **Хьюи, Дж.** Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. – М. : Изд–во Химия, 1986.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №13–08–01335 А, № 13–01–12110 ОФИ–М).*

*Статья поступила в редакцию 04 декабря 2013 г.*

*ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 3, pp. 189—193.*

## Object–Relational Architecture of Information Support of the Multi–Circuit Calculation Multilayer Semiconductor Nanostructures

**Karine Karlenovna Abgaryan**[1] — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor of Moscow Aviation Institute (National Research University), Head of the Section at the Dorodnitsyn Computing Center of RAN, (kristal83@mail.ru); **Polina Alekseevna Sechenykh**[1] — Student of Moscow Aviation Institute (National Research University), Research Engineer at the Dorodnitsyn Computing Center of RAN (p–sechenyh@mail.ru); **Irina Anatolevna Supriadkina**[1] — Graduate Student the Faculty of Physics, Moscow State University, Research Associate at the Dorodnitsyn Computing Center of RAN (irinasupriadkina@mail.ru)

***[1]Institution of Russian Academy of Sciences Dorodnicyn Computing Centre of RAS,***
*40 Vavilov Str., Moscow 119333, Russia*

**Abstract.** The article examines the object–relational approach to the creation of a database, designed to provide informational support to the multiscale computational scheme of multilayer semiconductor nanostructures. The MSNS computational scheme developed earlier by our group uses hierarchic representation of computational data obtained by various computational modules. Each layer of MSNS is treated separately. In contrast to well–known materials databases, which serve for storing and retrieving of information on existing structures and its properties, the database described in this paper is the central unit of MSNS computational scheme. The database provides data interchange between various computational units. In this paper we describe the modern approach to material database design. More specifically, data storage relational model which applies to solving resource–intensive and different–scale problems is proposed. Object–relational scheduler architecture is used in our work. It allows high–speed data exchange between various computational units of MSNS computational scheme. We introduce simple and user–friendly interface allowing criteria–based data retrieving as well as creation of input files for computational modules. These approaches can be applied in various branches of science, including the aviation and space industry, in particular in control systems of engineering (materials science) data.

**Key words:** database, object–relational architecture, multilayer semiconductor nanostructures, multiscale calculation scheme.

***References***

1. MIT Material Properties Database: http://www.mit.edu/~6.777/matprops/

2. Database semiconductors Ioffe Institute RAS: http://www.matprop.ru

3. Abgarian K. K. The use of optimization techniques for modeling multilayer semiconductor nanosystems. *Trudy Instituta sistemnogo analiza Rossijskoj akademii nauk. Dinamika neodnorodnyh system.* 2010, vol. 53, no. 3, pp 6—9. (In Russ.)

4. Abgarian K. K., Khachaturov V. R. Computer simulation of stable structures of crystalline materials. *Zhurnal «Vychislitel'naya matematika i matematicheskaya fizika».* 2009, vol. 49, no. 8, pp. 1517—1530. (In Russ.)

5. Abgaryan K. K. Application of optimization methods for modeling of semiconductor film nanostructures. *Internat. conf. «Optimization and applications» (Optima–2011).* Petrovac (Montenegro), 2011, pp. 3—4.

6. The software package VASP: http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/

7. The software package PWscf: http://www.pwscf.org/

8. Blochl P. E. Projector augmented–wave method. *Phys. Rev. B.* 1994, vol. 50, p. 17953.

9. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab–initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane–wave basis set. *Computer Material Science.* 1996, vol. 6, p. 15.

10. Date Ch. J. *An Introduction to Database Systems.* Addison–Wesley, 2004. 1024 p.

11. Schenker G., Cure A. *NHibernate 3 Beginner's Guide.* Packt Publishing, 2011. 368 p.

12. Dentler J. *NHibernate 3.0 Cookbook*, Packt Publishing, 2010. 328 p.

13. Huheey J. E. *Inorganic Chemistry.* Harper&Row Publishers, 1987. 696 p.

**Acknowledgements.** *This work was supported by RFBR (projects No. 13-08-01335 A, No. 13-01-12110 OFI-M).*

*Received December 4, 2013*

# ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

## EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 194—198.*
*ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609–3577–2014–3–194–198*

УДК 621.315.592

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ АВТОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ АРСЕНИДА ИНДИЯ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ ФУРЬЕ–СПЕКТРОСКОПИИ

**© *2014 г.* О. С. Комков[1], Д. Д. Фирсов[1], Е. А. Ковалишина[2], А. С. Петров[2]**

*[1]Санкт–Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ленина,*
*ул. Профессора Попова, д. 5, Санкт–Петербург, 197376, Россия*
*[2]ОАО «Центральный научно–исследовательский институт «Электрон»*
*просп. Тореза, д. 68, Санкт–Петербург, 194223, Россия*

Реализована методика неразрушающего бесконтактного контроля толщины нелегированного автоэпитаксиального слоя InAs на сильнолегированной подложке методом инфракрасной Фурье–спектроскопии. Исследуемые слои были выращены методом хлоридно–гидридной эпитаксии в вертикальном реакторе. В основе методики лежит анализ интерференционной картины, наблюдаемой в инфракрасных спектрах отражения. Выработаны рекомендации по выбору спектрального диапазона измерений, оптимального для структур InAs. Выбор обусловлен минимальным изменением показателя преломления InAs и особенностями отражения сильнолегированной подложки. Показано хорошее совпадение результатов измерений по развитой методике с данными металлографического анализа.

**Ключевые слова:** физика полупроводников, арсенид индия, эпитаксиальные слои, оптические методы исследования, инфракрасная Фурье–спектроскопия, измерение толщины, показатель преломления.

### Введение

Эпитаксиальный арсенид индия широко применяют в полупроводниковой оптоэлектронике. При этом к структурам предъявляют жесткие требования по однородности их характеристик по площади. Одной из таких характеристик является толщина эпитаксиального слоя. Ниже представлены результаты разработки методики неразрушающего контроля толщины автоэпитаксиальных слоев арсенида индия, предназначенных для создания на их основе фоточувствительных мишеней вакуумного инфракрасного фотоприемного устройства **(ИК ФПУ)** [1, 2].

### Методика получения слоев арсенида индия

Автоэпитаксиальные слои арсенида индия выращивали методом эпитаксии из газовой фазы по хлоридно–гидридной методике. Выращивание проводили на модернизированной промышленной установке ЭТР–100 с вертикальным реактором открытого типа при атмосферном давлении в потоке водорода. В качестве источника мышьяка использовали концентрированный гидрид мышьяка (арсин) чистотой 99,9994 %. В верхней части реактора расположен контейнер с индием марки ИН–0000, через который пропускали газообразный хлористый водород. Летучий монохлорид индия, образованный в результате взаимодействия хлористого водорода с индием, смешиваясь с арсином и водородом, поступал в центральную часть реактора, в которой установлен кварцевый подложкодержатель. Подложки на подложкодержателе располагали под углом 7° к направлению газового потока. Подложкодержатель вращался вокруг вертикаль-

**Комков Олег Сергеевич**[1] — кандидат физ.–мат. наук, доцент каф. «Микро–и наноэлектроники», e–mail: okomkov@yahoo.com; **Фирсов Дмитрий Дмитриевич**[1] — аспирант, e–mail: d.d.firsov@gmail.com; **Ковалишина Екатерина Алексеевна** — аспирант[1], инженер–химик 2–й категории[2], e–mail: werbenka@ya.ru; **Петров Александр Сергеевич**[2] — кандидат техн. наук, начальник лаборатории НПКО–65, e–mail: alexpetrov2001@mail.ru

ной оси реактора со скоростью 8 об/мин. В качестве подложек использовались монокристаллические пластины арсенида индия марки ИМЭС(100) диаметром 76 мм, ориентированные в плоскости (100) и легированные серой до концентраций $N = (1{,}0 \div 2{,}5) \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. Выращиваемые слои имели $n$–тип проводимости, и их специально не легировали. Толщину эпитаксиальных слоев изменяли от 5 до 12 мкм. Ее значение определяли по изменению веса структуры до и после наращивания слоя. Этот метод дает среднее значение толщины слоя по структуре. Вместе с тем, при движении газового потока сверху вниз над поверхностью подложек имеет место истощение газовой смеси, что может приводить к неоднородности скорости роста, а следовательно, и толщины слоя по площади подложки. Неоднородность толщины зависит от скорости газового потока, концентрации ростообразующих компонентов и угла под которым подложка расположена по отношению к оси реактора. Для оптимизации параметров технологического процесса требуется использование методик локального контроля толщины слоя. Значение неоднородности толщины слоя исследовали металлографическим методом путем раскалывания структур по плоскости (110) и непосредственного измерения толщины слоя на сколе после травления последнего в селективном травителе. В качестве селективного травителя использовали раствор 0,5М $FeCl_3$ + 12,4М HCl. Измерение толщины слоя проводили на оптическом микроскопе Метам Р–1. Эта методика является разрушающей и с учетом высокой стоимости структур арсенида индия имеет ограниченное применение.

### Методика контроля толщины слоев с использованием инфракрасной Фурье–спектроскопии

В качестве основы неразрушающей методики контроля толщины автоэпитаксиального слоя по площади структуры InAs выбрали метод инфракрасной Фурье–спектроскопии. Измерения проводили на каждой из исследованных структур диаметром 76 мм в пяти точках (в центре пластины и на периферии). Расстояние от периферийных точек до края пластины составляло 10 мм. Сторону структуры InAs, обратную по отношению к эпитаксиальному слою, перед измерениями подвергали химико–механической полировке по методике, описанной в работе [3]. В процессе подполировки убираются структурные дефекты, возникающие на обратной поверхности в процессе эпитаксиального роста.

Результатом непосредственных измерений являются спектры интенсивности падающего излучения $I_R{}^0(\nu)$, отраженного от поставленного на место образца серебряного зеркала (или так называемый «опорный спектр»), и интенсивность излучения, отраженного от исследуемого образца $I_R(\nu)$ (где $\nu$ — волновое число, $\nu = 1/\lambda$; $\lambda$ — длина волны). Пример измеренных спектров приведен на рис. 1. Спектр коэффициента отражения рассчитывали по формуле

$$R(\nu) = \frac{I_R(\nu)}{I_R^0(\nu)}. \qquad (1)$$

В спектрах отражения $R(\nu)$ исследованных структур с выращенным эпитаксиальным слоем наблюдается хорошо различимая интерференционная картина. В данном случае имела место интерференция лучей, отраженных от поверхности эпитаксиального слоя и границы раздела слой—подложка. По положению экстремумов этой интерференционной картины можно определить толщину слоев.

Поскольку нелегированный эпитаксиальный слой имеет больший показатель преломления, чем сильнолегированная подложка, минимумы интерференционной картины (см. рис. 1, кривая *3*) совпадают с отражением подложки без слоя (см. рис. 1, кривая *4*) [4].

Для реализации разрабатываемой методики важную роль играет выбор спектрального диапазона для анализа интерференционной картины. На этот выбор влияют несколько факторов:

– изменение показателя преломления эпитаксиального слоя от длины волны излучения;

– наличие полос поглощения атмосферных газов ($CO_2$ и паров воды);

– минимум отражения, обусловленный плазмонным резонансом носителей заряда в сильнолегированной подложке.

Рассмотрим эти факторы более подробно. Итак, для корректного определения толщин эпитаксиальных слоев требуется учитывать спектральную зависимость показателя преломления материала

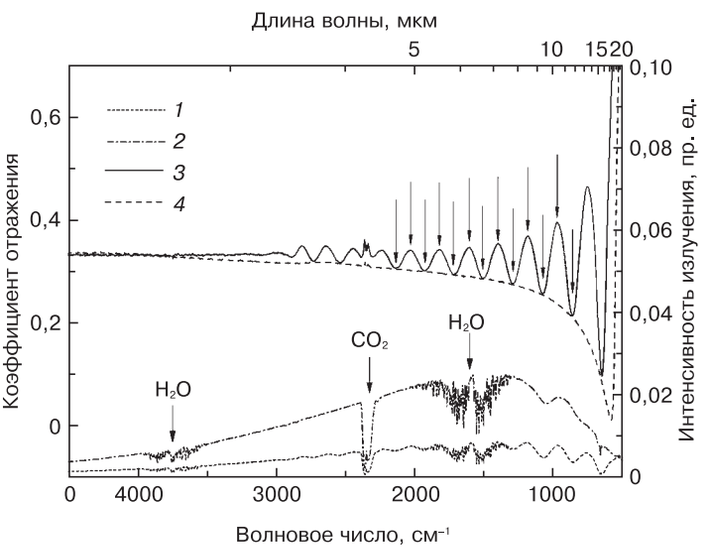



Рис. 1. Спектры интенсивности отраженного излучения структуры InAs с нелегированным автоэпитаксиальным слоем $I_R$ (*1*) и серебряного зеркала $I_R{}^0$ («опорный спектр») (*2*), а также спектры коэффициента отражения $R$ структуры InAs с нелегированным автоэпитаксиальным слоем (*3*) и подложки InAs без эпитаксиального слоя (*4*)

слоя. В слоях InAs эту величину рассчитывали по формуле, основанной на двухосцилляторной модели [5, 6]:

$$n^2(\hbar\omega) = 1 + \frac{A}{\pi}\ln\frac{E_1^2 - (\hbar\omega)^2}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2} + \frac{G_1}{E_1^2 - (\hbar\omega)^2} + \\ + \frac{G_2}{E_2^2 - (\hbar\omega)^2} + \frac{G_{TO}}{E_{TO}^2 - (\hbar\omega)^2}, \quad (2)$$

где $\hbar\omega$ — энергия фотонов, $\hbar\omega$ = ν[см$^{-1}$]/8064,5 [эВ]; $A$ — коэффициент, $A$ = 1,166; $E_0$ — энергия прямого перехода $\Gamma_6$ — $\Gamma_8$ для InAs при комнатной температуре, $E_0$ = 0,360 эВ; $E_1$, $E_2$ — энергии прямых переходов в точках $L$ и $X$ соответственно, $E_1$ = 2,5 эВ, $E_2$ = = 4,7 эВ; $G_1$, $G_2$, $G_{TO}$ — дисперсионные параметры, $G_1$ = 14,6475 эВ$^2$, $G_2$ = 167,261 эВ$^2$, $G_{TO}$ = 0,00255 эВ$^2$; $E_{TO}$ — энергия ТО фононов, $E_{TO}$ = 27,14 мэВ.

Соответствующая зависимость для нелегированного InAs приведена на рис. 2. Из рис. 2 видно, что для волновых чисел более 2500 см$^{-1}$, соответствующих длине волны излучения менее 4 мкм, наблюдается наиболее сильная зависимость показателя преломления от λ.

На измеренных спектрах интенсивности отражения хорошо заметны линии поглощения, соответствующие содержащимся в атмосфере парам воды и углекислому газу (см. рис. 1, кривые *1* и *2*). Для компенсации их влияния на расчетные спектры $R$ был задействован алгоритм, встроенный в программное обеспечение используемого для измерений инфракрасного Фурье–спектрометра VERTEX 80. Высокая интенсивность поглощения углекислого газа приводит к наличию в спектрах коэффициента отражения нескомпенсированных паразитных пиков в диапазоне 2300—2400 см$^{-1}$, не позволяющих точно определить положение близлежащих интерференционных экстремумов.

Кроме того, в спектре коэффициента отражения той же подложки InAs, но без эпитаксиального слоя, имеется ярко выраженный минимум (рис. 1, кривая *4*) при ν ~ 600 см$^{-1}$ (минимум отражения, обусловленный плазмонным резонансом), что не позволяет надежно определить положение экстремумов структуры с эпитаксиальным слоем в спектральном диапазоне вблизи указанного волнового числа. Длина волны этого минимума определяется уровнем легирования подложки. Он сдвигается в область меньших волновых чисел (больших длин волн) при уменьшении концентрации электронов.

Таким образом, представляется оптимальным проводить расчет толщин эпитаксиальных слоев на основе интерференционных экстремумов в спектральном диапазоне 800—2200 см$^{-1}$. Соответствующие экстремумы отмечены на рис. 1 стрелками.

На рис. 3 показаны спектры коэффициента отражения, соответствующие точкам, лежащим на противоположных краях пластины InAs с автоэпитаксиальным слоем (верх и низ структуры).

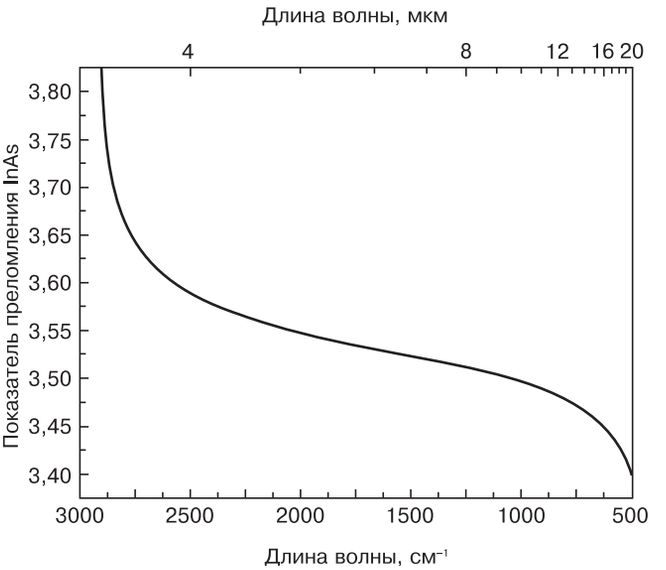



Рис. 2. Спектральная зависимость показателя преломления нелегированного InAs

Отметим, что интерференционные экстремумы в спектре отражения верхней точки расположены с меньшим интервалом, что соответствует большей толщине слоя.

Порядок экстремума интерференционной картины $P$ характеризует разность фаз Δ интерферирующих лучей, отраженных от верхней и нижней границ эпитаксиального слоя ($P = \Delta/2\pi$), является целым и полуцелым числом для максимумов и минимумов интерференционной картины соответственно. Порядок $P_i$ экстремума с волновым числом $\nu_i$ можно рассчитать по приведенному ниже соотношению с последующим округлением до ближайшего целого (полуцелого) числа для максимума (минимума) интерференции [7]:

$$P_i = \frac{\nu_i\left(n_i^2 - \sin^2\theta\right)^{1/2}(2j-1) + \nu_{i+j}\left(n_{i+j}^2 - \sin^2\theta\right)^{1/2}}{2\left(\nu_{i+j}\left(n_{i+j}^2 - \sin^2\theta\right)^{1/2} - \nu_i\left(n_i^2 - \sin^2\theta\right)^{1/2}\right)}, \quad (3)$$

где $n_i$, $n_{i+j}$ — показатели преломления эпитаксиального слоя, соответствующие волновым числам экстремумов $\nu_i$ и $\nu_{i+j}$ ($\nu_{i+j} > \nu_i$); θ — угол падения луча на поверхность эпитаксиальной структуры (в рассматриваемом случае — 11°), $j = P_{i+j} - P_i$ — разность порядков экстремумов. При этом $j$ — это целое число, если рассматриваются два максимума, и полуцелое, если рассматриваются минимум и максимум.

Для эпитаксиального слоя InAs, выращенного на оптически менее плотной (сильнолегированной) подложке InAs толщина эпитаксиального слоя может быть найдена по следующему соотношению:

$$d_i = \frac{P_i - \frac{1}{2}}{2\nu_i\left(n_i^2 - \sin^2\theta\right)^{1/2}}. \quad (4)$$

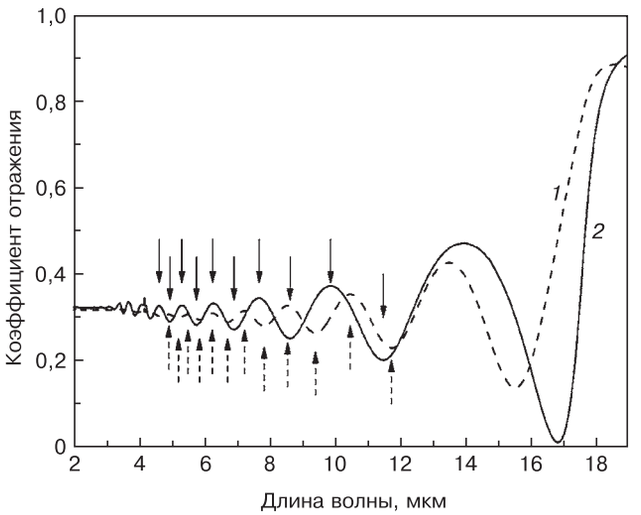



Рис. 3. Спектры коэффициента отражения *R* в верхней (*1*) и нижней (*2*) частях структуры InAs с автоэпитаксиальным слоем (диаметр пластины — 76 мм)

Из расчетных значений $d_i$ можно определить среднее значение $d$, которое принимается за измеренную толщину эпитаксиального слоя [8].

Помимо формулы (4), также был рассмотрен вариант вычислений по упрощенной формуле, удобной для автоматизации расчетов:

$$d_i = \frac{j}{2\left(\nu_{i+j} - \nu_i\right)n}, \qquad (5)$$

где $n = 3{,}52$ — среднее значение показателя преломления нелегированного InAs в интервале 800—2200 $см^{-1}$ (см. рис. 2). Ввиду относительного малого значения $\sin^2(11°)$, отклонением угла падения света от нормали к поверхности в формуле (5) можно пренебречь.

## Результаты измерений и их обсуждение

Полученные результаты определения толщины по стандартной (4) и упрощенной (5) формулам имели близкие значения, что позволяет сделать вывод о допустимости использования также упрощенной формулы. Результаты соответствующих расчетов для двух выбранных структур приведены в таблице.

**Результаты измерений толщин эпитаксиальных слоев различными методами**

| Измеряемая точка на образце | Металлографический метод, мкм | Метод Фурье–спектроскопии, мкм |
|---|---|---|
| Верх структуры 1 | 6,4 | 6,7 |
| Центр структуры 1 | 5,0 | 5,6 |
| Низ структуры 1 | 4,9 | 5,0 |
| Верх структуры 2 | 9,8 | 10,0 |
| Центр структуры 2 | 7,5 | 7,3 |
| Низ структуры 2 | 6,2 | 6,0 |

Структура 1 получена в условиях, близких к оптимальным, определенным с использованием развитой методики. Структура 2 получена до оптимизации условий роста (скоростей газовых потоков и скорости вращения подложкодержателя). Значения толщин по краям структур были близки к толщинам слоев в их центре.

В таблице также приведены результаты измерений толщины эпитаксиальных слоев, полученные металлографическим методом. Очевидно, что имеет место достаточно хорошее совпадение результатов. Расхождение не превышает погрешности измерений, которая для металлографического метода составляет 0,5 мкм.

Как уже отмечалось выше, направление газового потока при выращивании структур — сверху вниз. Большая толщина слоя в верхней части структур соответствует представлениям авторов о механизме эпитаксиального роста, а именно: об истощении газовой смеси по мере ее движения сверху вниз.

## Заключение

Реализована методика неразрушающего бесконтактного контроля распределения толщины нелегированного эпитаксиального слоя InAs по поверхности сильнолегированной подложки InAs. Контроль осуществляется по наблюдаемой в спектре отражения интерференционной картине. Показано хорошее совпадение с данными измерений, полученных с использованием традиционной разрушающей методики.

### *Библиографический список*

1. **Ковтонюк, Н. Ф.** Видиконы, чувствительные в средней инфракрасной области спектра, с фотомишенями на структурах полупроводник—диэлектрик / Н. Ф. Ковтонюк, В. П. Мисник, А. В. Соколов // Прикладная физика. – 2005. – № 6. – С. 134—140.

2. **Грама, Д. М.** Автоэпитаксиальные структуры арсенида индия для ИК ФПУ. / Д. М. Грама, А. С. Петров, С. Д. Попов, Р. М. Степанов, Е. В. Чилаева // Изв. СПбГЭТУ ЛЭТИ. – 2008. – № 7. – С. 13—18.

3. **Ковалишина, Е. А.** Химико–механическая полировка подложек автоэпитаксиальных структур арсенида индия / Е. А. Ковалишина, Е. А. Нечаев, А. С. Петров // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – № 1. – С. 47—51.

4. **Борн, М.** Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. – М. : Наука, 1973. – 720 с.

5. **Пихтин, А. Н.** Рефракция света в полупроводниках: Обзор / А. Н. Пихтин, А. Д. Яськов // Физика и техника полупроводников. – 1988. – Т. 22, вып. 6. – С. 969—991.

6. **Пихтин, А. Н.** Квантовая и оптическая электроника / А. Н. Пихтин. – М. : Абрис, 2012. – 656 с.

7. **Батавин, В. В.** Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур / В. В. Батавин, Ю. А. Концевой, Ю. В. Федорович. – М. : Радио и связь, 1985. – 264 с.

8. **Комков, О. С.** Определение толщины и спектральной зависимости показателя преломления эпитаксиальных слоев $Al_xIn_{1-x}Sb$ из спектров отражения / О. С. Комков, Д. Д. Фирсов, А. Н. Семенов, Б. Я. Мельцер, С. И. Трошков, А. Н. Пихтин, С. В. Иванов // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, вып. 2. – С. 264—269.

*Статья поступила в редакцию*
*27 декабря 2013 г.*

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 3, pp. 194—198.

## Determination of Indium Arsenide Autoepitaxial Layer Thickness by Fourier–Transform Infrared Spectroscopy

**Oleg Sergeevich Komkov**[1] — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor of «Micro and Nanoelectronics» (okomkov@yahoo.com); **Dmitrii Dmitrievich Firsov**[1] — postgraduate student (d.d.firsov@gmail.com); **Ekaterina Alekseevna Kovalishina** — Postgraduate Student[1], Chemical Engineer[2]; **Aleksandr Sergeevich Petrov**[2] — Cand. Sci. (Eng.), Head of Laboratory (alexpetrov2001@mail.ru)

***[1]Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»***
*5 Professora Popova Str., St. Petersburg 197376, Russia*

***[2]OJSC «National Research Institute «Electron»***
*68 Toreza Ave., St. Petersburg 194223, Russia*

**Abstract.** A method of non–destructive contactless control of thickness of undoped autoepitaxial InAs layers on heavily–doped substrates by Fourier–transform infrared spectroscopy (FTIR) has been realized. The studied layers were grown by chloride–hydride epitaxy method in a vertical reactor. The thickness control method was based upon an analysis of interference patterns observed in infrared reflectance spectra. Recommendations on the choice of measurement spectral range optimal for the InAs structures have been made. The factors in consideration included minimal dispersion of the InAs refraction index, and specifics of the heavily–doped substrates' reflectance. A good correlation between the results of the measurements and the data of metallographic analysis has been observed.

**Key words:** semiconductor physics, indium arsenide, InAs, epitaxial layers, optical investigation methods, fourier–transform infrared spectroscopy, FTIR, thickness measurement, refraction index.

***References***

1. Kovtonyuk N. P., Misnik V. P., Sokolov A. V. Vidicons sensitive in the middle infrared spectrum region with phototargets on the basis of the semiconductor–dielectric structure. *Prikladnaya fizika = Plasma Physics Reports*. 2005, no. 6, pp. 134—140. (In Russ.)

2. Grama D. M., Petrov A. S., Popov S. D., Stepanov R. M., Chilaeva E. V. InAs autoepitaxial structures for infra–red range photodetectors. *Izvestiya SPbGETU LETI*. 2008, no. 7, pp. 13—18. (In Russ.)

3. Kovalishina E. A., Nechaev E.A., Petrov A. S. Chemical–mechanical polishing of substrates for autoepitaxial growth of InAs structures. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Materials Treatment*. 2013, no. 1, pp. 47—51. (In Russ.)

4. Born M., Vol'f E. *Osnovy optiki* [Principles of Optics]. Moscow: Nauka, 1973. 720 p. (In Russ.)

5. Pikhtin A. N., Yas'kov A. D. The refraction of light in semiconductors. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov = Semiconductors*. 1988, vol. 22, iss. 6, pp. 969—991. (In Russ.)

6. Pikhtin A. N. *Kvantovaya i opticheskaya elektronika* [Quantum and optical electronics]. Moscow: Abris, 2012. 656 p. (In Russ.)

7. Batavin V. V., Kontsevoi Yu. A., Fedorovich Yu. V. *Izmerenie parametrov poluprovodnikovykh materialov i struktur* [Measurement of parameters of semiconductor materials and structures]. Moscow: Radio i svyaz', 1985. 264 p. (In Russ.)

8. Komkov O. S., Firsov D. D., Pikhtin A. N., Semenov A. N., Meltser B. Y., Troshkov S. I., Ivanov S. V. Determination of the thickness and spectral dependence of the refractive index of $Al_xIn_{1-x}Sb$ epitaxial layers from reflectance spectra. Semiconductors. 2013, vol. 47, no. 2, pp. 292—297. DOI: 10.1134/S1063782613020140

*Received December 27, 2013*

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 199—205.*
*ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609–3577–2014–3–199–205*

УДК 547.1 + 544.971 + 539.23

# СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ТРИМЕТИЛ(ФЕНИЛ)СИЛАНА — ПРЕДШЕСТВЕННИКА ДЛЯ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК $SiC_x:H$

**© *2014 г.* Е. Н. Ермакова[1], С. В. Сысоев[1], Л. Д. Никулина[1], И. П. Цырендоржиева[2], В. И. Рахлин[2], М. Л. Косинова[1], Ф. А. Кузнецов[1]**

*[1]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090, Россия*
*[2]Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1*, Иркутск, *664033, Россия*

Разработана методика синтеза и очистки триметил(фенил)силана $PhSiMe_3$, позволяющая получать целевой продукт с высоким выходом. Индивидуальность соединения подтверждена элементным анализом на C, H, Si. ИК–, УФ– и ЯМР–спектроскопическими исследованиями ($^1H$, $^{13}C$, $^{29}Si$) определены его спектральные характеристики. С помощью комплексного термического анализа определены термоаналитические и термогравиметрические эффекты поведения $PhSiMe_3$ в инертной атмосфере. На основе данных тензометрических исследований показано, что это соединение обладает достаточной летучестью и термической устойчивостью для использования в качестве прекурсора в процессах химического осаждения из газовой фазы (CVD). Методом термодинамического моделирования определен состав и температурные границы возможных кристаллических фазовых комплексов в равновесии с газовой фазой различного состава. Рассчитанные CVD–диаграммы позволяют выбрать оптимальные условия процессов осаждения из газовой фазы пленок. Показана возможность использования $PhSiMe_3$ в процессах CVD для получения диэлектрических пленок гидрогенизированного карбида кремния.

**Ключевые слова**: триметил(фенил)силан, PECVD, диэлектрические пленки, гидрогенизированный карбонитрид кремния.

## Введение

Задача создания новых материалов требует расширения круга исходных соединений, используемых в процессах химического осаждения из газовой фазы **(CVD)**, природа которых играет ключевую роль при формировании пленок с заданными свойствами. В качестве перспективных для синтеза пленок системы Si—C—N—H рассматриваются элементоорганические соединения кремния. Достоинством этих веществ является совокупность физико–химических характеристик, необходимых для реализации процессов CVD, а также наличие в их молекулах готовых фрагментов для создания пленок с заданным химическим составом. Использование этих веществ существенно упрощает технологические процессы. Тонкие пленки аморфного гидрогенизированного карбида кремния $SiC_x:H$ привлекают внимание исследователей в связи с набором важных функциональных характеристик: высоких значений прозрачности в видимой области спектра [1], твердости и модуля Юнга [2] и низких значений диэлектрической постоянной [3]. Пленки $SiC_x:H$ могут быть использованы в качестве антиотражающих и пассивирующих покрытий для солнечных элементов [4]. Следует отметить, что их функциональные характеристики изменяются в зависимости от содержания углерода и водорода. Для синтеза пленок $SiC_x:H$ используют различные кремнийорганические соединения, такие как диметил– и триметилсиланы [5], диэтилсилан [6], бис(диметилсилил)этан [7], тетравинилсилан [2]. В настоящее время проводятся исследования влияния структуры и величины отношения Si : C в молекуле исходного вещества на свойства пленок $SiC_x:H$. Поиск новых исходных соединений для процессов CVD продолжается. К веществам, используемым в таких процессах, предъявляют следующие требования:

– достаточная летучесть для того, чтобы получать пленки с определенной скоростью роста в заданном интервале температур;

**Ермакова Евгения Николаевна[1]** — e–mail: ermakova@niic.nsc.ru; **Сысоев Сергей Викторович[1]** — кандидат хим. наук, старший научный сотрудник, e–mail: tv@niic.nsc.ru; **Никулина Любовь Дмитриевна[1]** — кандидат хим. наук, старший научный сотрудник, e–mail: lnik@niic.nsc.ru; **Цырендоржиева Ирина Петровна[2]** — кандидат хим. наук, научный сотрудник, e–mail: tsarina@irioch.irk.ru; **Рахлин Владимир Исаакович[2]** — доктор хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, e–mail: vir@irioch.irk.ru; **Косинова Марина Леонидовна[1]** — кандидат хим. наук, зав. лабораторией, e–mail: marina@niic.nsc.ru

– термическая устойчивость к разложению при испарении или сублимации;

– значительная разница температур между испарением и разложением для синтеза пленок;

– высокая химическая чистота;

– разложение исходных соединений без образования побочных твердых продуктов;

– длительный срок хранения;

– низкая себестоимость;

– низкая степень опасности [8].

Для расширения функциональных возможностей пленок $SiC_x:H$ важной задачей остается поиск новых исходных пленкообразующих веществ, а также разработка на их основе низкотемпературных процессов синтеза пленок. Цель работы — синтез и характеризация триметил(фенил)силана ($PhSiMe_3$), а также определение возможности его использования в качестве реагента в процессах получения пленок $SiC_x:H$ методом плазмохимического осаждения из газовой фазы **(PECVD)**.

## Образцы и методы исследования

Триметил(фенил)силан был получен фенилированием триметилхлорсилана по следующей схеме:

$$Me_3SiCl + PhMgBr \rightarrow PhSiMe_3 + MgBrCl,$$

где Ph = ($C_6H_5$), $Me_3$ = $(CH_3)_3$). Целевой продукт $PhSiMe_3$ получали вакуумной перегонкой, выделяя продукт с $T_{кип.}$ = 328 К ($2 \cdot 10^3$ Па). Содержание C, H, Si определяли методом сжигания и с помощью C–, H– и N–анализатора (Flash EA 1112 Scries Thermo Finigan). Спектры ядерного магнитного резонанса **(ЯМР)** снимали при комнатной температуре на спектрометре Bruker DPX–400 (400,13 МГц — $^1H$; 100,58 МГц — $^{13}C$; 79,46 МГц — $^{29}Si$). Растворитель — $CDCl_3$, внутренний стандарт — тетраметилсилан. ИК–спектр триметил(фенил)силана, помещенного между стекол из KBr, и пленок снимали на ИК–Фурье–спектрометре SCIMITAR FTS 2000 (фирма Digilab), работающем в диапазоне волновых чисел от 375 до 7800 $см^{-1}$ с разрешением 1 $см^{-1}$. УФ–спектр $PhSiMe_3$, нанесенного на оптически прозрачный кварц, снимали на сканирующем спектрофотометре фирмы Shimadsu UV–3101PC в области длин волн от 190 до 800 нм.

Комплексный термический анализ **(КТА)** проводили на термоанализаторе TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance (NETZSCH, Германия) в атмосфере гелия, в температурном интервале от 293 до 1273 К. Точность определения массы составила ±0,1 мг. Скорость нагрева и охлаждения образца — от 0,001 до 80 К/мин. Давление насыщенного пара вещества определяли статическим тензиметрическим методом с использованием стеклянного мембранного нуль–манометра. Погрешность измерения давления этим методом не превышала ±1 торр (1 торр ≈ 133, 322 Па), погрешность поддержания и измерения температуры — ±0,5 К. Описание методики приведено в работе [9].

Синтез пленок $SiC_x:H$ проводили методом PECVD. Для синтеза использовали кварцевый реактор туннельного типа с индуктивным способом возбуждения плазмы от генератора УВЧ–66 (частота 40,68 МГц). Удельная мощность ВЧ–разряда составляла 0,17 $Вт/см^3$. Парциальное давление $PhSiMe_3$ в реакторе — $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ торр, гелия — $6 \cdot 10^{-3}$ торр. Зону роста пленки нагревали до температуры 373—673 К с помощью печи сопротивления. Толщину пленки и показатель преломления определяли методом нулевой монохроматической эллипсометрии с помощью прибора ЛЭФ–3М (длина волны падающего излучения $\lambda$ = 632,8 нм). Скорость роста пленки рассчитывали как отношение толщины пленки ко времени ее синтеза. Спектры комбинационного рассеянного света **(КРС)** получали на КР–спектрометре Triplemate (Spex, USA) в области волновых чисел 400—1800 $см^{-1}$ ($\lambda$ = 488 нм). Морфологию поверхности, а также элементный состав пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6700F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии **(ЭДС)** EDS EX–23000 BU.

Электрофизические свойства пленок изучали методом вольт–фарадных характеристик тестовых структур металл—диэлектрик—полупроводник **(МДП)**. Погрешность измерения емкости не превышала 5 %. Для создания таких структур на пленку $SiC_x:H$, осажденную на кремниевую подложку, напыляли алюминиевый электрод. Измерения вольт–фарадных характеристик структур проводили на автоматизированной установке, собранной на основе емкостных мостов Е7–12 и Е7–14. Измерительную частоту варьировали в диапазоне от 1 КГц до 1 МГц, амплитуда тестирующего высокочастотного сигнала составляла 20 мВ. Для задания напряжения смещения на образце использовали цифрово–аналоговый преобразователь в комплекте с усилителем постоянного напряжения или внутренний источник измерительного моста. Управление процессом измерений осуществляли с помощью персонального компьютера. Из полученных результатов определяли величины диэлектрической проницаемости $\varepsilon$.

## Результаты и их обсуждение

Синтезированный $PhSiMe_3$ был охарактеризован с использованием набора методов, позволяющих наиболее полно описать свойства полученного соединения. Спектр ЯМР $^1H$, $\delta$, м.д.: 0, 04 с. (9H, $CH_3Si$), 7,02—7,65 м. (5H, $C_6H_5$). Спектр ЯМР $^{13}C$, $\delta$, м.д.: 1,10 ($CH_3Si$), 117,15 (м–CH), 128,13 (п–CH), 133,15 (о–CH), 141,74 (C–Si). По данным ЯМР–спектроскопии чистота $PhSiMe_3$ составляла не менее 99,5 %. Элементный анализ показал следующее содержание элементов: C — 71,82 %; H — 9,16 %; Si — 18,62 %. Для форму-

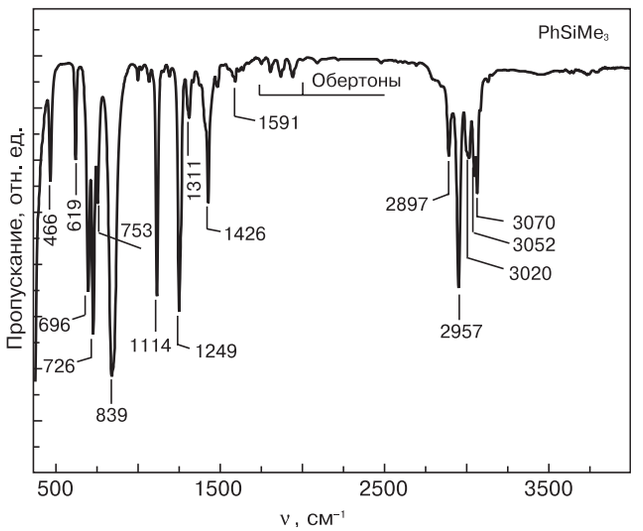



Рис. 1. ИК–спектр триметил(фенил)силана

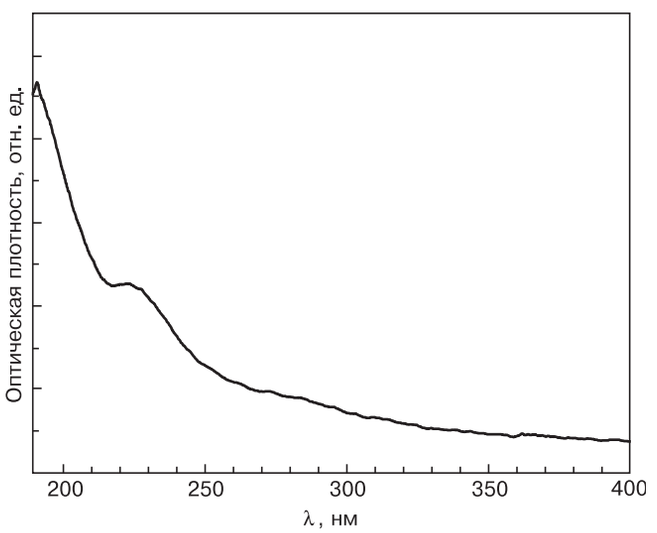



Рис. 2. Оптический спектр триметил(фенил)силана

лы $C_9H_{14}Si$ вычислено: C — 71,92 %; H — 9,39 %; Si — 18,69 %. Проба Бельштейна на галоген была отрицательной. Для ИК–спектра $PhSiMe_3$ (рис. 1) характерны полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи Si—C в монозамещенной триметилсилильной группе $Si—(CH_3)_3$: сильная полоса с частотой 840 $см^{-1}$ и вторая полоса при 756—754 $см^{-1}$. В спектре соединения также присутствует полоса с частотой 1250 $см^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям этой связи. Помимо того, в ИК–спектре $PhSiMe_3$ обнаружены полосы средней и сильной интенсивности, характерные для связи $Si—C_6H_5$, со следующими частотами: 1427, 1114, 727 и 696 $см^{-1}$ [10, 11]. Необходимо отметить, что, наряду с этим, в спектре наблюдаются полосы, обусловленные валентными колебаниями связи ν (—C═C—) ароматического кольца в области 1650—1510 $см^{-1}$, которым соответствуют деформационные колебания в области 620 и 465 $см^{-1}$ [12, 13]. В области 3069—2900 $см^{-1}$ присутствуют две группы полос, вызванных антисимметричными и симметричными валентными колебаниями связей C—H как в ароматическом кольце (3070—3018 $см^{-1}$), так и в метильных группах (2957—2897 $см^{-1}$). Причем интенсивность последних полос значительно выше. Плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания связи C—H ароматического кольца проявляются в областях 1000—1250 и 900—720 $см^{-1}$ соответственно. Проведены УФ–спектроскопические исследования этого соединения и определена область его спектральной чувствительности к ультрафиолетовому излучению (200—310 нм). Особенностью УФ–спектра (см. рис. 2) этого вещества является область от 265 до 310 нм, ответственная за π—π*–переходы в ароматическом кольце.

Для выбора условий проведения процессов химического осаждения из газовой фазы необходимы данные по температурной зависимости давления насыщенного пара и термической стабильности исходных летучих пленкообразующих веществ. Среди физико–химических методов исследования, используемых для этих целей, комплексный термический анализ **(КТА)** занимает особое место, являясь экспресс–методом, позволяющим быстро и качественно получать информацию о химических и физико–химических процессах, протекающих в веществе в условиях программированного изменения температуры. На рис. 3 представлены результаты КТА $PhSiMe_3$. На основании этих данных, выявлены температурные интервалы термоаналитических и термогравиметрических эффектов поведения вещества в инертной атмосфере. Показано, что вещество переходит в газовую фазу без разложения в интервале температур от 27 до 398 К. Давление насыщенного пара над жидким триметил(фенил)силаном измерено статическим методом с мембранным нуль–манометром в интервале температур 300—401 К. Вещество термически стабильно в указанном интервале температур. В результате обработки экспериментальных данных получена температурная зависимость давления насыщенного пара $PhSiMe_3$

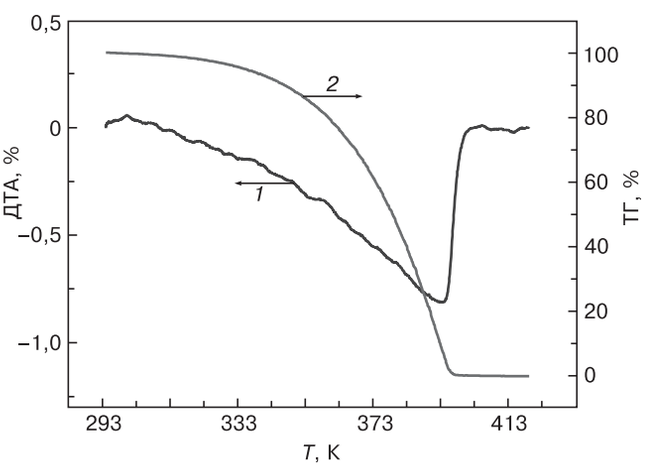



Рис. 3. Данные комплексного термического анализа триметил(фенил)силана:
*1* — дифференциальный термический анализ (ДТА);
*2* — термогравиметрия (ТГ)

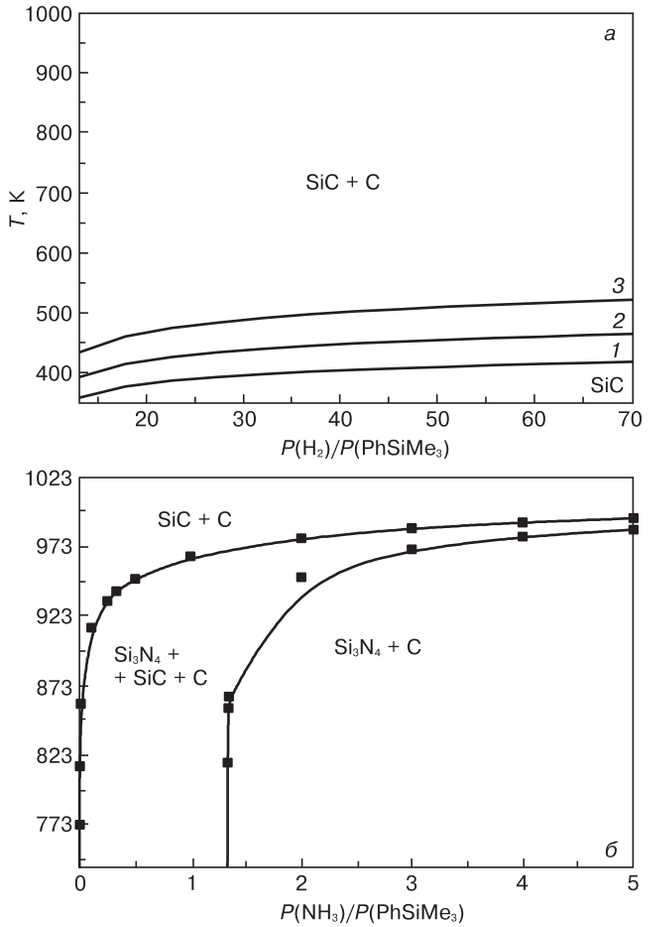



Рис. 4. CVD–диаграммы:
*а* — исходная смесь $PhSiMe_3 + H_2$, представлена граница SiC / SiC + C при различных значениях общего давления в камере (*1* — 0,001 торр; *2* — 0,01; *3* — 0,1); *б* — исходная смесь $PhSiMe_3 + NH_3$ (при значении общего давления в реакторе 0,01 торр)

и рассчитаны термодинамические параметры процесса его парообразования: $\ln p(\text{атм.}) = 11{,}90 - 5270/T$; $\Delta H_{\text{исп.}} = 44{,}0 \pm 0{,}5$ кДж/моль, $\Delta S^{\circ}_{\text{исп.}} = 99{,}0 \pm 1{,}0$ Дж/(моль · К), где $p$, $\Delta H_{\text{исп.}}$, $\Delta S^{\circ}_{\text{исп.}}$ — давление насыщенного пара, энтальпия и энтропия испарения $PhSiMe_3$ соответственно.

Метод термодинамического моделирования применяли для оценки фазового состава осаждаемых слоев и состава газовой фазы при различных условиях синтеза пленок (температура, общее давление, соотношение реагентов). Результаты были использованы для выбора условий проведения процесса осаждения пленок методом CVD. Расчет равновесного состава физико–химической системы при заданных термодинамических условиях подробно описан в работе [14]. Моделирование проводили с использованием базы данных и прикладной программы расчета равновесий термодинамического раздела Банка данных по свойствам материалов электронной техники (БнД СМЭТ) [15], созданного в ИНХ СО РАН. При выборе необходимых для вычислений значений термодинамических характеристик за основу взяты величины, рекомендованные справочным изданием [16]. В качестве исходной термодинамической информации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ $\Delta_f H^0_{298\text{К}}$, $S^0_{298\text{К}}$, $C^0_p = f(T)$. Считали, что конденсированные фазы являются фазами постоянного состава, а газообразные соединения подчиняются закону идеального газа. Расчет детального равновесного состава физико–химической системы при заданных термодинамических условиях основан на принципе минимума значения функции свободной энергии Гиббса при ограничениях, задаваемых условиями сохранения материального баланса системы. В расчетах учитывали до 100 молекулярных форм газовой фазы и конденсированных соединений. К сожалению, в настоящее время отсутствуют термодинамические характеристики для тройного соединения карбонитрида кремния. Результаты моделирования фазового состава в системе реагент—водород представлены в виде CVD–диаграммы на рис. 4, *а*. С повышением общего давления в реакционной камере границы существования фаз смещаются в область более высоких температур синтеза. Интервал получения фазы SiC достаточно узкий и находится в области низких температур осаждения. Осаждение пленок без примеси углерода возможно только при сильном разбавлении реагента водородом. В равновесной газовой фазе в основном присутствуют метан и водород (рис. 5, *а*). Результаты расчета для системы «$PhSiMe_3$ — инертный газ (гелий)» показали, что в интервале температур 300—1300 К должна образовываться только смесь карбида кремния и углерода (SiC + C). Результаты расчетов фазового состава в системе реагент–аммиак при общем давлении 0,01 торр представлены в виде CVD диаграммы на рис. 4, *б*. С увеличением давления температуры, характеризирующие фазовые границы, повышаются. В этом случае в зависимости от условий прогнозируется осаждение трех фазовых комплексов. При малом содержании аммиака и низких температурах ожидается совместное осаждение трех фаз: $Si_3N_4$ + + SiC + C. При повышении доли аммиака область существования этого фазового комплекса резко сужается. Если отношение $NH_3$/реагент составляет 1,3 и больше, то в области пониженных температур должен осаждаться нитрид кремния с примесью углерода. При высоких температурах осаждается смесь SiC + C. На рис. 5 представлен рассчитанный состав основных компонентов газовой фазы в системах с водородом, гелием и аммиаком.

На основании проведенных предварительных расчетов и экспериментов разработана и реализована методика получения тонких пленок гидрогенизированного карбида кремния $SiC_x$ : H из смеси триметил(фенил)силана и гелия. Скорость роста пленок монотонно убывает с ростом температуры синтеза от 65 до 30 нм/мин. Стоит отметить, что скорость осаждения пленок невысока. Это позволяет точно контролировать толщину осаждаемой пленки. Данные ИК– и КРС–спектроскопии использовали

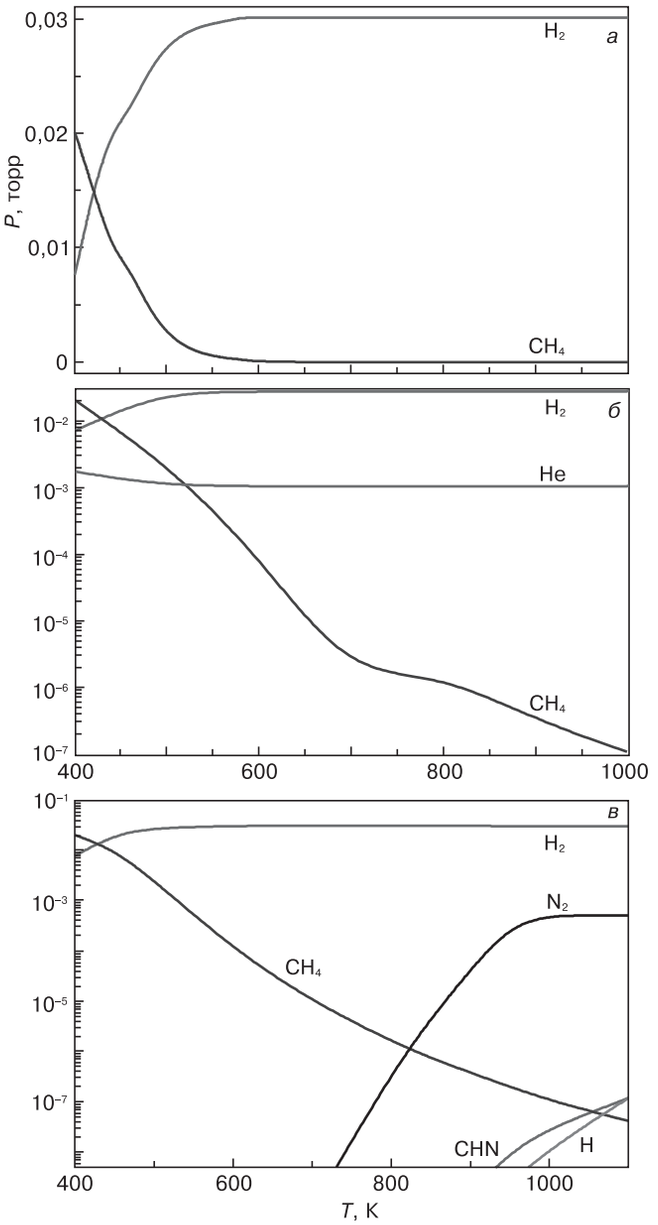



Рис. 5. Состав газовой фазы, рассчитанный при значении общего давления в камере 0,01 торр для различных систем: *а* — $PhSiMe_3 + H_2$ (4 : 1); *б* — $PhSiMe_3$ + He (4 : 1); *в* — $PhSiMe_3 + NH_3$ (4 : 1)

для характеризации химического состава пленок. Для возможности сопоставления полученных этими методами результатов были синтезированы образцы $SiC_x$/Si (100) близкой толщины (~200 нм). На рис. 6 представлены ИК–спектры поглощения пленок $SiC_x$ : H, синтезированных в интервале температур 373—673 К, а также спектр исходного соединения триметил(фенил)силана. Интерпретацию ИК–спектров проводили на основании литературных данных [10—13]. В спектрах всех пленок можно отметить наличие широкой полосы в области 700—1000 $см^{-1}$, в которой можно ожидать наличие пиков, соответствующих колебаниям связей Si—C (800—794 $см^{-1}$), групп Si—$CH_3$ (840 и 756 $см^{-1}$) и Si—$C_6H_5$ (730 и 696 $см^{-1}$) [5—7]. В спектрах также присутствует полоса с частотой 1250 $см^{-1}$, относящаяся к деформационным колебаниям связи Si—$CH_3$. Пики, соответствующие деформационным колебаниям ароматического кольца (464 и 619 $см^{-1}$), в спектрах пленок не обнаружены. Заметим, что ИК–спектры пленок, полученных при температурах 373—473 К, близки к ИК–спектру исходной молекулы $PhSiMe_3$, что указывает на встраивание в структуру пленки отдельных фрагментов соединения–предшественника. Полосы поглощения при 696 и 1427 $см^{-1}$, соответствующие колебаниям связи Si—$C_6H_5$, исчезают в спектрах пленок, полученных при температуре выше 473 К. С ростом температуры синтеза также наблюдается изменение и в остальной части ИК–спектра. Выявлено уменьшение интенсивности пиков, относящихся к колебаниям связи C—H. Интересно также отметить появление полос поглощения с частотами 1050 и 2100 $см^{-1}$, которые соответствуют колебаниям связей Si—$CH_2$—Si и Si—H, не присутствовавшим в составе исходной молекулы. Обнаружение этих связей служит подтверждением глубокого расщепления исходной молекулы $PhSiMe_3$.

Спектры комбинационного рассеяния **(КРС)** были получены для определения наличия и состояния фазы элементного углерода. Установлено, что в составе пленок, синтезированных при температуре до 673 К, не присутствуют фазы элементного углерода, имеющие собственный КРС–спектр. Единственный наблюдаемый максимум относится к колебаниям в решетке подложки кремния.

Элементный состав пленок карбонитрида кремния определяли методом ЭДС на специально синтезированных структурах $SiC_x$ : H/Ge(110). Поскольку исходным веществом в процессе является кремнийорганическое соединение, то водород, содержащийся в предшественнике, может входить в состав пленки, о чем свидетельствует наличие соответствующих пиков в ИК–спектрах. Так как методом ЭДС содержание водорода в пленке не определяется, эти дан-

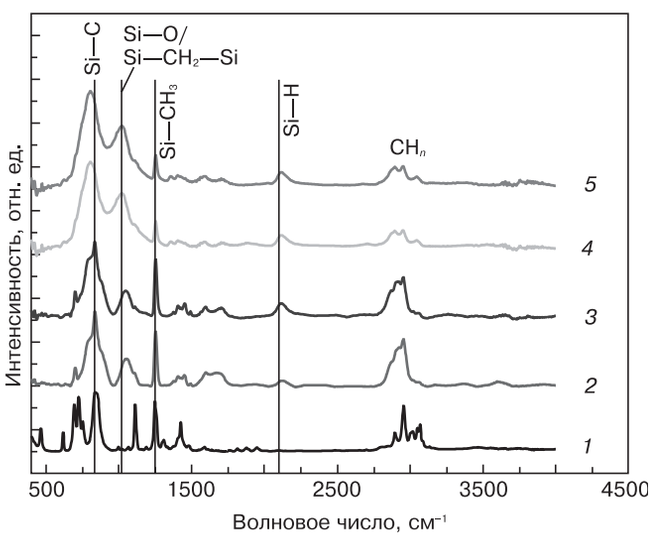



Рис. 6. ИК–спектры исходного соединения $PhSiMe_3$ (*1*) и пленок, синтезированных из смеси $PhSiMe_3$ и гелия при разных температурах (*2—5*): *2* — *T* = 373 К; *3* — 473; *4* — 573; *5* — 673

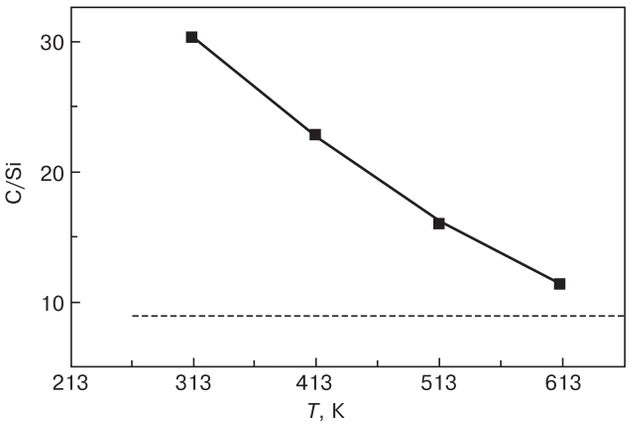



Рис. 7. Температурная зависимость соотношения элементов в пленках $SiC_x$ : H, осажденных из смеси $PhSiMe_3$ + He. Штриховой линией отмечено соотношение элементов C/Si в исходном соединении $PhSiMe_3$

ные можно рассматривать лишь как качественные. Тем не менее этот метод позволяет говорить о некоторых тенденциях изменения элементного состава пленок при изменении условий их синтеза. Обнаружено, что в составе пленок присутствуют элементы Si, C и O; при этом содержание кислорода в пленках достигает 5 (ат.) %. Появление кислорода может быть вызвано несколькими причинами. Во–первых, он может встраиваться в пленку за счет травления плазмой кварцевого реактора. Во–вторых, что более вероятно для низкотемпературных полимероподобных пленок, при извлечении синтезированного образца из реактора после окончания эксперимента происходит поглощение кислорода и влаги воздуха его поверхностью. Содержание углерода, обнаруженного в составе пленок, уменьшается с ростом температуры синтеза, однако, все равно остается намного выше содержания других элементов (рис. 7). Исследование морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии показало, что полученные пленки обладают гладкой поверхностью без особенностей.

Для исследования диэлектрических свойств пленок были созданы тестовые МДП–структуры Al/$SiC_x$ : H/Si (100). Исходная газовая смесь — ТМФС + + He. При синтезе варьировали температуру осаждения. Полученные значения диэлектрической проницаемости пленок приведены ниже.

| Температура осаждения, К | ε |
|---|---|
| 373 | 3,73 |
| 473 | 3,35 |
| 573 | 2,96 |
| 673 | 3,73 |

Было обнаружено, что пленки, полученные во всей области выбранных условий, обладают низким значением диэлектрической проницаемости, что определяется высоким содержанием в них групп $CH_x$. Положительное влияние углеводородных групп, особенно метильных, на получение пленок с низким значением ε хорошо известно [17]. Значения ε пленок, полученных из $PhSiMe_3$, соответствуют типичным значениям диэлектрической проницаемости пленок $SiC_x$ : H, осажденных из различных предшественников [18].

## Заключение

Разработана методика синтеза и очистки триметил(фенил)силана, изучены его физико–химические свойства, показана возможность его использования в качестве прекурсора в процессах химического осаждения из газовой фазы. Определены условия осаждения диэлектрических пленок гидрогенизированного карбонитрида кремния.

### *Библиографический список*

1. **Shoji, Y.** Hydrogenated amorphous silicon carbide optical waveguide for telecommunication wavelength applications / Y. Shoji, K. Nakanishi, Y. Sakakibara, K. Kintaka, H. M. Kawashima, M. Mori, T. Kamei // Appl. Phys. Express. – 2010. – V. 3, N 12. – P. 122201.

2. **Cech, V.** Mechanical properties of individual layers in a–SiC : H multilayer film / V. Cech, R. Trivedi, D. Skoda // Plasma Process. Polym. – 2011. – V. 8. – P. 1107—1115.

3. **Fanami, T.** Electrical characterization of amorphous silicon carbide thin films deposited via polymeric source chemical vapor deposition / T. Fanami, N. Camire, C. Akcik, S. Gujrathi, M. Lessard, Y. Awad, E. Oulachgar, M. Scarlete // Thin Solid Films. – 2008. – V. 516. – P. 3755—3760.

4. **Jeong, C.** Preparation of born–doped a–SiC : H thin films by ICP–CVD method and to the application of large–area heterojunction solar cells / C. Jeong, Y. B. Kim, S. H. Lee, J. H. Kim // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2010. – V. 10. – P. 3321—3325.

5. **Wrobel, A. M.** Thin a–SiC : H films formed by remote hydrogen microwave plasma CVD using dimethylsilane and trimethylsilane precursors / A. M. Wrobel, A. Walkiewicz–Pietrzykowska, P. Uznanski // Chem. Vap. Deposition. – 2014. – V. 20. – P. 112—117.

6. **Wrobel, A. M.** a–SiC : H films by remote hydrogen microwave plasma CVD from ethylsilane precursors / A. M. Wrobel, A. Walkiewicz–Pietrzykowska, P. Uznanski, B. Glebocki // Chem. Vap. Deposition. – 2013. – V. 19. – P. 242—250.

7. **Wrobel, A. M.** Hard a–SiC : H films formed by remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition using a novel single–source precursor / A. M. Wrobel, A. Walkiewicz–Pietrzykowska, P. Uznanski, B. Glebocki // Thin Solid Films. – 2012. – V. 520. – P. 7100—7108.

8. **Jones, A. C.** Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications / A. C. Jones, M. L. Hitchman. – London : RSC Publishing, 2009. – 582 p.

9. **Рахлин, В. И.** Характеризация некоторых триметил(органиламино)силанов — предшественников для получения пленок карбонитрида кремния / В. И. Рахлин, И. П. Цырендоржиева, М. Г. Воронков, Л. Д. Никулина, С. В. Сысоев, М. Л. Косинова // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, № 3. – С. 463—469.

10. **Bellamy, L. J.** The infrared spectra of complex molecules. Vol. 2. Advances in infrared group frequencies / L. J. Bellamy – London : Chapman and Hall, 1980. – 299 c.

11. **Smith, A. L.** Applied infrared spectroscopy fundamentals, techniques and analytical problem–solving / A. L. Smith. – Chichester (UK) : John Wiley and Sons, 1979. – 322 p.

12. **Socrates, G.** Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts / G. Socrates. – Chichester ; New York ; Weinheim ; Brisbane ; Singapore ; Toronto : John Wiley and Sons, 2004. – 366 p.

13. **Larkin, P. J.** Infrared and raman spectroscopy; principles and spectral interpretation / P. J. Larkin. – San–Diego (CA, USA) : Elsevier, 2011. – 230 p.

14. **Кузнецов, Ф. А.** Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники / Ф. А. Кузнецов, М. Г. Воронков, В. О. Борисов, И. К. Игуменов, В. В. Каичев, В. Г. Кеслер, В. В. Кириенко, В. Н. Кичай, М. Л. Косинова, В. В. Кривенцев, М. С. Лебедев, А. В. Лис, Н. Б. Морозова, Л. Д. Никулина, В. И. Рахлин, Ю. М. Румянцев, Т. П. Смирнова, В. С. Суляева, С. В. Сысоев, А. А. Титов, Н. И. Файнер, И. П. Цы-

рендоржиева, Л. И. Чернявский, Л. В. Яковкина. – Новосибирск : Изд–во СО РАН, 2013. – 175 с.

15. **Kuznetsov, F. A.** Data bank of properties of microelectronic materials / F. A. Kuznetsov, V. A. Titov, A. A. Titov, L. I. Chernyavskii // Proc. Inter. Symp. on Adv. Mater. – Jap., 1995. – P. 16—32.

16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. – М. : Наука, 1982. – Т. IV, кн. I. – 622 с.

17. **Baklanov, M.** Advanced Interconnects for ULSI Technology / M. Baklanov, P. S. Ho, E. Zschech (Eds.) – New York : John Wiley and Sons, 2012. – 579 p.

18. **Wang, T. C.** Comparison of characteristics and integration of copper diffusion–barrier dielectrics / T. C. Wang, Y. L. Cheng, Y. L. Wang, T. E. Hsieh, G.J. Hwang, C. F. Chen // Thin Solid Films. – 2006. – V. 498. – P. 36—42.

*Авторы выражают благодарность П. Е. Плюснину за проведение КТА и Е. А. Максимовскому за исследования, проведенные на СЭМ (ЦКП ИНХ СО РАН, г. Новосибирск).*

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №13–03–01198.*

*Статья поступила в редакцию 16 сентября 2014 г.*

*ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 3, pp. 199—205.*

## Trimethyl(phenyl)silane — a Precursor for Gas Phase Processes of $SiC_x$ : H Film Deposition: Synthesis and Characterization

**Evgeniya Nikolaevna Ermakova**[1] — (ermakova@niic.nsc.ru); **Sergey Victorovich Sysoev**[1] — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher (tv@niic.nsc.ru); **Lyubov' Dmitrievna Nikulina**[1] — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher (lnik@niic.nsc.ru); **Irina Petrovna Tsyrendorzhieva**[2] — Cand. Sci. (Chem.), Researcher, (tsarina@irioch.irk.ru); **Vladimir Isaakovich Rakhlin**[2] — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chief Researcher, (vir@irioch.irk.ru); **Marina Leonidovna Kosinova**[1] — Cand. Sci. (Chem.), Head of Laboratory, (marina@niic.nsc.ru)

***[1]Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,***
*3 Acad. Lavrentjev Ave., Novosibirsk 630090, Russia*

***[2]Favorskii Institute of Chemistry, SB RAS,***
*1 Favorskii Str., Irkutsk 664033, Russia*

**Abstract**. The technique of synthesis and purification of trimethyl(phenyl)silane $PhSiMe_3$, allowing to obtain the product with high yield. Individuality of the product was confirmed by elemental analysis for C, H, Si. IR, UV and 1H NMR–spectroscopic studies, defined its spectral characteristics. Complex thermal analysis and thermogravimetric defined thermoanalytical behavior effects of $PhSiMe_3$ in an inert atmosphere. Tensimetric studies have shown that the compound has sufficient volatility and thermal stability for use as a precursor in the process of chemical vapor deposition (CVD). The composition and temperature limits of the possible crystalline phase complexes in equilibrium with the gas phase of different composition has been determed by method of thermodynamic modeling. Calculated CVD diagrams allow us to select the optimum conditions of film deposition. The possibility of using trimethyl(phenyl)silane in CVD processes for producing dielectric films of hydrogenated silicon carbide has been demonstrated.

**Key words:** trimethyl(phenyl)silane, PECVD, dielectric films, hydrogenated silicon carbonitride.

### *References*

1. Shoji Y., Nakanishi K., Sakakibara Y., Kintaka K., Kawashima H., Mori M., Kamei T. Hydrogenated amorphous silicon carbide optical waveguide for telecommunication wavelength applications. *Appl. Phys. Express.* 2010, vol. 3, no. 12, p. 122201.

2. Cech V., Trivedi R., Skoda D. Mechanical properties of individual layers in a–SiC : H multilayer Film. *Plasma Process. Polym.* 2011, vol. 8, pp. 1107—1115.

3. Fanami T., Camire N., Akcik C., Gujrathi S., Lessard M., Awad Y., Oulachgar E., Scarlete M. Electrical characterization of amorphous silicon carbide thin films deposited via polymeric source chemical vapor deposition. *Thin Solid Films.* 2008, vol. 516, pp. 3755—3760.

4. Jeong C., Kim Y. B., Lee S. H., Kim J. H. Preparation of born–doped a–SiC : H thin films by ICP–CVD method and to the application of large–area heterojunction solar cells. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010, vol. 10, pp. 3321—3325.

5. Wrobel A. M., Walkiewicz–Pietrzykowska A., Uznanski P. Thin a–SiC : H films formed by remote hydrogen microwave plasma CVD using dimethylsilane and trimethylsilane precursors. *Chem. Vap. Deposition.* 2014, vol. 20, pp. 112—117.

6. Wrobel A. M., Walkiewicz–Pietrzykowska A., Uznanski P., Glebocki B. a–SiC : H films by remote hydrogen microwave plasma CVD from ethylsilane precursors. *Chem. Vap. Deposition.* 2013, vol. 19, pp. 242—250.

7. Wrobel A. M., Walkiewicz–Pietrzykowska A., Uznanski P., Glebocki B. Hard a–SiC:H films formed by remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition using a novel single–source precursor. *Thin Solid Films.* 2012, vol. 520, pp. 7100—7108.

8. Jones A. C. Hitchman M. L. *Chemical vapour deposition: Precursors, processes and applications*. London: RSC Publishing, 2009. 582 p.

9. Rakhlin V. I., Tsirendorzhieva I. P., Voronkov M. G., Nikulina L. D., Sysoev S. V., Kosinova M. L. Characterization of some trimethyl(organylamino)silanes—precursors for preparation of silicon carbonitride films. *Glass Physics and Chemistry,* 2010, vol. 36, no. 3, pp. 376—381

10. Bellamy L. J. *The infrared spectra of complex molecules*. Vol. Two: Advances in infrared group frequencies. Springer, 1980. 299 p.

11. Smith A. L. *Applied infrared spectroscopy fundamentals, Techniques and analytical problem–solving*. Chichester (UK): John Wiley and Sons, 1979. 322 p.

12. Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies:* Tables and charts. Chichester; New York; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: John Wiley and Sons, 2004. 366 p.

13. Larkin P. J. *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. San–Diego (CA, USA): Elsevier, 2011. 230 p.

14. Kuznetsov F. A., Voronkov M. G., Borisov V. O., Igumenov I. K., Kaichev V. V., Kesler V. G., Kiriyenko V. V., Kichay V. N., Kosinova M. L., Kriventsev V. V., Lebedev M.S ., Lis A. V., Morozova N. B., Nikulina L. D., Rakhlin V. I., Rumyantsev Yu. M., Smirnova T. P., Sulyayeva V. S., Sysoyev S. V., Titov A. A., Fayner N. I., Tsyrendorzhiyeva I. P., Chernyavskiy L. I., Yakovkina L. V. *Fundamental'nyye osnovy protsessov khimicheskogo osazhdeniya plenok i struktur dlya nanoelektroniki* [Fundamental bases of processes of chemical deposition of films and structures for a nanoelectronics]. Novosibirsk: Izd–vo SO RAN, 2013. 175 p. (In Russ.)

15. Kuznetsov F. A., Titov V. A., Titov A. A., Chernyavskii L. I. Data bank of properties of microelectronic materials. *Proc. Inter. Symp. on Adv. Mater.* Jap., 1995, pp.16—32.

16. Thermodinamicheskie svoistva individual'nykh veschestv [Thermodynamic properties of individual substances]. Moscow: Nauka, 1982, vol. IV, book I. 622 p.

17. Baklanov M., Ho P. S., Zschech E. *Advanced Interconnects for ULSI Technology*. New York: John Wiley and Sons, 2012. 579 p.

18. Wang, T. C., Cheng Y. L., Wang Y. L., Hsieh T. E., Hwang G. J., Chen C. F. Comparison of characteristics and integration of copper diffusion–barrier dielectrics. *Thin Solid Films*. 2006, vol. 498, pp. 36—42.

**Acknowledgements**. *The authors thank Plyusnin P. E. for the studies of the CTA and Maximovsky E. A. for studies on the SEM (NIIC SB RAS, Novosibirsk). The work was performed as part of the RFBR project No 13–03–01198.*

*Received September 16, 2014*

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

**PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY**

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 206—210.*
*ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609–3577–2014–3–206–210*

УДК 536.413:621.315.592

# МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕРАЗРУШАЮЩИХ РЕЖИМОВ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОТЖИГА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН

**© *2014 г.* А. Ф. Коваленко, А. А. Воробьев**

***Военная академия Ракетных войск стратегического назначения им. Петра Великого***
***Китайгородский проезд, д. 9/5, Москва, 103074, Россия***

В рамках квазистатической несвязанной задачи термоупругости рассмотрен односторонний нагрев пластины со свободной поверхностью импульсным лазерным излучением. Получено аналитическое соотношение, являющееся критерием термопрочности пластины и позволяющее определять неразрушающие режимы лазерной обработки диэлектрических и полупроводниковых пластин. Модель расчета получена при допущении о независимости теплофизических, механических и оптических свойств материалов от температуры. Проведена экспериментальная проверка адекватности модели расчета, показавшая вполне удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных.

**Ключевые слова:** лазерная обработка, пластина, квазистатическая задача термоупругости, неразрушающие режимы, диэлектрические и полупроводниковые материалы.

## Введение

Для обработки диэлектрических и полупроводниковых материалов, наряду с традиционным высокотемпературным отжигом, используют облучение их поверхности непрерывным или импульсным лазерным излучением [1]. Быстрый нагрев поверхности пластины лазерным излучением до температуры отжига и медленное ее охлаждение приводят к релаксации остаточных напряжений в приповерхностном слое пластины.

В области полупроводниковой электроники широко применяют метод ионной имплантации, после которой приповерхностная область монокристаллического полупроводника имеет сильно нарушенную структуру [1], восстановить которую можно при помощи лазерного отжига. В последние годы в оптоэлектронике и нелинейной оптике активно используют композиционные материалы, содержащие металлические наночастицы [2]. Одним из известных способов контролируемой модификации металлических наночастиц в диэлектриках является термический отжиг. В работе [3] показано, что для этой цели подходит и лазерный отжиг. Так, в работе [4] был предложен режим лазерного отжига, при котором силикатное стекло с ионно–синтезированными металлическими наночастицами облучали мощными импульсами эксимерного лазера в области фундаментального поглощения стекла.

При одностороннем нагреве пластины лазерным излучением могут возникать такие режимы обработки, при которых термоупругие напряжения будут определяющими в технологическом процессе. Задача определения неразрушающих режимов лазерного отжига свободно защемленной пластины поверхностным источником решена в работе [5]; а в работе [6] рас-

**Коваленко Александр Федорович** — доктор техн. наук, профессор, e–mail: alexanderfkov@yandex.ru; **Воробьев Алексей Александрович** — кандидат техн. наук, начальник научно–исследовательской лаборатории, e–mail: vorobievall@mail.ru.

смотрены неразрушающие режимы импульсного лазерного отжига свободно защемленных пластин из неметаллических материалов. Многие диэлектрические и полупроводниковые материалы обладают объемным поглощением излучения применяемых технологических лазеров. С целью определения неразрушающих режимов лазерной обработки рассмотрим решение несвязанной квазистатической задачи термоупругости для пластины со свободной поверхностью, обладающей объемным поглощением лазерного излучения. Будем считать пластину термостойкой, если она не разрушается термоупругими напряжениями при нагреве ее поверхности до температуры отжига. Ограничимся рассмотрением времени воздействия лазерного излучения значениями более $10^{-6}$ с, для которых можно пренебречь динамическими эффектами и рассматривать квазистатическую задачу термоупругости [7—9], и показателя поглощения материала пластины более 0,1 $см^{-1}$, когда эффектами разрушения прозрачных оптических материалов (разрушение на поглощающих включениях, неоднородностях, лавинная ионизация и др.) можно пренебречь.

### Модель расчета

Рассмотрим пластину со свободной поверхностью толщиной $h$ ограниченную двумя плоскостями $\pm h/2$ и цилиндрической поверхностью с замкнутой направляющей. Теплофизические, механические и оптические свойства пластины примем независимыми от температуры. На поверхность — $h/2$ воздействует лазерный импульс.

Если выполняется условие

$$\chi\sqrt{a\tau_u} \ll 1, \qquad (1)$$

где $\chi$ — показатель поглощения материала пластины на длине волны лазерного излучения; $a$ — коэффициент температуропроводности материала пластины; $\tau_u$ — длительность лазерного импульса, то температурное поле в пластине к концу действия лазерного импульса будет определяться уравнением [1]

$$T(z) = T_0 + \frac{(1-R)\chi W e^{-\chi(z+h/2)}}{c\rho}, \qquad (2)$$

где $T_0$ — начальная температура пластины; $R$ — коэффициент отражения пластины; $c$, $\rho$ — удельная теплоемкость и плотность материала пластины соответственно; $z$ — координата, отсчитываемая от срединной поверхности пластины; $W = \int_0^{\tau_u} q(t)\mathrm{d}t$ — плотность энергии лазерного излучения; $q(t)$ — плотность мощности лазерного излучения.

Для пластины со свободной поверхностью, в соответствии с принципом Сен–Венана, равнодействующее усилие и равнодействующий момент на контуре должны быть равны нулю [10]. Поэтому термоупругие напряжения, возникающие в ней, определяются соотношением [10]

$$\sigma_x(z,t) = \sigma_y(z,t) = \\ = \frac{E}{1-\nu}\left\{\varepsilon_T + z\chi_T - \alpha_T\left[T(z,t) - T_0\right]\right\}, \qquad (3)$$

где:

$$\varepsilon_T = \frac{1}{h}\int_{-h/2}^{h/2} \alpha_T[T(z,t) - T_0]\mathrm{d}z; \qquad (4)$$

$$\chi_T = \frac{12}{h^3}\int_{-h/2}^{h/2} \alpha_T[T(z,t) - T_0]z\mathrm{d}z; \qquad (5)$$

$E$ — модуль Юнга материала пластины; $\nu$ — коэффициент Пуассона; $\alpha_T$ — коэффициент линейного расширения.

Подставив выражение (2) в уравнения (3)—(5) и выполнив математические преобразования, получим уравнение для расчета термоупругих напряжений в пластине:

$$\sigma_x(z) = \sigma_y(z) = \frac{E\alpha_T\chi W(1-R)}{(1-\nu)c\gamma} \times \\ \times\left\{\frac{1-e^{-\chi h}}{\chi h} + \frac{12}{(\chi h)^2}\left[1 - \frac{\chi h}{2} - \right.\right. \\ \left.\left. - e^{-\chi h}\left(\frac{\chi h}{2}+1\right)\right]\frac{z}{h} - \bar{e}^{\chi z(\ +h/2)}\right\}. \qquad (6)$$

Распределение температуры и термоупругих напряжений, возникающих в пластине из цветного оптического стекла ЖЗС12 толщиной 1 см при воздействии лазерного импульса длительностью $10^{-3}$ с и плотностью энергии $W$ = 100 Дж/$см^2$ представлено на рис. 1. Из рис. 1 видно, что в области высоких температур термоупругие напряжения являются сжимающими, изменяются до нуля, становятся растягивающими, достигают максимального значения, затем уменьшаются и вновь становятся сжимающи-

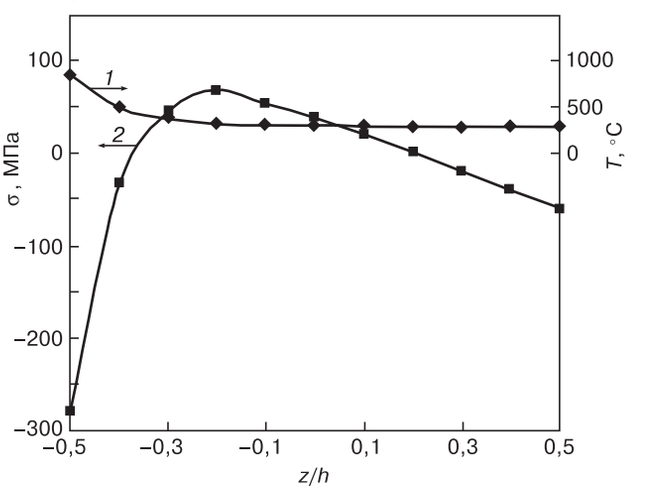



Рис. 1. Распределение температуры $T$ (*1*) и термоупругих напряжений $\sigma$ (*2*) по толщине пластины

ми. Максимальные сжимающие напряжения возникают на облучаемой поверхности пластины. Так как хрупкие материалы имеют предел прочности на растяжение примерно в 5—8 раз меньше, чем на сжатие [11], дальнейший анализ проведем для растягивающих напряжений.

Исследования на экстремум уравнения (6) показали, что максимальные растягивающие напряжения возникают в сечении с координатой

$$z_{\max} = -\frac{h}{2} + \frac{\ln\dfrac{(\chi h)^3}{12[\chi h/2 + e^{-\chi h}(\chi h/2+1)-1]}}{\chi} \qquad (7)$$

или

$$\frac{z_{\max}}{h} = -\frac{1}{2} + \frac{\ln\dfrac{(\chi h)^3}{12[\chi h/2 + e^{-\chi h}(\chi h/2+1)-1]}}{\chi h}. \qquad (8)$$

На рис. 2 показана зависимость безразмерной координаты максимальных растягивающих напряжений от безразмерного параметра $\chi h$. Из рис. 2 видно, что увеличение параметра $\chi h$ приводит к смещению координаты максимальных растягивающих напряжений к облучаемой поверхности.

Из выражения (6) получим уравнение для расчета плотности энергии лазерного излучения, необходимой для разрушения пластины термоупругими напряжениями

$$W_T = \frac{\sigma_{BP}(1-\nu)c\rho}{E\alpha_T(1-R)\chi\left\{\dfrac{1-e^{-\chi h}}{\chi h} + \dfrac{12}{(\chi h)^2}\left[1-\dfrac{\chi h}{2}-e^{-\chi h}\left(\dfrac{\chi h}{2}+1\right)\right]\dfrac{z_{\max}}{h} - e^{-\chi(Z_{\max}+h/2)}\right\}}, \qquad (9)$$

где $\sigma_{BP}$ — предел прочности материала пластины на растяжение.

Из формулы (2) получим уравнения для расчета плотности энергии лазерного излучения, необходимой для достижения поверхностью пластины температуры отжига

$$W_f = \frac{(T_f - T_0)c\rho}{(1-R)\chi}, \qquad (10)$$

где $T_f$ — температура отжига материала пластины.

Разделив выражения (9) на (10) и поставив условие $W_T/W_f \geq 1$, получим критерий термопрочности пластины со свободной поверхностью из диэлектрических или полупроводниковых материалов при импульсном лазерном отжиге

$$\frac{\sigma_{BP}(1-\nu)}{E\alpha_T(T_f - T_0)} \geq \left\{\frac{1-e^{-\chi h}}{\chi h} + \frac{12}{(\chi h)^2}\times\right.$$
$$\left.\times\left[1-\frac{\chi h}{2}-e^{-\chi h}\left(\frac{\chi h}{2}+1\right)\right]\frac{z_{\max}}{h} - e^{-\chi(z_{\max}+h/2)}\right\}. \qquad (11)$$

Физический смысл критерия заключается в следующем: достижение поверхностью пластины температуры отжига должно происходить при меньшей плотности энергии, чем требуется для разрушения ее термоупругими напряжениями.

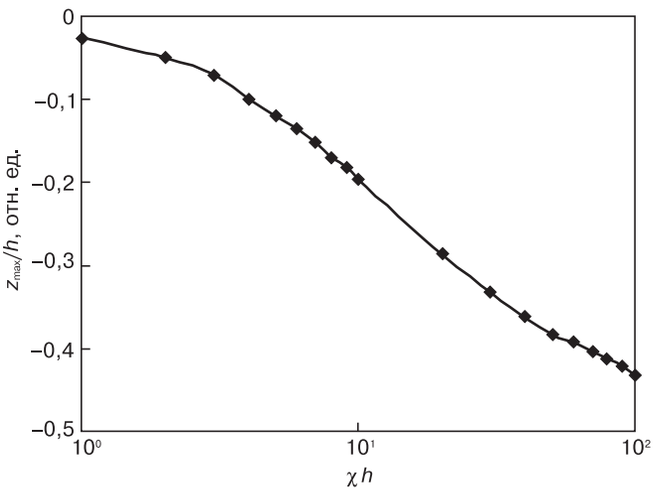



Рис. 2. Зависимость $z_{max}/h$ от безразмерного параметра $\chi h$

## Результаты и их обсуждения

Проведем анализ соотношения (11). Левая часть неравенства не зависит от безразмерного параметра $\chi h$ и является безразмерной константой, характеризующей отношение предела прочности материала пластины к максимально возможным термоупругим напряжениям в ней. Правая часть неравенства является монотонной выпуклой функцией безразмерного параметра $\chi h$. Исследования на экстремум функции $f(\chi h)$ показали, что она достигает максимального значения, равного 0,15, при $\chi h \approx 8$. На рис. 3 показано графическое решение неравенства (11) для пластины из цветного (желто–зеленого) оптического стекла ЖЗС12. На рис. 3 можно выделить три области. В области I $\chi h < (\chi h)_I$, и неравенство (11) выполняется. Следовательно, можно осуществлять импульсный

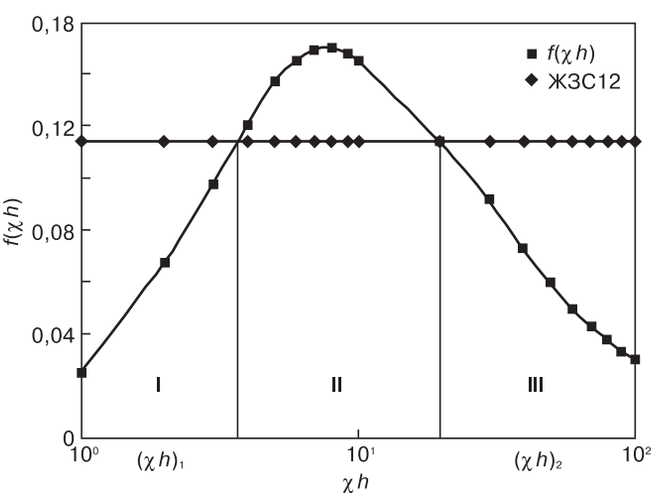



Рис. 3. Графическое решение неравенства (11) для оптического стекла ЖЗС12

лазерный отжиг, не опасаясь разрушения пластины термоупругими напряжениями. В области II $(\chi h)_{II} < \chi h < (\chi h)_{II}$, неравенство (11) не выполняется. Разрушение пластины термоупругими напряжениями произойдет при меньших плотностях энергии, чем требуется для достижения ее поверхностью температуры отжига. В области III параметр $\chi h > (\chi h)_{II}$, и неравенство (11) вновь выполняется. Следовательно, можно осуществлять лазерный отжиг пластин. Так как толщина пластины может быть фиксированной, необходимо выбирать длину волны технологического лазера таким образом, чтобы показатель поглощения материала пластины позволял осуществлять отжиг в областях, где неравенство (11) выполняется.

Анализ свойств ряда материалов показал, что для оптических стекол [12] (кроме кварцевых), оптической керамики КО3 и КО4, полупроводниковых материалов Ge, ZnSe, GaAs, Si [5, 6, 13] и др., левая часть неравенства (11) меньше 0,15 и существует область изменения параметра $\chi h$, в которой возможно разрушение пластины термоупругими напряжениями.

Следует отметить, что неравенство (11) получено при условии независимости показателя поглощения материала пластины от температуры. Для полупроводниковых материалов показатель поглощения на длине волны воздействующего лазерного излучения существенно увеличивается с ростом температуры в процессе воздействия [1]. Если для этих материалов был выбран режим обработки в области малых значений параметра $\chi h$, то увеличение показателя поглощения в процессе воздействия может привести к невыполнению условия (11) и разрушению пластины термоупругими напряжениями. Поэтому для полупроводниковых материалов предпочтительным является режим обработки с параметрами $\chi h > (\chi h)_{II}$. В этом случае увеличение показателя поглощения «пойдет в запас прочности» пластины.

Если материал пластины обладает такими свойствами, что левая часть неравенства (11) больше 0,15, то критерий термопрочности выполняется при любых значениях параметра $\chi h$ и пластина не будет разрушена термоупругими напряжениями. Например, для кварцевых стекол левая часть неравенства (11), рассчитанная в работах [5, 6] с использованием исходных данных из работы [14], составляет 0,83.

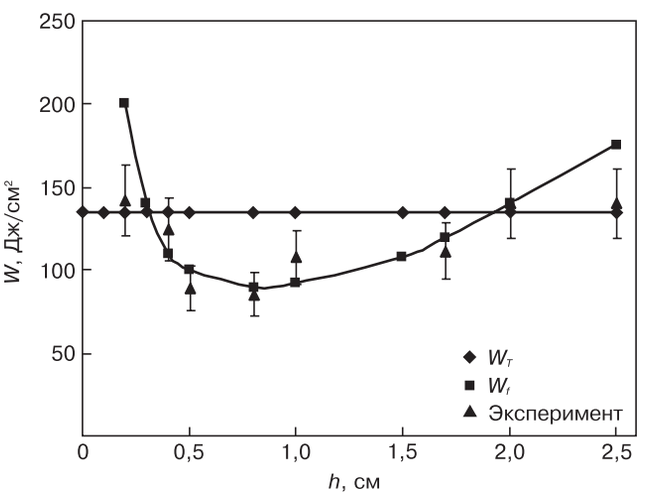



Рис. 4. Зависимости плотности энергии $W_T$ и $W_f$ от толщины пластины

### Экспериментальная проверка адекватности модели расчета

Для проверки адекватности расчетной модели провели экспериментальные исследования воздействия излучения лазера ГОС1001 с длиной волны 1,06 мкм и длительностью импульса $10^{-3}$ с на пластины из оптического цветного стекла ЖЗС12 толщиной от 0,2 до 2,5 см и диаметром 2,5 см. Показатель поглощения оптического цветного стекла ЖЗС12 на длине волны 1,06 мкм составляет 10 $см^{-1}$ [15]. В ходе экспериментов измеряли следующие параметры:

– энергию излучения лазера (с помощью термопарного преобразователя Ophir 12A–P);

– диаметр пятна излучения в плоскости исследуемого образца (анализатором профиля лазерного луча Ophir SP620U);

– длительность импульса излучения (фотодиодом ФД2 и осциллографом Tektronix TPS 2024B);

– температуру поверхности пластины (пирометром pIRo–850).

Разрушение пластины термоупругими напряжениями контролировали визуально.

На рис. 4 показаны результаты расчетов по уравнениям (9) и (10) и результаты экспериментов. Каждая экспериментальная точка получена статистической обработкой десяти измерений. Из рис. 4 видно, что пластины толщиной менее 0,3 см и более 2 см выдерживали нагрев импульсным лазерным излучением до температуры отжига без разрушения термоупругими напряжениями. Пластины толщиной от 0,4 до 2 см были разрушены термоупругими напряжениями при плотности энергии меньшей, чем требуется для достижения поверхностью пластины температуры отжига. Результаты эксперимента вполне удовлетворительно согласуются с результатами расчетов.

### Заключение

В рамках несвязанной квазистатической задачи термоупругости получено аналитическое соотношение, являющееся критерием термопрочности пластины со свободной поверхностью из диэлектрических и полупроводниковых материалов при импульсном лазерном отжиге. Это соотношение позволяет определять неразрушающие режимы лазерной обработки диэлектрических и полупроводниковых материалов, а также предъявлять требования по термопрочности к вновь разрабатываемым материалам. Проведена экспериментальная проверка адекватности модели расчета, показавшая хорошее совпадение результатов расчетов и эксперимента.

*Библиографический список*

1. **Григорьянц, А. Г.** Технологические процессы лазерной обработки / А. Г. Григорьянц, И. Н. Шиганов, А. И. Мисюров. – М. : Изд–во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. – 664 с.

2. **Sarychev, A.** Electrodynamics of metamaterials / A. Sarychev, V. Salaev. – NY: World Sci. Publ., 2007. – 247 p.

3. **Stepanov, A. L.** Resent research development in applied physics / A. L. Stepanov, D. E. Hole. – Kuala (India): Transworld rescarch network, 2002. – P. 1—26.

4. **Wood, R. A.** Annealing of ion implanted silver colloids in glass / R. A. Wood, P. D. Townsend, N. D. Skelland, D. E. Hole, J. Barton, C. N. Afonso // J. Appl. Phys. – 1993. – V. 74. – P. 5754—5757.

5. **Коваленко, А. Ф.** Определение неразрушающих режимов термообработки диэлектрических и полупроводниковых пластин / А. Ф. Коваленко // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2003. – № 2. – С. 39—42.

6. **Коваленко, А. Ф.** Неразрушающие режимы импульсного лазерного отжига стеклянных и керамических пластин / А. Ф. Коваленко // Стекло и керамика. – 2006. – № 7. – С. 31—33.

7. **Бакеев, А. А.** Исследование термоупругих напряжений, возникающих в поглощающем слое вещества под действием лазерного импульса / А. А. Бакеев, А. П. Соболев, В. И. Яковлев // ПМТФ. – 1982. – № 6. – С. 92—98.

8. **Коваленко, А. Ф.** Экспериментальная установка для исследования влияния параметров лазерного импульса на разрушение неметаллических материалов / А. Ф. Коваленко // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 4. – С. 119—124.

9. Способ обработки неметаллических материалов. Пат. на изобретение. RUS 2211753. / В. М. Атаманюк, А. Ф. Коваленко, И. В. Левун, А. В. Федичев

10. **Коваленко, А. Д.** Основы термоупругости / А. Д. Коваленко. – Киев : Наукова думка, 1970. – 240 с.

11. **Феодосьев, В. И.** Сопротивление материалов / В. И. Феодосьев. – М. : Наука, 1986. – 512 с.

12. ГОСТ 13659–88. Стекло оптическое бесцветное. Физико–химические характеристики. – М. : Изд–во стандартов, 1988. – 48 с.

13. **Блистанов, А. А.** Акустические кристаллы. Справочник / А. А. Блистанов, В. С. Бондаренко, Н. В. Переломова, Ф. Н. Стрижевская, В. В. Чкалова, М. П. Шаскольская – М. : Наука, 1982. – 632 с.

14. ГОСТ 15130–86. Стекло кварцевое оптическое. – М. : Изд–во стандартов, 1986. – 34 с.

15. ГОСТ 9411–90. Стекло цветное оптическое. – М. : Изд–во стандартов, 1992. – 48 с.

*Статья поступила в редакцию 21 января 2014 г.*

*ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 3, pp. 206–210.*

## Method of Determining Nondestructive Pulse Laser Annealing Modes for Dielectric and Semiconductor Wafers

**Aleksandr Fedorovich Kovalenko**[1] — Dr. Sci. (Eng.), Profrssor (alexanderfkov@yandex.ru); **Aleksei Aleksandrovich Vorobiev**[1] — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research Laboratory (vorobievall@mail.ru).

***[1]Peter the Great Strategic Missile Forces Military Academy,***
*9/5 Kitaygorodsky proezd, Moscow 103074, Russia*

**Abstract.** Single–side heating of a wafer with a free surface by pulse laser annealing has been analyzed within a quasi-static uncoupled thermal elasticity problem. An analytical relationship has been obtained that can be used as a criterion of wafer thermal stability and helps determining nondestructive modes of pulse laser processing for dielectric and semiconductor wafers. A calculation model has been obtained in the assumption of temperature-independent thermophysical, mechanical and optical properties of the materials. An experimental verification of the adequacy of the calculation model has shown quite a satisfactory agreement between the calculation and experimental data.

**Key words:** laser processing, wafer, quasi-static thermal elasticity problem, nondestructive modes, dielectric and semiconductor materials.

*References*

1. Grigor'yants A. G., Shiganov I. N., Misyurov A. I. Technological laser machining processes. Moscow: MGTU im. N. E. Baumana, 2008. 664 p. (In Russ.)

2. Sarychev A., Salaev V. *Electrodynamics of metamaterials*. NY: World Sci. Publ., 2007. 247 p.

3. Stepanov A. L., Hole D. E. *Resent research development in applied physics*. Kuala (India): Transworld Rescarch Network, 2002, pp. 1—26.

4. Wood R. A., Townsend P. D., Skelland N. D., Hole D. E., Barton J., Afonso C. N. Annealing of ion implanted silver colloids in glass. *J. Appl. Phys*. 1993, vol. 79, pp. 5754—5757. DOI: 10.1063/1.354194

5. Kovalenko A. F. The definition of nondestructive treatment of the dielectric and semiconductor plates. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2003, no. 2, pp. 39—42. (In Russ.)

6. Kovalenko A. F. Nondestructive regimes of laser pulse annealing of glass and ceramic plates. *Steklo i keramika*. 2006, no. 7, pp. 31—33. (In Russ.)

7. Bakeev A. A., Sobolev A. P., Yakovlev V. I. The studying of thermoelastic stresses in absorbing slave data under the action of the laser pulse. *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika = Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. 1982, no. 6, pp. 92—98. (In Russ.)

8. Kovalenko A. F. An Experimental setup for studying the effect of laser pulse parameters on damage to nonmetallic materials. *Instrumenrs and Experimental Techniques*. 2004, vol. 47, no. 4, pp. 529—533.

9. Patent 2211753 (RUS). *Sposob obrabotki nemetallicheskikh materialov* [Method of processing nonmetallic materials]. V. M. Atamanyuk, A. F. Kovalenko, I. V. Levun, A. V. Fedichev. Bull. Izobr., 2003, no. 25.

10. Kovalenko A. D. *Osnovy termouprugosti* [Principles of thermoelasticy]. Kiev: Naukova dumka, 1970. 240 p. (In Russ.)

11. Feodos'ev V. I. *Soprotivlenie materialov* [Strength of materials]. Moskow: Nauka, 1986. 512 p. (In Russ.)

12. GOST 13659–88. *Steklo opticheskoe bestsvetnoe. Fiziko–khimicheskie kharakteristiki* [Optical glass colorless]. Moskow: Izd. Standartov, 1988. 48 p. (In Russ.)

13. Blistanov A. A., Bondarenko V. S., , Perelomova N. V., Strizhevskaya F. N., Chkalova V. V., Shaskol'skaya M. P. *Akusticheskie kristally. Spravo*chnik [Handbook of acoustic crystals]. Moscow: Nauka, 1982. 632 p. (In Russ.)

14. GOST 15130–86. *Steklo kvartsevoe opticheskoe* [Optical glass quartz]. Moscow: Izd. Standartov, 1986. 34 p. (In Russ.)

15. GOST 9411–90. Steklo tsvetnoe opticheskoe [Colored optical glass]. Moscow: Izd. Standartov, 1992. 48 p. (In Russ.)

*Received January 21, 2014*

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 211—216.*
*ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609–3577–2014–3–211–216*

УДК 621.315.592:548.4:628.9.037

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МНОГОЗАРЯДНЫХ ПРИМЕСЕЙ С ДИСЛОКАЦИЯМИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ГЕРМАНИЯ

**© *2014 г.* С. А. Шевченко, А. Н. Терещенко, А. А. Мазилкин**

***Институт физики твердого тела Российской академии наук,***
***ул. Академика Осипьяна, д. 2, Черноголовка, 142432, Россия***

Благодаря высокому структурному совершенству монокристаллов германия и имеющейся обширной информации о свойствах примесей и дефектов в нем, этот полупроводник представляется подходящим объектом для изучения влияния дислокаций на электронные параметры примесей и, наоборот, влияния примесей на электронные состояния дислокаций. Представлены результаты исследования методами DLTS и фотолюминесценции (ФЛ) соответственно безызлучательной и излучательной рекомбинации носителей тока на глубоких уровнях в монокристаллах германия, в которые после пластической деформации введены диффузией многозарядные примеси меди или золота. Методом DLTS определены рекомбинационные параметры (положение энергетических уровней в запрещенной зоне, величина и энергия активации сечения захвата электронов и энтропия ионизации) атомов $Cu^{-2/-3}$ и $Au^{-1/-2}$. Установлено, что эти параметры не зависят от плотности дислокаций и хорошо согласуются с таковыми в недеформированных образцах, что объясняется их расположением вне цилиндров Рида. Показано, что параметры процесса захвата электронов на атомы $Cu^{-2}$ и $Au^{-1}$ объясняют зависимость амплитуды DLTS сигнала от частоты заполняющего импульса. После легирования медью образцы исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Преципитаты между дислокациями не выявлены. Обнаружено, что интенсивность излучательной рекомбинации на дислокациях при 4,2 K, сильно пониженная после введения меди, восстанавливается после нагрева образцов при температурах выше 500 °C вследствие диффузии меди из объема к дислокациям. Особенности спектров ФЛ после нагрева образцов с медью в интервале 200—400 °C обусловлены, вероятно, реакциями примесей, собранными вблизи дислокаций при охлаждении образцов после введения меди.

**Ключевые слова:** германий, дислокации, фотолюминесценция, метод DLTS, глубокие уровни, примеси, медь, золото.

## Введение

Взаимодействие примесей с дислокациями в полупроводниках до сих пор является актуальной проблемой полупроводниковой микроэлектроники. Фундаментальный аспект этого взаимодействия касается его влияния на электронные состояния примесей и дислокаций в запрещенной зоне полупроводников. В последнее время германий рассматривают как перспективный материал для изготовления светоизлучающих диодов совместимых с современными кремниевыми технологиями [1, 2]. Ниже рассмотрены результаты исследования рекомбинационных свойств двух многозарядных примесей в пластически деформированном германии: быстро диффундирующей меди и золота, которое часто используют для очищения образцов от примеси меди. Цель работы — сравнение полученных методами спектроскопии глубоких уровней **(DLTS)** и фотолюминесценции **(ФЛ)** рекомбинационных параметров глубоких уровней замещающих атомов меди и золота в кристаллах без дислокаций [3] и в деформированных кристаллах, оценка полученной информации о взаимодействии примесей с дислокациями.

## Образцы и методы исследования

Использовали монокристаллы германия $n$–типа проводимости с концентраций мелких химических доноров $(1—2) \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$. Кристаллы деформировали четырехточечным изгибом вокруг оси <110> при 450 °C для введения преимущественно 60°–дислокаций с плотностью в интервале $10^6—10^7$ см$^{-2}$.

После механической и химической обработок пластически деформированные кристаллы покрывали со всех сторон тонким слоем меди или золота путем термического распыления в вакууме. Диффузию примесей проводили в аргоне при температуре 600—700 °C (для меди) и 820 °C (для золота) с последующим быстрым (~10 К/мин) охлаждением до комнатной температуры [4]. Поверхностный слой толщиной ~100 мкм удаляли механической обработкой.

Методом просвечивающей электронной микроскопии **(ПЭМ)** изучали дефектную структуру деформированных образцов после легирования примесью меди. По-

**Шевченко Светлана Антоновна**[1] — доктор физ.–мат. наук, старший научный сотрудник e–mail: shevchen@issp.ac.ru; **Терещенко Алексей Николаевич**[1] — канд. физ.–мат. наук, научный сотрудник , e–mail: tan@issp.ac.ru; **Мазилкин Андрей Александрович**[1] — кандидат физико–математических наук, старший научный сотрудник, e–mail: mazilkin@issp.ac.ru

сле измерения спектров DLTS и ФЛ проводили изохронный нагрев исследуемых образцов в интервале температур 200—700 °С. Спектры DLTS измеряли в интервале температур 77—300 К на диодах Шотки, приготовленных в деформированной и недеформированной частях исследуемых кристаллов. Компьютерная система самодельного DLTS–спектрометра, работающего на частоте 1,5 МГц, управляла измерением и обработкой кривых релаксации нестационарной емкости диодов Шотки и позволяла использовать классический [5] и альтернативный варианты DLTS метода.

## Результаты эксперимента и их обсуждение

***Спектры DLTS.*** Для DLTS–измерений использовали диоды Шотки, емкость которых после окончания заполняющего импульса спадала со временем по экспоненциальному закону. Классические DLTS–спектры получали при сканировании температуры образца с фиксированными значениями напряжения обратного смещении $U_b$, напряжения $U_p$ и длительности $t_p$ заполняющего импульса. На образцах, легированных медью (рис. 1) или золотом (рис. 2), в интервале температур 80—200 К в спектрах DLTS доминирует одна линия с максимумом при некоторой температуре $T^m$, который сдвигается к низким температурам при уменьшении частоты повторения заполняющих импульсов $F$ [4]. На рис. 1 и 2 видно, что амплитуда линий DLTS уменьшается при сокращении длительности заполняющего импульса $t_p$ и тем сильнее, чем ниже температура $T^m$. Для выяснения причины такого уменьшения использовали альтернативный DLTS–метод, подробно описанный в работе [4]. Кривые релаксации емкости диода после окончания заполняющего импульса измеряли при фиксированных температурах с заданными напряжениями обратного смещения и заполняющего импульса, но при разных (до 65) значениях длительности заполняющего импульса в диапазоне 0,02—100 мс. Для каждой температуры измерения получали серию кривых $C_i = f(t_i, t_p)$ с максимумом при определенном значении $t_i^m$, которые очень хорошо совмещаются со стандартной теоретической кривой, что позволяет подгонкой определить постоянную времени релаксации $t_e$ для многих значений температур. Здесь $C_i = f(t_i, t_p)$ — величина сигнала DLTS, рассчитанная как разность средних (за время $t_i$) значений емкостей диода на двух участках изотермической кривой релаксации, отнесенная к стационарной емкости диода $C_s$.

Из кривых $C_i = f(t_i, t_p)$ подгонкой определяли также значения отклонения $C_0$ емкости диода в момент окончания заполняющего импульса относительно стационарного значения емкости $C_s$. Известно [6], что для экспоненциально затухающей со временем релаксационной кривой зависимость $C_0$ от длительности импульса $t_p$ при $t_c << t_e$ описывается формулой

$$C_0(t_p, t_c) = C_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{t_p}{t_c}\right)\right]. \quad (1)$$

Здесь $C_\infty$ — емкость $C_0$ при длительности заполняющего импульса $t_p >> t_c$; $t_c$ — постоянная времени захвата электронов на глубокий центр. Согласно работе [5], зависимость (1) была преобразована по формуле

$$C_0^*(t_p) = C_0(2t_p) - C_0(t_p). \quad (2)$$

В полулогарифмическом масштабе новая кривая $C_0^*(t_p)$ имеет также стандартную форму с максимумом при некотором значении $\lg(t_{pm})$, что позволяет определить время захвата электронов $t_c = t_{pm}/\ln 2$.

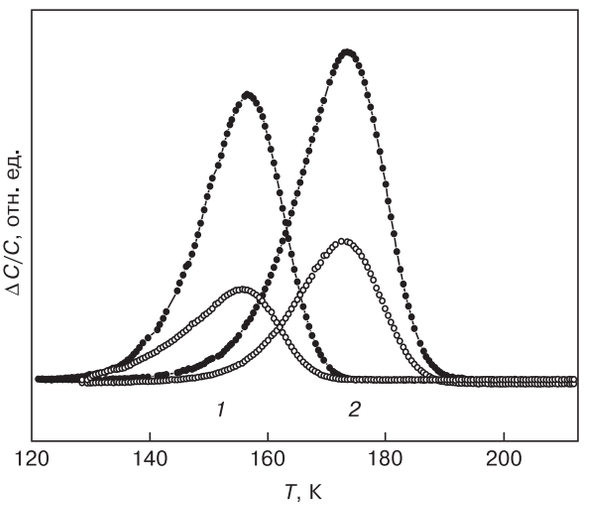



Рис. 1. Спектры DLTS в образце германия *n*–типа проводимости с плотностью дислокаций $N_D = 1{,}5 \cdot 10^6$ см$^{-2}$, легированного медью.
Параметры DLTS: $U_b$ = 5 В, $U_p$ = 3,5 В; $t_p$, мс: 0,1 (○), 3 (●); *F*, Гц: 1,8 (*1*), 28 (*2*)

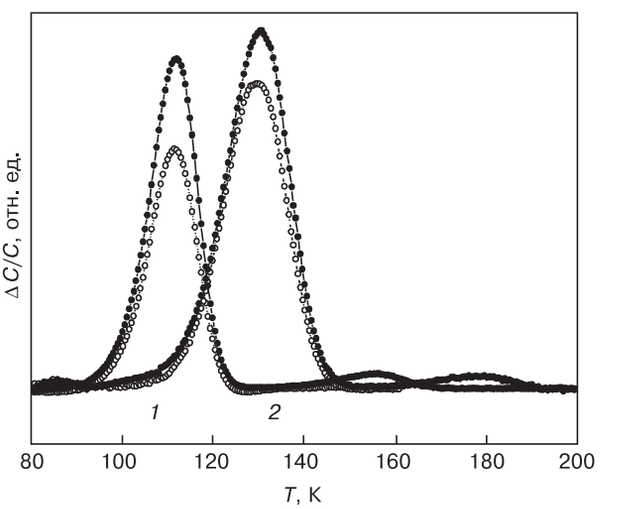



Рис. 2. Спектры DLTS в образце германия *n*–типа проводимости с плотностью дислокаций $N_D = 2 \cdot 10^6$ см$^{-2}$, легированного золотом.
Параметры DLTS: $U_b$ = 5 В, $U_p$ = 1,8 В; $t_p$, мс: 0,03 (○), 3 (●); *F*, Гц: 1,8 (*1*), 28 (*2*)

В работах [4] и [7] было показано, что в образцах германия, легированных медью, уменьшение полученных значений времени захвата при повышении температуры можно описать экспонентой. В этом случае связь между $t_e$ и $t_c$ задается формулой

$$\frac{t_e}{t_c} = \left(\frac{n}{bg}\right) T^{1,5} \exp\left(-\frac{S}{k}\right) \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right). \qquad (3)$$

Здесь $n$ — концентрация свободных электронов, получаемая из вольт–фарадных характеристик; $b = 2 \cdot 10^{15}$ см$^{-3} \cdot$ К$^{-1,5}$; $g$ — фактор вырождения глубокого уровня; $S$, $H$ —изменение энтропии и энтальпии ионизации соответственно; $k_B$ — постоянная Больцмана. Используя значения $t_e$ и $t_c$, определенные при одной и той же температуре, можно построить экспериментальную зависимость (3) и методом наименьших квадратов найти значения $H$ и коэффициента перед экспонентой $K_H$. В образцах германия с медью были определены следующие рекомбинационные параметры глубокого уровня: изменение энтальпии ионизации $H = 0{,}26 \pm 0{,}004$ эВ, энергия активации сечения захвата электронов $E_\sigma = 0{,}063 \pm 0{,}003$ эВ, сечение захвата электронов (при $1/T = 0$) $\sigma_\infty = 2 \times \times 10^{-17}$ см$^2$ и $S/k_B \approx 4{,}8$ при условии, что $g = 1$. Оказалось, что эти параметры не зависят от плотности дислокаций, а изменение энтальпии ионизации $H$ хорошо согласуется с энергией третьего акцепторного уровня атомов замещающей меди $Cu_s^{3-}$ $E_3 = E_c - 0{,}26$ эВ, определенной по эффекту Холла в недеформированном германии [8, 9]. Это значит, что спектры DLTS на рис. 1 обусловлены атомами меди, которые расположены вне областей пространственного заряда вокруг дислокаций (цилиндров Рида).

Проведенный в работе [4] расчет зависимости $C_0(t_p, t_c)$ по формуле (1) с использованием полученных значений $t_c$, показал, что в образцах с медью при времени $t_p \leq 1$ мс емкость $C_0$ и амплитуда сигнала DLTS увеличиваются при повышении температуры вследствие увеличения сечения захвата электронов на глубокий уровень. Увеличение длительности заполняющего импульса в диапазоне $t_p > 1$ мс при фиксированной температуре способствует некоторому росту емкости $C_0$ и DLTS–амплитуды вследствие заполнения глубоких состояний в «хвосте Дебая» (см. рис. 4 в работе [4]). Влияние этого фактора ослабевает при повышении температуры.

В пластически деформированных образцах германия, легированных золотом, альтернативным методом DLTS авторы получили следующие параметры: $H = 0{,}20 \pm 0{,}004$ эВ, сечение захвата электронов $\sigma_\infty = 1 \cdot 10^{-16}$ см$^2$, $E_\sigma = 0{,}013 \pm 0{,}003$ эВ (сечение захвата электронов также растет при повышении температуры) и $S/k_B \approx 2$. Эти значения неплохо согласуются со значениями, полученными в работе [10] для недеформированных образцов германия. Известно [8, 9], что атомы золота $Au_s$, замещающие атомы германия в узлах решетки, создают в германии один донорный ($E_v + 0{,}04$ эВ) и три акцепторных ($E_v + 0{,}15$ эВ, $E_c - 0{,}20$ эВ и $E_c - 0{,}04$ эВ) уровня. Таким образом, изменение энтальпии ионизации $H = 0{,}20$ эВ хорошо согласуется с энергией второго акцепторного уровня $E_2 = E_c - 0{,}20$ эВ, полученной из измерений эффекта Холла в недеформированных монокристаллах германия. Поэтому полагаем, что доминирующий максимум в спектре DLTS на рис. 2 обусловлен захватом электронов на атомы $Au_s^{1-}$ (уровень $E_v + 0{,}15$ эВ) и возбуждением электронов с атомов уровня $Au_s^{2-}$ (уровень $E_2 = E_c - 0{,}20$ эВ). Следовательно, значительное отличие параметров процесса захвата электронов (энергии активации $E_\sigma$ и сечения $\sigma_\infty$) на атомы $Cu_s^{2-}$ и $Au_s^{1-}$ объясняет более слабое влияние длительности заполняющего импульса на амплитуду DLTS–сигнала, обусловленного атомами $Au_s^{1-}$, при уменьшении частоты заполняющего импульса (см. рис. 1 и 2).

Концентрация глубоких уровней меди, определенная из DLTS–спектров, примерно на порядок меньше растворимости меди в германии при температуре диффузии. По–видимому, при использованном режиме охлаждения исследованных образцов основная часть введенных атомов меди собралась вблизи дислокаций, а в спектрах DLTS проявляются атомы меди, расположенные вне областей пространственного заряда вокруг дислокаций (цилиндров Рида). В пластически деформированных образцах германия с плотностью дислокаций ~$10^7$ см$^{-2}$ после введения меди методом просвечивающей электронной микроскопии наблюдали субграницы (сетки дислокаций) [11]. Однако определение векторов Бюргерса и типа входящих в состав этих сеток дислокаций оказалось затруднительным, поскольку ни в одном из двулучевых условий дифракции не удается получить полное исчезновение контраста на изображении дислокаций. Такое поведение контраста и отсутствие дополнительных рефлексов на картине электронной дифракции могут быть обусловлены выделением довольно мелких преципитатов вдоль линии дислокаций с высокой дисперсностью или образованием атмосферы примесей. При этом между сетками дислокаций преципитаты не наблюдали.

***Дислокационная фотолюминесценция.*** Известно, что в ковалентных полупроводниках прямолинейные 60°–дислокации расщеплены на 90°– и 30°–частичные, а винтовые — на две 30°–частичные дислокации Шокли [11]. Делокализованным (зонным) электронным состояниям 90° частичной дислокации в спектрах ФЛ германия соответствует серия закономерно расположенных узких d$n$ линий одинаковой (~3 мэВ) ширины, энергия максимумов которых увеличивается с ростом ширины $\Delta_n$ дефекта упаковки расщепленной 60°–дислокации вследствие возмущающего действия 30°–частичной дислокации [12, 13]. В германии $n$– и $p$–типа проводимости с концентрацией легирующей примеси менее $10^{14}$ см$^{-3}$ линия с номе-

ром $n = 8$ и энергией $E_8 \approx 0{,}513$ эВ, названная линией d8, является характерным признаком присутствия 60°–дислокаций с равновесным значением дефекта упаковки $\Delta^0$. При увеличении номера $n$ линии d$n$ сгущаются к предельной энергии $E_\infty = 0{,}55$ эВ, которая соответствует максимальному удалению 90°– и 30°–частичных дислокаций друг от друга [12].

В реальных кристаллах германия, содержащих 60°– и винтовые дислокации, ФЛ в интервале энергий 0,43—0,6 эВ при 4,2 К называется дислокационной, а спектральное распределение ее интенсивности зависит от режимов пластической деформации и последующего охлаждения образцов. Дефектную структуру, образующуюся при охлаждении образцов без нагрузки и при взаимодействии дислокаций с примесями, называют «релаксированной» [14]. При этом дислокации составлены из прямолинейных отрезков разной длины, ступенек, перегибов и других специфических дефектов. Поэтому неудивительно, что при плотности дислокаций $10^6$—$10^7$ см$^{-2}$ спектры дислокационной ФЛ (ДФЛ) представляют собой широкую полосу, состоящую из разрешенных и неразрешенных линий [15]. Поскольку введенная медь находится вблизи дислокаций и в объеме между ними, хотелось бы знать, как это проявится в спектрах ДФЛ. На рис. 3 и 4 представлены спекты ДФЛ в образце германия, легированном медью при разной температуре. Из рис. 3 видно, что после диффузии меди в пластически деформированный германий при 700 °С и закалки до комнатной температуры многие линии в спектре ДФЛ (кривая *1*) не разрешаются, а низкая интенсивность ДФЛ обусловлена присутствием атомов $Cu_s^{3-}$, которые являются эффективными центрами безызлучательной рекомбинации. Изохронный нагрев закаленного образца в интервале температур $500 \le T^* \le 750$ °С (кривые *2*—*4*) приводит к росту интегральной интенсивности ДФЛ и к появлению некоторых линий вследствие диффузии атомов меди к дислокациям и преципитации на них. Рост преципитатов меди способствует переползанию дислокаций и появлению отрезков 60°–дислокаций, очищенных от меди, которым соответствует линия d8 (кривая *4*). Природа линий ДФЛ с энергиями выше 0,55 эВ неизвестна и требует дальнейшего изучения.

Было также обнаружено, что изохронный нагрев в интервале температур $200 < T^* < 450$ °С образцов с дислокациями, закаленных после введения меди при 600 °С, не влияет на интегральную интенсивность ДФЛ, но при увеличении температуры нагрева $T^*$ изменяются ширина и относительная интенсивность линий в спектрах ДФЛ. На рис. 4 представлен спектр ДФЛ, разложенный на гауссианы, после нагрева образца при $T^* = 370$ °С. В нем присутствуют линии с разными значениями ширины на полувысоте, энергии которых близки к известным расчетным значениям $E_n$ [12]. В частности, максимум с энергией $E_8$ имеют две линии d8, ширина которых отличается

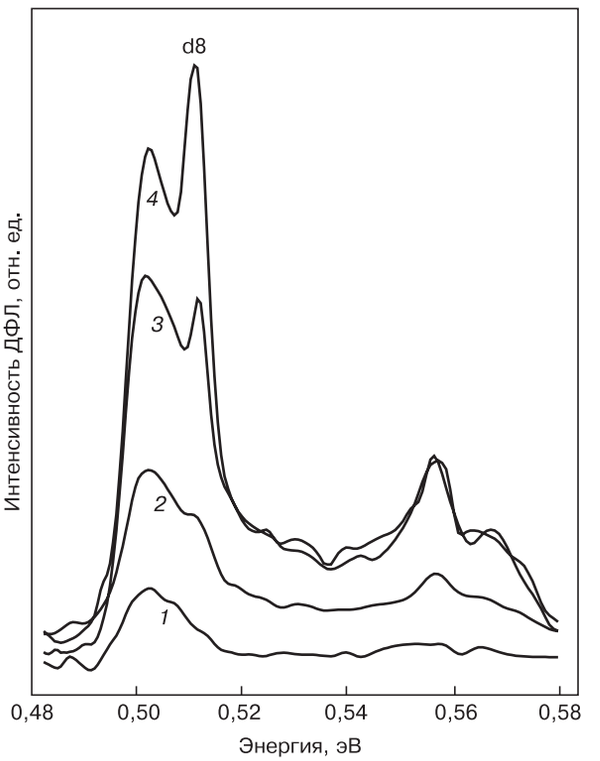



Рис. 3. Спектры ДФЛ в образце германия, легированном медью при 700 °С до (*1*) и после нагрева (*2*—*4*) при температурах $T^*$, °С:
*2* — 500; *3* — 600; *4* — 750.
$N_D = 3 \cdot 10^6$ см$^{-2}$

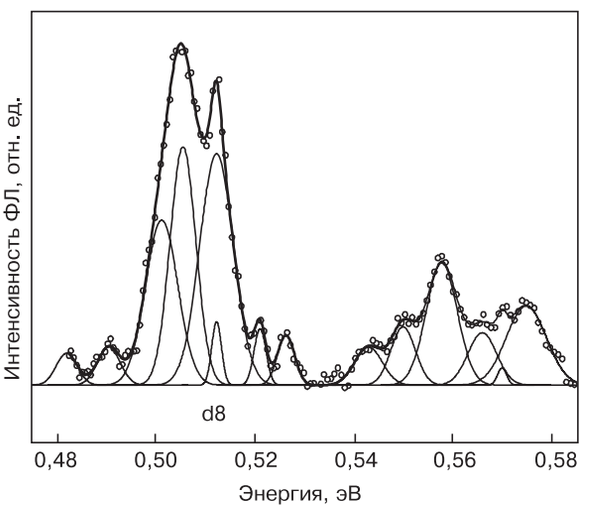



Рис. 4. Спектры ДФЛ в образце германия, легированном медью при 600 °С, после нагрева при температуре 370 °С.
$N_D = 3 \cdot 10^6$ см$^{-2}$

в 3 раза. Вероятно, перераспределение интенсивности ФЛ между различными линиями и изменение их ширины при нагреве в указанном интервале температур может быть обусловлено реакциями с участием атомов меди и других примесей, которые находятся в ядре и/или вблизи дислокаций, декорированных при введении меди. Изменяющиеся при изменении температуры $T^*$ деформационные и кулоновские напряжения могут влиять на энергию дефектов упаковки и, следовательно, на электрон-

ный спектр состояний 90°–частичных дислокаций, рядом с которыми находятся разные дефекты.

По–видимому, взаимодействие меди и других примесей с дислокациями влияет на спектральное распределение ФЛ, обусловленной рекомбинацией через дислокационные состояния, и проявляется после термообработки образцов в широком интервале температур.

## Заключение

Методом DLTS получена информация о глубоких уровнях, созданных в пластически деформированном германии атомами меди $Cu^{2-/3-}$ и золота $Au^{1-/2-}$, которые находятся вне цилиндров Рида вокруг дислокаций. Выявлены основные факторы, влияющие на температурную зависимость амплитуды DLTS сигнала. Установлено, что интенсивность и спектральное распределение рекомбинационного излучения прямолинейных отрезков 60°–дислокаций, декорированных медью, а также концентрация электрически активных атомов меди зависят от условий тепловой обработки, определяющих характер взаимодействия меди с дислокациями.

### *Библиографический список*


1. **Arguirov, T.** Room temperature direct band–gap emission from an unstrained Ge *p*—*i*—*n* LED on Si / T. Arguirov, M. Kittler, Mi. Oehme, N. V. Abrosimov, E. Kasper, J. Schulze // Solid State Phenomena. – 2011. – V. 178/179. – P. 25—30.

2. **Arguirov, T.** Luminescence from germanium and germanium on silicon / T. Arguirov, M. Kittler, M. Oehme, N. V. Abrosimov, O. F. Vyvenko, E. Kasper, J. Schulze //Solid State Phenomena. – 2014. – V. 205/206. – P. 383—393.

3. **Clayes, C.** Germanium–based technologies: From materials to devices / C. Clayes, E. Simoen. – N. Y. : Elsevier, 2007. – P. 480.

4. **Шевченко, С. А.** Исследование методом DLTS пластически деформированного германия *n*–типа после легирования медью / С. А. Шевченко, А. И. Колюбакин // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, № 6. – С. 838—844.

5. **Lang, D. V.** Deep–level transient spectroscopy: a new method to characterize traps in semiconductors / D. V. Lang // J. Appl. Phys. – 1974. V. 45, N 7. – P. 3023—3032.

6. **Omling, P.** Electrical properties of dislocations and point defects in plastically deformed silicon / P. Omling, E. R. Weber, L. Montelius, H. Alexander, J. Michel // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 32, N 20. – P. 6571—6581.

7. **Clauws, P.** DLTS of the third acceptor level of substitution copper in germanium / P. Clauws, G. Huylebroeck, E. Simoen, P. Vermaercke, F. De Smet, J. Vennik //Semiconductor Sci. Technol. – 1989. V. 4, N 11. – P. 910—914.

8. **Woodbury, H. H.** Triple acceptors in germanium / H. H. Woodbury, W. W. Tyler // Phys. Rev. – 1957. V. 105, N 1. – P. 84—91.

9. **Dunlap, W. C.** Gold as an acceptor in germanium / W. C. Dunlap // Phys. Rev. – 1955. – V. 97, N 3. – P. 614—629.

10. **Simoen, E.** DLTS of gold impurities in germanium / E. Simoen, P. Clauws, G. Huylebroeck, J. Vennik // Semiconductor Sci. Technol. – 1987. – V. 2, N 8. – P. 507—512.

11. **Hirth, J. P.** Theory of dislocations / J. P. Hirth, J. Lothe. – N. Y. : McGraw–Hill Publ. Co., 1968. – 780 p.

12. **Izotov, A. N.** Photoluminescence and splitting of dislocations in germanium / A. N. Izotov, A. I. Kolyubakin, S. A. Shevchenko, E. A. Steinman // Physica status solidi (a). – 1992. – V. 130, N 2. – P. 193–198.

13. **Кравченко, В. Я.** Спектры фотолюминесценции в пластически деформированных полупроводниках и электронные состояния на расщепленных дислокациях / В. Я. Кравченко // Журн. экспериментальной и теоретической физики. – 1995. – Т. 107, № 6. – С. 2048—2062.

14. **Sauer, R.** Dislocation–related photoluminescence in silicon / R. Sauer, C. Kisielowski–Kemmerich, H. Alexander // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 57. – P. 1472—1475.

15. **Шевченко, С. А.** Фотолюминесценция в германии с квазиравновесной дислокационной структурой / С. А. Шевченко, А. Н. Терещенко // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, № 1. – С. 27—31.


*Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований президиума РАН «Квантовые мезоскопические и неупорядоченные структуры».*

*Статья поступила в редакцию 10 декабря 2013 г.*

*ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 3, pp. 211—216.*

## Interaction of Multicharge Impurities with Dislocations in Germanium Single Crystals

**Svetlana Antonovna Shevchenko**[1] — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (tan@issp.ac.ru); **Alexey Nikolayevich Tereshchenko**[1] — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher; **Andrei Aleksandrovich Mazilkin**[1] — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (mazilkin@issp.ac.ru)

***[1]Institute of Solid State Physics Russian Academy of Sciences,***
*2 Academician Ossipyan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia*

**Abstract.** Germanium is a relevant object for research into the influence of dislocations on electronic properties of impurities and conversely the influence of impurities on electronic states of dislocations owing to high structural perfection of germanium single crystals and the abundant data available on properties of impurities and defects. We present the results of studies of radiationless and radiation recombination (by the DLTS and photoluminescence (PL) methods, respectively) of charge carriers in deep levels of plastically deformed germanium single crystals doped with multicharge copper or gold impurities by the diffusion method. The recombination parameters (position of the energy levels in the forbidden gap, the value and activation energy of capture cross–section and ionization entropy) of $Cu^{-2/-3}$ and $Au^{-1/-2}$ ions determined by DLTS are independent of dislocation density and in good agreement with those in as–grown samples, which is explained by their position outside the Reed cylinders. The parameters of $Cu^{-2}$ and $Au^{-1}$ electron capture account for the dependence of the DLTS signal amplitude on filling pulse frequency. After copper doping the methods of transmission electron microscopy (TEM) revealed no precipitates between the dislocations. The intensity of radiation recombination on dislocations at 4.2 K is significantly reduced by copper doping and restored by heating the samples at temperatures above 500 °C as a result of copper diffusion from the bulk toward the dislocations. The specific features of the luminescence spectra of the heated copper–doped samples within the temperature range 200—400 °C are likely to be due

to the reactions of the impurities accumulated near the dislocations on cooling the copper–doped samples.

**Key words:** germanium, dislocations, photoluminescence, DLTS method, deep levels, impurities, copper, gold.

***References***

1. Arguirov T., Kittler M., Oehme Mi., Abrosimov N. V., Kasper E., Schulze J. Room temperature direct band–gap emission from an unstrained Ge *p*—*i*—*n* LED on Si. *Solid State Phenomena*. 2011, vol. 178/179, pp. 25—30. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.178–179.25

2. Arguirov T., Kittler M., Oehme M., Abrosimov N. V., Vyvenko O. F., Kasper E., Schulze J. Luminescence from Germanium and Germanium on Silicon. *Solid State Phenomena*, 2014, vol. 205/206, pp. 383—393. DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.205–206.383

3. Clayes C., Simoen E., *Germanium–Based Technologies: From Materials to Devices*. New York: Elsevier, 2007, p. 480.

4. Shevchenko S. A., Kolyubakin A. I. DLTS Study of Plastically Deformed Copper–Doped *n*–Type Germanium. *Semiconductors*. 2013, vol. 47, no. 6, pp. 849—855. DOI: 10.1134/S1063782613060250

5. Lang D. V. Deep–level transient spectroscopy: a new method to characterize traps in semiconductors. *J. Appl. Phys*. 1974, vol. 45, no. 7, pp. 3023—3032. DOI: 10.1063/1.1663719

6. Omling P., Weber E. R., Montelius L., Alexander H., Michel J. Electrical properties of dislocations and point defects in plastically deformed silicon. *Phys. Rev. B*. 1985, vol. 32, no. 20, pp. 6571—6581. DOI: 10.1103/PhysRevB.32.6571

7. Clauws P., Huylebroeck G., Simoen E., Vermaercke P., De Smet F., Vennik J. DLTS of the third acceptor level of substitution copper in germanium. *Semiconductor Sci. Technol.* 1989, vol. 4, no. 11, pp. 910—914. DOI:10.1088/0268–1242/4/11/003

8. Woodbury H. H., Tyler W. W. Triple acceptors in germanium. *Phys. Rev*. 1957, vol. 105, no. 1, pp. 84—91.

9. Dunlap W. C. Gold as an acceptor in germanium. *Phys. Rev.* 1955, vol. 97, no. 3, pp. 614—629.

10. Simoen E., Clauws P., Huylebroeck G., Vennik J. DLTS of gold impurities in germanium. *Semiconductor Sci. Technol.* 1987, vol. 2, no. 8, pp. 507—512. DOI: 10.1088/0268–1242/2/8/006

11. Hirth J. P., Lothe J. *Theory of dislocations*. New York: McGraw–Hill Publ. Co., 1968.

12. Izotov A. N., Kolyubakin A. I., Shevchenko S. A., Steinman E. A. Photoluminescence and splitting of dislocations in germanium. *Physica Status Solidi* (a). 1992, vol. 130, no. 2, pp. 193—198. DOI: 10.1002/ppsa.2211300123

13. Kravchenko V. Ya. Photoluminescence spectra in plastically deformed semiconductors and electron states of dissociated dislocations. *Jurnal experimental`noi i teoreticheskoi fiziki = Journal of experimental and theoretical physics*. 1995, vol. 107, no. 6, pp. 2048—2062. (In Russ.)

14. Sauer R., Kisielowski–Kemmerich C., Alexander H. Dislocation–related photoluminescence in silicon. *Phys. Rev. Lett*. 1986, vol. 57, pp. 1472—1475.

15. Shevchenko S. A., Tereshchenko A. N. Photoluminescence in Germanium with a Quasi–Equilibrium Dislocation Structure. *Fizika tverdogo tela = Physics of solid state*. 2007, vol. 49, no. 1, pp. 27—31. (In Russ.)

**Acknowledgements.** *This work was supported by the Program of the Presidium of Russian Academy of Sciences «Quantum mesoscopic and disordered structure».*

*Received December 10, 2013*

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 217—223.*
*ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609–3577–2014–3–217–223*

УДК 621.315.592

# ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР $A^{III}B^{V}$ В УСЛОВИЯХ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**© *2014 г.* М. Н. Орлова[1], С. Ю. Юрчук[1], С. И. Диденко[1], К. И. Таперо[2]**
***[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,***
***Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия***
***[2]Федеральное государственное унитарное предприятие***
***«Научно–исследовательский институт приборов» (ФГУП «НИИП»),***
***промзона Тураево, стр. 8, Лыткарино, Московская обл., 140080, Россия***

Солнечное излучение, является практически неисчерпаемым и экологически чистым источником энергии. Солнечные батареи относятся к категории приборов, чувствительных к облучению. Поэтому проблема создания радиационно–устойчивых солнечных батарей стоит достаточно остро. При эксплуатации солнечные батареи (СБ) подвергаются воздействию жесткого корпускулярного излучения (радиационные пояса Земли, солнечное и космическое излучение), в результате чего в структуре накапливаются нарушения приводящие к постепенному ухудшению их электрических характеристик.
Проведены экспериментальные исследования деградации характеристик однокаскадных солнечных элементов на основе GaAs с Ge–подложкой вследствие структурных повреждений, образующихся при пошаговом облучении быстрыми нейтронами и электронами с различным флюенсом. До и после набора каждого флюенса нейтронов и электронов проведены измерения световых вольт–амперных характеристик (ВАХ) и спектров фоточувствительности солнечных элементов. По измеренным ВАХ определены следующие параметры: ток короткого замыкания, напряжение холостого хода, максимальный коэффициент полезного действия (отношение максимальной мощности к произведению плотности потока солнечной энергии и площади элемента), фактор заполнения (отношение максимальной мощности к произведению тока короткого замыкания и напряжения холостого хода).

**Ключевые слова:** солнечные элементы, GaAs, деградация, нейтронное излучение, электронное излучение

## Введение

Степень деградации электрофизических характеристик солнечных батарей **(СБ)** существенно зависит от параметров орбиты космического аппарата. Для низкоорбитальных космических аппаратов (770 км) деградация СБ на основе кремния и гетероструктур GaAs—GaAlAs составляет 15 и 5 % соответственно в течение 5 лет пребывания космического аппарата на орбите. Для космического аппарата на геостационарных орбитах деградация составляет 31 % (для кремния) и 16 % (для GaAs) в течение 15 лет пребывания на орбите. Для радиационно–опасных орбит (7400 км при угле наклона 50°) деградация оставляет 49 % (кремний) и 22 % (GaAs) в течение 5 лет пребывания на орбите. Поэтому применение для энергоснабжения космического аппарата батарей на основе GaAs–гетероструктур дает значительный экономический эффект по сравнению с СБ на основе кремния, несмотря на более высокую стоимость таких СБ. Наиболее простым способом повышения радиационной стойкости СБ оказалось применение защитных покрытий. В качестве такого «щита» для СБ используют кварцевые и стеклянные пластины толщиной 0,1—3 мм. При этом основные необратимые потери энергии в фотоэлектрических преобразователях **(ФЭП)**, и как следствие снижение коэффициента полезного действия **(КПД)** связаны прежде всего с отражением солнечного излучения от поверхности преобразователя и задерживанием значительной части падающего корпускулярного потока [1].

Оценивая перспективы развития фотоэнергетики, следует отметить, что производству СБ на основе гетероструктурных солнечных фотопреобразователей уделяется все большее внимание в наземных и космических программах многих стран мира (США, Япония, страны Евросоюза, Китай и др.). Так, на фирмах Spectrolab и EMCORE, являющихся в США основными производителями космических батарей, основная часть СБ оснащена каскадными элементами на основе наноструктур Ge/GaAs/GaInP/AlInP.

Работ, посвященных способам защиты от воздействия космической радиации ФЭП на осно-

**Орлова Марина Николаевна** — кандидат техн. наук, доцент, e–mail: xomnx@mail.ru;
**Юрчук Сергей Юрьевич** — кандидат физ.–мат. наук, доцент, e–mail: yurchuk60@mail.ru;
**Диденко Сергей Иванович** — кандидат физ.–мат. наук, доцент, e–mail: sdi13@mail.ru;
**Таперо Константин Иванович** — кандидат физ.–мат. наук, советник по научным вопросам, e–mail: tapero@bk.ru.

ве $A^{III}B^{V}$ [2—5]. И хотя в технологии GaAs—ФЭП допустимы значительные успехи, проблема радиационного воздействия до настоящего времени не решена.

В работе [6] была получена статистическая модель для менее консервативного предсказания максимального ожидаемого потока от солнечной вспышки, которая объединяет данные за 30 лет наблюдений. Эта модель дает оценки для предельных значений флюенса частиц в зависимости от их энергии. Данные значения не учитывают геомагнитную или атмосферную защиту, но они применимы для геостационарной орбиты **(ГСО)** или глубокого космоса.

Цель работы — исследование влияние ионизирующего излучения на наноструктуры Ge/GaAs/GaInP/AlInP.

### Теоретический анализ

При эксплуатации СБ подвергаются воздействию радиации (радиационные пояса Земли, солнечное и космическое излучение), в результате чего происходит постепенное ухудшение их электрических характеристик. Очень важна для космических солнечных энергетических систем способность ФЭП не терять КПД при нагревании концентрированным солнечным излучением.

Гетероструктурные солнечные элементы **(СЭ)** на основе GaAs имеют более высокий КПД: их максимальная рабочая температура составляет до +150 °С, в отличие от многокаскадных батарей, для которых это значение — +70 °С. Необходимо учитывать и ограничение по температуре с резким повышением проводимости. При нагреве элемента на один градус свыше 25 °С он теряет в напряжении 0,002 В, т. е. 0,4 %/К. В яркий солнечный день элементы нагреваются до 60—70 °С при потерях каждым 0,07—0,09 В. Физическая причина заключается в увеличении темпа тепловой генерации электронно–дырочных пар с ростом температуры, что приводит к рассогласованию внутреннего сопротивления фотопреобразователя с сопротивлением его нагрузки ($R_{вн.} >> R_{н.}$) и, как следствие, к снижению напряжения на $p$—$n$–переходе (снижение напряжения холостого хода $U_{х.х}$ и уменьшение КПД в нагрузке). Это и является основной причиной уменьшения КПД СЭ, приводя к снижению напряжения, генерируемого элементом. В настоящее время КПД обычного фотоэлемента колеблется в пределах 10—16 % [1]. Тепловой эффект подавляется повышением ширины запрещенной зоны в полупроводнике.

КПД солнечных элементов зависит от ширины запрещенной зоны $E_g$ полупроводникового материала. Если $E_g$ велика, то часть спектра не поглощается. Если $E_g$ мала, то мало значение фото ЭДС ($U_{х.х} \le E_g$). Максимальное значение КПД наблюдается для полупроводников с шириной запрещенной зоны ~ 1,4 эВ (GaAs).

Солнечный спектр простирается в достаточно широком диапазоне — приблизительно от 0,2 до 2 мкм. Кремний не поглощает свет за пределами края поглощения (~1 мкм), а следовательно, примерно половина энергии солнечного спектра находится вне рабочего диапазона для СЭ на основе кремния. С точки зрения общей чувствительности кремния, максимальная эффективность (КПД) СЭ на базе кремния может составлять приблизительно 29 %. Тогда как КПД СБ на основе GaAs доходит до 35—40 % [7].

У широкозонных СЭ на базе GaAs, радиационная стойкость выше, чем у кремния, поскольку глубина проникновения фотонов солнечного излучения у них меньше за счет большего значения коэффициента поглощения и малого исходного значения диффузной длины. Поэтому на КПД СЭ, изготовленных из этого материала, почти не влияют радиационные дефекты, которые расположены на глубине до 5 мкм от фронтальной поверхности [8].

Гетерофотопреобразователи на основе GaAs в значительно меньшей степени, чем ФЭП на базе кремния, подвержены разрушению потоками протонов и электронов высоких энергий вследствие высокого уровня поглощения света в GaAs, а также малых требуемых значений времени жизни и диффузионной длины неосновных носителей заряда. (Оптимальное значение ширины запрещенной зоны в GaAs составляет 1,424 эВ при 300 К. Поэтому $U_{х.х}$ достигает 1 В при прямой солнечной засветке). Более того, эксперименты показали [9, 10], что значительная часть радиационных дефектов (центров) в гетерофотопреобразователях на основе GaAs исчезает после их термообработки (отжига) при температуре как раз порядка 150—180 °С.

### Экспериментальная часть

К настоящему времени детально разработаны вопросы теории и методики радиационно–технологического процесса. На основании этих работ [11, 12] предложена следующая методика экспериментальных исследований. Проведение заключается в контролируемом облучении частицами с энергий пучка до 6 МэВ и плотностью потока до $10^{13}$ см$^{-2} \cdot$ с$^{-1}$. Время варьируют в интервале 10—15 мин. При этом стабилизирующий термический отжиг происходит в процессе облучения при разогреве образца пучком до температуры порядка 150—200 °С. Термический отжиг радиационных центров радиационно–технологического процесса носит диффузионный характер и проходит в несколько стадий. На каждой стадии отжига происходит одновременно распад одних, относительно слабо связанных комплексов, и образование других, более термостабильных и сложных по природе.

Достоинство этого метода относительно других видов облучения заключается в высокой эффективности взаимодействия «быстрых» электронов с полу-

проводниковыми материалами и легкой управляемости параметров потока электронов при практически полном отсутствии наведенной радиации.

Пошаговое облучение СЭ быстрыми нейтронами с флюенсами $8{,}6 \cdot 10^{10}$, $5{,}6 \cdot 10^{11}$, $5{,}6 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ проводили с помощью исследовательского импульсного реактора БАРС–4. Облучение быстрыми электронами с флюенсом электронов в $10^{12}$, $10^{13}$ и $10^{14}$ см$^{-2}$ выполняли на установке ЭЛУ–6.

До облучения и после набора каждого флюенса нейтронов и электронов измеряли световые вольт–амперные характеристики **(ВАХ)** и спектры фоточувствительности СЭ. По измеренным ВАХ определяли следующие параметры:

– ток короткого замыкания $I_{кз}$;

– напряжение холостого хода $U_{х.х}$;

– максимальный КПД (отношение максимальной мощности к произведению плотности потока солнечной энергии и площади элемента);

– фактор заполнения (отношение максимальной мощности к произведению тока короткого замыкания и напряжения холостого хода).

Объектом исследований являлся однокаскадный СЭ на основе GaAs с Ge подложкой [13]. Структура этого элемента показана на рис. 1.

На Ge–подложке толщиной 180 мкм с помощью процесса MOCVD выращены пять эпитаксиальных слоев GaAs (один из них GaAlAs). Контакт и просветляющее покрытие изготовлены с помощью вакуумного испарения. Сетка делений нанесена через никелевую маску.

Площадь СЭ составила $41 \times 42{,}4$ мм$^2$. Сверху на СЭ нанесено просветляющее покрытие (ARC) — стабилизированный двойной слой $Ta_2O_5/SiO_2$ толщиной 0,13 мкм.

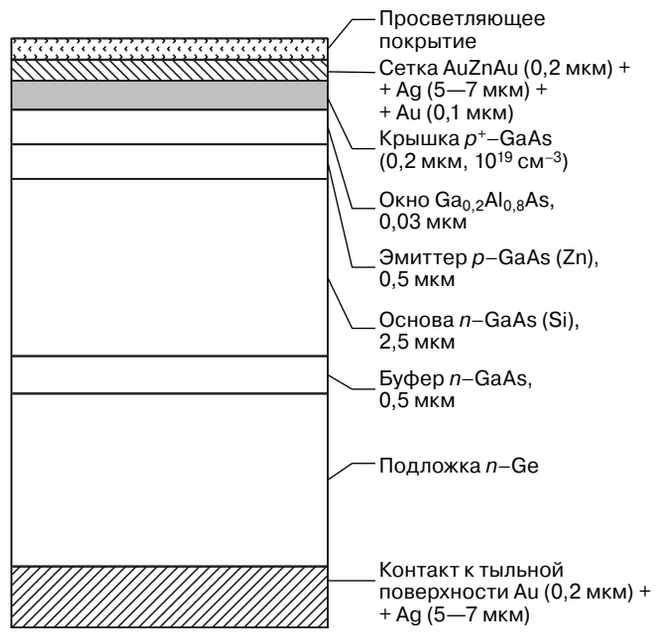



Рис. 1. Структуры исследованного со СЭ

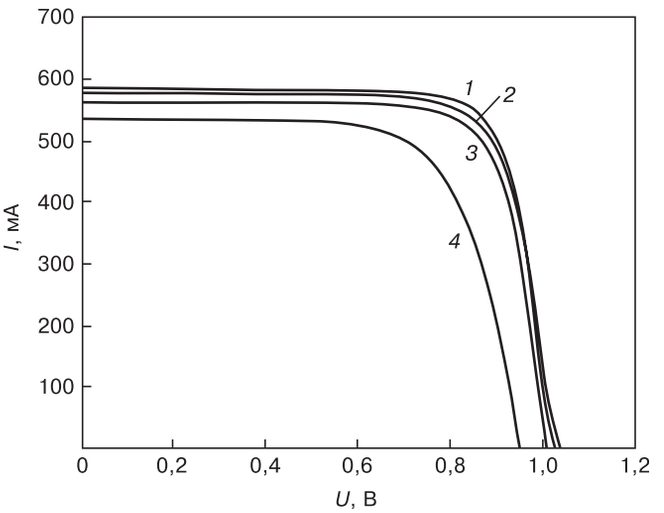



Рис. 2. Световые ВАХ исследованного СЭ, облученного различными флюенсами быстрых нейтронов $\Phi_{0,1}$ см$^{-2}$: *1* — исходная ВАХ; *2* — $8{,}6 \cdot 10^{10}$; *3* — $6{,}5 \cdot 10^{11}$; *4* — $6{,}2 \cdot 10^{12}$

## Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены световые ВАХ исследованного СЭ, измеренные до и после облучения различными флюенсами быстрых нейтронов ($\Phi_{0,1}$ — это значение флюенса нейтронов с энергией не менее 0,1 МэВ).

Из рис. 2 видно, что по мере набора флюенса быстрых нейтронов световые ВАХ смещаются в сторону уменьшения значений тока и напряжения. Наиболее заметные изменения световых ВАХ происходят при воздействии флюенса нейтронов свыше $6{,}5 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$.

Из измеренных световых ВАХ СЭ рассчитывали значения тока короткого замыкания, напряжения холостого хода, максимального КПД и фактора заполнения. Зависимости этих параметров от уровня воздействия быстрых нейтронов представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что при облучении нейтронами ток короткого замыкания СЭ снижается от исходного значения 582 до 533 мА после облучения флюенсом быстрых нейтронов $6{,}2 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$. Напряжение холостого хода при этом снижается от исходного значения 1,04 до 0,95 В после облучения флюенсом быстрых нейтронов $6{,}2 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$. Также при воздействии быстрых нейтронов наблюдается снижение максимального КПД от исходного значения 21,1 до 16,3 % после облучения флюенсом быстрых нейтронов $6{,}2 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$, при этом наиболее заметные изменения КПД наблюдаются при флюенсах нейтронов свыше $6{,}5 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$. Фактор заполнения исследованных СЭ практически не меняется при флюенсах быстрых нейтронов до $6{,}5 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$ и составляет 0,77. При воздействии флюенса нейтронов, равного $6{,}2 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$, фактор заполнения снижается приблизительно до 0,7.

На рис. 4 приведены спектры фоточувствительности исследованного СЭ, измеренные до и после облучения быстрыми нейтронами.

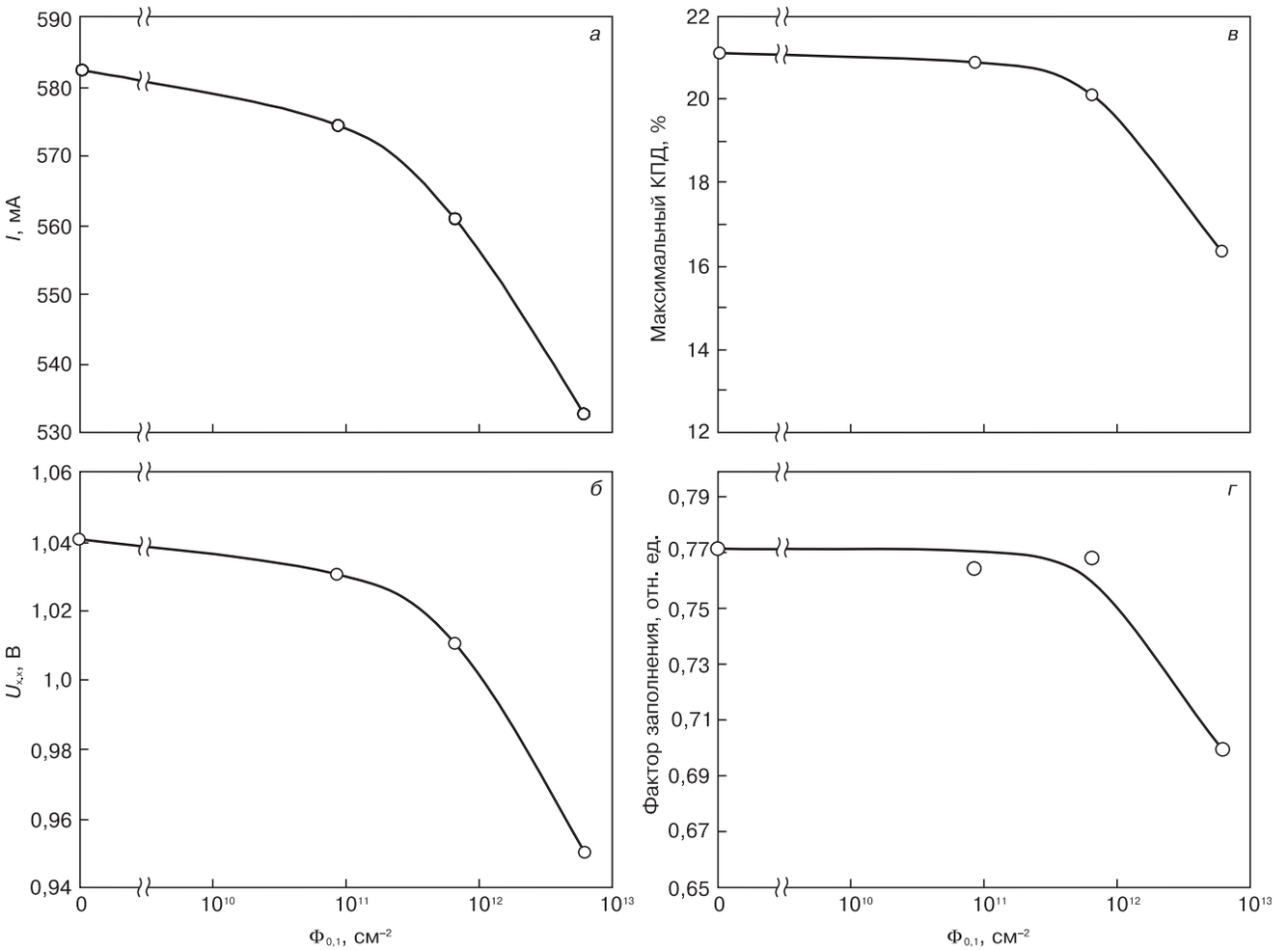



Рис. 3. Изменение тока короткого замыкания (*а*), напряжения холостого хода (*б*), максимального КПД (*в*) и фактора заполнения (*г*) исследованного СЭ при воздействии быстрых нейтронов

Из рис. 4 видно, что в исследованном диапазоне значений флюенса нейтронов (до $6{,}2 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$) спектральная характеристика (зависимость внешнего квантового выхода от длины волны света) практически не меняется. После облучения СЭ флюенсом нейтронов $6{,}2 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ начинает проявляться небольшое снижение внешнего квантового выхода при длине волны свыше 700 нм. Это согласуется с

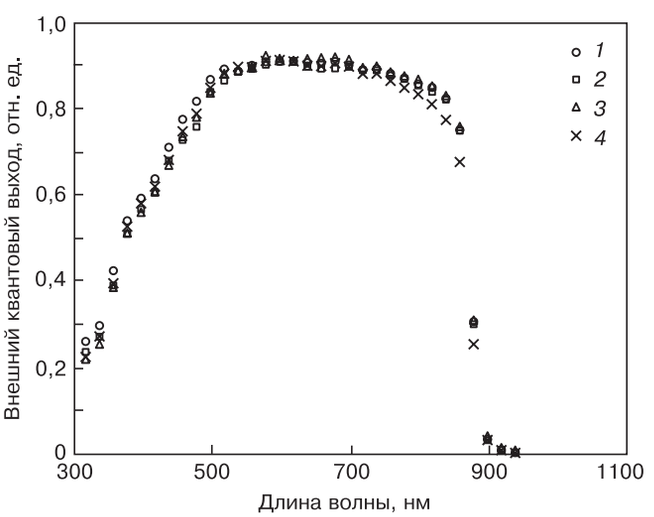



Рис. 4. Влияние нейтронного облучения на спектральные характеристики исследованного СЭ:
*1*— исходный спектр; *2* — $\Phi_{0,1} = 8{,}6 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$;
*3* — $6{,}5 \cdot 10^{11}$; *4* — $6{,}2 \cdot 10^{12}$

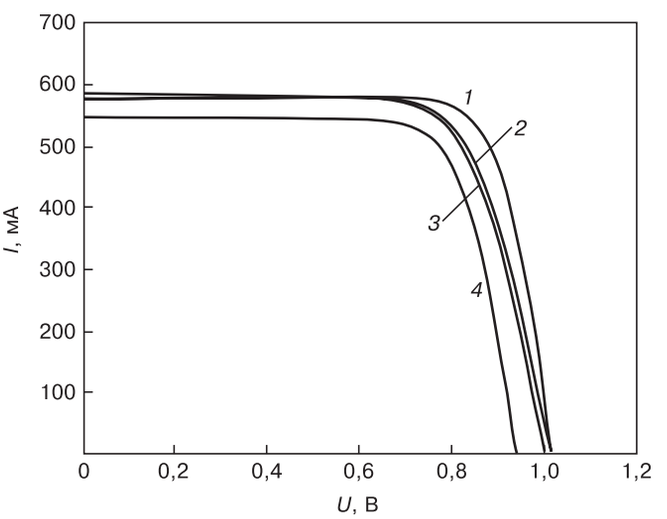



Рис. 5. Световые ВАХ исследованного СЭ:
*1* — исходная ВАХ; *2* — Ф = $10^{12}$ см$^{-2}$; *3* —$10^{13}$; *4* —$10^{14}$

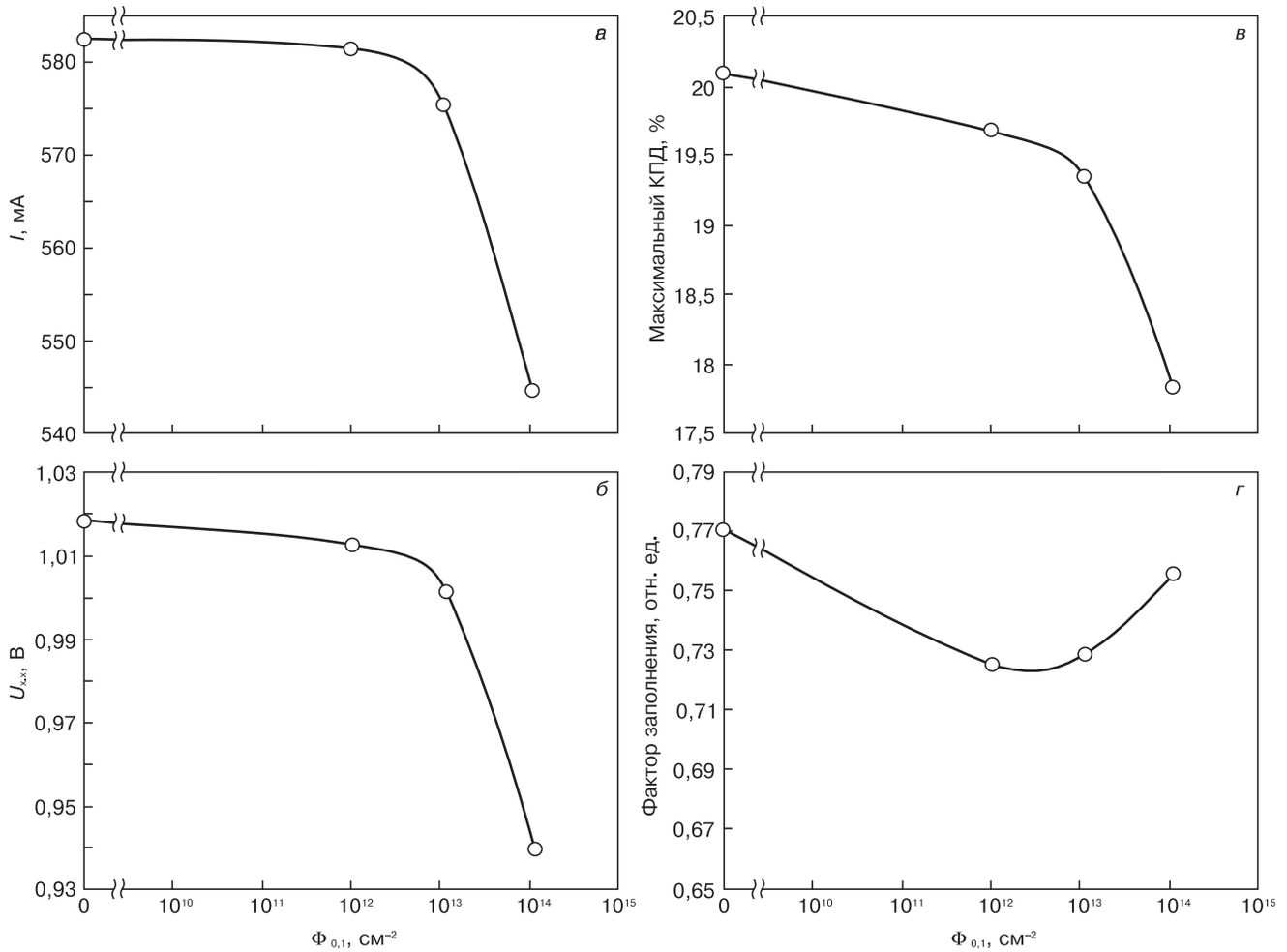



Рис. 6. Изменение тока короткого замыкания (*а*), напряжения холостого хода (*б*), максимального КПД (*в*) и фактора заполнения (*г*) при воздействии быстрых электронов

имеющимися литературными данными по радиационно–индуцированной деградации СЭ: в первую очередь снижается фоточувствительность в длинноволновой части спектра, что объясняется уменьшением глубины сбора генерированных светом неравновесных носителей заряда вследствие уменьшения диффузионной длины неосновных носителей в полупроводниках при радиационном облучении [13].

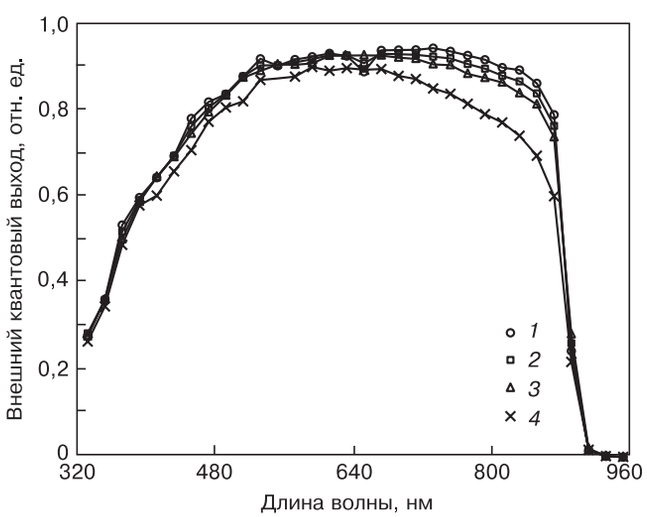



Рис. 7. Влияние облучения быстрыми электронами на спектральные характеристики исследованного СЭ:
*1* — исходный спектр; *2* — Ф = $10^{12}$ см$^{-2}$;
*3* — $10^{13}$ ; *4* — $10^{14}$

На рис. 5 представлены световые ВАХ исследованного СЭ, измеренные до и после облучения различными флюенсами быстрых электронов.

Так же, как и в случае облучения быстрыми нейронами, из измеренных световых ВАХ рассчитывали значения тока короткого замыкания, напряжения холостого хода, максимального КПД и фактора заполнения (рис. 6).

Влияние электронного облучения на спектры фоточувствительности исследованного СЭ, измеренные до и после облучения быстрыми электронами представлены на рис. 7.

Из построенных зависимостей можно предположить, что воздействие электронным облучением схоже с воздействием быстрыми нейтронами. Так же, как и в случае с облучением быстрыми нейтронами, уменьшаются значения напряжение холостого хода, ток короткого замыкания и КПД солнечного элемента.

Деградация спектральной характеристики при облучении электронами ярко выражена в «красной» области спектра. Это свидетельствует об уменьшении вклада в фоток базовой области прибора. Можно предположить, что при облучении снижается диффузионная длина неосновных носителей заряда в базе.

## Заключение

Установлено, что влияние температуры на характеристики полупроводникового прибора связано с резким повышением его проводимости.

Обнаружено, что при облучении исследованных СЭ быстрыми нейтронами и электронами ВАХ смещаются в сторону уменьшения значения тока и напряжения. Изменения ВАХ наиболее заметные при воздействии быстрыми нейтронами с флюенсом выше $6{,}5 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ и при воздействием флюенсом электронов выше $10^{14}$ см$^{-2}$. Ввиду уменьшения рабочих параметров исследованных СЭ их КПД снизился от исходного значения 21,1 % до 16,3 и 17,8 % при облучении быстрыми нейтронами и быстрыми электронами соответственно.

Установлено, что при воздействии облучения ток короткого замыкания снижается с исходного значения 582 до 533 мА (при облучении нейтронами) и 544 мА (при воздействии электронами). Деградация СЭ по $I_{кз}$ обусловлена уменьшением времени жизни и диффузионной длинны в квазинейтральных областях структуры неосновных носителей заряда, что связано с возникновением центров рекомбинаций в области базы СЭ.

Показано, что в результате облучения напряжение холостого хода снизилось с 1,04 до 0,95 В при нейтронном, и с 1,01 до 0,94 В при электроном воздействии. Изменения $U_{х.х}$ вызвано уменьшением диффузионной длины носителей заряда, что обусловлено возрастанием тока насыщения под влиянием уменьшения диффузной длины носителей заряда (а также увеличением генерационной составляющей в области пространственного заряда).

Облучение высокоэнергетическими частицами приводит к деградации спектрального отклика СЭ главным образом в длинноволновой части спектра. Это вызвано преобладающим снижением собирания фотогенерированных носителей заряда из объема полупроводника (GaAs), где поглощается основная часть фотоизлучения для гетероструктуры, по сравнению с поверхностным слоем GaAlAs.

### *Библиографический список*


1. **Таперо, К. И.** Радиационные эффекты в изделиях электронной техники / К. И. Таперо, С. И. Диденко – М. : МИСиС, 2013. – 350 с.

2. **Davis, A. J.** Solar minimum spectra of galactic cosmic rays and their implications for models of the near–earth radiation environment / A. J. Davis, R. A. Mewaldt, C. M. S. Cohen, A. C. Cummings, J. S. George, R. A. Leske, E. C. Stone, M. E. Wiedenbeck, N. E. Yanasak, E. R. Christian, T. T. Von Rosenvinge, W. R. Binns, P. L. Hink // J. Geophysical Res. – 2001. – V. 106, N A12. – P. 29979—29987.

3. International Standard ISO 15390: 2004. Space environment (natural and artificial) — Galactic cosmic ray model, [Электронный ресурс] // ISO 2004. Режим доступа: http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=37095

4. **Nymmik, R. A.** Some problems with developing a standard for determining solar energetic particle fluxes / R. A. Nymmik // Adv. in Space Res. – 2011. – V. 47, N. 4. – P.622—626.

5. **Sexton, F. W.** Destructive single–event effects in semiconductor devices and ICs / F. W. Sexton // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2003. – V. 50, N 3. – P. 603—621.

6. **Xapsos, M. A.** Probability model for worst–case solar proton event fluences, / M. A. Xapsos, G. P. Summers, J. L. Barth, E. G. Stassinopoulos, E. A. Burke // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1999. – V. 46, N 6. – P. 1481—1485.

7. **Johnston, A. H.** Optoelectronic devices with complex failure modes // IEEE NSREC Short Course. – 2000. – P. III–1—III–73.

8. **Вологдин, Э. Н.** Интегральные радиационные изменения параметров полупроводниковых материалов / Э. Н. Вологдин, А. П. Лысенко – М. : МГИЭМ, 1999. – 98 с.

9. **Кольцов, Г. И.** Изучение дефектных центров в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^{V}$, образованных при радиационном воздействии и формировании ионно–легированных $p^+$—$n$–структур / Г. И. Кольцов, С. И. Диденко, С. Ю. Юрчук, Н. А. Мусалитин// Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2005. – № 3. – С. 71—77.

10. **Корольченко, А. С.** Исследование спектральных и фотоэлектрических параметров высоковольтных многопереходных солнечных батарей / А. С. Корольченко, С. А. Леготин, С. И. Диденко, С. П. Кобелева, М. Н. Орлова, В. Н. Мурашев // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2010. – № 2. – С. 50—54.

11. **Ладыгин, Е. А.** Основные типы радиационных центров и их влияние на электрофизические параметры кремниевых диодных структур при обработке быстрыми электронами / Е. А. Ладыгин, М. Н. Орлова, Д. Л. Волков // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2007. – № 2. – С. 22—26.

12. **Корольченко, А. С.** Новое поколение солнечных батарей – гибридные солнечные батареи с нанокластерами / А. С. Корольченко, С. А. Леготин, В. Н. Мурашев, М. Н. Орлова // Металлург. – 2010. – № 5. – С. 75—77.

13. **Таперо, К. И.** Исследование деградации GaAs/Ge солнечных элементов вследствие радиационно–индуцированных эффектов структурных повреждений / К. И. Таперо, Г. В. Демидась, И. В. Щемеров // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру. – 2011. – Вып. 3. – С. 46—51.


*Статья поступила в редакцию 13 июня 2013 г.*

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 3, pp. 217—223.

## Study of Degradation of Photovoltaic Cells Based on $A^3B^5$ Nanoheterostructures Under Ionizing Radiation

**Marina Nikolaevna Orlova**[1] — Cand. Sci. (Eng), Assistant Professor (xomnx@mail.ru); **Sergey Yuryevich Yurchuk**[1] — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assistant Professor (yurchuk60@mail.ru); **Sergey Ivanovich Didenko**[1] — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assistant Professor (sdi13@mail.ru); **Konstantin Ivanovich Tapero**[2] — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Science Advisor (tapero@bk.ru).

***[1]National University of Science and Technology «MISiS»,***
*4 Leninskiy prospekt, Moscow 119049, Russia*

***[2]Research Institute of Scientific Instruments (RISI),***
*8 Turaevo Industrial Zone, Lytkarino,*
*Moscow region 140080, Russia*

**Abstract.** Solar radiation is practically inexhaustible and environmentally friendly source of energy. Solar panels are classified as devices very sensitive to radiation. Therefore, the problem of creating radiation–resistant solar panels is quite acute. In operation, solar batteries (SB) are exposed to hard corpuscular radiation (radiation belts, solar and cosmic radiation), resulting in the structure of accumulated violations leading to a gradual deterioration of their electrical characteristics. Conducted experimental studies of single–degradation characteristics of solar cells (SE) based on GaAs with Ge substrate due to the structural damage produced by irradiation with fast neutrons and electrons, step by irradiation with fast neutrons and electrons with different fluence. Before and after each set of neutron fluence and electrons were measured light current–voltage characteristics (CVC) and photosensitivity spectra of the AOC. Determined from the measured CVC following parameters: fault current circuit voltage with a maximum coefficient of performance (COP) (ratio of maximum power to the product of the flux density of solar energy and the cell area), fill factor (the ratio of maximum power to the product of the short–circuit current and voltage idling).

**Key word:** solar cells, GaAs, degradation, neutron radiation, electron radiation.

### *References*

1. Tapero K. I., Didenko S. I. *Radiatsionnie effekti v izdeliyah elektronnoi tehniki* [Radiation effects in electronics]. Moscow: Izdatelskii dom MISiS, 2013. 350 p. (In Russ.)

2. Davis A. J., Mewaldt R. A., Cohen C. M. S., Cummings A. C., George J. S., Leske R. A., Stone E. C., Wiedenbeck M. E., Yanasak N. E., Christian E. R., Von Rosenvinge T. T., Binns W. R., Hink P. L. Solar minimum spectra of galactic cosmic rays and their implications for models of the near–earth radiation environment. *J. Geophysical Res.* 2001. vol. 106, no. A12, pp. 29979—29987.

3. International Standard ISO 15390: 2004. Space environment (natural and artificial) — Galactic cosmic ray model [Elektronnyi resurs] // ISO 2004. http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=37095

4. Nymmik R. A. Some problems with developing a standard for determining solar energetic particle fluxes. *Advances in Space Research*. 2011, vol. 47, no. 4, pp. 622—626.

5. Sexton F. W. Destructive single–event effects in semiconductor devices and ICs. *IEEE Trans. Nucl. Sci*. 2003, vol. 50, no. 3, pp. 603—621. DOI: 10.1109/TNS.2003.813137

6. Xapsos M. A., Summers G. P., Barth J. L., Stassinopoulos E. G., Burke E. A. Probability Model for Worst–Case Solar Proton Event Fluences. *IEEE Trans. Nucl. Sci*. 1999, vol. 46, no. 6, pp. 1481—1485. DOI: 10.1109/23.819111

7. Johnston A. H. Optoelectronic Devices with Complex Failure Modes. *IEEE NSREC Short Course*. 2000, pp. III–1—III–73.

8. Vologdin E. N., Lysenko A. P. *Integralnie radiatsionnie izmeneniya parametrov poluprovodnikovih materialov* [Integral radiation changes of parameters of semiconductor materials]. Moscow: MGIEM, 1999. 98 p. (In Russ.)

9. Kol'tsov G. I., Didenko S. I., Yurchuk S. Yu., Musalitin N. A. Study of defect centers in semiconductor III–V compounds formed when radiation exposure and formation of the ion–doped $p^+$–$n$–structures. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2005, no. 3, pp. 71—77. (In Russ.)

10. Korol'chenko A. S., Legotin S. A., Didenko S. I., Kobeleva S. P., Orlova M. N., Murashev V. N. Study of spectral and photovoltaic parameters of the high voltage multijunction solar cells. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2010, no. 2, pp. 50—54. (In Russ.)

11. Ladygin E. A., Orlova M. N., Volkov D. L. The main types of radiation centers and their influence on the electrophysical parameters of silicon diode structures in the processing of fast electron irradiation. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2007, no. 2, pp. 22—26. (In Russ.)

12. Korol'chenko A. S., Legotin S. A., Murashev V. N., Orlova M. N. A new generation of solar cells and hybrid solar cells with nano–clusters. *Metallurg*. 2010, no. 5, pp. 75—77. (In Russ.)

13. Tapero K. I., Demidas G. V., Shemerov I. V. Study of the degradation of GaAs/Ge solar cells due to radiation–induced effects of structural damage. *Voprosi atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Fizika radiatsionnogo vozdeistviya na radioelektronnuyu apparaturu*. 2011, no. 3, pp. 46—51. (In Russ.)

*Received June 13, 2013*

* * *

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 224—227.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609–3577–2014–3–224–227

УДК 669.715:620.193

# ВЛИЯНИЕ ИТТРИЯ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АК1М2

© 2013 г. А. Э. Бердиев[1], И. Н. Ганиев[1], Х. Х. Ниезов[2], Ф. У. Обидов[2], Р. А. Исмоилов[2]

[1]Институт химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан, ул. Айни, д. 299/2, Душанбе, 734063, Республика Таджикистан

[2]Государственное научно–экспериментальное и производственное учреждение АН Республики Таджикистан, ул. Айни, д. 299, г. Душанбе, 734063, Республика Таджикистан

Потенциодинамическим методом со скоростью развертки потенциала 2 мВ · $с^{-1}$ исследовано коррозионно–электрохимическое поведение сплава АК1М2, легированного иттрием в среде электролита NaCl различной концентрации. Показано, что добавки иттрия снижают скорость анодной коррозии исходного сплава АК1М2 почти в два раза. Установлено, что увеличение концентрации хлорид–ионов способствует росту скорости анодной коррозии независимо от содержания иттрия в сплаве АК1М2. При этом потенциалы коррозии и питтингообразования смещаются в отрицательную область.

**Ключевые слова:** сплав АК1М2, иттрий, потенциодинамический метод, анодное поведение, потенциал коррозии, потенциал питингообразования, потенциал репассивации, скорость коррозии, среда NaCl.

## Введение

Сочетание физических, механических и химических свойств алюминия определяет его широкое применение практически во всех областях техники, в первую очередь в виде его сплавов с другими металлами. В электротехнике алюминий успешно заменяет медь, особенно в производстве массивных проводников, например в воздушных линиях, высоковольтных кабелях, шинах распределительных устройств, трансформаторах.

Сверхчистый алюминий и его сплавы используют в производстве электрических конденсаторов и выпрямителей, действие которых основано на способности оксидной пленки алюминия пропускать электрический ток только в одном направлении. Сверхчистый алюминий, очищенный зонной плавкой, применяют для синтеза полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{V}$, широко используемых для производства полупроводниковых приборов. Чистый алюминий нашел свое применение в производстве разного рода зеркальных отражателей. Алюминий высокой чистоты защищает металлические поверхности от действия атмосферной коррозии (плакирование, алюминиевая краска). Благодаря относительно низкому сечению поглощения нейтронов алюминий применяют как конструкционный материал в ядерных реакторах.

Сплавы АК1 и АК1М2 на основе особочистого алюминия марки А5N (99,999 % Al) используют в микроэлектронике в качестве мишеней при напылении токопроводящих дорожек в интегральных микросхемах [1]. Повышение коррозионной стойкости указанных сплавов путем легирования является важной задачей современного материаловедения: чем выше коррозионная стойкость сплавов, тем дальше и надежнее будут работать изделия электронной техники, изготовленные из них. В данном направлении особое место отводится правильному подбору легирующего компонента к этим сплавам. Известно, что редкоземельные металлы **(РЗМ)** в малых количествах повышают коррозионную стойкость алюминия [2]. Сведений о влиянии РЗМ на коррозионно–электрохимическое поведение сплавов на основе особочистого алюминия для изделий электрон-

**Бердиев Асадкул Эгамович**[1] — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, лаборатория «Коррозионностойкие материалы», e–mail: berdiev75@mail.ru; **Ганиев Изатулло Наврузович**[1] — академик АН Республики Таджикистан, проф., доктор хим. наук, заведующий лабораторией «Коррозионностойкие материалы», e–mail: ganiev48@mail.ru; **Ниезов Хамза Хамрокулович**[2] — научный сотрудник; **Обидов Фатхулло Убайдович**[2] — директор, e–mail: mavod@ rambler.ru; **Исмоилов Ризо Ахмедович**[2] – научный сотрудник.

ной техники авторами в литературе не обнаружены. Поэтому в настоящей работе в качестве легирующей добавки к сплаву АК1М2 был выбран иттрий.

Известно, что благодаря целому ряду сочетаний свойств иттрий нашел применение в промышленности, металлургии, электронике и т. д. [2—4]. При легировании иттрием в результате изменения структуры улучшаются механические свойства и повышается жаростойкость сплавов. В связи с тем, что механизм электрохимической коррозии сплавов алюминия в нейтральной среде электролита NaCl носит анодный характер, необходимо определить параметры, определяющие этот процесс. Прежде всего это плотность тока анодной коррозии ($i_{кор.}$, А/м$^2$), с помощью которой рассчитывают скорость электрохимической коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, г/(м$^2 \cdot$ ч)), а также электрохимические потенциалы коррозии ($-E_{кор.}$, В), питингообразования ($-E_{п.о.}$, В) и репассивации ($-E_{р.п.}$, В). С помощью последних и по их сравнительной величине дается оценка влияния легирующего компонента на коррозионную стойкости базового сплава АК1М2.

Цель работы — исследование влияния добавок иттрия на коррозионно–электрохимические свойства сплава АК1М2 в среде электролита NaCl. Для достижения поставленной цели определяли основные электрохимические параметры и скорости коррозии сплава АК1М2, содержащего иттрий.

### Образцы и методы исследования

Для проведения исследований первоначально синтезировали базовый сплав АК1М2 из лигатур на основе особочистого алюминия с кремнием (10 % (мас.)) и медью (5 % (мас.)). Далее полученный сплав подвергали химическому анализу на содержание кремния и меди. При отклонении состава сплавов более чем на 1—2 % (мас.) сплавы заново синтезировали. Затем базовый сплав АК1М2 легировали лигатурой алюминия с иттрием (7 % (мас.)) из расчета от 0,005 до 0,5 % (мас.) иттрия. Полученные сплавы подвергали химическому анализу на содержание иттрия.

Из полученных в печах СШОЛ сплавов отливали цилиндрические образцы длиной 100 мм и диаметром 8 мм, торцевая часть которых служила рабочим электродом.

Исследования проводили на потенциостате ПИ–50–1 с самописцем ЛКД–4 в среде 0,03–, 0,3– и 3%–ного раствора электролита NaCl при скорости развертки потенциала 2 мВ $\cdot$ с$^{-1}$ по методикам, описанным в работах [3—5]. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Все значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Поляризационные кривые фиксировали с помощью самописца ЛКД–4. По изменению хода потенциала и тока определяли основные электрохимические параметры.

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 и 2 и на рисунке представлены полученные результаты. Потенциал свободной коррозии сплава АК1М2 с различным содержанием иттрия независимо от концентрации электролита и времени смещается в положительную область на начальном этапе. Потенциалы свободной коррозии у всех исследованных сплавов через 20—30 мин приобретали постоянное значение. Наибольший сдвиг потенциала наблюдали у сплава, содержащего 0,05 % (мас.) иттрия. Так, после 30 мин выдержки в растворе электролита 3%–ного NaCl значение потенциала свободной коррозии сплава, содержащего 0,05 % (мас.) иттрия, составляет 0,606 В, а у сплава с добавкой 0,5 % (мас.) иттрия — 0,7 В. Подобная тенденция имеет место во всех трех средах электролита NaCl (см. табл. 1).

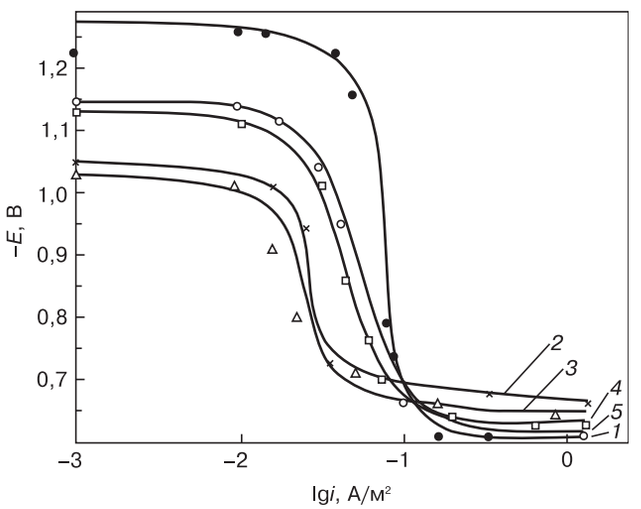
Электрохимические характеристики исследованных сплавов в указанных выше условиях при подаче внешнего источника тока изменяются сле-

Таблица 1

**Временная зависимость потенциала ($-E_{св.к}$, В) свободной коррозии сплава АК1М2 от содержания иттрия в среде 0,03%– и 3%–ного электролита NaCl**

| Время выдержки, мин | Содержание иттрия, % (мас.) | | | | Содержание иттрия, % (мас.) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,005 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 0,005 | 0,05 | 0,1 | 0,5 |
| | *0,03%–ный раствор NaCl* | | | | *3%–ный раствор NaCl* | | | |
| 1/10 | 0,900 | 0,820 | 0,873 | 0,890 | 0,940 | 0,870 | 0,930 | 0,940 |
| 1/8 | 0,863 | 0,788 | 0,815 | 0,750 | 0,900 | 0,810 | 0,850 | 0,900 |
| 1/4 | 0,790 | 0,763 | 0,790 | 0,800 | 0,870 | 0,770 | 0,820 | 0,870 |
| 1/2 | 0,760 | 0,742 | 0,770 | 0,783 | 0,810 | 0,700 | 0,785 | 0,833 |
| 1 | 0,720 | 0,680 | 0,720 | 0,725 | 0,780 | 0,684 | 0,752 | 0,808 |
| 2 | 0,700 | 0,650 | 0,700 | 0,710 | 0,700 | 0,670 | 0,700 | 0,760 |
| 3 | 0,684 | 0,630 | 0,666 | 0,680 | 0,680 | 0,660 | 0,644 | 0,742 |
| 4 | 0,665 | 0,600 | 0,630 | 0,610 | 0,640 | 0,654 | 0,635 | 0,735 |
| 5 | 0,630 | 0,585 | 0,600 | 0,610 | 0,635 | 0,640 | 0,630 | 0,720 |
| 10 | 0,600 | 0,580 | 0,588 | 0,596 | 0,630 | 0,630 | 0,625 | 0,710 |
| 15 | 0,580 | 0,570 | 0,580 | 0,583 | 0,630 | 0,610 | 0,620 | 0,705 |
| 20 | 0,570 | 0,562 | 0,575 | 0,580 | 0,630 | 0,606 | 0,620 | 0,700 |
| 25 | | | | | | | | |
| 30 | | | | | | | | |
| 40 | | | | | | | | |
| 50 | | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | | |

дующим образом. В целом потенциал коррозии смещается в область положительных значений, однако в интервале исследованных составов иттрия отмечен несколько иной характер, т. е. сплав, содержащий 0,05 % (мас.) иттрия характеризуется самым положительным значением потенциала коррозии. Дальнейшее повышение концентрации легирующей добавки способствует смещению потенциала коррозии в отрицательную область (см. табл. 1).




Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) сплава АК1М2 с различным содержанием иттрия в среде электролита 3%–ного NaCl при 298 К:
*1* — 0; *2* — 0,005 % (мас.); *3* — 0, 05 % (мас.);
*4* — 0,1 % (мас.); *5* — 0,5 % (мас.)

В табл. 2 приведены коррозионно–электрохимические характеристики сплава АК1М2, легированного иттрием, в среде электролита NaCl. Из данных табл. 2 видно, что потенциалы питтингообразования и репассивации при легировании иттрием также растут. Смещение электрохимических потенциалов в положительную область сопровождается уменьшением плотности тока коррозии (см. табл. 2).

С увеличением концентрации хлорид–ионов потенциал коррозии ($-E_{кор.}$) смещается в отрицательную область, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости сплавов с ростом агрессивности коррозионной среды. Эта зависимость подтверждается расчетом скорости коррозии ($K$) из значений плотности тока коррозии ($i_{кор}$) из катодной ветви потенциодинамических кривых [2, 3].

Как видно из данных табл. 2, добавки иттрия до 0,05 % (мас.) во всех исследованных средах снижают скорость коррозии сплавов. В частности, в среде 0,03%–ного NaCl — от $6{,}09 \cdot 10^{-4}$ до $3{,}68 \cdot 10^{-4}$ г/(м$^2$ · ч). На рисунке представлены анодные ветви поляризационных кривых сплава АК1М2, легированного иттрием, в среде 3%–ного электролита NaCl. Как видно из рисунка, анодные кривые, относящиеся к сплавам, содержащим иттрий, расположены в области положительных потенциалов, т. е. левее кривой базового сплава АК1М2, что свидетельствует об их анодной устойчивости. Из полученных анодных кривых были определены значения потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации (см. табл. 2).

Таблица 2

**Коррозионно–электрохимические характеристики сплава АК1М2, легированного иттрием, в среде электролита NaCl**

| Среда | Содержание иттрия в сплаве АК1М2, % (мас.) | Электрохимические характеристики | | | | Скорость коррозии | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $-E_{св.кор,}$ В | $-E_{кор,}$ В | $-E_{п.о,}$ В | $-E_{р.п,}$ В | $i_{кор,}$, А/м$^2$ | $K \cdot 10^{-3}$, г/(м$^2$ · ч) |
| 0,03% NaCl | 0 | 0,584 | 1,020 | 0,550 | 0,660 | 0,0182 | 6,09 |
| | 0,005 | 0,570 | 0,975 | 0,580 | 0,650 | 0,0165 | 5,52 |
| | 0,05 | 0,562 | 0,950 | 0,484 | 0,600 | 0,011 | 3,68 |
| | 0,1 | 0,575 | 1,000 | 0,450 | 0,680 | 0,014 | 4,69 |
| | 0,5 | 0,580 | 1,000 | 0,420 | 0,580 | 0,0155 | 5,19 |
| 0,3% NaCl | 0 | 0,642 | 1,074 | 0,660 | 0,700 | 0,021 | 7,035 |
| | 0,005 | 0,610 | 1,004 | 0,650 | 0,700 | 0,017 | 5,69 |
| | 0,05 | 0,600 | 0,980 | 0,640 | 0,680 | 0,013 | 4,36 |
| | 0,1 | 0,610 | 1,010 | 0,630 | 0,660 | 0,015 | 5,02 |
| | 0,5 | 0,650 | 1,037 | 0,624 | 0,660 | 0,016 | 5,36 |
| 3% NaCl | 0 | 0,685 | 1,200 | 0,700 | 0,780 | 0,027 | 9,045 |
| | 0,005 | 0,630 | 1,055 | 0,680 | 0,720 | 0,0188 | 6,29 |
| | 0,05 | 0,606 | 1,020 | 0,675 | 0,720 | 0,0140 | 4,69 |
| | 0,1 | 0,620 | 1,128 | 0,664 | 0,710 | 0,0166 | 5,56 |
| | 0,5 | 0,700 | 1,740 | 0,660 | 0,700 | 0,0181 | 6,06 |

В разбавленном хлорид–ионами растворе сплавы, легированные иттрием, более пассивны и показывают высокую устойчивость к коррозионным разрушениям, о чем свидетельствует сдвиг $E_{п.о.}$ в область положительных потенциалов по мере разбавления раствора.

## Заключение

Установлено, что легирование сплава АК1М2 до 0,5 % (мас.) иттрием уменьшает скорость коррозии в среде электролита NaCl. При этом с ростом концентрации легирующего компонента отмечено смещение в положительную область потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. Повышение концентрации хлорид–ионов электролита способствует уменьшению потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов и увеличению скорости их коррозии.

*Библиографический список*

1. **Вахобов, А. В.** Особочистый алюминий и его сплавы / А. В. Вахобов, Ф. У. Обидов, Р. У. Вахобова. – Душанбе : Дониш, 1999. – Т. 1/2. – 535 с.

2. **Ганиев, И. Н.** Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами Периодической системы. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральной среде / И. Н. Ганиев, Т. М. Умарова, З. Р. Обидов. – Саарбрюккен (Германия) : LAP Lambert Academic Publ., 2011. – 208 с.

3. **Ганиев, И. Н.** Потенциодинамическое исследование низколегированных электротехнических сплавов / И. Н. Ганиев, Б. Ш. Нарзиев, Р. О. Баротов // Докл. АН РТ. – 2008. – Т. 51, № 10. – С. 750—754.

4. **Ганиев, И. Н.** Влияние циркония, кальция и бария на коррозионно–электрохимическое поведение алюминия / И. Н. Ганиев, Р. О. Баротов, М. Б. Иноятов // Журн. прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 11. – С. 1815—1818.

5. **Нарзиев, Б. Ш.** Анодное поведение и окисление сплава Al + 0,2 % Mg с РЗМ. Коррозионно–электрохимические и кинетические свойства сплавов алюминия с магнием и редкоземельными металлами / Б. Ш. Нарзиев, И. Н. Ганиев. – Саарбрюккен (Германия) : LAP Lambert Academic Publ., 2012. – 108 с.

*Статья поступила в редакцию 14 декабря 2013 г.*

*ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 3, pp. 224—227.*

## Influence of Yttrium on the Anodic Behavior of the Alloy AK1M2

**Asadkul Egamovich Berdiev**[1] — Ph.D., Senior Researcher, «Corrosion–resistant material» (berdiev75@mail.ru); **Izatullo Navruzovich Ganiev**[1] — Prof., Academician of the Republic of Tajikistan, Head of the Laboratory, «Corrosion–resistant material» (ganiev48@mail.ru); **Hamza Hamrokulovich Niyozov**[2] — Researcher; **Fathullo Ubaydovich Obidov**[2] — Director of the Institute (mavod@rambler.ru); **Rizo Akhmedovich Ismoilov**[2] — Researcher.

***[1]V. I. Nikitin Institute of Chemistry,***
*299/2 Aini Str., Dushanbe 734063, Republic of Tajikistan*

***[2]State Scientific Experimental and Industrial Institution of the Academy of Sciences of Tajikistan,***
*299 Aini Str., Dushanbe 734063, Republic of Tajikistan*

**Abstract.** Potentiodynamic method at a rate of 2 mV/s$^{-1}$ potential sweep the corrosion–electrochemical behavior of the alloy AK1M2 doped yttrium electrolyte NaCl in the medium with different concentrations. It is shown that the addition of yttrium reduce corrosion rate of the anode alloy AK1M2 source nearly doubled. Increasing the concentration of chloride ions promotes the corrosion rate of the anode, regardless of the yttrium content in the alloy AK1M2. At the same time, and pitting corrosion potentials are shifted in the negative region.

**Key words**: alloy AK1M2, yttrium, potentiodynamic method, anodic behavior, corrosion potential, the potential pitingoobrazovaniya, repassivatsii potential, corrosion rate, environment NaCl.

*References*

1. Vakhobov A. V., Obidov F. U., Vakhobova R. U. *Osobochistyi alyuminii i ego splavy* [High–purity aluminum and its alloys]. Dushanbe: Donish, 1999, vol. 1/2. 535 p. (In Russ.)

2. Ganiev I. N., Umarova T. M., Obidov Z. R. *Korroziya dvoinykh splavov alyuminiya s elementami Periodicheskoi sistemy. Korroziya dvoinykh alyuminievykh splavov v neitral'noi srede* [Corrosion of binary alloys of aluminum with elements of the Periodic Table. Double corrosion of aluminum alloys in a neutral environment]. Saarbrücken (Germany): LAP Lambert Academic Publ., 2011. 208 p. (In Russ.)

3. Ganiev I. N., Nazriev B. Sh., Barotov R. O. Potentiodynamic study electrical alloyed alloys. *Doklady AN RT*. 2008, vol. 51, no. 10, pp. 750—754. (In Russ.)

4. Ganiev I. N., Barotov R. O., Inoyatov M. B. Influence of zirconium, calcium and barium corrosion–electrochemical behavior of aluminum. *Zhurnal prikladnoi khimii = Russian Journal of Applied Chemistry*. 2004, vol. 77, no. 6, pp. 1815—1818. (In Russ.)

5. Nazriev B. Sh., Ganiev I. N. *Anodnoe povedenie i okislenie splava Al + 0,2 % Mg c RZM. Korrozionno–elektrokhimicheskie i kineticheskie svoistva splavov alyuminiya s magniem i redkozemel'nymi metallami* [Anodic behavior and oxidation of the alloy Al + 0,2% Mg c REM. Corrosion Electrochemical and kinetic properties of aluminum alloys with magnesium and rare earth metals]. Saarbrücken (Germany): LAP Lambert Academic Publ., 2012. 108 p.

*Received December 14, 2013*

* * *

# К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

*Научно–технический журнал «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники» публикует на русском языке оригинальные и обзорные (заказные) статьи.*

*Адресован российским и зарубежным специалистам в области материаловедения и технологии полупроводниковых, диэлектрических и других материалов электронной техники.*

Статья, направляемая в редакцию журнала, должна соответствовать тематическим разделам журнала «Известия вузов. Материалы электронной техники», содержать оригинальные авторские научные результаты и быть оформлена согласно настоящим требованиям.

Статья представляется в следующем виде:

1. Распечатанной через 2 интервала с размером шрифта не меньше 12 пунктов в 2 экз.; с левой стороны страницы должно быть свободное поле шириной 30 мм, с правой — шириной 15 мм.

2. К распечатке необходимо проложить электронную версию статьи, подготовленную в MS Word с соблюдением правил:

а) текст форматируется только по левому краю (без выравнивания по правому), это касается и заголовков, переносы не ставятся, красная строка отсутствует;

б) абзацы отделяются друг от друга пустой строкой, все слова внутри абзацев разделяются только одним пробелом;

в) между словом и знаком препинания после слова пробел не ставить. После знака препинания должен быть пробел. Скобки снаружи отделяются пробелом, внутри — без пробела;

г) никакие разрядки слов не допускаются;

д) не надо украшать текст линейками и прочей псевдографикой.

3. Для ускорения подготовки журнала следует избегать перегрузки статей большим количеством формул, дублирования результатов в формулах, таблицах и рисунках.

4. Ориентировочный объем публикаций: для статьи — не более 16 стр. (включая рисунки, таблицы, аннотацию и список литературы), для краткого сообщения — не более 2 стр.

5. Первая страница статьи оформляется следующим образом:

– название статьи (должно быть лаконичным, как можно точнее отражать ее содержание);

– ФИО и место работы авторов;

– фамилия автора, ответственного за прохождение статьи в редакции и его e–mail (выделяется цветом или любым другим способом);

– аннотация *(порядка 150—200 слов с изложением конкретных результатов исследования)*;

– ключевые слова;

6. В конце статьи необходимо привести:

– фамилия, имя, отчество авторов (полностью); место работы каждого автора в именительном падеже; должность; ученая степень, адрес места работы;

– контактная информация (телефон, e–mail) для каждого автора при ее наличии;

*Эти данные должны приводиться на русском и английском языках.*

– перевод названия статьи, аннотации и ключевых слов на английский язык.

7. В статье должны сжато и четко излагаться современное состояние вопроса, цель работы, описание методики исследования и обсуждение полученных данных. Рекомендуется стандартизировать структуру статьи, используя подзаголовки: **Введение, Теоретический анализ, Методика, Экспериментальная часть, Результаты и их обсуждение, Заключение, Библиографический список.** Единицы измерения физико–технических величин давать по Международной системе (СИ).

8. Иллюстрации:

– чертежи должны быть четкими, пригодными для компьютерного воспроизведения. Не следует перегружать рисунки второстепенными данными, не имеющими прямого отношения к тексту статьи.

– представленные в электронном виде, должны быть в формате WMF, EPS или JPG; для фотографий — TIF (с разрешением не меньше 300 dpi); другие форматы по согласованию с редакцией.

– должны быть обязательно упомянуты в тексте и пронумерованы. (Подрисуночные подписи (если они имеются) прилагаются на отдельном листе).

9. Математические формулы (оформляемые отдельной строкой) должны набираться строго с использованием редактора формул *(Equation или MathType)*. Формулы в распечатках должны быть тщательно выверены автором, который несет за них полную ответственность.

10. Таблицы должны иметь тематический заголовок и последовательно пронумерованы. В тексте должны быть ссылки на все таблицы.