## ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

# материалы электронной 1′17 техники

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



### Учредитель:

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

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 1(77).

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: 119991, 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», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4. тел.: (499) 236–76–17.

Подписано в печать 11.07.2017. Формат 60×90/8. Печать офсетная. Заказ № 6039. Бумага офсетная. Печ. л. 9,5. Тираж 150. Цена свободная.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе 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 А. В. Щемерова 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, проф. (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) **Двуреченский А. В.,** проф., член-корр. 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) Сафаралиев Г. К., проф., член-корр. 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-корр. РАН (МИЭТ, Москва, Россия) Шварцбург А. Б., д-р физ.-мат. наук (ОИВТ РАН, Москва, Россия) Щербачев К. Д., канд. физ.-мат. наук (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Хернандо Б., 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», 2017@ НИТУ «МИСиС», 2017

# IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII

# MATERIALY Vol. 20 ELEKTRONNOI 1'17 TEKHNIKI

#### Editor-in-Chief

Yuri N. 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



Yuri V. 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 G. Kostishin, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.,

Head of Department of the Technology of Electronic Materials at the MISiS

Assistant Editor Arina A. Kosmynina

### EDITORIAL BOARD

- R. Kh. Akchurin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologics, Moscow, Bucsie
- of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia A. L. Aseev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Neuroinsitor, Russia, Status, Sta
- SB RAS, Novosibirsk, Russia V. T. Bublik, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology
- «MISiS», Moscow, Russia Yu. A. Chaplygin, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia
- Yu. V. Gulyaev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), *Kotelnikov Institute of Radio*
- Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia A. V. Dvurechenskii, Corresponding Member of the
- Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, Russia
- A. G. Kazanskii, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
- S. D. Kaloshkin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- S. P. Kobeleva, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia
- A. N. Kovalev, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia
- L. V. Kozhitov, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- N. S. Kozlova, Cand. Sci. (Phys.–Math.), National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- V. G. Litovchenko, Academician of the Ukrainian Academy of Sciences, *Institute of Semiconductors*

Physics, National Academy of Sciences in Ukraine, Kiev, Ukraine

- F. I. Manyakhin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- V. N. Mordkovich, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, RAS, Chernogolovka, Russia
- E. K. Naimi, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISiS», Moscow. Russia
- V. M. Novotortsev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia*
- G. K. Safaraliev, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Dagestan State University, Makhachkala, Republic of Dagestan, Russia
- K. D. Shcherbachev, Cand. Sci. (Phys.–Math.), National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- A. B. Shvartsburg, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Joint Institute for High Temperatures Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
- N. A. Sobolev, Prof., Aveiro University, Aveiro, Portugal
- P. A. Todua, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Research Center for Surface and Vacuum, Moscow, Russia
- A. K. Fedotov, Prof., Belarusian State University, Department of Energy Physics, Minsk, Belarus
   A. Ya. Vul', Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Ioffe Physico–
- A. Ya. Vul', Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Ioffe Physico– Technical Institute, Saint Petersburg, Russia
- B. Hernando, Prof., Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain
   D. J. Mapps, Prof., University of Plymouth, Plymouth, United Kingdom
- H.-X. Peng, Prof., University of Bristol, Bristol Centre for Nanoscience and Quantum Information Bristol, United Kingdom
- L. Vazquez, Ph. D., Prof., Universidad Complutense de Madrid, 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».

## Founders: National University of Science

and Technology «MISiS»

### Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2017, vol. 20, no. 1

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

### Address of correspondence: National University of Science

Autonal University of Science and Technology «MISiS», 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119991, Russia Tel./fax: +7(495)638-45-31, e-mail: met.misis@inbox.ru. http://met.misis.ru

The magazine

«Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. 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

ISSN 1609-3577 (print) ISSN 2413-6387 (online)

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017, том 20, № 1

### СОДЕРЖАНИЕ

<b>И. В. Запороцкова, Н. П. Борознина, Ю. Н. Пархоменко, Л. В. Кожитов</b> Сенсорные свойства углеродных нанотрубок5
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ
Д. И. Богомолов, В. Т. Бублик, Н. А. Верезуб, А. И. Простомолотов, Н. Ю. Табачкова
Исследование процесса пластического формования при получении термоэлектрического материала на основе теллурида висмута
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ
М. А. Борик, Р. М. Еремина, Е. Е. Ломонова, В. А. Мызина, В. В. Осико, И. И. Фазлижанов, В. А. Шустов, И. В. Яцык
Изучение кристаллов частично стабилизированного ZrO <sub>2</sub> легированных Се методом электронного парамагнитного резонанса32
ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
В. А. Тимофеев, А. И. Никифоров, А. Р. Туктамышев, А. А. Блошкин, В. И. Машанов, С. А. Тийс, И. Д. Лошкарев, Н. А. Байдакова
Упругонапряженные слои и наноостровки GeSiSn в многослоиных периодических структурах
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
<b>У. А. Марьина, В. А. Воробьев, А. П. Марьин</b> Синтез системы CaSnO <sub>3</sub> : Yb <sup>3+</sup> ,Er <sup>3+</sup> ,Ho <sup>3+</sup> и исследование ее люминесцентных свойств при ИК–возбуждении
В. С. Аносов, Д. В. Гомзиков, М. И. Ичетовкин, Л. А. Сейдман, Р. И. Тычкин Исследование процессов пайки кремниевых кристаллов мошных транзисторов в их корпуса
О. Г. Кошелев, П. Г. Басильев Раздельное определение фотоэлектрических параметров базовой области кремниевых структур p <sup>+</sup> —n(p)—n <sup>+</sup> -типа бесконтактным методом
по отношениям коэффициентов собирания при двух длинах волн
А. П. Кузьменко, Е. А. Гречушников, В. А. Харсеев, А. Н. Сальников
под влиянием микроуглеродных добавок

Фото на обложке — СЭМ изображение поверхности сколов для образцов, полученных методом РКУП (предоставлено авторами статьи «Исследование процесса пластического формования при получении термоэлектрического материала на основе теллурида висмута» Д. И. Богомоловым, В. Т. Бубликом, Н. А. Верезуб, А. И. Простомолотовым, Н. Ю. Табачковой, см. С. 22—31).

### ISSN 1609–3577 (print), ISSN 2413–6387 (online) Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2017, vol. 20, no. 1.

### Contents

I. V. Zaporotskova, N. P. Boroznina, Yu. N. Parkhomenko, L. V. Kozhitov
Sensor properties of carbon nanotubes
MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS
<b>D. I. Bogomolov, V. T. Bublik, N. A. Verezub, A. I. Prostomolotov, N. Yu. Tabachkova</b> Study of plastic forming in production of thermoelectric bismuth telluride based material
MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS
M. A. Borik, R. M. Eremina, E. E. Lomonova, V. A. Myzina, V. V. Osiko, I. I. Fazlizhanov, V. A. Shustov, I. V. Yatsyk Study of partially stabilized Ce doped ZrO <sub>2</sub> crystals by electron paramagnetic resonance
EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS
V. A. Timofeev, A. I. Nikiforov, A. R. Tuktamyshev, A. A. Bloshkin, V. I. Mashanov, S. A. Teys, I. D. Loshkarev, N. A. Baidakova Multilayered periodical structures with elastically strained GeSiSn layers and GeSiSn nanoislands38—44
PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY
<b>U. A. Mar'ina, V. A. Vorob'ev, A. P. Mar'in</b> Synthesis of system $CaSnO_3$ : Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> , Ho <sup>3+</sup> system and IR–excitation study of its luminescence
V. S. Anosov, D. V. Gomzikov, M. I. Ichetovkin, L. A. Seidman, R. I. Tychkin Study of high power transistor silicon chip soldering in housings
<b>O. G. Koshelev, N. G. Vasiljev</b> Separate determination of the photoelectric parameters of the base region of $n^+ - p(n) - p^+$ silicon structure by noncontact method based on quantum efficiency relation measurements at two wavelengths
<b>A. P. Kuzmenko, E. A. Grechushnikov, V. A. Kharseev, A. N. Salnikov</b> Micro carbon additive for performance improvement of the lead–acid battery

### Сенсорные свойства углеродных нанотрубок

### © 2017 г. И. В. Запороцкова<sup>1,§</sup>, Н. П. Борознина<sup>1</sup>, Ю. Н. Пархоменко<sup>2</sup>, Л. В. Кожитов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

Аннотация. Дан обзор научных публикаций последних лет, посвященных вопросам создания газовых и электрохимических сенсоров, в том числе биосенсоров, на основе углеродных нанотрубок. Представлены результаты экспериментального и теоретического изучения принципов и механизмов их работы. Описаны особенности строения углеродных нанотрубок. Рассмотрены основные закономерности структуры, энергетических характеристик и сенсорных свойств модифицированных полупроводящих систем на основе углеродных нанотрубок. Представлен анализ механизмов взаимодействия нанотубуленов с функциональными группами (в том числе, карбоксильной и аминной), металлическими наночастицами и полимерами, приводящих к образованию химически активных зондов для сенсорных устройств. Обсуждена возможность применения гранично-модифицированных однослойных углеродных нанотрубок для идентификации металлов. Представлены результаты компьютерного моделирования взаимодействия нанотрубок, гранично-модифицированных однослойных углеродных нанотрубок для идентификации металлов. Представлены результаты компьютерного моделирования взаимодействия нанотрубок, гранично-модифицированных однослойных углеродных нанотрубок для идентификации металлов. Представлены результаты компьютерного моделирования взаимодействия нанотрубок, гранично-модифицированных сроП и —NH<sub>2</sub>, с атомами и ионами калия, натрия и лития. Расчеты выполнены в рамках моделей молекулярного кластера с использованием расчетных методов MNDO и DFT. Построенные подобным образом сенсоры могут быть использованы для установления наличия и идентификации как собственно металлических атомов, так и их ионов, входящих в состав солей и щелочей.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, сенсорные свойства, сенсоры на основе углеродных нанотрубок, гранично-модифицированные нанотрубки, карбоксильная группа, аминогруппа

### Введение

Современный этап исследований нанотубулярных форм материалов определяется работами по поиску методов их получения, совершенствованию способов синтеза, изучению их свойств и попытками технологического применения этих наноматериалов. Подобные системы интересны сочетанием ряда параметров, недостижимых для традиционных монои поликристаллических структур. К наноматериалам относятся материалы, размеры которых хотя бы в одном параметре находятся в диапазоне 1—100 нм [1—3]. Их формы включают нульмерные (0D) и одномерные (1D) наноструктуры. К 0D-наноструктурам относят, например, квантовые точки [1]. Используя

<sup>§</sup> Автор для переписки

квантовые точки как строительные компоненты, были разработаны различные приложения, включая носители памяти, квантовые лазеры, оптические датчики. Открытие углеродных нанотрубок (1D-наноструктур) стало наиболее значительным достижением современной науки. Эта форма углерода по структуре занимает промежуточное положение между графитом и фуллеренами. Однако по многим свойствам она разительно отличается от них. Поэтому нанотрубки (или нанотубулены) следует рассматривать как новый материал с уникальными физико-химическими свойствами, открывающий большие возможности для широкого применения [4—8].

Углеродные нанотрубки (**УНТ**) могут найти применение в огромном количестве областей: добавки в полимеры, катализаторы, автоэлектронная эмиссия для катодных лучей осветительных элементов, плоские панели дисплеев, газоразрядные трубки в телекоммуникационных сетях, поглощение и экранирование электромагнитных волн, преобразование энергии, аноды в литиевых батареях, хранение водорода, композиты (заполнители или покрытия), нанозонды, датчики, суперконденсаторы и т. п. [9, 10]. Разнообразие новых и необычных механических, электрических и магнитных свойств

Запороцкова Ирина Владимировна<sup>1,§</sup> — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий, e-mail: irinazaporoskova@gmail.com; Борознина Наталья Павловна<sup>1</sup> — кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения, e-mail: n.z.1103@mail.ru; Пархоменко Юрий Николаевич<sup>2</sup> — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой материаловедения полупроводников и диэлектриков, e-mail: parkh@rambler.ru; Кожитов Лев Васильевич<sup>2</sup> — доктор техн. наук, профессор, профессор кафедры технологии материалов электроники, e-mail: kozitov@misis.ru

нанотрубок обеспечивает основу прорыва в наноэлектронике.

Так как нанотрубка является поверхностной структурой, то вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Это определяет аномально высокую удельную поверхность тубуленов, что, в свою очередь, задает особенности их электрохимических и сорбционных характеристик [11]. Высокая чувствительность электронных характеристик к присутствию молекул, сорбированных на поверхности, а также рекордное значение удельной поверхности, способствующее такой сорбции, делают УНТ перспективной основой для создания сверхминиатюрных химических и биологических сенсоров [12, 13]. Принцип работы таких сенсоров основан на изменении вольт-амперных характеристик нанотрубки в результате сорбции молекул определенного сорта на ее поверхности. Использование УНТ в качестве элементов сенсорных устройств является одним из наиболее интересных их применений в электронике. Такие сенсоры должны обладать высокой чувствительностью, селективностью, быстротой отклика и высокой скоростью восстановления.

Ниже дан обзор работ последних лет, посвященных вопросам создания сенсоров на основе УНТ и изучению механизмов их работы. Обобщены имеющиеся данные по теоретическому и экспериментальному изучению сенсоров на основе УНТ и исследованию сенсорной активности гранично– модифицированных функциональными группами углеродных тубуленов в отношении щелочных металлов.

### Особенности строения углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки были открыты и описаны в 1991 г. японским исследователем С. Ииджимой [5]. Одно из поразительных явлений, связанных с нанотрубками, состоит в том, что их свойства зависят от геометрии. Нанотрубки — это протяженные цилиндрические структуры диаметром от 1 до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрометров, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей. Их поверхность состоит из правильных шестичленных углеродных циклов (гексагонов) [4—10]. В зависимости от условий получения образуются одно- или многослойные тубулены, имеющие открытые или закрытые концы.

Структуру тубуленов обычно описывают в терминах бесконечных цилиндрических поверхностей, на которых расположены атомы углерода, связанные в единую сеть с гексагональными ячейками — *sp*<sup>2</sup>-сетку. Взаимная ориентация гексагональной сетки и продольной оси нанотрубки определяет важную структурную характеристику тубулена — хиральность. Хиральность нанотрубки характеризуется двумя целыми числами (п, т), которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Хиральность нанотрубки может быть также однозначно определена углом  $\Theta$  ( $\Theta$  — угол ориентации, или хиральный угол), образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Имеется очень много вариантов свертывания нанотрубок, но среди них выделяют те, в результате реализации которых не происходит искажения структуры гексагональной сетки. Этим направлениям отвечают углы  $\Theta = 0$  и 30°, что соответствует хиральности (n, 0) и (n, n) соответственно. От угла ориентации, или скручивания, зависят электрические свойства УНТ. Они могут проявлять как металлическую, так и полупроводниковую проводимость. Однако большинство трубок — это полупроводники с шириной запрещенной зоны от 0,1 до 2 эВ. Управляя их зонной структурой, можно создавать различные электронные приборы [10].

Все УНТ принято разделять на два вида: ахиральные и хиральные. Хиральные тубулены имеют винтовую симметрию, ахиральные — цилиндрическую и разделяются на два типа. В первом из них два ребра каждого гексагона параллельны оси цилиндра. Это так называемые *zig-zag* нанотрубки (рис. 1, *a*). Во втором — два ребра каждого гексагона перпендикулярны к оси цилиндра — это *arm-chair* нанотрубки (рис. 1, *б*).

В общем случае УНТ могут быть описаны заданием хирального вектора  $C_h$ :

$$\mathbf{C}_{\mathbf{h}} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2,\tag{1}$$

диаметра трубки  $d_t$ , хирального угла  $\Theta$  и основного вектора трансляции **T** (рис. 2).

Вектор С<sub>h</sub> связывает два кристаллографически эквивалентных состояния О и А на двумерной (2D) графеновой плоскости, в которых расположены атомы углерода. На рис. 2 показан хиральный угол  $\Theta$  нанотрубки типа *zig-zag* ( $\Theta = 0$ ) и единичные векторы a<sub>1</sub> и a<sub>2</sub> гексагональной решетки. Тубулену arm-chair соответствует угол  $\Theta = 30^\circ$ . Каждая пара символов (n, m) определяет различный способ скручивания графеновой поверхности в нанотрубку. Различия в хиральном угле  $\Theta$  и диаметре тубулена  $d_{\mathrm{t}}$  приводят к различиям в свойствах УНТ. В символике (n, m), используемой для точного определения хирального вектора C<sub>h</sub> в формуле (1), обозначение (п, т) относится к тубуленам, обладающим хиральной симметрией, (n, 0) — к zig-zag тубуленам, а (n, n) — к arm-chair тубуленам. Причем, чем больше знаение *n*, тем больше диаметр трубки.



Рис. 1. Идеализированные модели однослойных нанотрубок *zig–zag* (*a*) и *arm–chair* (б) Fig. 1. Idealized models of (*a*) *zig–zag* and (б) *arm–chair* monolayer nanotubes



Рис. 2. Основные параметры решетки нанотрубок: **ОА** = **C**<sub>h</sub> = n**a**<sub>1</sub> + m**a**<sub>2</sub> — хиральный вектор, определенный единичными векторами **a**<sub>1</sub> и **a**<sub>2</sub>;  $\Theta$  — хиральный угол; **ОВ** = **T** — вектор решетки одномерной элементарной ячейки; **т** — вектор трансляции

Fig. 2. Main parameters of nanotube lattice:

**OA** =  $C_h = na_1 + ma_2$  is the chiral vector specified by the unit vectors  $a_1$  and  $a_2$ ;  $\Theta$  is the chiral angle, **OB** = **T** is the lattice unit cell vector and  $\tau$  is the translation vector

В терминах индексов (*n*, *m*) диаметр тубулена можно записать следующим образом:

$$d_{\rm t} = \frac{C_{\rm h}}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{\rm c-c} \left(m^2 + mn + n^2\right)^{1/2}}{\pi}$$

где  $a_{\rm c-c}$  — расстояние между ближайшими атомами углерода (0,1421 нм в графите);  $C_{\rm h}$  — длина хирального вектора  $C_{\rm h}$ . Хиральный угол  $\Theta$  задается выражением

$$\Theta = \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{3}m}{m+2n} \right)$$

Чтобы изучить свойства УНТ как одномерных (1D) систем, необходимо определить вектор решетки **T**, направленный вдоль оси тубулена нормально к хиральному вектору  $\mathbf{C}_{\mathbf{h}}$  (см. рис. 2). Вектор **T** хирального тубулена может быть записан в виде

$$\Gamma = \frac{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2}{d_{\nu}}.$$

а для величины  $d_{\rm k}$  справедливо

 $d_{\mathbf{k}} = \begin{cases} d, \text{если } n - m \text{ не кратно } 3d; \\ 3d, \text{ если } n = m \text{ кратно } 3d, \end{cases}$ 

где *d* — наибольший общий делитель (*n*, *m*).

### Газовые сенсоры на основе углеродных нанотрубок

Так как нанотрубка является поверхностной структурой, то вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Это определяет аномально высокую удельную поверхность тубуленов, а следовательно, и особенности их электрохимических и сорбционных характеристик. Высочайшая сорбционная способность УНТ и известная чувствительность характеристик УНТ к наличию сорбированных на их поверхности атомов и молекул [8] обеспечивают возможность создания сенсоров на основе нанотрубок [12—14]. В настоящее время обсуждают несколько типов газовых сенсоров (датчиков) на основе УНТ:

- газовые датчики сорбционного типа;
- газовые датчики ионизационного типа;
- газовые датчики емкостного типа;

 – газовые датчики на основе смещения резонансной частоты.

Рассмотрим их более подробно.

*Газовые сенсоры сорбционного типа*. Газовые сенсоры сорбционного типа представляют наиболее многочисленную группу газовых датчиков [13]. Основным принципом их действия является адсорбция, при которой адсорбирующаяся молекула газа отдает или забирает электрон у нанотрубки. Это приводит к изменениям электрических свойств УНТ, которые можно регистрировать. Существуют газовые сенсоры на основе чистых УНТ, включая однослойные и многослойные, а также на основе УНТ, модифицированных функциональными группами, металлами, полимерами и оксидами металлов.

Известно, что однослойные УНТ чувствительны к газам  $NO_2$ ,  $NH_3$  и некоторым летучим органическим соединениям за счет изменения проводящих свойств нанотрубок при адсорбции молекул газа на их поверхности [15, 16]. Так, авторы работы [16] создали сенсор для обнаружения газов и органических паров при комнатной температуре, который обладает пределом обнаружения, равным 44 ppb для  $NO_2$  и 262 ppb для нитротолуола. Время восстановления датчика составляло ~10 ч из–за большой энергии связи между УНТ и определяемыми газами. Это время сокращали до 10 мин при воздействии ультрафиолетового излучения, которое облегчало десорбцию молекул газа [17].

Эти же газы определяли и с помощью описанного в работе [18] газового сенсора на основе полевого транзистора, в котором в качестве канала проводимости используется одна полупроводящая однослойная УНТ. Время срабатывания устройства составляло несколько секунд, а отклик, определяемый как соотношение между сопротивлением до и после воздействия газа, был равен примерно 100— 1000 ррт для NO<sub>2</sub>. Для объяснения действия такого датчика были предложены три модели:

 перенос заряда между нанотрубкой и молекулой, адсорбированной на ее поверхности;

 молекулярное стробирование неполярных молекул, таких как NO<sub>2</sub>, которое приводит к сдвигу порога проводимости УНТ;

 изменение барьера Шотки между нанотрубкой и электродами [19, 20].

В сенсорах на транзисторе энергетический барьер, который надо преодолеть при адсорбции на УНТ молекулам диметилметилфосфоната [21],  $NH_3$  [22] или  $NO_x$ [23], может быть уменьшен при задании положительных значений напряжения на затворе. Это приводит к туннелированию электрона через узкий барьер.

Для уменьшения времени восстановления датчика после регистрации газа в результате сорбции предприняты попытки по ускорению десорбции газа путем нагревания сенсорных датчиков. Так, в работе [24] рассмотрена работа датчика на основе однослойной УНТ для определения NH<sub>3</sub>. При воздействии газа происходит перенос электронов от NH<sub>3</sub> к трубке, в результате чего образуется область пространственного заряда на поверхности полупроводниковой УНТ, что увеличивает электрическое сопротивление. Состояние насыщения устанавливается при концентрации ~40 ppm. Датчик полностью восстанавливается до исходного состояния при 80 °C. В работе [25] рассмотрено создание сенсорных датчиков методом трафаретной печати с последующим отжигом при различных температурах на воздухе в течение 2 ч. Такой датчик был использован для обнаружения NH<sub>3</sub>. После контакта с газом в течение 10 мин при комнатной температуре сопротивление датчика увеличилось на 8 % по сравнению с первоначальным значением. При этом происходит переход от полупроводникового состояния УНТ при умеренной температуре (< 350 °C) до металлического при высокой температуре (>350 °C).

Обсуждается возможность создания сенсоров на основе многослойных УНТ (МУНТ) [26, 27]. Были зафиксированы изменения сопротивления, связанные с проводимостью р-типа в полупроводниковых МУНТ и формированием барьеров Шотки между металлическими и полупроводящими нанотрубками при адсорбции газов. Создан электрохимический газовый сенсор на основе модифицированных пленок из многослойных УНТ для определения Cl<sub>2</sub> [28]. Газообразный хлор пропускали через поверхность сенсора, являющуюся катодом, в результате возникал гальванический эффект, который и контролировали. В качестве микроэлектрода использовали нанотрубки. Время восстановления этого датчика составило ~150 с. В работе [29] рассмотрен сенсор на основе ультратонких пленок УНТ, который использовали для определения NO2 и NH3 при комнатной температуре. Авторы предложили способ создания пленок толщиной ~5 нм с высокой плотностью нанотрубок, что и обеспечивало высокую чувствительность и воспроизводимость датчика: 1 ppm для NO<sub>2</sub> и 7 ppm для NH<sub>3</sub>. Десорбция газов ускорялась при воздействии ультрафиолетового излучения.

В работе [30] описаны газовые сенсоры на основе ориентированных УНТ. Сопротивление пленок УНТ уменьшалось при контакте с NO<sub>2</sub> и увеличивалось при контакте с NH<sub>3</sub>, этанолом и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Пленка из нанотрубок может быть представлена как сеть эффективных резисторов, состоящих из сопротивлений отдельных УНТ, сопротивления узлов и туннельных переходов между соседними нанотрубками. Авторы работы [31] предложили вертикальный тип транспорта на основе регулярных массивов УНТ для датчика газа NH<sub>3</sub>. Датчик показал высокую чувствительность, быстрое время отклика (менее 1 мин), хорошее восстановление при атмосферном давлении при комнатной температуре. С помощью такого датчика можно обнаружить NH<sub>3</sub> в диапазоне 0,1-6%.

Модификация УНТ функциональными группами, металлическими наночастицами, оксидами и полимерами изменяет электронные свойства нанотрубок и повышает селективность и ответ на конкретные газы. При этом отметим, что взаимодействие молекул-мишеней с функциональными группами или добавками очень разное. Часто для модифицирования УНТ используют карбоксильную группу -СООН. Такая группа создает реакционноспособные участки на концах и боковых стенках УНТ, на которых происходит активное взаимодействие с различными соединениями. Так, в работе [32] показано, что датчики, изготовленные из карбоксилированных однослойных УНТ, чувствительны к СО с пределом обнаружения 1 ppm, в то время как чистые однослойные УНТ на этот газ не реагировали. В работе [33] исследовали чувствительность однослойных УНТ, функционализированных аминогруппой ---NH<sub>2</sub>, к газу NO<sub>2</sub>. Аминогруппа играет роль переносчика заряда полупроводящей УНТ, благодаря которому количество электронов, переносимых от нанотрубки к молекуле NO<sub>2</sub>, увеличивается.

Существуют также газовые сенсоры на основе УНТ, функционализированных полимерами, которые хорошо работают при комнатной температуре [34, 35]. Они могут быть использованы как кондуктометрические, потенциометрические, амперометрические и вольт-амперометрические преобразователи для обнаружения широкого спектра газов. В работе [36] показано, что полевые транзисторы на однослойных УНТ, модифицированных полиэтиленимином, могут быть использованы как газовые сенсоры с улучшенными ответом и селективностью в отношении NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Такие сенсоры смогли обнаружить менее чем 1 часть NO<sub>2</sub> ppm с временем отклика 1-2 мин. В работе [37] продемонстрировано, что функционализированные однослойные УНТ с присоединенным поли-(м-аминобензолом сульфоновой кислоты) обладают лучшей чувствительностью к NH<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub>, чем карбоксилированные нанотрубки. Такие системы проявили чувствительность к 5 ppm NH<sub>3</sub>. Модификация УНТ полимерами также улучшает их чувствительность к парам органических соединений. Авторы работы [38] разработали компактный беспроводной газовый сенсор на основе композита «многослойные УНТ + полиметилметакрилат (ПММА)». Датчик показывает быструю реакцию (2—5 с) и увеличение сопротивления на 100 порядков при воздействии паров дихлорметана, хлороформа и ацетона. Сенсор возвращается к исходному уровню сразу же после снятия воздействия газа. Механизм действия сенсора был объяснен откликом полимера при поглощении паров органических веществ в ПММА и переносом заряда полярных органических молекул, адсорбированных на поверхности нанотрубок. В работе [39] описана работа интегрированной системы на основе однослойной УНТ и полимерной целлюлозы. Слой целлюлозы был расположен на поверхности проводящей УНТ, которую использовали в качестве газового сенсора для определения паров бензола, толуола и ксилола.

Существуют газовые сенсоры на основе УНТ, модифицированных металлическими наночастицами [40]. В работе [41] описана работа датчика на основе однослойных УНТ (ОУНТ) с наночастицами палладия (Pd) для определения водорода при комнатной температуре. Время отклика такого сенсора составляло 5—10 с, а время восстановления -~400 с. Известно, что при комнатной температуре адсорбированные молекулы H<sub>2</sub> диссоциируют на атомы водорода, которые растворяются в Pd, что обуславливает уменьшение работы выхода металла. Это сокращает количество носителей заряда в нанотрубках и, следовательно, приводит к снижению проводимости. Процесс обратим, так как растворенный атомарный водород может соединяться с кислородом в воздухе, образуя ОН. Это приводит к образованию воды, которая затем покидает систему Pd—УНТ, восстанавливая таким образом начальную проводимость датчика. В работе [42] описаны два метода функционализации ОУНТ палладием для изготовления датчиков водорода. Нанотрубки могут быть или химически функционализированы Pd, или покрыты распыленным металлом. В работе [43] для изготовления наносенсора на Н<sub>2</sub> разработан способ функционализации путем электроосаждения наночастиц Pd на однослойной УНТ. При комнатной температуре этот датчик показал хорошую реакцию. Предел обнаружения составляет 100 ррт, а время восстановления — 20 мин.

Для создания газовых сенсоров на основе УНТ могут быть использованы и другие металлы. Так, в работах [44, 45] изготовили датчики на основе многослойных нанотрубок, функционализированных Pt или Pd. Они показали высокую чувствительность к Н<sub>2</sub> и обратимость при комнатной температуре. Время отклика и время восстановления составили 10 мин для УНТ, функционализированных Pd, и 15 мин для УНТ, функционализированных Pt. Еще один сенсор для детектирования водорода был изготовлен на основе однослойной УНТ, декорированной золотыми частицами [46]. В работе [47] продемонстрировано влияние точечного гетероконтакта между УНТ и золотым микропроводом на обнаружение NH<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub> с быстрой реакцией и релаксацией. Механизм действия зонда связан с образованием тонкого проводящего канала между Аи и нанотрубкой и изменением сопротивления тубулена. В работе [48] сообщается о газовых датчиках на основе однослойных нанотрубок, модифицированных Au, Pt, Pd, Rh. Разница в каталитической активности наночастиц металла определяет селективность сенсоров при обнаружении H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub>. В работе [49] описана работа высокоэффективного газового сенсора на основе композиционного материала состава МУНТ-Рt, чувствительного к толуолу C7H8. Были получены ответы датчика при концентрации 1 ррт при температуре 150 °С. Эффективность этого датчика существенно превышает эффективность сенсоров, описанных в более ранних работах, например [50].

Сообщается также о создании газовых сенсоров на основе УНТ и наноструктурированных оксидов металлов [50—56]. Сенсоры, модифицированные SnO<sub>2</sub> или TiO<sub>2</sub>, могут обнаружить такие газы, как  $NO_2$ , CO,  $NH_3$  и пары этанола при низких рабочих температурах. Нанотрубки в матрице оксидов металлов обеспечивают основные проводящие каналы, которые эффективно изменяют проводимость композита при адсорбции газа. Время восстановления зависит от силы связи газовых молекул с поверхностью УНТ. В работе [57] описан сенсор на основе МУНТ, покрытых SnO<sub>2</sub>, который обнаружил хороший отклик на нефтяной газ и пары этанола с восстановлением в течение нескольких секунд при температуре 335 °С. Реакция датчика линейно возрастала с увеличением концентрации газа. Высокую чувствительность и низкое сопротивление такой системы объясняют особенностями механизма электронного транспорта. Электроны движутся через зерна SnO<sub>2</sub> в МУНТ с низким сопротивлением. Кроме того, усиление отклика датчика на газ может происходить за счет *p*—*n*-перехода между нанотрубками и наночастицами SnO<sub>2</sub> [58]. Обнаружение ацетона и NH<sub>3</sub> возможно с помощью датчиков состава «TiO<sub>2</sub> + МУНТ», изготовленными золь-гель методом [59]. В работе [60] описаны сенсоры на основе смешанных оксидов SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> и МУНТ, включенных в тонкие пленки SnO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub>. Время ответа и время восстановления таких датчиков меньше 10 с при рабочей температуре 210—400 °С. Улучшение характеристик датчика и уменьшение рабочих температур может быть связано с усилением эффекта *p*—*n*-переходов в дополнение к эффекту на границах зерен.

Интересный механизм действия сенсорного устройства на основе УНТ был продемонстрирован группой сотрудников Исследовательского центра Тулузы (Франция) [61]. Они обнаружили существенную зависимость характера пропускания микроволнового излучения материала, содержащего двухслойные нанотрубки, от содержания примесей в атмосфере [61]. Образцы двухслойных нанотрубок диаметром ~2 нм и длиной ~10 мкм, отличающиеся повышенной чистотой и высокой воспроизводимостью электрических, магнитных и оптических характеристик, в виде порошка вводили в полость волновода, изготовленного из кремния и укрепленного на тонкой диэлектрической мембране. Материал мембраны характеризуется диэлектрической постоянной, близкой к единице, и высоким коэффициентом пропускания для микроволнового излучения в диапазоне частот 1—110 ГГц. С целью исследования сенсорных характеристик устройство выдерживали в течение 15 ч при давлении азота 5 атм. Результаты измерений коэффициента пропускания микроволнового излучения и фазового сдвига волны в указанном спектральном диапазоне обнаружили существенные изменения этих параметров из-за сорбции газа. Время восстановления исходных характеристик прибора составляет несколько часов при комнатной температуре. Это время, однако, может быть многократно сокращено в результате прогрева прибора.

В ряде работ рассматривают газовые сенсоры на основе УНТ, содержащих различные дефекты поверхности. Например, в работе [62] описаны сенсоры на основе УНТ, легированных бором и азотом. Эти сенсоры использовали для определения малых концентраций NO2, CO, C2H4 и H2O при комнатной температуре и при 150 °С. Обнаружено, что легированные азотом УНТ более чувствительны к диоксиду азота и оксиду углерода, а легированные бором трубки — к этилену. Все нанотрубки высокочувствительны к изменению влажности. Авторы работы [63] создали датчики на основе однослойных УНТ, содержащих вакансионные дефекты поверхности, которые образовались в результате действия высоких температур в диапазоне 300-800 °C. Измерения активности таких сенсоров в отношении NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub> показали более высокую чувствительность датчиков с дефектами по сравнению с бездефектными при комнатной температуре. Авторы работы [63] предполагают, что некоторые газовые молекулы адсорбируются на поверхности нанотрубки, а некоторые — в отверстиях на стенках нанотрубок, созданных при тепловом воздействии (рис. 3).

Итак, датчики сорбционного типа на основе УНТ имеют высокую чувствительность, но при этом обладают рядом недостатков:

отсутствие способности идентификации газов
 с низкими адсорбционными энергиями;

отсутствие селективности;

 высокая чувствительность нанотрубок к изменениям внешних условий (влажности, температуры, скорости газового потока);

 – длительное время срабатывания (от десятков секунд до нескольких минут);

 – длительное время регенерации чувствительного элемента (от единиц минут до нескольких часов);

 возможные необратимые изменения проводимости УНТ при хемосорбции.

Газовые сенсоры ионизационного типа. Проблема детектирования газовых молекул с низкой адсорбционной энергией была решена в датчиках ионизационного типа. Принцип действия таких датчиков основан на определении характеристик ионизации газов, полученных при столкновении ускоренных электронов с газовыми молекулами. Из-за отсутствия адсорбции и химического взаимодействия между сенсорным элементом и исследуемым газом удается идентифицировать газы с низкой адсорб-



Рис. 3. Модель сенсора на основе ОУНТ, функционализированных дефектами, (*a*) и ПЭМ–изображение УНТ на сформированном сенсоре (б)

Fig. 3. (a) Model of sensor on the basis of monolayer CNT modified by defects and ( $\sigma$ ) SEM image of CNT on sensor

ционной энергией. Однако датчики ионизационного типа не находят широкого применения из-за следующих недостатков:

 неудовлетворительные массогабаритные характеристики;

 высокие рабочие напряжения (10<sup>2</sup>—10<sup>3</sup> В), и, как следствие, повышенное энергопотребление.

Использование УНТ в качестве одного из электродов датчика позволяет частично решить эти проблемы. Конструкция такого датчика состоит из выступающего в качестве анода массива вертикально ориентированных УНТ, выполненного из алюминия катода и стеклянного изолятора толщиной 150 мкм, расположенного между ними. При приложении разности потенциалов между анодом и катодом нанотрубки создают высокую напряженность электрического поля вблизи своих вершин из-за высокого аспектного отношения [64, 65]. Это способствует образованию самоподдерживающегося межэлектродного разряда при более низком напряжении. В работе [66] представлены результаты исследования газов NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He, Ar с помощью такого сенсора. Установлено, что с увеличением концентрации газа напряжение пробоя меняется незначительно, а ток разряда для каждого газа увеличивается линейно. Это объясняется тем, что на ток разряда влияет объемная концентрация газовых молекул, а пробивное напряжение зависит главным образом от напряженности электрического поля и энергии связи молекул газа.

Таким образом, низкие энергопотребление и напряжение пробоя, высокая селективность и совместимость техпроцесса создания со стандартными процессами микроэлектроники, а также небольшие размеры ионизационных датчиков планарного типа на основе УНТ обеспечивают неплохие перспективы их применения. Ограничивающим фактором для их широкого использования является необходимость применения устройств обработки сигнала с высокой чувствительностью, а также деградация чувствительного элемента с УНТ из-за «коронных» разрядов.

*Газовые сенсоры емкостного типа.* Другим типом датчиков, использующих в качестве чувствительного элемента массив УНТ, является датчик емкостного типа. В работе [67] описан емкостной датчик, чувствительный элемент которого представляет собой массив разорентированных нанотрубок, выращенный на слое SiO<sub>2</sub>. Первая обкладка датчика представляет массив УНТ, вторая — кремний. При подаче внешнего напряжения между двумя обкладками у вершин УНТ создается высокая напряженность электрического поля. Это приводит к поляризации адсорбированных молекул и увеличению емкости. В работе [68] продемонстрирована высокая чувствительность такого сенсора к парам бензола, гексана, гептана, толуола, изопропилового спирта, этанола, хлорбензола, метилового спирта, ацетона, динитротолуола. Основным недостатком датчиков емкостного типа являются необратимые изменениями УНТ при хемосорбции газов, что вызывает необходимость его регенерации или замены. Также данный тип датчика чувствителен к повышенной влажности, что ограничивает области его применения.

Газовые сенсоры на основе смещения резонансной частоты. Изменение электрических свойств УНТ при взаимодействии с газами было положено в основу создания газовых сенсоров на основе смещения резонансной частоты [69, 70]. В качестве чувствительного элемента такого датчика может быть использован дисковый резонатор с нанотрубками, выращенными на его внешней поверхности. Когда УНТ, расположенные на резонаторе, подвергаются воздействию газов, происходит изменение диэлектрической проницаемости диска с нанотрубками и, как результат, сдвиг резонансной частоты. Поскольку разные газы вызывают различные по величине сдвиги частоты, сенсор демонстрирует хорошую чувствительность и селективность. Это позволяет обнаруживать широкий спектр газов с низкими концентрациями, в том числе NH<sub>3</sub>, CO, N<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub> и Ar. Недостатком данного типа датчиков является необходимость применения дополнительного оборудования для анализа значений диэлектрической проницаемости и резонансной частоты.

### Электрохимические и биологические сенсоры на основе УНТ

Особую группу сенсоров представляют электрохимические и биологические (биосенсоры) сенсоры, в состав которых входят УНТ. Как правило, механизм их действия основан на реакциях окислениявосстановления при взаимодействии с биомолекулами. Электрохимические сенсоры с УНТ получили широкое распространение при выполнении биомедицинских исследований [71].

В работе [72] рассмотрены электрохимические сенсоры и биосенсоры, в которых в качестве электрода использовали УНТ, модифицированные редокс-полимерами, выступающими катализаторами реакций переноса электрона между биомолекулами и основой электрода — нанотрубками [73]. Такая комбинация УНТ с полимером улучшает электропроводность и механическую прочность получающегося гибрида. В качестве редокс-полимеров могут выступать различные полимеры, способные к обратимому окислению-восстановлению, например: полимеры группы азинов (феназины, фентиазины, феноксазины и т. д) [74—78]. С помощью таких биосенсоров можно определять глюкозу, этанол, пероксид водорода, нитриды, сорбитол, мочевую и аскорбиновую кислоту, дофамин и т. п. Например, в работе [79] описано амперометрическое устройство для определения глюкозы. В композитный материал вводили глюкозоксидазу, которую фиксировали на концах УНТ сенсора посредством образования амидных связей между N-ацетилглюкозаминными остатками и карбоксильными группами модифицированных нанотрубок. При каталитическом действии глюкозоксидазы глюкоза окислялась кислородом, а продуктом реакции являлись глюконолактон и пероксид водорода. Концентрация образующегося пероксида водорода пропорционально связана с концентрацией глюкозы. Поэтому сигнал сенсора, вызванный появлением в пробе пероксида водорода, служил характеристикой концентрации глюкозы. При содержании в композитном материале 10 % (вес.) глюкозооксидазы сигнал устройства линейно зависел от концентрации глюкозы в диапазоне от 0 до 5,4 г/л, а предел ее обнаружения оценивался на уровне 0,11 г/л [80].

Биосенсоры на основе массива УНТ также могут применяться при анализе дезоксирибонуклеиновых (ДНК) или рибонуклеиновых (РНК) кислот. В этом случае нанотрубки сенсора модифицируют олигонуклеотидами, в частности гуанином. Сказанное объясняется способностью олигонуклеотидов легко связываться с соответствующими комплементарными нуклеотидами ДНК и РНК. Для измерения сигнала, соответствующего присутствию в пробе ДНК и РНК, используют комплексное соединение [Ru(bpy)3]2+, фиксирующее окисление гуанина. Причем снижение плотности размещения УНТ на поверхности сенсора приводит к увеличению чувствительности [81]. Проведенное исследование показало, что при окислении гуанина сигнал такого сенсора был значительно выше сигнала графитового электрода. Предел обнаружения 21–членного олигонуклеотида соответствовал 2 мкг/л, а предел обнаружения ДНК — 170 мкг/л [82].

### Гранично-модифицированные УНТ как активные компоненты сенсорных устройств

Карбоксилированные УНТ. В качестве сенсоров могут выступать устройства, использующие гранично-модифицированные УНТ. Например, это может быть атомно-силовой микроскоп, на острие которого расположена химически модифицированная нанотрубка со специально подобранной функциональной группой. В работах [34, 83] сообщается, что экспериментально получены УНТ, одна из границ которых модифицирована присоединенной к ней карбоксильной группой. В экспериментах использовали многослойную нанотрубку, которую закрепляли на золотой пирамидке кремниевого кантилевера микроскопа. Острие нанотрубки укорачивали в кислородсодержащей атмосфере, прикладывая напряжение между трубкой и поверхностью слюды с напыленным на ней слоем ниобия. При этом на открытом конце нанотрубки образовывалась карбоксильная — СООН группа (рис. 4). В работах [34, 84] сообщается, что карбоксилированные УНТ чувствительны к парам этанола, газам NO, CO и NO2. При желании методами органической химии



- Рис. 4. Нанотрубка с функциональной химической группой как острие кантиливера сканирующего атомно-силового микроскопа. Показано движение острия при определении энергии взаимодействия функциональной группы с поверхностью образца
- Fig. 4. Nanotube with functional chemical group as probe of cantilever of scanning atomic force microscope. Shown is probe movement for measurement of interaction energy between functional group and specimen surface

карбоксильную группу можно заместить на другие функциональные группы. Острие с модифицирующей группой по-разному взаимодействует с поверхностями образцов разного химического состава. Таким образом, острие атомно-силового микроскопа, оснащенное нанотрубкой со специальным образом выбранной химической группой, становится химически чувствительным. Логично предположить, что применение модифицированных УНТ в качестве сенсоров не ограничивается только газами. Также можно определять и другие химические элементы, например металлы. Причем возможно установление наличия как собственно металлических атомов, так и их ионов, входящих в состав солей и щелочей [85].

В работе [86] изучен механизм присоединения функциональной группы — СООН к однослойному полубесконечному углеродному тубулену и исследована активность такой модифицированной системы в отношении некоторых металлов. Выпол-



Рис. 6. Энергетические кривые взаимодействия УНТ, модифицированной карбоксильной группой — СООН, с Na, K, Li в зависимости от расстояния между атомами металлов и атомом водорода группы (*a*) и между атомами металлов и атомом кислорода группы (б)

Fig. 6. Energy profiles of interaction between CNT modified by carboxyl group —COOH and Na, K and Li depending on distance between (a) metal atoms and hydrogen atom of the group and ( $\delta$ ) metal atoms and oxygen atom of the group

нены расчеты тубуленов типа *zig-zag* (6,0) в рамках модели молекулярного кластера с использованием полуэмпирической расчетной схемы MNDO [87, 88] и расчетного метода DFT [89]. Одна граница кластера замыкалась псевдоатомами, в качестве которых были выбраны атомы водорода, а к атому углерода другой границы присоединялась карбоксильная группа (рис. 5, см. третью стр. обложки). Были выявлены особенности пространственной ориентации карбоксильной группы относительно границы нанотубулена, ее геометрические параметры и распределение зарядов в ней.

Процесс присоединения группы —СООН к выбранному атому углерода на открытой границе нанотрубки моделировали путем пошагового приближения (с шагом 0,01 нм) карбоксильной группы вдоль перпендикуляра, проведенного к границе трубки и ориентированного на атом С [90]. В результате был установлен факт образования химической связи между трубкой и —СООН, что свидетельствует о возможности функционализации однослойных УНТ карбоксильной группой с целью создания высокочувствительных химически активных зондов на их основе.

Далее исследовали механизм взаимодействия атомов калия, натрия, лития с краевыми атомами кислорода и водорода карбоксильной группы. Процесс моделировали пошаговым приближением выбранных атомов металлов к атому О или Н функциональной группы. Построены профили поверхности потенциальной энергии систем «нанотрубка + СООН — атом металла», которые представлены на рис. 6. Каждая кривая имеет минимум, соответствующий образованию связей на определенных расстояниях. В табл. 1 представлены полученные результаты

Таблица 1

### Основные характеристики присоединения Na, K, Li к краевым атомам О и Н карбоксильной группы, модифицирующей УНТ (6, 0)

[Main parameters of K, Li and Na attachment to the terminal O and H atoms of carboxyl group that modifies CNT (6, 0)]

Межатомная	$r_{\scriptscriptstyle  m B3},$ нм	E <sub>B3</sub>	, эВ
СВЯЗЬ		MNDO	DFT
Na—O	0,22	-4,23	-3,21
Na—H	0,18	-3,03	-1,77
K—O	0,25	-4,00	-4,3
K—H	0,18	-2,41	-1,04
Li—O	0,20	-5,45	-4,39
Li—H	0,19	-5,90	-4,62

Обозначения. Здесь и далее:

 $r_{\rm \scriptscriptstyle B3}$  — расстояние взаимодействия между атомом металла и атомом О (или H) функциональной группы;  $E_{\rm \scriptscriptstyle B3}$  — соответствующая энергия взаимодействия.

Таблица 2

расчетов основных характеристик процесса присоединения атомов К, Li, Na к краевым атомам карбоксильной группы, модифицирующей открытую границу УНТ. Так как расстояния взаимодействия, соответствующие минимуму на энергетических кривых, довольно велики, можно утверждать, что взаимодействие между атомами функциональной группы и выбранными атомами металлов — слабое вандерваальсовское. Этот важный результат доказывает возможность многократного использования такого зонда без его разрушения, к которому привело бы химическое взаимодействие с выбранными атомами щелочных металлов.

Изучен процесс сканирования произвольной поверхности, которая содержит подлежащие инициализации атомы или ионы натрия, калия или лития, и определена активность УНТ с краевой функциональной группой в отношении выбранного элемента.



Рис. 8. Энергетические кривые взаимодействия между атомами (а) или ионами (б) металла (K, Li, Na) и системой «УНТ + COOH», полученные путем моделирования процесса сканирования.

r = 0 соответствует точке под атомом водорода карбоксильной группы

Fig. 8. Profiles of energy interaction between (a) atoms or (6) ions of metal (K, Li, Na) and CNT + COOH system obtained by simulation of scanning. r = 0 is the point under the hydrogen atom of the carboxyl group

### Основные характеристики процесса взаимодействия между карбоксилированной УНТ (6,0) с атомами и ионами металла, полученные при сканировании поверхности [Main parameters of interaction of carboxylated CNT (6, 0) with metal atoms and ions as determined by surface scanning]

	Атом/ион	$r_{ m c-вз}$ , нм	$E_{ m c-в3},$ эВ
	Na	0,3	-0,64
	Na <sup>+</sup>	0,26	-1,73
	K	0,25	-1,77
	K <sup>+</sup>	0,28	-1,76
Li Li <sup>+</sup>		0,3	-0,93
		0,3	-1,63
	Οδογμαμαμία 3πο		

Обозначения. Здесь и далее: r<sub>с-вз</sub>, E<sub>с-вз</sub> — расстояние и энергия сенсорного взаимодействия соответственно.

Процесс моделировали пошаговым приближением атома (иона) металла к функциональной группе вдоль прямой, параллельной модифицированной границе нанотрубки (рис. 7, см. третью стр. обложки). Анализ построенных в результате расчетов энергетических кривых взаимодействия (рис. 8) показал, что модифицированный тубулен становится химически чувствительным в отношении выбранных металлов. На энергетических кривых присутствует характерный минимум, свидетельствующий об образовании устойчивого взаимодействия элемента с системой «УНТ + СООН». Энергии связи представлены в табл. 2. Полученные результаты доказывают возможность использования модифицированных УНТ в качестве сенсоров на определенные элементы и радикалы. Их присутствие может быть экспериментально зафиксировано изменением потенциала в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой.

Выполненные теоретические исследования объяснили механизм модифицирования границы однослойной УНТ функциональной карбоксильной группой, приводящий к созданию сенсорного датчика, который был получен экспериментально и активность которого в отношении некоторых газов была доказана [83—85]. Созданный таким образом сенсор может реагировать на наличие сверхмалых количеств веществ, что открывает перспективы его использования в химии, биологии, медицине и т. д. Использование химически модифицированных нанотрубок в атомно-силовой микроскопии — путь к созданию зондов с четко выраженными химическими характеристиками.

*Углеродные нанотрубки, гранично-модифицированные аминогруппой.* Как уже отмечалось, методами органической химии карбоксильную группу можно заместить на другие функциональные группы, например достаточно распространенную и изученную аминогруппу NH<sub>2</sub>. Реакционная способность аминогруппы обусловлена наличием неподеленной пары электронов. В работе [33] исследовали взаимодействие однослойных УНТ, функционализированных группой — NH<sub>2</sub>, с газом NO<sub>2</sub>. Установлено, что аминогруппа играет роль «переносчика» заряда полупроводящей УНТ, и, следовательно, количество электронов, переносимых из нанотрубки в молекулу NO<sub>2</sub>, увеличивается.

В работе [91] приведены о результаты исследования механизма присоединения аминогруппы к открытой границе полупроводящей однослойной УНТ для образования химически активного зонда сенсорных устройств. Кроме того, в работе [91] представлены данные, полученные при изучении процессов взаимодействия построенных гранично– модифицированных систем с атомами и ионами не-



Рис. 9. Энергетические кривые взаимодействия УНТ (6, 6), модифицированной аминогруппой, с атомами металлов Na, K, Li (*a*) и ионами металлов Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> (б). Расчеты проведены методом MNDO

Fig. 9. Profiles of energy interaction of CNT (6, 6) modified by amino group with (a) Na, K and Li metal atoms and ( $\sigma$ ) Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> ions calculated using MNDO method

которых металлов. Моделировали присоединение группы к открытой границе полубесконечной УНТ (6,0). Анализ построенного в результате расчетов профиля поверхности потенциальной энергии системы «нанотрубка — NH<sub>2</sub>» обнаружил образование химической связи между УНТ и функциональной группой.

Анализ зарядового распределения в системе показал, что на атоме углерода нанотрубки, к которому присоединяется аминогруппа, появляется заряд  $q_{\rm C} = +0,2$ . Появившийся отрицательный заряд на атоме азота функциональной группы свидетельствует о том, что при присоединении —NH<sub>2</sub> к границе тубулена происходит перенос электронной плотности от атома углерода трубки на атом азота группы. Таким образом, реализуется механизм действия сенсора, в результате которого в полученной системе, выступающей в качестве датчика, изменяется число носителей заряда, обеспечивающее возникновение проводимости в наносистеме.

Был исследован механизм взаимодействия атомов калия, натрия, лития с функционализированной аминогруппой однослойной УНТ. Процесс моделировали пошаговым приближением выбранных атомов металлов к атому Н группы. Построенные профили поверхности потенциальной энергии систем «нанотрубка + NH<sub>2</sub> — атом металла» (рис. 9) имеют минимумы, свидетельствующие о наличии взаимодействия на определенных расстояниях. В табл. 3 представлены полученные результаты расчетов основных характеристик процесса присоединения атомов Na, K, Li к гранично-модифицированной нанотубулярной системе. Наличие слабого вандерваальсового взаимодействия доказывает возможность многократного использования полученного зонда. Кроме того, в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой при взаимодействии с атомами металлов может изменяться величина барьера Шотки между нанотубулярной системой «на-

Таблица 3

### Основные характеристики процесса присоединения атомов и ионов Na, K, Li к модифицированной аминогруппой УНТ (6, 6) [Main parameters of K, Li and Na attachment to CNT (6, 6) modified by amino group]

Межатомная		Е <sub>вз</sub> ,	, эВ
СВЯЗЬ	т <sub>вз</sub> , нм	MNDO	DFT
Na	0,16	-1,90	-2,43
K	0,16	-3,60	-3,22
Li	0,18	-1,17	-1,0
Na <sup>+</sup>	0,12	-2,78	-3,21
K <sup>+</sup>	0,20	-5,54	-4,30
Li <sup>+</sup>	0,15	-2,15	-3,39

нотрубка + NH<sub>2</sub>» и электродами сенсорного устройства, что будет регистрироваться в процессе работы датчика. Значения параметров взаимодействия, полученных при расчетах различными методами (MNDO или DFT), обнаружили хорошую сходимость, что подтверждает корректность результатов. Анализ зарядового состояния системы показал, что происходит перенос электронной плотности от атомов металлов к зондовой системе. Это увеличивает число носителей заряда и обеспечивает изменение электрических свойств системы.

Были исследованы сенсорные свойства зонда, выполненного на основе модифицированной аминогруппой УНТ, в отношении атомов и ионов натрия, калия, лития. Моделировали процесс сканирования поверхности, содержащей выбранные атом (или ион). Анализ полученных результатов установил, что тубулен с функциональной аминогруппой становится чувствительным в отношении выбранных элементов. Энергии взаимодействия представлены в табл. 4.

Итак, полученные результаты доказали возможность использования модифицированных аминогруппой и карбоксильной группой УНТ в качестве сенсоров на определенные элементы и радикалы. Их присутствие может быть экспериментально зафиксировано изменением потенциала в зондовой системе на основе нанотрубки с функциональной группой. Причем полученный сенсорный элемент будет обладать выраженной селективностью: как видно из табл. 3 и 4, энергии взаимодействия сенсорной системы с различными элементами неодинаковы. Поэтому различным будет и отклик системы на присутствие атомов или их ионов.

### Заключение

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что УНТ являются богатейшим материалом для дальнейшего использования. Развитие технологии, связанной с нанотрубками, ведет к созданию новых физических объектов, свойства которых представляют как научный, так и прикладной интерес. Благодаря уникальной структуре и свойствам УНТ являются активными элементами сенсоров, которые применяют для обнаружения широкого ряда различных веществ, в том числе газов, органических веществ и т. п. Модификация УНТ функциональными группами, наночастицами металлов, полимерами и оксидами металлов значительно повышают селективность сенсорных датчиков на их основе. Высокая электрокаталитическая активность и быстрая передача электрона совместно с высокой стабильностью соединений нанотрубок с редокс-полимерами обеспечивает применение УНТ в качестве электрохимических биодатчиков. Современные исследования сосредоточены на поиске новых модифицирующих добавок, которые Таблица 4

### Основные характеристики процесса взаимодействия УНТ (6, 0), модифицированной аминогруппой, с атомами и ионами натрия, калия, лития, полученные путем моделирования процесса сканировании произвольной поверхности

[Main parameters of interaction of CNT (6, 0) modified by amino group with sodium, potassium and lithium atoms and ions as determined by arbitrary surface scanning simulation]

Атом/ион	$r_{ m c^{-}B3}$ , HM	$E_{ m c-вз},$ эВ		
		MNDO	DFT	
K	0,20	-5,47	-5,21	
Li	0,20	-2,25	-2,00	
Na	0,19	-3,12	-3,48	
Na <sup>+</sup> 0,12           K <sup>+</sup> 0,14           Li <sup>+</sup> 0,15		-2,05	-2,23	
		-5,54	-5,15	
		-2,15	-2,36	

улучшат характеристики сенсоров на основе УНТ. Настоящий обзор подчеркивает не только уникальные физико-химические свойства компонентов сенсоров, но и возможные синергетические эффекты, возникающие при модифицировании УНТ химически активными группами и частицами. Созданные таким образом сенсоры обладают выраженной селективностью и реагируют на наличие сверхмалых количеств веществ, в том числе металлов, входящих в состав солей и щелочей, что открывает перспективы их использования в химии, биологии, медицине и т. д.

### Библиографический список

1. Blank V. D., Seepujak A., Polyakov E. V., Batov D. V., Kulnitskiy B. A., Parkhomenko Yu. N., Skryleva E. A., Bangert U., Gutiérrez–Sosa A., Harvey A. J. Growth and characterisation of BNC nanostructures // Carbon. 2009. V. 47, N 14. P. 3167—3174. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.07.022

2. Shul'ga Yu. M., Vasilets V. N., Baskakov S. A., Muradyan V. E., Skryleva E. A., Parkhomenko Yu. N. Photoreduction of graphite oxide nanosheets with vacuum ultraviolet radiation // High Energy Chemistry. 2012. V. 46, Iss. 2. P. 117—121. DOI: 10.1134/ S0018143912020099

3. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. – М.: Физматлит, 2010. – 456 с.

 Ивановский А. Л. Квантовая химия в материаловедении.
 Нанотубулярные формы вещества. – Екатеринбург : УрОРАН, 1999. – 176 с.

5. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. – New York : Academic Press, Inc., 1996. – 965 p. (https://www.elsevier.com/books/science-of-fullerenes-and-carbon-nanotubes/dresselhaus/978-0-12-221820-0)

6. Saito R., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Physical properties of carbon nanotubes. – London : Imperial College Press, 1998. – 251 p.

- 251 р.
 7. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. – М. : Техносфера, 2003.
 - 336 с.

8. Запороцкова И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с. 9. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and application. – Springer–Verlag, 2000. - 464 p.

10. Дьячков П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 488 с.

11. Елецкий А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 11. С. 1191— 1231. DOI: 10.3367/UFNr.0174.200411c.1191

12. Ахмадишина К. Ф., Бобринецкий И. И., Комаров И. А., Маловичко А. М., Неволин В. К., Петухов В. А. Гибкие биологические сенсоры на основе пленок УНТ // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8, № 11–12. С. 35—40.

13. Zhang Wei–De, Zhang Wen–Hui. Carbon nanotubes as active components for gas sensors // J. Sensors. 2009. V. 2009. P. 160698. DOI: 10.1155/2009/160698

14. Boyd A., Dube I., Fedorov G., Paranjape M., Barbara P. Gas sensing mechanism of carbon nanotubes: from single tubes to high– density networks // Carbon. 2014. V. 69. P. 417—423. DOI: 10.1016/j. carbon.2013.12.044

15. Zhao J., Buldum A., Han J., Lu J. P. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles // Nanotechnology. 2002. V. 13, N 2. P. 195—200. DOI: 10.1088/0957-4484/13/2/312

16. Li J., Lu Y., Ye Q., Cinke M., Han J., Meyyappan M. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection // Nano Lett. 2003. V. 3, N 7. P. 929—933. DOI: 10.1021/nl034220x

17. Chen R. J., Franklin N. R., Kong J., Cao J., Tombler Th. W., Zhang Yu., Dai H. Molecular photodesorption from single–walled carbon nanotubes // Appl. Phys Lett. 2001. V. 79, N 14. P. 2258—2260. DOI: 10.1063/1.1408274

18. Kong J., Franklin N. R., Zhou C., Chapline M. G., Peng S., Cho K., Dai H. Nanotube molecular wires as chemical sensors // Science. 2000. V. 287, N 5453. P. 622—625. DOI: 10.1126/science.287.5453.622

19. Zhang J., Boyd A., Tselev A., Paranjape M., Barbara P. Mechanism of  $NO_2$  detection in carbon nanotube field effect transistor chemical sensors // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88, N 12. P. 123112. DOI: 10.1063/1.2187510

20. Helbling T., Pohle R., Durrer L., Stampferc C., Romana C., Jungena A., Fleischerb M., Hierolda C. Sensing NO<sub>2</sub> with individual suspended single–walled carbon nanotubes // Sens. Actuators B: Chem. 2008. V. 132, N 2. P. 491–497. DOI: 10.1016/j.snb.2007.11.036

21. Novak J. P., Snow E. S., Houser E. J., Park D., Stepnowski J. L., McGill R. A. Nerve agent detection using networks of single–walled carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83, N 19. P. 4026—4028. DOI: 10.1063/1.1626265

22. Peng N., Zhang Q., Lee Y. C., Tan O. K., Marzari N. Gate modulation in carbon nanotube field effect transistors–based  $NH_3$  gas sensors // Sens. Actuators B: Chem. 2008. V. 132, N 1. P. 191—195. DOI: 10.1016/j.snb.2008.01.025

23. Lucci M., Reale A., Di Carlo A., Orlanducci S., Tamburri E., Terranova M. L., Davoli I., Di Natale C., D'Amico A., Paolesse R. Optimization of a NOx gas sensor based on single walled carbon nanotubes // Sens. Actuators B: Chem. 2006. V. 118, N 1–2. P. 226—231. DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.027

24. Quang N. H., Van Trinh M., Lee B.-H., Huh J.-S. Effect of  $\rm NH_3$  gas on the electrical properties of single–walled carbon nanotube bundles // Sens. Actuators B: Chem. 2006. V. 113, N 1. P. 341—346. DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.089

25. Nguyen H.-Q., Huh J.-S. Behavior of single-walled carbon nanotube-based gas sensors at various temperatures of treatment and operation // Sens. Actuators B: Chem. 2006. V. 117, N 2. P. 426—430. DOI: 10.1016/j.snb.2005.11.056

26. Varghese O. K., Kichambre P. D., Gong D., Ong K. G., Dickey E. C., Grimes C. A. Gas sensing characteristics of multiwall carbon nanotubes // Sens. Actuators B: Chem. 2001. V. 81, N 1. P. 32—41. DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00923-6

27. Nguyen L. H., Phi T. V., Phan P. Q., Vu H. N., Nguyen– Duc C., Fossard F. Synthesis of multi–walled carbon nanotubes for NH3 gas detection // Physica E. 2007. V. 37, N 1–2. P. 54—57. DOI: 10.1016/j.physe.2006.12.006

28. Sun G., Liu S., Hua K., Lv X., Huang L., Wang Y. Electrochemical chlorine sensor with multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts // Electrochemistry Communications. 2007. V. 9, N 9. P. 2436—2440. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.07.015

29. Piloto C., Mirri F., Bengio E. A., Notarianni M., Gupta B., Shafiei M., Pasquali M., Motta N. Room temperature gas sensing properties of ultrathin carbon nanotube films by surfactant-free dip coating // Sens. Actuators B: Chem. 2016. V. 227. P. 128—134. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.051 30. Valentini L., Cantalini C., Armentano I., Kenny J. M., Lozzi L., Santucci S. Highly sensitive and selective sensors based on carbon nanotubes thin films for molecular detection // Diamond and Related Materials. 2004. V. 13, N 4–8. P. 1301—1305. DOI: 10.1016/j. diamond.2003.11.011

31. Hoa N. D., Van Quy N., Cho Y., Kim D. An ammonia gas sensor based on non–catalytically synthesized carbon nanotubes on an anodic aluminum oxide template // Sens. Actuators B: Chem. 2007. V. 127, N2. P. 447—454. DOI: 10.1016/j.snb.2007.04.041

32. Fu D., Lim H., Shi Y., Dong X., Mhaisalkar S. G., Chen Y., Moochhala S., Li L.–J. Differentiation of gas molecules using flexible and all–carbon nanotube devices // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112, N3. P. 650–653. DOI: 10.1021/jp710362r

33. Tran T. H., Lee J.–W., Lee K., Lee Y. D., Ju B.–K. The gas sensing properties of single–walled carbon nanotubes deposited on an aminosilane monolayer // Sens. Actuators B: Chem. 2008. V. 129, N 1. P. 67—71. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.104

34. Zhou Y., Jiang Y., Xie G., Du X., Tai H. Gas sensors based on multiple–walled carbon nanotubes–polyethylene oxide films for toluene vapor detection // Sens. Actuators B: Chem. 2014. V. 191. P. 24—30. DOI: 10.1016/j.snb.2013.09.079

35. Liu S. F., Lin S., Swager T. M. An organocobalt–carbon nanotube chemiresistive carbon monoxide detector // ACS Sens. 2016. V. 1. N4. P. 354—357. DOI: 10.1021/acssensors.6b00005

36. Qi P., Vermesh O., Grecu M., Javey A., Wang Q., Dai H., Peng S., Cho K. J. Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection // Nano Lett. 2003. V. 3, N 3. P. 347—351. DOI: 10.1021/ nl034010k

37. Bekyarova E., Davis M., Burch T., Itkis M. E., Zhao B., Sunshine S., Haddon R. C. Chemically functionalized single–walled carbon nanotubes as ammonia sensors // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108, N 51. P. 19717—19720. DOI: 10.1021/jp0471857

38. Abraham J. K., Philip B., Witchurch A., Varadan V. K., Reddy C. C. A compact wireless gas sensor using a carbon nanotube/ PMMA thin film chemiresistor // Smart Materials and Structures. 2004. V. 13, N 5. P. 1045—1049. DOI: 10.1088/0964-1726/13/5/010

39. Im J., Sterner E. S., Swager T. M. Integrated gas sensing system of swcnt and cellulose polymer concentrator for benzene, toluene, and xylenes // Sensors. 2016. V. 16, N 2. P. 183. DOI: 10.3390/s16020183

40. Abdelhalim A., Abdellah A., Scarpa G., Lugli P. Metallic nanoparticles functionalizing carbon nanotube networks for gas sensing applications // Nanotechnology. 2014. V. 25, N 5. P. 055208. DOI: 10.1088/0957-4484/25/5/055208

41. Kong J., Chapline M. G., Dai H. J. Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors // Adv. Mater. 2001. V. 13, N 18. P. 1384—1386. DOI: 10.1002/1521-4095(200109)13:18<1384::AID-ADMA1384>3.0.CO;2-8

42. Sayago I., Terrado E., Aleixandre M., Horrillo M. C., Fernández M. J., Lozano J., Lafuente E., Maser W. K., Benito A. M., Martinez M. T., Gutiérrez J., Muñoz E. Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection // Sens. Actuators B: Chem. 2007. V. 122, N 1. P. 75—80. DOI: 10.1016/j.snb.2006.05.005

43. Mubeen S., Zhang T., Yoo B., Deshusses M. A., Myung N. V. Palladium nanoparticles decorated single–walled carbon nanotube hydrogen sensor // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111, N 17. P. 6321—6327. DOI: 10.1021/jp067716m

44. Kumar M. K., Ramaprabhu S. Nanostructured Pt functionlized multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110, N 23. P. 11291—11298. DOI: 10.1021/jp0611525

45. Kumar M. K., Ramaprabhu S. Palladium dispersed multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor for fuel cell applications // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32, N 13. P. 2518—2526. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.015

46. Seo S. M., Kang T. J., Cheon J. H., Kim Y. H., Park Y. J. Facile and scalable fabrication of chemiresistive sensor array for hydrogen detection based on gold–nanoparticle decorated SWC-NT network // Sens. Actuators B: Chem. 2014. V. 204. P. 716—722. DOI: 10.1016/j.snb.2014.07.119

47. Kamarchuk G. V., Kolobov I. G., Khotkevich A. V., Yanson I. K., Pospelov A. P., Levitsky I. A., Euler W. B. New chemical sensors based on point heterocontact between single wall carbon nanotubes and gold wires // Sens. Actuators B: Chem. 2008. V. 134, N 2. P. 1022—1026. DOI: 10.1016/j.snb.2008.07.012

48. Star A., Joshi V., Skarupo S., Thomas D., Gabriel J.–C. P. Gas sensor array based on metal–decorated carbon nanotubes // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110, N 42. P. 21014—21020. DOI: 10.1021/ jp064371z

49. Kwona Y. J., Naa H. G., Kanga S. Y., Choib S.–W., Kimb S. S., Kima H. W. Selective detection of low concentration toluene gas using Pt–decorated carbon nanotubes sensors // Sens. Actuators B: Chem. 2016. V. 227. P. 157—168. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.024

50. Hafaiedh I., Elleuch W., Clement P., Llobet E., Abdelghani A. Multi-walled carbon nanotubes for volatile organic compound detection // Sens. Actuators B: Chem. 2013. V. 182. P. 344—350. DOI: 10.1016/j.snb.2013.03.020

51. Espinosa E. H., Ionescu R., Chambon B., Bedis G., Sotter E., Bittencourt C., Felten A., Pireaux J.–J., Correig X., Llobet E. Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing // Sens. Actuators B: Chem. 2007. V. 127, N 1. P. 137—142. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.108

52. Chen Y., Zhu C., Wang T. The enhanced ethanol sensing properties of multi–walled carbon nanotubes/SnO<sub>2</sub> core/shell nanostructures // Nanotechnology. 2006. V. 17, N 12. P. 3012—3017. DOI: 10.1088/0957-4484/17/12/033

53. Wang J., Liu L., Cong S.-Y., Qi J.-Q., Xu B.-K. An enrichment method to detect low concentration formaldehyde // Sens. Actuators B: Chem. 2008. V. 134, N 2. P. 1010—1015. DOI: 10.1016/j. snb.2008.07.010

54. Bittencourt C., Felten A., Espinosa E. H., Ionescu R., Llobet E., Correig X., Pireaux J.–J.  $WO_3$  films modified with functionalised multi–wall carbon nanotubes: morphological, compositional and gas response studies // Sens. Actuators B: Chem. 2006. V. 115, N 1. P. 33—41. DOI: 10.1016/j.snb.2005.07.067

55. Wei B.-Y., Hsu M.-C., Su P.-G., Lin H.-M., Wu R.-J., Lai H.-J. A novel  $SnO_2$  gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature // Sens. Actuators B: Chem. 2004. V. 101, N 1–2. P. 81–89. DOI: 10.1016/j.snb.2004.02.028

56. Hoa N. D., Quy N. V., Cho Y. S., Kim D. Nanocomposite of SWCNTs and  $SnO_2$  fabricated by soldering process for ammonia gas sensor application // Phys. Status Solidi A. 2007. V. 204, N 6. P. 1820—1824. DOI: 10.1002/pssa.200675318

57. Liu Y.-L., Yang H.-F., Yang Y., Liu Z.-M., Shen G.-L., Yu R.-Q. Gas sensing properties of tin dioxide coated onto multiwalled carbon nanotubes // Thin Solid Films. 2006. V. 497, N 1-2. P. 355—360. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.11.018

58. van Hieu N., Thuy L. T. B., Chien N. D. Highly sensitive thin film  $NH_3$  gas sensor operating at room temperature based on  $SnO_2/MWCNTs$  composite // Sens. Actuators B: Chem. 2008. V. 129, N 2. P. 888—895. DOI: 10.1016/j.snb.2007.09.088

59. Sánchez M., Guirado R., Rincón M. E. Multiwalled carbon nanotubes embedded in sol-gel derived  $TiO_2$  matrices and their use as room temperature gas sensors // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2007. V. 18, N 11. P. 1131—1136. DOI: 10.1007/s10854-007-9144-5

60. Van Duy N., van Hieu N., Huy P. T., Chien N. D., Thamilselvan M., Yi J. Mixed  $SnO_2/TiO_2$  included with carbon nanotubes for gas-sensing application // Physica E. 2008. V. 41, N 2. P. 258—263. DOI: 10.1016/j.physe.2008.07.007

61. Dragoman M., Grenier K., Dubuc D., Bary L., Plana R., Fourn E., Flahaut E. Millimeter wave carbon nanotube gas sensor // J. Appl. Phys. 2007. V. 101, N 10. P. 106103. DOI: 10.1063/1.2734873

62. Adjizian J.-J., Leghrib R., Koos A. A., Suarez-Martinez I., Crossley A., Wagner Ph., Grobert N., Llobet E., Ewels Ch. P. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection // Carbon. 2014. V. 66. P. 662—673. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.064

63. Kim J., Choi S.–W., Lee J.–H., Chung Y., Byun Y. T. Gas sensing properties of defect–induced single–walled carbon nanotubes // Sens. Actuators B: Chem. 2016. V. 228. P. 688—692. DOI: 10.1016/j.snb.2016.01.094

64. Hou Z., Xu D., Cai B. Ionization gas sensing in a microelectrode system with carbon nanotubes // Appl. Phys Lett. 2006. V. 89, N 21. P. 213502. DOI: 10.1063/1.2392994

65. De Heer W. A., Châtelain A., Ugarte D. A carbon nanotube field–emission electron source // Science. 1995. V. 270, N 5239. P. 1179—1180. DOI: 10.1126/science.270.5239.1179

66. de Jonge N., Lamy Y., Schoots K., Oosterkamp T. H. High brightness electron beam from a multi–walled carbon nanotube //Nature. 2002. V. 420, N6914. P. 393—395. DOI: 10.1038/nature01233

67. Yeow J. T. W., She J. P. M. Carbon nanotube–enhanced capillary condensation for a capacitive humidity sensor // Nanotechnology. 2006. V. 17, N 21. P. 5441—5448. DOI: 10.1088/0957-4484/17/21/026

68. Snow E. S., Perkins F. K., Houser E. J., Badescu S. C., Reinecke T. L. Chemical detection with a single–walled carbon nanotube capacitor // Science. 2005. V. 307, N 5717. P. 1942—1945. DOI: 10.1126/science.1109128

69. Chopra S., Pham A., Gaillard J., Parker A., Rao A. M. Carbon–nanotube–based resonant–circuit sensor for ammonia // Appl. Phys Lett. 2002. V. 80, N 24. P. 4632—4636. DOI: 10.1063/1.1486481

70. Chopra S., McGuire K., Gothard N., Rao A. M., Pham A. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor // Appl. Phys Lett. 2003. V. 83, N 11. P. 2280—2282. DOI: 10.1063/1.1610251

71. Бузановский В. А. Электрохимические сенсоры с углеродными нанотрубьками и их использование в биомедицинских исследованиях // Биомедицинская химия. 2011. Т. 57, вып. 6. С. 12—31. DOI: 10.18097/pbmc20125801012.

72. Barsan M. M., Ghica M. E., Brett C. M. A. Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes // Analytica Chimica Acta. 2015. V. 881. P. 1–23. DOI: 10.1016/j.aca.2015.02.059

73. Chen A., Chatterjee S. Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42, N 12. P. 5425—5438. DOI: 10.1039/C3CS35518G

74. Pauliukaite R., Ghica M. E., Barsan M. M., Brett C. M. A. Phenazines and polyphenazines in electrochemical sensors and biosensors // Anal. Lett. 2010. V. 43, N 10-11. P. 1588—1608. DOI: 10.1080/00032711003653791

75. Liu H.–J., Yang D.–W., Liu H.–H. A hydrogen peroxide sensor based on the nanocomposites of poly(brilliant cresyl blue) and single walled–carbon nanotubes // Anal. Methods. 2012. V. 4, N 5. P. 1421—1426. DOI: 10.1039/C2AY05881B

76. Ghica M. E., Wintersteller Y., Brett C. M. A. Poly(brilliant green)/carbon nanotube-modified carbon film electrodes and application as sensors // J. Solid State Electrochem. 2013. V. 17, N 6. P. 1571—1580. DOI: 10.1007/s10008-013-2040-4

77. Pifferi V., Barsan M. M., Ghica M. E., Falciola L., Brett C. M. A. Synthesis characterization and influence of poly(brilliant green) on the performance of different electrode architectures based on carbon nanotubes and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // Electrochim. Acta. 2013. V. 98. P. 199—207. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.03.048

78. Ghica M. E., Brett C. M. A. Poly(brilliant green) and poly(thionine) modified carbon nanotube coated carbon film electrodes for glucose and uric acid biosensors // Talanta. 2014. V. 130. P. 198—206. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.06.068

79. Lin Y., Lu F., Tu Y., Ren Z. Glucose biosensors based on carbon nanotube nanoelectrode ensembles // Nano Lett. 2004. V. 4, N 2. P. 191—195. DOI: 10.1021/nl0347233

80. Rubianes M. D., Rivas G. A. Carbon nanotubes paste electrode // Electrochem. Commun. 2003. V. 5, N8. P. 689—694. DOI: 10.1016/S1388-2481(03)00168-1

81. Koehne J. E., Chen H., Cassell A. M., Ye Q., Han J., Meyyappan M., Li J. Miniaturized multiplex label–free electronic chip for rapid nucleic acid analysis based on carbon nanotube nanoelectrode arrays // Clin. Chem. 2004. V. 50, N 10. P. 1886—1893. DOI: 10.1373/ clinchem.2004.036285

82. Pedano M. L., Rivas G. A. Adsorption and electrooxidation of nucleic acids at carbon nanotubes paste electrodes // Electrochem. Commun. 2004. V. 6, N 1. P. 10—16. DOI: 10.1016/j. elecom.2003.10.008

83. Wong S. S., Josevlevich E., Wooley A. T., Cheung C. L., Lieber C. M. Covalently functionalized nanotubes as nanometer–sized probes in chemistry and biology // Nature. 1998. V. 394. P. 52—55. DOI: 10.1038/27873

84. Mäklin J., Mustonen T., Kordás K., Saukko S., Tóth G., Vähäkangas J. Nitric oxide gas sensors with functionalized carbon nanotubes // Phys. Status Solidi B. 2007. V. 244, N 11. P. 4298—4302. DOI: 10.1002/pssb.200776118

85. Kozhitov L. V., Vet N. Kh., Kostikova A. V., Zaporotskova I. V., Kozlov V. V. The simulation of carbon material structure based on polyacrylonitrile obtained under IR heating // Modern Electronic Materials. 2016. V. 2, N 1. P. 13—17. DOI: 10.1016/j. moem.2016.08.003

86. Zaporotskova I. V., Polikarpova N. P., Vil'keeva D. E. Sensor activity of carbon nanotubes with a boundary functional group // Nanoscience and Nanotechnology Lett. 2013. V. 5, N 11. P. 1169—1173. DOI: 10.1166/nnl.2013.1704

87. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. The MNDO method. approximations and parameters // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99, N15. P. 4899—4907. DOI: 10.1021/ja00457a004

88. Войтюк А. А. Применение метода MNDO для исследования свойств и реакционной способности молекул // Журн. структурной химии. 1988. Т. 29, № 1. С. 138—162. 89. Koch W., Holthausen M. A chemist's guide to density functional theory. – Weinheim : Wiley–VCH, 2001. – 313 p. http://eu.wiley. com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527303723.html

90. Polikarpova N. P., Zaporotskova I. V., Vilkeeva D. E., Polikarpov D. I. Sensor properties of carboxyl-modifies carbon nanotubes // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2014. V. 5, N 1. P. 101—106. http://nanojournal.ifmo.ru/en/wp-content/uploads/2014/02/ NPCM51\_P101-106.pdf

91. Polikarpova N. P., Zaporotskova I. V., Boroznin S. V., Zaporotskov P. A. About using carbon nanotubes with amino group modification as sensors // J. Nano–Electron. Phys. 2015. V. 7, N 4. P. 04089 (3 pp). http://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream/123456789/44562/1/Polikarpova\_Carbon\_nanotube.pdf

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки НИТУ «МИСиС» (тема 3503022 «Разработка научно-методических основ процессов получения перспективных функциональных материалов для автономной генерации, хранения и преобразования энергии», срок выполнения с 01.03.2017 по 31.12.2017) и гранта Президента РФ для молодых ученых МК-8945.2016.8.

Статья поступила в редакцию 31 марта 2016 г.

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics.* 2017, vol. 20, no. 1, pp. 5—21. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-5-21

### Sensor properties of carbon nanotubes

I. V. Zaporotskova<sup>1,§</sup>, N. P. Boroznina<sup>1</sup>, Yu. N. Parkhomenko<sup>2</sup>, L. V. Kozhitov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Volgograd State University, 100 Universitetskii Prospekt, Volgograd 400062, Russia <sup>2</sup>National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119049, Russia

**Abstract.** A review of publications over the last years dealing with the development of gas and electrochemical sensors, including biosensors, on the basis of carbon nanotubes is provided. Results of the experimental and theoretical study of their principles and operation mechanisms are provided. The structure of carbon nanotubes has been described. The main regularities of the structure, energetic characteristics and sensor properties of the modified semiconducting systems on the basis of carbon nanotubes have been studied. Analysis of the mechanisms of the interaction between nanotubes and the functional groups (including carboxyl and amino ones), metal nanoparticles and polymers for the formation of chemically active sensors has been reported. The possibility of application of the boundary modified monolayer carbon nanotubes for the identification of metals is discussed. Results of simulation of the interaction between nanotubes boundary modified by —COOH and  $-NH_2$  groups with atoms and ions of potassium, sodium and lithium obtained using the molecular cluster model and the MNDO and DFT calculation methods are provided. The sensors synthesized in this way will be used for establishment of the existence and identification of metal atoms and their ions included in salts and alkalis.

**Keywords:** carbon nanotubes, sensor properties, sensors on the basis of carbon nanotubes, boundary modified nanotubes, carboxyl group, amino group

#### References

1. Blank V. D., Seepujak A., Polyakov E. V., Batov D. V., Kulnitskiy B. A., Parkhomenko Yu. N., Skryleva E. A., Bangert U., Gutiérrez–Sosa A., Harvey A. J. Growth and characterisation of BNC nanostructures. *Carbon*, 2009, vol. 47, no. 14, pp. 3167—3174. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.07.022

2. Shul'ga Yu. M., Vasilets V. N., Baskakov S. A., Muradyan V. E., Skryleva E. A., Parkhomenko Yu. N. Photoreduction of graphite oxide nanosheets with vacuum ultraviolet radiation. *High Energy Chemistry*, 2012, vol. 46, no. 2, pp. 117—121. DOI: 10.1134/S0018143912020099

3. Eliseev A. A., Lukashin A. V. *Funktsional'nye nanomaterialy* [Functional nanomaterials]. Moscow: Fizmatlit, 2010. 456 p. (In Russ.)

4. Ivanovskii A. L. Kvantovaya khimiya v materialovedenii. Nanotubulyarnye formy veshchestva [Quantum chemistry in materials science. Nanotubular forms of matter]. Ekaterinburg: UrORAN, 1999. 176 p. (In Russ.)

5. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. Academic Press, Inc., 1996.965 p. (https://www.elsevier.com/books/science-of-fullerenes-and-carbon-nanotubes/dresselhaus/978-0-12-221820-0)

Irina V. Zaporotskova<sup>1,§</sup>: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor (irinazaporotskova@gmail.com); Natalia P. Boroznina<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (n.z.1103@mail.ru); Yuri N. Parkhomenko<sup>2</sup>: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor (parkh@rambler. ru); Lev V. Kozhitov<sup>2</sup>: Dr. Sci. (Eng.), Professor (kozitov@misis.ru) 6. Saito R., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Physical properties of carbon nanotubes. Imperial College Press, 1999. 251 p.

7. Kharris P. Uglerodnye nanotruby i rodstvennye struktury. Novye materialy XXI veka [Carbon nanotubes and related structures. New materials of the 21<sup>st</sup> century]. Moscow: Tekhnosfera, 2003. 336 p. (In Russ.)

8. Zaporotskova I. V. Uglerodnye i neuglerodnye nanomaterialy i kompozitnye struktury na ikh osnove: stroenie i elektronnye svoistva [Carbon and non-carbon nanotubes and composite structures on their basis: structure and electronic properties]. Volgograd: Izd-vo VolGU, 2009. 490 p. (In Russ.)

9. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and application. Springer– Verlag, 2000. 464 p.

10. D'yachkov P. N. *Elektronnye svoistva i primenenie nanotrubok* [Electronic properties and applications of nanotubes]. Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii, 2010. 488 p. (In Russ.)

11. Eletskii A. V. Sorption properties of carbon nanostructures. *Phys. Usp.*, 2004, vol. 47. no. 11, pp. 1119—1154. DOI: 10.1070/ PU2004v047n11ABEH002017

12. Akhmadishina K. F., Bobrinetskii I. I., Komarov I. A., Malovichko A. M., Nevolin V. K., Petukhov V. A., Golovin A. V., Zalevskii A. O. Flexible biological sensors based on carbon nanotube films. *Nanotechnologies in Russia*, 2013, vol. 8, no. 11–12, pp. 721–726. (In Russ.). DOI: 10.1134/S1995078013060025

13. Zhang Wei–De, Zhang Wen–Hui. Carbon nanotubes as active components for gas sensors. *J. Sensors*, 2009, vol. 2009, article ID 160698 (16 p.). DOI: 10.1155/2009/160698

14. Boyd A., Dube I., Fedorov G., Paranjape M., Barbara P. Gas sensing mechanism of carbon nanotubes: from single tubes to high– density networks. *Carbon*, 2014, vol. 69, pp. 417—423. DOI: 10.1016/j. carbon.2013.12.044 15. Zhao J., Buldum A., Han J., Lu J. P. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. *Nanotechnology*, 2002, vol. 13, no. 2, pp. 195—200. DOI: 10.1088/0957-4484/13/2/312

16. Li J., Lu Y., Ye Q., Cinke M., Han J., Meyyappan M. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. *Nano Lett.*, 2003, vol. 3, no. 7, pp. 929—933. DOI: 10.1021/nl034220x

17. Chen R. J., Franklin N. R., Kong J., Cao J., Tombler Th. W., Zhang Yu., Dai H. Molecular photodesorption from single–walled carbon nanotubes. *Appl. Phys Lett.*, 2001, vol. 79, no. 14, pp. 2258— 2260. DOI: 10.1063/1.1408274

18. Kong J., Franklin N. R., Zhou C., Chapline M. G., Peng S., Cho K., Dai H. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 2000, vol. 287, no. 5453, pp. 622—625. DOI: 10.1126/science.287.5453.622

19. Zhang J., Boyd A., Tselev A., Paranjape M., Barbara P. Mechanism of  $\rm NO_2$  detection in carbon nanotube field effect transistor chemical sensors. Appl. Phys. Lett., 2006, vol. 88, no. 12, pp. 123112 (3 p.). DOI: 10.1063/1.2187510

20. Helbling T., Pohle R., Durrer L., Stampferc C., Romana C., Jungena A., Fleischerb M., Hierolda C. Sensing  $NO_2$  with individual suspended single-walled carbon nanotubes. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2008, vol. 132, no. 2, pp. 491—497. DOI: 10.1016/j. snb.2007.11.036

21. Novak J. P., Snow E. S., Houser E. J., Park D., Stepnowski J. L., McGill R. A. Nerve agent detection using networks of singlewalled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 83, no. 19, pp. 4026—4028. DOI: 10.1063/1.1626265

22. Peng N., Zhang Q., Lee Y. C., Tan O. K., Marzari N. Gate modulation in carbon nanotube field effect transistors–based NH<sub>3</sub> gas sensors. Sens. Actuators B: Chem., 2008, vol. 132, no. 1, pp. 191—195. DOI: 10.1016/j.snb.2008.01.025

23. Lucci M., Reale A., Di Carlo A., Orlanducci S., Tamburri E., Terranova M. L., Davoli I., Di Natale C., D'Amico A., Paolesse R. Optimization of a  $NO_x$  gas sensor based on single walled carbon nanotubes. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2006, vol. 118, no. 1–2, pp. 226—231. DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.027

24. Quang N. H., Van Trinh M., Lee B.-H., Huh J.-S. Effect of  $NH_3$  gas on the electrical properties of single-walled carbon nanotube bundles. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2006, vol. 113, no. 1, pp. 341—346. DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.089

25. Nguyen H.-Q., Huh J.-S. Behavior of single-walled carbon nanotube-based gas sensors at various temperatures of treatment and operation. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2006, vol. 117, no. 2, pp. 426—430. DOI: 10.1016/j.snb.2005.11.056

26. Varghese O. K., Kichambre P. D., Gong D., Ong K. G., Dickey E. C., Grimes C. A. Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2001, vol. 81, no. 1, pp. 32—41. DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00923-6

27. Nguyen L. H., Phi T. V., Phan P. Q., Vu H. N., Nguyen–Duc C., Fossard F. Synthesis of multi–walled carbon nanotubes for  $\rm NH_3$  gas detection. *Physica E.*, 2007, vol. 37, no. 1–2, pp. 54—57. DOI: 10.1016/j. physe.2006.12.006

28. Sun G., Liu S., Hua K., Lv X., Huang L., Wang Y. Electrochemical chlorine sensor with multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*, 2007, vol. 9, no. 9, pp. 2436—2440. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.07.015

29. Piloto C., Mirri F., Bengio E. A., Notarianni M., Gupta B., Shafiei M., Pasquali M., Motta N. Room temperature gas sensing properties of ultrathin carbon nanotube films by surfactant–free dip coating. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2016, vol. 227, pp. 128–134. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.051

30. Valentini L., Cantalini C., Armentano I., Kenny J. M., Lozzi L., Santucci S. Highly sensitive and selective sensors based on carbon nanotubes thin films for molecular detection. *Diamond and Related Materials*, 2004, vol. 13, no. 4–8, pp. 1301–1305. DOI: 10.1016/j.diamond.2003.11.011

31. Hoa N. D., Van Quy N., Cho Y., Kim D. An ammonia gas sensor based on non–catalytically synthesized carbon nanotubes on an anodic aluminum oxide template. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2007, vol. 127, no. 2, pp. 447–454. DOI: 10.1016/j.snb.2007.04.041

32. Fu D., Lim H., Shi Y., Dong X., Mhaisalkar S. G., Chen Y., Moochhala S., Li L.–J. Differentiation of gas molecules using flexible and all–carbon nanotube devices. *J. Phys. Chem. C.*, 2008, vol. 112, no. 3, pp. 650–653. DOI: 10.1021/jp710362r

33. Tran T. H., Lee J.–W., Lee K., Lee Y. D., Ju B.–K. The gas sensing properties of single–walled carbon nanotubes deposited on an aminosilane monolayer. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2008, vol. 129, no. 1, pp. 67–71. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.104

34. Zhou Y., Jiang Y., Xie G., Du X., Tai H. Gas sensors based on multiple–walled carbon nanotubes–polyethylene oxide films for toluene vapor detection. Sens. Actuators B: Chem., 2014, vol. 191, pp. 24—30. DOI: 10.1016/j.snb.2013.09.079

 Liu S. F., Lin S., Swager T. M. An organocobalt–carbon nanotube chemiresistive carbon monoxide detector. ACS Sens., 2016, vol. 1, no. 4, pp. 354—357. DOI: 10.1021/acssensors.6b00005
 36. Qi P., Vermesh O., Grecu M., Javey A., Wang Q., Dai H.,

36. Qi P., Vermesh O., Grecu M., Javey A., Wang Q., Dai H., Peng S., Cho K. J. Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection. *Nano Lett.*, 2003, vol. 3, no. 3, pp. 347–351. DOI: 10.1021/ n1034010k

37. Bekyarova E., Davis M., Burch T., Itkis M. E., Zhao B., Sunshine S., Haddon R. C. Chemically functionalized single–walled carbon nanotubes as ammonia sensors. *J. Phys. Chem. B.*, 2004, vol. 108, no. 51, pp. 19717—19720. DOI: 10.1021/jp0471857

38. Abraham J. K., Philip B., Witchurch A., Varadan V. K., Reddy C. C. A compact wireless gas sensor using a carbon nanotube/PM-MA thin film chemiresistor. *Smart Materials and Structures*, 2004, vol. 13, no. 5, pp. 1045–1049. DOI: 10.1088/0964-1726/13/5/010

39. Im J., Sterner E. S., Swager T. M. Integrated gas sensing system of swcnt and cellulose polymer concentrator for benzene, toluene, and xylenes. *Sensors*, 2016, vol. 16, no. 2, p. 183. DOI: 10.3390/ s16020183

40. Abdelhalim A., Abdellah A., Scarpa G., Lugli P. Metallic nanoparticles functionalizing carbon nanotube networks for gas sensing applications. *Nanotechnology*, 2014, vol. 25, no. 5, p. 055208. DOI: 10.1088/0957-4484/25/5/055208

41. Kong J., Chapline M.G., Dai H. J. Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors. *Adv. Mater.*, 2001, vol. 13, no. 18, pp. 1384—1386. DOI: 10.1002/1521-4095(200109)13:18<1384::AID-ADMA1384>3.0.CO;2-8

42. Sayago I., Terrado E., Aleixandre M., Horrillo M. C., Fernández M. J., Lozano J., Lafuente E., Maser W. K., Benito A. M., Martinez M. T., Gutiérrez J., Muñoz E. Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2007, vol. 122, no. 1, pp. 75–80. DOI: 10.1016/j. snb.2006.05.005

43. Mubeen S., Zhang T., Yoo B., Deshusses M. A., Myung N. V. Palladium nanoparticles decorated single–walled carbon nanotube hydrogen sensor. J. Phys. Chem. C., 2007, vol. 111, no. 17, pp. 6321—6327. DOI: 10.1021/jp067716m

44. Kumar M. K., Ramaprabhu S. Nanostructured Pt functionlized multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor. *J. Phys. Chem. B.*, 2006, vol. 110, no. 23, pp. 11291—11298. DOI: 10.1021/jp0611525

45. Kumar M. K., Ramaprabhu S. Palladium dispersed multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy.*, 2007, vol. 32, no. 13, pp. 2518—2526. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.015

46. Seo S. M., Kang T. J., Cheon J. H., Kim Y. H., Park Y. J. Facile and scalable fabrication of chemiresistive sensor array for hydrogen detection based on gold–nanoparticle decorated SWCNT network. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2014, vol. 204, pp. 716—722. DOI: 10.1016/j. snb.2014.07.119

47. Kamarchuk G. V., Kolobov I. G., Khotkevich A. V., Yanson I. K., Pospelov A. P., Levitsky I. A., Euler W. B. New chemical sensors based on point heterocontact between single wall carbon nanotubes and gold wires. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2008, vol. 134, no. 2, pp. 1022—1026. DOI: 10.1016/j.snb.2008.07.012

48. Star A., Joshi V., Skarupo S., Thomas D., Gabriel J.–C. P. Gas sensor array based on metal-decorated carbon nanotubes. J. Phys. Chem. B., 2006, vol. 110, no. 42, pp. 21014—21020. DOI: 10.1021/jp064371z

49. Kwona Y. J., Naa H. G., Kanga S. Y., Choib S.–W., Kimb S. S., Kima H. W. Selective detection of low concentration toluene gas using Pt–decorated carbon nanotubes sensors. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2016, vol. 227, pp. 157—168. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.024

50. Hafaiedh I., Elleuch W., Clement P., Llobet E., Abdelghani A. Multi-walled carbon nanotubes for volatile organic compound detection. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2013, vol. 182, pp. 344—350. DOI: 10.1016/j.snb.2013.03.020

51. Espinosa E. H., Ionescu R., Chambon B., Bedis G., Sotter E., Bittencourt C., Felten A., Pireaux J.–J., Correig X., Llobet E. Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2007, vol. 127, no. 1, pp. 137—142. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.108

52. Chen Y., Zhu C., Wang T. The enhanced ethanol sensing properties of multi–walled carbon nanotubes/SnO<sub>2</sub> core/shell nanostructures. *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, no. 12, pp. 3012—3017. DOI: 10.1088/0957-4484/17/12/033

53. Wang J., Liu L., Cong S.–Y., Qi J.–Q., Xu B.–K. An enrichment method to detect low concentration formaldehyde. *Sens. Ac*-

54. Bittencourt C., Felten A., Espinosa E. H., Ionescu R., Llobet E., Correig X., Pireaux J.–J. WO<sub>3</sub> films modified with functionalised multi–wall carbon nanotubes: morphological, compositional and gas response studies. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2006, vol. 115, no. 1, pp. 33–41. DOI: 10.1016/j.snb.2005.07.067

55. Wei B.-Y., Hsu M.-C., Su P.-G., Lin H.-M., Wu R.-J., Lai H.-J. A novel SnO<sub>2</sub> gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2004, vol. 101, no. 1–2, pp. 81–89. DOI: 10.1016/j.snb.2004.02.028

56. Hoa N. D., Quy N. V., Cho Y. S., Kim D. Nanocomposite of SWCNTs and  $\text{SnO}_2$  fabricated by soldering process for ammonia gas sensor application. *Phys. Status Solidi A.*, 2007, vol. 204, no. 6, pp. 1820—1824. DOI: 10.1002/pssa.200675318

57. Liu Y.-L., Yang H.-F., Yang Y., Liu Z.-M., Shen G.-L., Yu R.-Q. Gas sensing properties of tin dioxide coated onto multiwalled carbon nanotubes. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 497, no. 1–2, pp. 355—360. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.11.018

58. Van Hieu N., Thuy L. T. B., Chien N. D. Highly sensitive thin film  $NH_3$  gas sensor operating at room temperature based on  $SnO_2/MWCNTs$  composite. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2008, vol. 129, no. 2, pp. 888–895. DOI: 10.1016/j.snb.2007.09.088

59. Sánchez M., Guirado R., Rincón M. E. Multiwalled carbon nanotubes embedded in sol-gel derived TiO<sub>2</sub> matrices and their use as room temperature gas sensors. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2007, vol. 18, no. 11, pp. 1131–1136. DOI: 10.1007/s10854–007–9144–5

60. Van Duy N., Van Hieu N., Huy P. T., Chien N. D., Thamilselvan M., Yi J. Mixed SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> included with carbon nanotubes for gas-sensing application. *Physica E.*, 2008, vol. 41, no. 2, pp. 258—263. DOI: 10.1016/j.physe.2008.07.007

61. Dragoman M., Grenier K., Dubuc D., Bary L., Plana R., Fourn E., Flahaut E. Millimeter wave carbon nanotube gas sensor. J. Appl. Phys., 2007, vol. 101, no. 10, pp. 106103. DOI: 10.1063/1.2734873

62. Adjizian J.-J., Leghrib R., Koos A. A., Suarez-Martinez I., Crossley A., Wagner Ph., Grobert N., Llobet E., Ewels Ch. P. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. *Carbon*, 2014, vol. 66, pp. 662—673. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.064

63. Kim J., Choi S.–W., Lee J.–H., Chung Y., Byun Y. T. Gas sensing properties of defect–induced single–walled carbon nanotubes. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2016, vol. 228, pp. 688—692. DOI: 10.1016/j.snb.2016.01.094

64. Hou Z., Xu D., Cai B. Ionization gas sensing in a microelectrode system with carbon nanotubes. *Appl. Phys Lett.*, 2006, vol. 89, no. 21, p. 213502. DOI: 10.1063/1.2392994

65. De Heer W. A., Châtelain A., Ugarte D. A carbon nanotube field–emission electron source. *Science*, 1995, vol. 270, no. 5239, pp. 1179–1180. DOI: 10.1126/science.270.5239.1179

66. De Jonge N., Lamy Y., Schoots K., Oosterkamp T. H. High brightness electron beam from a multi–walled carbon nanotube. *Nature*, 2002, vol. 420, no. 6914, pp. 393—395. DOI: 10.1038/nature01233

67. Yeow J. T. W. , She J. P. M. Carbon nanotube–enhanced capillary condensation for a capacitive humidity sensor. Nanote-chnology, 2006, vol. 17, no. 21, pp. 5441—5448. DOI: 10.1088/0957-4484/17/21/026

68. Snow E. S., Perkins F. K., Houser E. J., Badescu S. C., Reinecke T. L. Chemical detection with a single-walled carbon nanotube capacitor. *Science*, 2005, vol. 307, no. 5717, pp. 1942—1945. DOI: 10.1126/science.1109128

69. Chopra S., Pham A., Gaillard J., Parker A., Rao A. M. Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia. *Appl. Phys Lett.*, 2002, vol. 80, no. 24, pp. 4632—4636. DOI: 10.1063/1.1486481

70. Chopra S., McGuire K., Gothard N., Rao A. M., Pham A. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor. *Appl. Phys Lett.*, 2003, vol. 83, no. 11, pp. 2280—2282. DOI: 10.1063/1.1610251

71. Buzanovskii V. A. Electrochemical sensors based on carbon nanotubes and their use in biomedical research. *Biomeditsinskaya khimiya*, 2011, vol. 57, no. 6. pp. 12—31. (In Russ.). DOI: 10.18097/ pbmc20125801012

72. Barsan M. M., Ghica M. E., Brett C. M. A. Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 2015, vol. 881, pp. 1–23. DOI: 10.1016/j.aca.2015.02.059

73. Chen A., Chatterjee S. Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, no. 12, pp. 5425—5438. DOI: 10.1039/C3CS35518G

74. Pauliukaite R., Ghica M. E., Barsan M. M., Brett C. M. A. Phenazines and polyphenazines in electrochemical sensors and

biosensors. Anal. Lett., 2010, vol. 43, no. 10–11, pp. 1588—1608. DOI: 10.1080/00032711003653791

75. Liu H.–J., Yang D.–W., Liu H.–H. A hydrogen peroxide sensor based on the nanocomposites of poly(brilliant cresyl blue) and single walled–carbon nanotubes. *Anal. Methods.*, 2012, vol. 4, no. 5, pp. 1421—1426. DOI: 10.1039/C2AY05881B

76. Ghica M. E., Wintersteller Y., Brett C. M. A. Poly(brilliant green)/carbon nanotube-modified carbon film electrodes and application as sensors. J. Solid State Electrochem., 2013, vol. 17, no. 6, pp. 1571—1580. DOI: 10.1007/s10008-013-2040-4

77. Pifferi V., Barsan M. M., Ghica M. E., Falciola L., Brett C. M. A. Synthesis characterization and influence of poly(brilliant green) on the performance of different electrode architectures based on carbon nanotubes and poly(3,4– ethylenedioxythiophene). *Electrochim. Acta.*, 2013, vol. 98, pp. 199—207. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.03.048

78. Ghica M. E., Brett C. M. A. Poly(brilliant green) and poly(thionine) modified carbon nanotube coated carbon film electrodes for glucose and uric acid biosensors. *Talanta*, 2014, vol. 130, pp. 198—206. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.06.068

79. Lin Y., Lu F., Tu Y., Ren Z. Glucose biosensors based on carbon nanotube nanoelectrode ensembles. *Nano Lett.*, 2004, vol. 4, no. 2, pp. 191—195. DOI: 10.1021/nl0347233

80. Rubianes M. D., Rivas G. A. Carbon nanotubes paste electrode. *Electrochem. Commun.*, 2003, vol. 5, no. 8, pp. 689—694. DOI: 10.1016/S1388-2481(03)00168-1

81. Koehne J. E., Chen H., Cassell A. M., Ye Q., Han J., Meyyappan M., Li J. Miniaturized multiplex label–free electronic chip for rapid nucleic acid analysis based on carbon nanotube nanoelectrode arrays. *Clin. Chem.*, 2004, vol. 50, no. 10, pp. 1886—1893. DOI: 10.1373/ clinchem.2004.036285

82. Pedano M. L., Rivas G. A. Adsorption and electrooxidation of nucleic acids at carbon nanotubes paste electrodes. *Electrochem. Commun.*, 2004, vol. 6, no. 1, pp. 10—16. DOI: 10.1016/j. elecom.2003.10.008

83. Wong S. S., Josevlevich E., Wooley A. T., Cheung C. L., Lieber C. M. Covalently functionalized nanotubes as nanometer–sized probes in chemistry and biology. *Nature*, 1998, vol. 394, pp. 52—55. DOI: 10.1038/27873

84. Mäklin J., Mustonen T., Kordás K., Saukko S., Tóth G., Vähäkangas J. Nitric oxide gas sensors with functionalized carbon nanotubes. *Phys. Status Solidi B.* 2007, vol. 244, no. 11, pp. 4298—4302. DOI: 10.1002/pssb.200776118

85. Kozhitov L. V., Vet N. Kh., Kostikova A. V., Zaporotskova I. V., Kozlov V. V. The simulation of carbon material structure based on polyacrylonitrile obtained under IR heating. *Modern Electronic Materials.* 2016, vol. 2, no. 1. pp. 13—17. DOI: 10.1016/j. moem.2016.08.003

86. Zaporotskova I. V., Polikarpova N. P., Vil'keeva D. E. Sensor activity of carbon nanotubes with a boundary functional group. *Nanoscience and Nanotechnology Lett.*, 2013, vol. 5, no. 11, pp. 1169—1173. DOI: 10.1166/nnl.2013.1704

87. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and parameters. J. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 99, no. 15, pp. 4899—4907. DOI: 10.1021/ja00457a004

88. Voityuk A. A. Application of the MNDO method to investigation of properties and reactivity of molecules. J. Struct. Chem., 1988, vol. 29, no. 1, pp. 120—146. DOI: 10.1007/BF00750187

89. Koch W., Holthausen M. A chemist's guide to density functional theory. Weinheim: Wiley–VCH, 2001. 313 p. http://eu.wiley. com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527303723.html

90. Polikarpova N. P., Zaporotskova I. V., Vilkeeva D. E., Polikarpov D. I. Sensor properties of carboxyl-modifies carbon nanotubes. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2014, vol. 5, no. 1, pp. 101— 106. http://nanojournal.ifmo.ru/en/wp-content/uploads/2014/02/ NPCM51\_P101-106.pdf

91. Polikarpova N. P., Zaporotskova I. V., Boroznin S. V., Zaporotskov P. A. About using carbon nanotubes with amino group modification as sensors. *J. Nano–Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 04089 (3 pp). http://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream/123456789/44562/1/Polikarpova\_Carbon\_nanotube.pdf

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the Ministry of Education and Science of the NUST «MISIS» (theme 3503022 «Development of scientific and methodological foundations of processes for obtaining promising functional materials for autonomous generation, storage and energy conversion», deadline from 01.03.2017 to 31.12.2017) and a Grant of the President of the Russian Federation No. MK-8945.2016.8.

### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

### MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 1. С. 22—31. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-22-31

УДК 621.315.592:539.52

# Исследование процесса пластического формования при получении термоэлектрического материала на основе теллурида висмута

© 2017 г. Д. И. Богомолов<sup>1</sup>, В. Т. Бублик<sup>1</sup>, Н. А. Верезуб<sup>2</sup>, А. И. Простомолотов<sup>2,§</sup>, Н. Ю. Табачкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

> <sup>2</sup>Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия

Аннотация. Проведено экспериментально-теоретическое исследование процесса равноканального углового прессования (РКУП) для получения термоэлектрического (ТЭ) материала на основе теллурида висмута. Дан краткий обзор по математическому моделированию РКУП-процесса. Рассмотрено влияние конструктивных особенностей и температурных режимов РКУП на процесс пластического формования. Приведены результаты расчетов термонапряженного состояния образцов на разных стадиях РКУП-процесса. Расчеты для РКУПпроцесса проведены с использованием лагранжевой сетки конечных элементов, которая в ходе процесса адаптивно подстраивалась под геометрию фильеры и измельчалась или укрупнялась в зависимости от значения пластической деформации для удовлетворения заданной точности расчета и сходимости итерационного процесса. Обсуждены результаты экспериментального изучения структуры и свойств полученных по РКУП образцов с помощью комплекса измерительных методов (рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии). Термоэлектрические характеристики полученных материалов измерены методом Хармана. Проведены сравнительные методические расчеты процесса РКУП для ТЭ-материала на основе теллурида висмута при вариациях величин, определяющих образование зерен (критической пластической деформации в зависимости от температуры и степенной зависимости скорости этой деформации), позволившие настроить расчетную модель процесса РКУП по данным измерений размеров зерен для ТЭ-материала. Представлены результаты расчета процесса образования зерен при различных температурах пластического формования, которые сравниваются с экспериментальными данными. Практический результат, полученный в ходе работы, улучшенная геометрия составной пресс-формы и отработанные технологические режимы пластической деформации, позволившие получить образцы с хорошими значениями ТЭ-эффективности.

Ключевые слова: математическое моделирование, РКУП, пластичность, теллурид висмута, термоэлектричество, рекристаллизация, зерно, микроскопия

### Введение

Актуальной технологической проблемой является изучение закономерностей, определяющих влияние пластических деформаций на формирование микроструктуры и свойств термоэлектрических (ТЭ) материалов в процессах их получения методами горячей экструзии.

В настоящее время существует несколько технологических методов получения объемных наноструктурных ТЭ-материалов. Большинство из них включает компактирование порошков при отжиге разными способами: получение ультрадисперсных порошков газовой конденсацией, плазмохимическим методом, химическим синтезом и последующим

Богомолов Денис Игоревич<sup>1</sup> — канд. техн. наук, ассистент, e-mail: bogden@misis.ru; Бублик Владимир Тимофеевич<sup>1</sup> — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: bublik\_vt@rambler.ru; Верезуб Наталия Анатольевна<sup>2</sup> — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: verezub@ipmnet.ru; Простомолотов Анатолий Иванович<sup>2,§</sup> — доктор техн. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: prosto@ipmnet.ru; Табачкова Наталия Юрьевна<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: ntabachkova@gmail.com

§ Автор для переписки

### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

искровым плазменным спеканием, а также измельчением порошков в шаровой мельнице. Основные проблемы в развитии этих методов связаны с остаточной пористостью при компактировании и загрязнением образцов при подготовке порошков. Эти проблемы могут быть преодолены при использовании интенсивной пластической деформации (ИПД) [1].

Задачей методов ИПД является формирование наноструктур в массивных образцах и заготовках путем измельчения их микроструктуры до наноразмеров. Известно, что при низкой температуре (в результате холодной прокатки или вытяжки [2]) и значительных деформациях можно сильно измельчить структуру материала. Однако полученные структуры являются обычно ячеистыми (или субструктурами), имеющими границы с малоугловыми разориентировками.

Для ТЭ-приложений наноструктуры должны быть ультрамелкозернистыми структурами зеренного типа, содержащими преимущественно большеугловые границы зерен. Считается, что создание таких наноструктур возможно методами ИПД при больших деформациях, относительно низких температурах и высоком давлении [3, 4].

Перспективным способом механического деформирования считают ИПД от кручения, которая реализуется в РКУП-процессе. В полупроводниковых ТЭ-материалах, как и в металлах, интенсивные деформации обеспечивают формирование ультрамелкозернистых структур с размером зерен 100-200 нм. Сформировавшиеся зерна имеют специфическую субструктуру, связанную с присутствием решеточных и зернограничных дислокаций и дисклинаций, наличием больших упругих искажений кристаллической решетки. Вследствие этого области когерентного рассеяния (ОКР), измеренные рентгеновскими методами, обычно составляют значительно менее 100 нм [5], что и определяет формирование наноструктурных состояний. Однако данных, которые позволили бы детально проанализировать применимость ИПД от кручения в РКУПпроцессе (т. е. закономерности структурных изменений, механизмы формирования наноструктур и др.) для ТЭ-материалов на основе теллурида висмута (Ві<sub>2</sub>Те<sub>3</sub>), крайне мало.

Значительную роль в анализе РКУП-процесса играет математическое моделирование [6—13]. Оно позволяет описать термонапряженное состояние образца при пластическом формовании для конкретной геометрии пресс-формы (например, при разных углах между каналами, наличии плавных скруглений между ними и т. п.), заданных условий теплового нагрева и скорости движения пуансона. Основой методического подхода является метод конечных элементов, реализованный в коммерческих кодах: ADINA, DEFORM, ABAQUS и MARC. Большая часть этих работ посвящена моделированию РКУП-процесса при получении высококачественных алюминиевых сплавов с использованием упругопластической модели. Однако в части работ рассматривается применение упруговязкопластической модели для получения полимеров. Аналогичные по уровню работы по моделированию РКУП-процесса для теллурида висмута отсутствуют.

Ниже впервые представлено собой комплексное экспериментально-теоретическое исследование РКУП-процесса при получении ТЭ-материала на основе теллурида висмута.

В основе теоретического подхода находится математическая модель РКУП-процесса, разработанная в рамках конечно-элементного кода MARC в приближении упругопластического тела и дополненная расчетом размеров зерен, образующихся в результате пластической деформации. Экспериментальные исследования были направлены на получение специфических данных для теллурида висмута, необходимых для верификации математической модели.

Кроме того, экспериментальные исследования требовались для более глубокого понимания вопросов контроля и управления структурообразованием, степенью анизотропии и ТЭ-свойствами экструдируемого образца: термоЭДС  $\alpha$ , удельное электросопротивление  $\sigma$ , теплопроводность  $\lambda$ , термоэлектрическая добротность Z и термическая устойчивость. Важно было определить и обосновать пути получения указанных структур с повышенными ТЭ-характеристиками по добротности ( $Z \sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для n-типа и 3,4  $\cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для p-типа проводимости) и требуемыми механическими свойствами (при испытании на сжатие механическая прочность ~110 МПа для материала n-типа проводимости и 140 МПа для p-типа).

### Технологические особенности РКУП-процесса

Применяемая авторами схема РКУП-процесса для получения ТЭ-материалов на основе твердых растворов халькогенидов (рис. 1) разработана в НИТУ «МИСиС» [14].

В плоскости чертежа (x, y) на рис. 1 показано расположение трех каналов с углами скругления между ними  $\phi_{12} = \phi_{23}$  и  $\psi_{12} = \psi_{23}$ . Размеры первого канала составляют 2 см по оси x и 8,5 см по y. Второго канала — 1,6 см по x и 1 см по y, третьего канала — 1 см по x и 3 см по y. В перпендикулярном к плоскости чертежа направлении z толщина каналов и исходной заготовки составляет 2 см.

Суть процесса состоит в продавливании предварительно спрессованной из исходных порошков заготовки через пресс-форму в виде трех взаимно перпендикулярных каналов, которая находится в камере, нагреваемой до заданной температуры.





Fig. 1. ECAP die punch (*P* is die, 1 are shape and starting mesh for pressed sample in channel, 2 and 3 are rounded corner channels with angles  $\phi_{12} = \phi_{23}$  and  $\psi_{12} = \psi_{23}$ 

Для выявления путей управления структурой, составом и дефектами получаемого ТЭ-материала проводили процессы с различным процентным составом компонентов и размером частиц исходного порошка. Также оптимизировли пресс-форму РКУП-процесса и провели эксперименты в различных температурных режимах.

Исходный материал представлял порошки с размером частиц до 500 мкм. Процесс проводили при температурах, близких к температуре плавления  $T_{nn}$  ТЭ-материала, что примерно соответствует следующему диапазону (0,6÷0,75) $T_{nn}$ . Для материалов p- и n-типа проводимости эти диапазоны были следующие: 360—450 и 420—515 °С соответственно. Использование различных температур позволило изучить возможные механизмы деформации при изменении температуры и особенности рекристаллизационных процессов при РКУП.

В результате проведенных РКУП-процессов были получены экструдированные образцы ТЭ-материала, которые детально экспериментально исследовали. Это позволило обеспечить работы по математическому моделированию исходными данными как о самом РКУП-процессе, так и о его влиянии на выходные параметры ТЭ-материала. Таким образом, стала возможной разработка адекватной процессу математической модели, на основе которой были выявлены особенности развития пластической деформации и проведена её количественная оценка на разных стадиях процесса. Кроме того, по этим оценкам были рассчитаны размеры и распределения зерен в экструдированных образцах.

### Расчет термонапряженного состояния экструдируемого образца

Методический подход основан на использовании приближения упругопластического тела [15]. Для РКУП-процесса термическими напряжениями можно пренебречь. Основы упругопластического приближения, используемого авторами, представлены в работе [16]. Расчеты проводили методом конечных элементов по программе MSC Marc [17], где в качестве количественной характеристики пластической деформации используется эквивалентная пластическая деформация є, которая определяется по следующей формуле:

$$\varepsilon = \int \left(\frac{2}{3}\dot{\varepsilon}_{ij}\dot{\varepsilon}_{ij}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{d}t$$

где έ<sub>ij</sub> — девиатор тензора скорости пластической деформации. Максимальное значение ε было верифицировано по известной аналитической формуле:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ 2\cot\left(\frac{\phi_{12}}{2} + \frac{\psi_{12}}{2}\right) + \psi_{12} \csc\left(\frac{\phi_{12}}{2} + \frac{\psi_{12}}{2}\right) \right],$$

подробное обсуждение которой представлено в работах [18, 19], где численный анализ проведили с использованием аналогичной численной методики.

Переход из упругого в пластическое состояние был определен экспериментально. Критическое напряжение перехода из упругого состояния в пластическое составило  $\sigma_0 = 102$  МПа. Физикомеханические параметры выбраны, согласно работе [16]: модуль Юнга E = 40 ГПа, коэффициент Пуассона v = 0,3, коэффициент трения образца и фильеры f = 0,04. В рассматриваемом процессе используется графитовая прокладка, обеспечивающая проскальзывание образца вдоль стенок пресс-формы. Поэтому трение не учитывали.

Скорость пресса задавали равной  $V_{\rm p} = 0,1$  мм/с. Процесс моделировали с учетом нагрева прессформы и образца до 420—515 °С.

Расчеты для РКУП-процесса проводили с использованием лагранжевой (движущейся) сетки конечных элементов, которая в ходе процесса адап-

### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ



Рис. 2. Изменение формы образца и покрывающей его расчетной сетки в процессе РКУП

Fig. 2. Change of sample shape and calculation mesh during ECAP

тивно подстраивалась под геометрию фильеры. Она измельчалась или укрупнялась в зависимости от значения пластической деформации для удовлетворения заданной точности расчета и сходимости итерационного процесса. Показанная на рис. 2 адаптивная сетка перемещается в каналах в соответствии с изменяющейся формой прессуемого материала.

Векторные линии пластического течения показывают его слоистый характер. Такой же характер слоистости экструдируемого материала наблюдается на фотографии продольного среза образца, сделанной после РКУП-процесса (рис. 3).

Критерием перехода к пластичности является задаваемое значение напряжения Мизеса. В первом канале заготовка движется прямолинейно сверху вниз и в начальном соприкосновении с первым скруглением превышение критического напряжения незначительное, поэтому возникают малые пластические деформации (рис. 4, *a*). Однако по мере поворота область пластических деформаций расширяется во втором канале (рис. 4, *б*) и значительно усиливается в следующем скруглении при входе в третий канал (рис. 4, *в*).

### Экспериментальное изучение структуры и свойств экструдированных образцов

Исследовали образцы твердого раствора  ${\rm Bi}_2{
m Se}_{0,3}{
m Te}_{2,7}$  после РКУП с разным гранулометрическим составом исходного порошка. Разные фракции порошка получали с помощью сит с размером ячеек 500 и 150 мкм. Было получено три фракционных состава, с разным размером частиц исходного порошка X: X > 500 мкм, 150 мкм < X < 500 мкм и X < 150 мкм. После брикетирования заготовки подвергали РКУП-прессованию. Заготовки TЭ-материала *n*-типа экструдировали при температурах T = 420—515 °C и усилии прессования 200 кH, обеспечивающем скорость пресса  $V_{\rm p} = = 0,1$  мм/с.

Полученные образцы исследовали методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Термоэлектрические характеристики полученных материалов измеряли методом Хармана. Подробно методический подход изложен в работе [20].



Исследования методом рентгеновской дифрактометрии показали, что все



Рис. 3. Фотография макроструктуры образца при его продольном срезе в каналах 1—3 (а) и векторная картина пластического течения (V<sub>max</sub> = 0,028 см/с при V<sub>P</sub> = 0,018 см/с) в момент времени t = 250 с (б)

Fig. 3. (a) Sample cross section macrostructure image for channels 1-3 and ( $\sigma$ ) vector plastic flow image ( $V_{max} = 0.028$  cm/s at  $V_P = 0.018$  cm/s) for t = 250 s



Рис. 4. Изолинии эквивалентной пластической деформации є в разные моменты времени *t* РКУП-процесса при температуре 470 °C:

*а* — *t* = 70 с; б — 150; *в* — 250 с

Fig. 4. Equivalent plastic deformation isocontours at different ECAP process time for 470 ° C: (a) 70 s, (δ) 150 s and (b) 250 s

образцы были однофазными. На дифрактограммах присутствовали только максимумы, принадлежащие твердому раствору  ${\rm Bi}_2{
m Se}_{0,3}{
m Te}_{2,7}$ . По уширению дифракционных линий был проведен расчет размеров ОКР и значений микродеформации в образцах, полученных РКУП с разным размером частиц исходного порошка.

В образцах, полученных из исходного порошка с фракцией X > 500 мкм, средний размер ОКР составлял 28 нм, значение микродеформации — 0,2 %. Размер ОКР меньше 10 нм имели 5 % всех зерен. Количество зерен, у которых размеры ОКР изменялись от 10 до 50 нм, составляло 70 % от всех зерен в образце. Для 25 % зерен размеры ОКР были больше 50 нм. Максимальный размер ОКР составлял 80 нм.

При размере частиц исходного порошка от 150 до 500 мкм средний размер ОКР в образцах после РКУП составлял 30 нм. Размеры ОКР до 20 нм имели только 15 % зерен. Для 60 % зерен размер ОКР изменялся от 20 до 50 нм. Для 25 % зерен размер ОКР превышал 50 нм. Максимальный размер ОКР составлял 90 нм, значение микродеформации — 0,6 %.

В образцах, экструдированных из заготовок с размером частиц исходного порошка меньше

150 мкм, средний размер ОКР составлял 32 нм, значение микродеформации — 0,9 %. Доля зерен с размерами ОКР меньше 20 нм составляла 5 %. Основной объем зерен имел размеры ОКР от 20 до 50 нм. При этом 80 % зерен имели размеры ОКР от 20 до 50 нм и 10 % — от 50 до 80 нм. Максимальный размер ОКР составлял 80 нм.

С уменьшением размера частиц исходного порошка распределение ОКР по размерам в образцах после РКУП стало более однородным. Это способствовало большей термической устойчивости полученного материала. Однако значение микродеформаций (т. е. дефектность зерен) увеличилось с уменьшением размера частиц исходного порошка.

Микроструктуру образцов после РКУП с разным размером частиц порошка в исходной заготовке изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа. Изображения микроструктуры приведены на рис. 5.

Полученный ТЭ-материал независимо от разного гранулометрического состава исходных порошков имел однородную и мелкодисперсную микроструктуру. Фрагменты излома в основном имели форму

пластин, что характерно для слоистой структуры исследуемых твердых растворов. Несмотря на разный исходный гранулометрический состав, размеры ограненных частиц на изображениях сколов для всех образцов после РКУП не превышали 5 мкм, что много меньше размеров частиц исходного порошка. С увеличение размеров частиц исходного порошка текстура улучшалась.

Наибольшее количество зерен с благоприятной (с точки зрения анизотропии электрофизических параметров) текстурой наблюдали для образцов с размером частиц исходного порошка больше 500 мкм. Практически полностью отсутствовали зерна с плоскостями спайности, параллельными поверхности образца. С увеличением размеров частиц исходного порошка благоприятная текстура была более четко выражена. Таким образом, при резке ТЭ-материала перпендикулярно к направлению экструзии можно использовать анизотропию электрофизических характеристик.

Как показали ПЭМ-исследования микроструктуры образцов, внутри зерен имеется достаточно высокая плотность хаотически расположенных дислокаций (рис. 6). Зерна были фрагментированы,

### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

а их фрагменты были разделены дислокационными сетками. Средний размер фрагментов, разделенных дислокационными сетками, был того же порядка, что



Рис. 5. СЭМ–изображения поверхности сколов для образцов, полученных методом РКУП с разным размером частиц исходного порошка:

5 мкм

a — X < 150 мкм; б — 150 < X < 500 мкм; в — X > 500 мкм
 Fig. 5. SEM cleave images for ECAP samples with different source powder size:

(a) X < 150 μm, (б) 150 < X < 500 μm and (в) X > 500 μm

и размеры ОКР, определенные рентгеновским методом. При увеличении размеров частиц исходного порошка уменьшилась плотность дислокаций в объеме материала. Распределение зерен по размерам при температуре РКУП 470 °С показано на рис. 7.

Процессы РКУП были проведены при температурах, меньших или больших 470 °С (420, 435, 450, 490, 515 °С). Анализ экспериментальных данных показал, что при температуре РКУП, 470 °С структура образца — разнозернистая. Наблюдаются крупные элементы структуры ~30 мкм, но в основном она однородная и мелкодисперсная с размером зерен ~5—15 мкм. В целом материал получается с требуемой текстурой (т. е. плоскости спайности зерен ориентированы вдоль оси экструзии).

При меньших температурах (420—450 °C) образцы обладают требуемыми электрофизическими свойствами и текстурой. Однако при температуре



Рис. 6. ПЭМ-изображение внутренней структуры зерен Fig. 6. TEM inner grain structure image



Рис. 7. Диаграмма измеренной доли зерен (в %) от их размера *d* при температуре РКУП 470 °C

Fig. 7. Change in grain percentage as a function of grain size *d* at ECAP temperature 470 °C

### Термоэлектрические и структурные параметры исследованных образцов, полученных при T = 470 °C РКУП-процесса [Thermoelectric and structural parameters of samples synthesized by ECAP at T = 470 °C]

Размер частиц исходного порошка	σ, (Ом · см) <sup>−1</sup>	α, мкВ · К <sup>-1</sup>	$Z \cdot 10^{-3}, \ \mathrm{K}^{-1}$	ОКР, нм	Микродефор- мация, %
X < 150 мкм	1035	211	2,64	$28 \pm 4$	0,9
150 < X < 500 мкм	955	224	2,86	$30 \pm 4$	0,6
X > 500 мкм	850	239	3,01	$32 \pm 4$	0,2

470 °C уменьшается количество зерен, у которых плоскости спайности параллельны оси деформации. При больших температурах (490—515 °C) увеличивается доля нетекстурированного материала.

Сопоставление данных о тонкой структуре материала и электрофизических свойствах, приведенных в таблице, показало, что с уменьшением размеров частиц исходного порошка увеличивается дефектность зерен и одновременно повышается электропроводность, что, вероятно, связано с увеличением концентрации носителей заряда.

Можно также заметить, что с увеличением размера исходных частиц электропроводность уменьшается, хотя текстура, наоборот, увеличивается. Вероятно, такое положение обусловлено увеличением электрическиактивных структурных дефектов, которые преобладают в образцах с размером исходных частиц меньше 150 мкм, что подтверждается приведенными значениями микродеформации. Максимальная ТЭ эффективность  $Z = 3,01 \cdot 10^{-3}$  К<sup>-1</sup> выявлена на образце с размером исходных частиц больше 500 мкм.

### Расчет и верификация размеров зерен в экструдируемом образце

Подробно методический подход к расчету размеров зерен представлен в работе [21]. Предполагается, что в исходной заготовке задается начальный размер зерен  $d_0$ , а образование зерен лимитируется значением критической деформации  $\varepsilon_c$ , которая оценивается следующим образом:

$$\varepsilon_{\rm c} = \alpha \exp\left(\frac{T_{\rm c}}{T}\right),$$

где  $\alpha = 4,76 \cdot 10^{-4}$ ;  $T_c = 773$  К.

Предполагается, что при  $\varepsilon < \varepsilon_c$  начальный размер зерна сохраняется. В противном случае размер зерна d после перекристаллизации рассчитывают в зависимости от скорости деформации и температуры по следующей формуле:

$$d = \gamma_1 \dot{\varepsilon}^{-\gamma_2} \exp\left(\frac{-\gamma_3 Q}{RT}\right)$$

где  $\chi_1 = 11,3; \chi_2 = 0,14\div0,24; \chi_3 = 0,014; Q$  — энергия активации образования зерен,  $Q = 267 \cdot 10^3 \,\text{Дж/моль};$ R — универсальная газовая постоянная, R = $= 8,314 \,\text{Дж/(моль} \cdot \text{K})$  Значение пластической деформации є и ее скорости є́ играют определяющую роль в формировании структуры материала. В частности, они отвечают за образование зерен.

Пластичность материала позволяет исходной заготовке из первого канала деформироваться в соответствии с геометрией скругления  $\psi_{12}$ ,  $\phi_{12}$  и продолжить перемещение во втором канале уже в горизонтальном направлении до следующего поворота  $\psi_{23}$ ,  $\phi_{23}$  из второго в третий канал. Носовая часть заготовки, еще не подверженная пластической деформации, перемещается во втором канале как твердое тело. В зоне ее контакта со скруглением  $\psi_{23}$ ,  $\phi_{23}$  достигается критическое напряжение, и развивается пластическая деформация, которая охватывает всю носовую часть заготовки. Заготовка делает поворот к вертикальному направлению вниз в третьем канале вплоть до выхода из пресс-формы.

Отмеченные особенности пластического движения материала определяют размер зерен. Исходная заготовка в первом канале имеет начальный размер зерен  $d_0 = 500$  мкм. Рекристаллизация начинается



Рис. 8. Изменение эквивалентной пластической деформации є вдоль верхней (1) и нижней (2) образующих пресс-формы в момент времени t = 250 с при температуре 470 °C: A, B — максимальные значения є, возникающие на скруглениях первого и второго каналов соответственно; C, D — максимальные значения є, возникающие на скруглениях второго и третьего каналов

Fig. 8. Change in equivalent plastic deformation (dashed line) along ypper and (solid line) lower die surfaces at t = 250 s for 470 °C. Arrows A, B, C and D show maximum values of ε, produced at rounding corners 1–2 and 2–3 of the channels, respectively

### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

при входе во второй канал, далее расширение области образования зерен происходит между скруглениями первого и второго каналов. Затем зерна образуются при движении во втором канале, за исключением носовой части материала, до контакта со скруглением  $\psi_{23}$ ,  $\phi_{23}$ . И, наконец, область образования зерен распространяется на весь материал



- Рис. 9. Изолинии размеров зерен *d* (мкм) в момент времени *t* = 250 с для РКУП-процесса при температуре 470 °C. Начальный размер зерен *d*<sub>0</sub> составляет 500 мкм
- Fig. 9. Isocontours of grain size *d* in  $\mu$ m for *t* = 250 s of ECAP process at 470 °C. Initial grain size *d*<sub>0</sub> = 500  $\mu$ m



Рис. 10. Зависимости максимального размера зерна от температуры РКУП–процесса: 1 — эксперимент; 2 — расчет

в третьем канале. Диапазон измерения размеров зерен составляет от 2 до 40 мкм. Графики изменений значений є на верхней и нижней образующих пресс– формы показаны на рис. 8.

Макрокартины для размеров зерен на рис. 9 показывают, что при небольших значениях пластической деформации ( $\varepsilon < 1$ ) размеры зерен больше, чем вблизи скруглений каналов, где пластическая деформация становится значительной ( $\varepsilon > 1$ ), что вызывает уменьшение размеров зерен до 10 мкм. На этой макрокартине (см. рис. 9) преобладает размер зерна ~20 мкм, который формируется в первом канале и определяется параметрами процесса.

Максимумы є, показанные на рис. 8, соответствуют расположению скруглений. Наибольшее значение є возникает во втором скруглении, его воздействие наибольшее. В  $\psi_{12}$ ,  $\phi_{12}$ -скруглении верхней образующей возникает несколько большая пластическая деформация, чем при скруглении на нижней образующей. Однако на  $\psi_{23}$ ,  $\phi_{23}$ -скруглении их роли меняются.

Для сравнения результаты измерений и расчета приведены на рис. 10, где показано измеренное распределение зерен по размерам при температуре РКУП 470 °С и даны зависимости максимального размера зерен от температуры.

### Заключение

Разработана макромодель трех канального РКУП-процесса, позволившая определить основные особенности пространственного развития пластической деформации в каждом из трех каналов, показать роль стыковочных скруглений каналов как причину появления и увеличения пластической деформации.

Показано, что при температуре 470 °С начинается процесс первичной рекристаллизации с возникновением зародышей иной ориентации, а увеличение температуры до 515 °C создает условия отжига дефектов вместо их генерации за счет движения высокоугловых границ. При температурах выше 470 °С в материале возникают поры, объемная доля которых увеличивается с повышением температуры РКУП-процесса. Форма пор изотропная, они наблюдаются как по границам, так и внутри зерен. Такое образование пор можно объяснить коагуляцией точечных дефектов (вакансий) при рекристаллизации, а также изменением стехиометрии из-за испарения теллура. Установлено, что оптимальными для РКУП-процесса являются температуры не выше 470 °С.

Количественные данные об изменении пластической деформации в течение процесса послужили основой для расчета распределения и размеров формирующихся зерен в экструдируемом образце. Полученные расчетные данные о размерах зерен были

Fig. 10. Maximum grain size as a function of ECAP process temperature (dashed line: measurement; solid line: calculation)

подтверждены проведенными ПЭМ-измерениями. Уменьшение размеров зерен при увеличении температуры РКУП-процесса с удовлетворительной точностью согласуется с результатами измерений.

### Библиографический список

1. Im J.–T. Grain refinement and texture development of cast BiSb alloy via severe plastic deformation. – Yeung University (S. Korea), 2007. – 113 p.

2. Zhu W., Yang J. Y., Gao X. H., Hou J., Bao S. Q., Fan X. A. The underpotential deposition of bismuth and tellurium on cold rolled silver substrate by ECALE // Electrochimica Acta. – 2005. – V. 50, iss. 27. – P. 5465—5472. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.028

3. Ashida M., Hamachiyo T., Hasezaki K., Matsunoshita H., Horita Z. Effect of high pressure torsion on crystal orientation to improve the thermoelectric property of a  $Bi_2Te_3$ -based thermoelectric semiconductor // Adv. Mater. Res. – 2010. – V. 89–91. – P. 41–46. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.41

4. Ceresara S., Codecasa M., Passaretti F., Tomeš F., Weidenkaff F., Fanciulli C. Thermoelectric properties of *in situ* formed  $Bi_{0.85}Sb_{0.15}/Bi$ -rich particles composite // J. Electronic Materials. – 2011. – V. 40, iss. 5. – P. 557–560. DOI: 10.1007/s11664-010-1450-7

5. Im J.–T., Hartwig K. T., Sharp J. Microstructural refinement of cast p–type  $Bi_2Te_3$ —Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> by equal channel angular extrusion // Acta Materialia. – 2004. – V. 52, iss. 1. – P. 49—55. DOI: 10.1016/j. actamat.2003.08.025

6. Kim Hyoung Seop, Quang Pham, Seo Min Hong, Hong Sun Ig, Baik Kyeong Ho, Lee Hong Rho, Nghiep Do Minh. Process modelling of equal channel angular pressing for ultrafine grained materials // Materials Transactions. – 2004. – V. 45, N 7. – P. 2172— 2176. DOI: 10.2320/matertrans.45.2172

7. Maciejewski J., Kopeć H., Petryk H. Finite element analysis of strain non–uniformity in two processes of severe plastic deformation // Engineering Transactions. – 2007. – V. 55, N 3. – P. 197—216.

8. Aour B., Mitsak A. Analysis of plastic deformation of semi-crystalline polymers during ECAE process using 135° die // J. Theoretical and Applied Mechanics. – 2016. – V. 54, N1.– P. 263—275. DOI: 10.15632/jtam-pl.54.1.263

9. Beyerlein I. J., Lebensohn R. A., Tomé C. N. Modeling texture and microstructural evolution in the equal channel angular extrusion process // Materials Science and Engineering A. -2003. -V. 345, iss. 1-2. -P. 122—138. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00457-4

10. Parshikov R. A., Rudskoy A. I., Zolotov A. M., Tolochko O. V. Technological problems of equal channel angular pressing // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2013. – V. 34. – P. 26—36. URL: http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no\_13413/04\_13413\_tolochko.pdf

11. Luis C. J., Salcedo D., Luri R., León J., Puertas I. FEM modelling of the continuous combined drawing and rolling process for severe plastic deformation of metallic materials // In book: Numerical modeling of materials under extreme conditions. Advanced structured materials. V. 35. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2014. – P. 17–45. DOI: 10.1007/978-3-642-54258-9\_2

12. Basavaraj P. 3D finite element simulation of equal channel angular pressing with different material models // International Journal of Emerging Technologies and Innovative Research. – 2016. – V. 3, iss. 3. – P. 16—28. URL: http://www.jetir.org/ view?paper=JETIR1603005

13. Krállics G., Széles Z., Malgyn D. Finite element simulation of multi-pass equal channel angular pressing // Materials Science Forum. – 2003. – V. 414–415. – P. 439–444. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.414-415.439

14. Богомолов Д. И. Структура и свойства низкотемпературных термоэлектрических материалов, полученных интенсивной пластической деформацией // Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИСиС, 2013. – 23 с.

15. Егер Дж. К. Упругость, прочность и текучесть. – М.: Машгиз, 1961. – 170 с.

16. Лаврентьев М. Г., Меженный М. В., Освенский В. Б., Простомолотов А. И. Математическое моделирование процесса экструзии термоэлектрического материала // Изв. вузов. Материалы электронной техники. – 2012. – № 3. – С. 35—40. DOI: 10.17073/1609-3577-2012-3-35-40

 MSC.Marc<sup>®</sup> Volume A: Theory and User Information. MSC.
 Software Corporation. 2008. 805 p. URL: https://simcompanion.mscsoftware.com/infocenter/index?page=content&id=DOC9245
 Mitsak A., Aour B., Khelil F. Numerical investigation of

 Mitsak A., Aour B., Khelil F. Numerical investigation of plastic deformation in two-turn equal channel angular extrusion // Engineering, Technology & Applied Science Research. – 2014. – V. 4, N 6. – P. 728—733. URL: http://etasr.com/index.php/ETASR/ article/view/517

19. Li S., Bourke M. A. M., Beyerlein I. J., Alexander D. J., Clausen B. Finite element analysis of the plastic deformation zone and working load in equal channel angular extrusion // Materials Science and Engineering A. – 2004. – V. 382, iss. 1–2. – P. 217—236. DOI: 10.1016/j.msea.2004.04.067

20. Bogomolov D. I., Bublik V. T., Tabachkova N. Yu., Tarasova I. V. Properties and formation of the structure of  $\rm Bi_2Se_{0.3}Te_{2.7}$  solid solutions produced by equal–channel angular pressing // J. Electronic Materials. – 2016. – V. 45, N1.– P. 403–410. DOI: 10.1007/s11664-015-4110-0

21. Простомолотов А. И., Верезуб Н. А. Динамическое моделирование пластического формования термоэлектрического материала методом горячей экструзии // Вестник Тамбовского ГУ им. Г. Р. Державина. Сер. Естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21, № 3. – С. 818—821. DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-3-818-821

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (15-02-01794-а, 16-29-11785-офи\_м, 17-08-00078-а).

Статья поступила в редакцию 22 июня 2017 г.

*Izvestiya vuzov. Materiały elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics.* 2017, vol. 20, no. 1, pp. 22—31. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-22-31

### Study of plastic forming in production of thermoelectric bismuth telluride based material

### D. I. Bogomolov<sup>1</sup>, V. T. Bublik<sup>1</sup>, N. A. Verezub<sup>2</sup>, A. I. Prostomolotov<sup>2,§</sup>, N. Yu. Tabachkova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

<sup>2</sup> Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, 101–1 Prospekt Vernadskogo, Moscow 119526, Russia

**Abstract.** An experimental and theoretical study of the process of the *equal–channel angular pressing* (ECAP) was performed to obtain a thermoelectric (TE) material based on bismuth telluride. A brief review of the mathematical modeling of the ECAP process is given. The influence of the ECAP design features and temperature modes on the process of plastic forming is considered. The results of calculations of the thermally stressed state of samples at different stages of the ECAP process

### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

are presented. The calculations of the ECAP process were carried out by means of Lagrangian finite element mesh, which adjusted adaptively during the process to the die geometry and became finer or coarser depending on the magnitude of the plastic deformation. It was required for the specified calculation accuracy and the convergence of iterative process. The results of an experimental study of the structure and properties of samples obtained by the ECAP using a set of measuring methods (X-ray diffractometry and electron microscopy) are discussed. The thermoelectric characteristics of the obtained materials were measured by Harman method. Comparative methodical calculations of the ECAP process for TE materials based on bismuth telluride have been made by adjusting parameters determining the grain formation (i.e. the critical plastic deformation as a function of temperature and power–law dependence of its rates). It made possible to adjust the ECAP model on the basis of the measured grain sizes for TE materials . The calculation results of grain creation during the plastic forming, which are compared with the measurement data, are presented. The practical result of this research was the improved geometry of the die and the validated technological regimes of plastic deformation, which allowed obtaining samples with the good TE efficiency.

**Keywords:** mathematical modeling, ECAP, plasticity, bismuth telluride, thermoelectricity, recrystallization, grain, microscopy

#### References

1. Im J.–T. Grain refinement and texture development of cast BiSb alloy via severe plastic deformation. Yeung University (S. Korea), 2007. 113 p.

2. Zhu Ŵ., Yang J. Y., Gao X. H., Hou J., Bao S. Q., Fan X. A. The underpotential deposition of bismuth and tellurium on cold rolled silver substrate by ECALE. *Electrochimica Acta.*, 2005, vol. 50, no. 27, pp. 5465—5472. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.028

3. Ashida M., Hamachiyo T., Hasezaki K., Matsunoshita H., Horita Z. Effect of high pressure torsion on crystal orientation to improve the thermoelectric property of a Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–based thermoelectric semiconductor. *Adv. Mater. Res.*, 2010, vol. 89–91, pp. 41–46. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.89–91.41

4. Ceresara S., Codecasa M., Passaretti F., Tomeš F., Weidenkaff F., Fanciulli C. Thermoelectric properties of *in situ* formed  $Bi_{0.85}Sb_{0.15}/Bi$ -rich particles composite. *J. Electronic Materials*. 2011, vol. 40, no. 5, pp. 557—560. DOI: 10.1007/s11664–010–1450–7

5. Im J.–T., Hartwig K. T., Sharp J. Microstructural refinement of cast p–type  $Bi_2Te_3$ —Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> by equal channel angular extrusion. Acta Materialia, 2004, vol. 52, no. 1, pp. 49—55. DOI: 10.1016/j.acta-mat.2003.08.025

6. Kim Hyoung Seop, Quang Pham, Seo Min Hong, Hong Sun Ig, Baik Kyeong Ho, Lee Hong Rho, Nghiep Do Minh. Process modelling of equal channel angular pressing for ultrafine grained materials. *Materials Transactions*, 2004, vol. 45, no. 7, pp. 2172—2176. DOI: 10.2320/matertrans.45.2172

7. Maciejewski J., Kopeć H., Petryk H. Finite element analysis of strain non–uniformity in two processes of severe plastic deformation. *Engineering Transactions*, 2007, vol. 55, no. 3, pp. 197—216.

8. Aour B., Mitsak A. Analysis of plastic deformation of semi–crystalline polymers during ECAE process using 135° die. *J. Theoretical and Applied Mechanics*, 2016, vol. 54, no. 1, pp. 263—275. DOI: 10.15632/jtam–pl.54.1.263

9. Beyerlein I. J., Lebensohn R. A., Tomé C. N. Modeling texture and microstructural evolution in the equal channel angular extrusion process. *Materials Science and Engineering A*, 2003, vol. 345, no. 1–2, pp. 122–138. DOI: 10.1016/S0921–5093(02)00457–4

10. Parshikov R. A., Rudskoy A. I., Zolotov A. M., Tolochko O. V. Technological problems of equal channel angular pressing. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2013, vol. 34, pp. 26—36. URL: http://www.ipme.ru/ejournals/RAMS/no\_13413/04\_13413\_tolochko.pdf

11. Luis C. J., Salcedo D., Luri R., León J., Puertas I. FEM modelling of the continuous combined drawing and rolling process for severe plastic deformation of metallic materials. In book: *Numerical* 

§ Corresponding author

modeling of materials under extreme conditions. Advanced structured materials. V. 35. Berlin; Heidelberg: Springer, 2014, pp. 17—45. DOI: 10.1007/978-3-642-54258-9\_2

12. Basavaraj P. 3D finite element simulation of equal channel angular pressing with different material models. *International Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*, 2016, vol. 3, no. 3, pp. 16–28. URL: http://www.jetir.org/view?paper=JETIR1603005

13. Krállics G., Széles Z., Malgyn D. Finite element simulation of multi–pass equal channel angular pressing. *Materials Science Forum*, 2003, vol. 414–415, pp. 439—444. DOI: 10.4028/www.scientific. net/MSF.414–415.439

14. Bogomolov D. I. Struktura i svoistva nizkotemperaturnykh termoelektricheskikh materialov, poluchennykh intensivnoi plasticheskoi deformatsiei [The structure and properties of lowtemperature thermoelectric materials obtained by intense plastic deformation]. Avtoreferat dis. ... kand. tekhn. nauk. Moscow: MISiS, 2013. 23 p. (In Russ.)

15. Eger J. K. *Uprugost'*, *prochnost' i tekuchest'* [Elasticity Strength and Fluidity]. Moscow: Mashgiz, 1961. 170 p. (In Russ.)

16. Lavrent'ev M. G., Mezhenny M. V., Osvensky V. B., Prostomolotov A. I. Mathematical modeling of extrusion process of thermoelectric material. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii*. *Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2012, vol. 3, pp. 35—40. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2012-3-35-40

17. MSC.Marc<sup>®</sup> Volume A: Theory and User Information. MSC. Software Corporation. 2008. 805 p. URL: https://simcompanion.mscsoftware.com/infocenter/index?page=content&id=DOC9245

18. Mitsak A., Aour B., Khelil F. Numerical investigation of plastic deformation in two-turn equal channel angular extrusion. *Engineering, Technology & Applied Science Research*, 2014, vol. 4, no. 6, pp. 728—733. URL: http://etasr.com/index.php/ETASR/article/view/517

19. Li S., Bourke M. A. M., Beyerlein I. J., Alexander D. J., Clausen B. Finite element analysis of the plastic deformation zone and working load in equal channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering A*, 2004, vol. 382, no. 1–2, pp. 217—236. DOI: 10.1016/j.msea.2004.04.067

20. Bogomolov D. I., Bublik V. T., Tabachkova N. Yu., Tarasova I. V. Properties and formation of the structure of  $Bi_2Se_{0.3}Te_{2.7}$  solid solutions produced by equal-channel angular pressing. *J. Electronic Materials*, 2016, vol. 45, no. 1, pp. 403—410. DOI: 10.1007/s11664–015–4110–0

21. Prostomolotov A. I., Verezub N. A. Dynamic modeling of plastic formation of thermo–electrical material by hot extrusion. *Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, 2016, vol. 21, no. 3, pp. 818—821. (In Russ.). DOI: 10.20310/1810–0198–2016–21–3–818–821

Acknowledgements. The work was carried out with the sipport of Russian Fund for Basic Research Grants Nos. 15–02–01794–a, 16–29–11785–ofn\_m and 17–08–00078–a.

Received June 22, 2017

Denis I. Bogomolov<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Eng.), Assistant, bogden@misis. ru; Vladimir T. Bublik<sup>1</sup>: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, bublik\_vt@ rambler.ru; Nataliya A. Verezub<sup>2</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, verezub@ipmnet.ru; Anatoly I. Prostomolotov<sup>2,§</sup>: Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher, prosto@ipmnet.ru; Natalia Yu. Tabachkova<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, ntabachkova@gmail.com

### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

### MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 1. С. 32—37. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-32-37

УДК 537.635:621

# Изучение кристаллов частично стабилизированного ZrO<sub>2</sub> легированных Се методом электронного парамагнитного резонанса

© 2017 г. М. А. Борик<sup>1,§</sup>, Р. М. Еремина<sup>2,3</sup>, Е. Е. Ломонова<sup>1</sup>, В. А. Мызина<sup>1</sup>, В. В. Осико<sup>1</sup>, И. И. Фазлижанов<sup>2,3</sup>, В. А. Шустов<sup>2</sup>, И. В. Яцык<sup>2,3</sup>

> <sup>1</sup>Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН, ул. Сибирский тракт, д. 10/7, Казань, 420029, Республика Татарстан, Россия

<sup>3</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, д. 18, Казань, 420008, Республика Татарстан, Россия

Аннотация. Проведено исследование кристаллов твердых растворов ZrO<sub>2</sub> (ЧСЦ), стабилизированных оксидами иттрия и церия, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в Х- и Q-диапазоне. В отожженных кристаллах ZrO<sub>2</sub> стабилизированных только оксидом иттрия (2,8 % (мол.) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) установлено присутствие Zr<sup>3+</sup> центров. При добавлении CeO<sub>2</sub> к кристаллам ZrO<sub>2</sub>, помимо оксида иттрия, проявляется другой вид парамагнитных О<sup>-</sup>-центров. Для оценки концентрации ионов Се<sup>3+</sup> в кристаллах ЧСЦ зарегистрированы спектры ЭПР в присутствии эталона при температуре 7 К. Идентифицированы парамагнитные ионы Ce<sup>3+</sup> и их относительное количество в кристаллах ЧСЦ до и после высокотемпературной термообработки. Показано, что проведенные в работе отжиги на воздухе, приводят к уменьшению концентрации ионов Ce<sup>3+</sup> для всех составов, а также изменяют цвет кристаллов с красного на белый. В образце 2,0Y0,8CeZr после отжига количество парамагнитных ионов Ce<sup>3+</sup> уменьшилось примерно в два раза. В образце с малым содержание церия (0,1 % (мол.)) после отжига парамагнитные центры от Се<sup>3+</sup> не регистрируются, что говорит о полном переходе Се<sup>3+</sup> в состояние Се<sup>4+</sup>. Показано, что образованные парамагнитные центры церия, связаны сильными обменными взаимодействиями. Угловая зависимость ЭПР линий от парамагнитных катионов Ce<sup>3+</sup> от приложенного внешнего магнитного поля не наблюдалась. Вероятной причиной отсутствия угловой зависимости является то, что примесные редкоземельные ионы расположены рядом друг с другом, образуя примесные кластеры с эффективным спином  $S_{\rm eff}$  = 1/2.

Ключевые слова: ЭПР, частично стабилизированый диоксид циркония

### Введение

Материалы на основе диоксида циркония, стабилизированные оксидом иттрия, вызывают большой интерес, поскольку они обладают рядом уникальных свойств: большой стойкостью к абразивному износу и низким коэффициентом трения, повышенной стойкостью к кислотам и щелочам. Одним из таких материалов является частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ). Деградация механических характеристик при высоких температурах (до 1400 °C) [1] в окислительных

Борик Михаил Александрович<sup>1,§</sup> — старший научный сотрудник, e-mail: borik@lst.gpi.ru; Еремина Рушана Михайловна<sup>2,3</sup> ведущий научный сотрудник, e-mail: reremina@yandex.ru; Ломонова Елена Евгеньевна<sup>1</sup> — заведующая лабораторией, e-mail: lomonova@lst.gpi.ru; Мызина Валентина Алексеевна<sup>1</sup> — старший научный сотрудник, e-mail: vamyzina@lst.gpi.ru; Осико Вячеслав Васильевич<sup>1</sup> — руководитель научного центра Лазерных материалов и технологий, e-mail: osiko@lst.gpi.ru; Фазлижанов Ильшат Имаметдинович<sup>2,3</sup> — старший научный сотрудник, e-mail: Ilshat2004@yandex.ru; Шустов Владимир Алексеевич<sup>2</sup> — научный сотрудник, e-mail: shustov@kfti.knc.ru; Яцык Иван Владимирович<sup>2,3</sup> — научный сотрудник, e-mail: i.yatzyk@gmail.com

§ Автор для переписки

### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

средах у кристаллов ЧСЦ существенно меньше, чем у металлов и конструкционной керамики. Химическая и биологическая инертность, прочность и высокая трещинностойкость делают кристаллы ЧСЦ перспективными для использования в медицине и технике [2, 3].

Материалы на основе диоксида циркония, в основном керамические, известны давно. Синтез кристаллических материалов с применением методов кристаллизации расплава [4] позволяет получать высокоплотные монолитные материалы с нулевой пористостью и отсутствием зеренной структуры. Поэтому кристаллы ЧСЦ обладают более высокими трибологическими и прочностными свойствами по сравнению с известными конструкционными керамическими материалами на основе ZrO<sub>2</sub>.

На фазовый состав, структуру и в конечном итоге на механические свойства ЧСЦ влияют такие параметры, как концентрация и вид стабилизирующего оксида, которые определяют концентрацию кислородных вакансий, а также технологические условия синтеза.

Исследование материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом церия, представляет большой интерес в связи с тем, что они характеризуются высокими значениями трещиностойкости — от 17 [5] до 35 МПа · м<sup>1/2</sup> [6].

Однако эти материалы по прочностным характеристикам, таким как микротвердость, модуль Юнга, прочность на изгиб, уступают материалам на основе диоксида циркония, стабилизированным оксидом иттрия. Одним из методов оптимизации механических характеристик материала является введение нескольких стабилизирующих оксидов, в частности, солегирование оксидами иттрия и церия. Так, в работах [7—9] изучали механические свойства керамических материалов на основе диоксида циркония, солегированных  $Y_2O_3$  и CeO<sub>2</sub> в зависимости от состава, зеренной структуры и условий синтеза.

Результаты исследования механических свойств кристаллов ЧСЦ, солегированных оксидами иттрия и церия приведены в работах [10, 11]. Так, в работе [10] на единичном образце кристалла ЧСЦ (химических состав которого не приводится) были получены значения микротвердости Н<sub>V</sub> и трещиностойкости K<sub>1c</sub>, которые составляли 14,0—14,45 ГПа и 11,43 МПа  $\cdot$  м  $^{1/2}$  соответственно. Отмечалось также, что отжиг исходных образцов на воздухе приводит к незначительному увеличению H<sub>V</sub> до 14,81 ГПа. Изучение влияния введения оксида церия в концентрациях до 1,0 % (вес.) в кристаллах ЧСЦ, стабилизированных 2,8 % (мол.)  $\rm Y_2O_3,$  методом кинетического микроиндентирования показало, что такое солегирование приводит к увеличению кинетической твердости, кинетического модуля Юнга и пластичности кристаллов и, таким образом, позволяет повысить их механические характеристики [11].

Настоящая работа посвящена исследованию методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) кристаллов ЧСЦ, солегированных оксидом церия, до и после отжига в окислительной атмосфере, с целью идентификации парамагнитных центров церия, установления количественного соотношения катионов церия до и после отжига, выявление иных заряженных парамагнитных центров (точечных дефектов), которые могут влиять на свойства кристаллов ЧСЦ.

### Образцы и методы исследований

Монокристаллы твердых растворов были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере. Рост кристаллов осуществляли на установке «Кристалл-407» в холодном контейнере диаметром 130 мм при скорости роста 10 мм/ч. Вес наплавленного материала составлял 4—5 кг скорость кристаллизации — 10 мм/ч, скорость охлаждения слитка закристаллизованного расплава от температуры расплава (~3000 °C) до 1000 °С менялась от 180 до 2000 °С/мин, а далее до комнатной температуры — от 180 до 250 °С/мин. Были получены кристаллы твердых растворов на основе ZrO<sub>2</sub> трех составов с общей концентрацией стабилизирующих оксидов иттрия и церия 2,8 % (мол.). Ниже приведены составы кристаллов и соответствующие им обозначения:

— 97,2 % (мол.)  $\rm ZrO_2$  — 2,8 % (мол.)  $\rm Y_2O_3$  — 2,8<br/>YZr;

- 97,2 % (мол.) ZrO<sub>2</sub> — 2,7 % (мол.) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,1 % (мол.) CeO<sub>2</sub> — 2,7Y0,1CeZr;

- 97,2 % (мол.) ZrO<sub>2</sub> — 2,0 % (мол.) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,8 % (мол.) CeO<sub>2</sub> — 2,0Y0,8CeZr.

Для приготовления шихты использовали порошки оксидов циркония и скандия с содержанием основного вещества не менее 99,99 %. Отжиг кристаллов проводили при температуре 1200 °C в течение 4 ч на воздухе.

Кристаллы, которые не подверглись дополнительной высокотемпературной обработке, имели красный оттенок. Образец с содержанием церия 0,8 % (мол.), имел окраску немного интенсивнее чем с 0,1 % (мол.) СеО<sub>2</sub>. После отжига образцов при температуре 1200 °С цвет обоих кристаллов изменился с красного на молочно-белый.

Для идентификации ионов  $Ce^{3+}$  и их относительного количества в кристаллах использовали метод ЭПР. Температурную зависимость спектров ЭПР измеряли на спектрометре ER 200 SRC (EMX/ plus фирмы Bruker) с проточным криостатом ESR900 Temperature Controller ITS 503s фирмы Oxford Instruments в интервале температур от 5 до 80 К в X- (v = 9,3 ГГц) и Q-диапазонах (v = 37,4 ГГц). Измерения спектров ЭПР при температуре 4,2 К выполнены на спектрометре Varian–E–12.

### Результаты и их обсуждение

В ростовых кристаллах 2,8YZr сигналов от парамагнитных центров зафиксировано не было. В отожженных кристаллах 2,8YZr наблюдали три линии:

— первая достаточно узкая линия с $\Delta H_1 \sim 40$ Г<br/>с и  $g_{\rm eff1} = 4,3$  (~1600 Гс);

– вторая узкая с $\Delta H_2$ ~ 40 Г<br/>с и  $g_{\rm eff2}$  = 1,97 (~3480 Гс);

– третья более широкая  $\Delta H_3 \sim 570$  Гс и  $g_{\rm eff3} = 2,3$  (~3000 Гс). Положения линий и их ширина практически не зависили от угла между осью кристалла и внешним магнитным полем (рис. 1).

Линия с H = 1600 Гс относится к катионам Fe<sup>3+</sup> [12, 13]. Оксид железа как неконтролируемая примесь в количестве ~2 · 10<sup>-5</sup> % (вес.) присутствовал в исходной шихте, а отжиг кристаллов на воздухе привел к окислению катионов железа до парамагнитного состояния Fe<sup>3+</sup>. Линия с  $g_{\rm eff2} = 1,97$  соответствует положительно заряженным вакансиям Zr<sup>3+</sup>-центрам (T) [12, 14—17].

Спектры ЭПР кристаллов 2,7Y0,1CeZr и 2,0Y0,8CeZr до отжига были похожи. На спектрах присутствовали две линии от парамагнитных центров Ce<sup>3+</sup> с формой, характерной для первой производной, с одинаковой шириной и небольшой угловой зависимостью,  $g(I)_1 = 2,352; g(I)_2 = 2,531$  [18]. Ион Ce<sup>4+</sup> является немагнитным и в спектрах ЭПР не регистрируется. На рис. 2 приведены температурные зависимости спектров ЭПР для кристалла 2,0Y0,8CeZr до и после отжига. Линии ЭПР наблюдаются в диапазоне магнитных полей от 2000 до 3000 Гс и относятся к парамагнитным центрам Се<sup>3+</sup>. Как видно из рис. 2, положение линий ЭПР не зависит от температуры: с повышением температуры интенсивность линий уменьшается и при температурах, выше 35 К, линии ЭПР практически не наблюдаются, что характерно для иона церия Се<sup>3+</sup> [19, 20].

После отжига в кристалле 2,7Y0,1CeZr сигналов от парамагнитных центров Се<sup>3+</sup> зарегистрировано не было. Очевидно, что в процессе отжига кристалла на воздухе парамагнитные центры Се<sup>3+</sup> полностью окислились до состояний Ce<sup>4+</sup>. В кристалле 2,0Y0,8CeZr после отжига присутствовали линии от парамагнитных центров Се<sup>3+</sup>, но интегральная интенсивность спектра ЭПР уменьшилась. Кроме линий от парамагнитных центров Се<sup>3+</sup>, на спектрах от кристалла 2,0Y0,8CeZr после отжига присутствовали линии с Н — 1550 и 3190 Гс. Линия 1550 Гс  $(g_{eff1} = 4,3)$  на тех же значениях магнитного поля, как и в образце 2,8YZr была отнесена к катионам Fe<sup>3+</sup>[12, 13]. Вторая линия (3190 Гс), согласно работам [12, 14—17], была отнесена к О<sup>-</sup>-центрам с орторомбической C<sub>2v</sub> симметрией. На вставке слева (рис. 3) более подробно приведен участок спектра ЭПР с g > g<sub>электрона</sub> = 2,0023 от 2,03 до 2,1 с линиями, принадлежащими к О<sup>-</sup>–центрам. Такие центры наблюдали только в кристаллах после отжига, что



Рис. 1. Угловая зависимость спектров магнитного резонанса в отожженных кристалле 2,8YZr

Fig. 1. Angular dependence of magnetic resonance spectra in As–annealed 2.8YZr crystals



Рис. 2. Температурные зависимости спектров ЭПР в кристалле 2,0Y0,8CeZr до (а) и после (б) отжига

Fig. 2. Temperature dependences of EPR spectra for (a) As-grown and (b) As-annealed 2.0Y0.8CeZr crystal



Рис. 3. Спектры ЭПР кристалла 2,0Y0,8CeZr при температуре 7 К до (1) и после (2) отжига.

Вставка слева — участок спектра ЭПР с рассчитанными g факторами, принадлежащими к О<sup>-</sup>–центрам. Вставка справа — интегральная интенсивность пиков спектра ЭПР ио-

нов Се<sup>3+</sup> до (3) и после (4) отжига

Fig. 3. EPR spectra of (1) As–grown and (2) As–annealed 2.0Y0.8CeZr crystal at 7 K.

Left hand inset: EPR spectrum section with calculated g factors for O<sup>+</sup> centers. Right hand inset: EPR spectrum integral peak intensity for  $Ce^{3+}$  ions (3) As–grown and (4) As–annealed



Рис. 4. Спектр ЭПР кристалла 2,0Y0,8CeZr после отжига в Q- (1) и X- (2) диапазонах

Fig. 4. EPR spectrum of As–annealed 2.0Y0.8CeZr crystal in (1) Q and (2) X ranges

согласуется с результатами, полученными в работах [14, 15].

Для оценки концентрации ионов Ce<sup>3+</sup> в кристалле 2,0Y0,8CeZr до и после отжига снимали спектры ЭПР в присутствии эталона при температуре 7 К (см. рис. 3). В качестве эталона использовали древесный уголь. Отношение интегральных интенсивностей пиков спектра ЭПР парамагнитных центров ионов Ce<sup>3+</sup> до и после отжига составило 1,86. Таким образом, после отжига на воздухе количество ионов Ce<sup>3+</sup> в кристалле 2,0Y0,8CeZr уменьшилось почти в 2 раза. На рис. 4 приведен спектр ЭПР кристалла 2,0Y0,8CeZr после отжига при температуре 4,2 К, зарегистрированный в X- и Q-диапазонах (Х-диапазон v = = 9,3 ГГц, Q-диапазон v = 37,4 ГГц).

Как видно из рис. 4, значения эффективных д-факторов линий магнитного резонанса в X-и Q-диапазонах не совпадают, так линии с g ~ 2,35 и 2,45 наблюдаются в X-диапазоне, а в Q-диапазоне наблюдаются линии для эффективных g-факторов от 2 до 2,25. Наиболее вероятной причиной таких особенностей спектра является то, что линии с g ~ 2,35 и 2,45 относятся к кластерам, образо-6000 ванным парамагнитными центрами церия, связанными сильными обменными взаимодействиями. Угловая зависимость от приложенного внешнего магнитного поля для данных линий практически не наблюдается. Вероятной причиной отсутствия угловой зависимости является то, что примесные редкоземельные ионы расположены рядом друг с другом, образуя примесные кластеры с эффективным спином  $S_{\rm eff} = 1/2$ .

Таким образом, с помощью ЭПР показано, что в ростовых кристаллах присутствуют ионы  $Ce^{3+}$ . После отжига на воздухе концентрация ионов  $Ce^{3+}$ уменьшается за счет перехода их в состояние  $Ce^{4+}$ . В кристалле 2,7Y0,1CeZr происходит полное окисление, а в кристалле 2.0Y0.8CeZr после отжига часть ионов церия остается в состоянии  $Ce^{3+}$ . Показано, что ионы  $Ce^{3+}$  образуют кластеры. Наличие сильного обменного взаимодействия между ионами  $Ce^{3+}$  не позволяет определить локальное окружение ионов  $Ce^{3+}$ , т. е. его распределение между моноклинной и тетрагональными фазами.

Наблюдаемое полное или частичное изменение зарядового состояния  $\mathrm{Ce}^{3+} \to \mathrm{Ce}^{4+}$  при отжиге кристаллов на воздухе приводит к уменьшению концентрации стехиометрических кислородных вакансий, поскольку замещение иона Zr<sup>4+</sup> на Ce<sup>4+</sup> в катионной подрешетке не требует зарядовой компенсации. Кроме того, уменьшаются и напряжения в самой решетке, поскольку размер ионного радиуса Ce<sup>4+</sup> (0,97) ближе к радиусу Zr<sup>4+</sup> (0,84), чем размер радиуса Y<sup>3+</sup>(1,019) или Ce<sup>3+</sup> (1,143) [21, 22]. Поскольку размер ионного радиуса Се<sup>3+</sup> значительно превосходит ионный радиус Ce<sup>4+</sup>, то его присутствие в кристаллической решетке твердого раствора вызывает ее более сильное искажение. Переход  $Ce^{3+} \rightarrow$ Се<sup>4+</sup> должен сопровождаться релаксацией упругих напряжений, что, вероятно, будет сказывается на механических свойствах кристаллов ЧСЦ солегированных церием.

### Заключение

Проведено исследование структуры и механических свойств кристаллов твердых растворов диоксида циркония, стабилизированных оксидами иттрия и церия.

Установлено, что только в отожженных кристаллах  $ZrO_2$  с 2,8 % (мол.)  $Y_2O_3$  присутствуют  $Zr^{3+}$  центры. А при добавлении  $CeO_2$ , помимо оксида иттрия, в кристаллах  $ZrO_2$  появляется другой вид парамагнитных  $O^-$ -центров. Влияющие на стабилизацию стехиометрические положительно заряженные вакансии (F-центры), образующиеся при замещении  $Zr^{4+}$  катионами  $Y^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  обнаружены не были.

Методом ЭПР идентифицированы ионы  $Ce^{3+}$  и их определенно относительное количество в кристаллах до и после отжига. Проведенные в работе отжиги на воздухе привели к уменьшению концентрации ионов  $Ce^{3+}$ . В кристалле 2,0Y0,8CeZr после отжига количество парамагнитных ионов  $Ce^{3+}$  уменьшилось примерно в два раза. В образце с малым содержание церия 0,1 % (мол.) после отжига парамагнитные центры от  $Ce^{3+}$  не регистрируются, что говорит о полном переходе  $Ce^{3+}$  в состояние  $Ce^{4+}$ . Показано, что редкоземельные ионы расположены рядом друг с другом, образуя примесные кластеры.

#### Библиографический список

1. Chan C. J., Lange F. F., Ruhle M., Jue J. F., Virkar A. V. Ferroelastic domain switching in tetragonal zirconia single crystals — microstructural aspects // J. Am. Ceram. Soc. – 1991. – V. 74, N 4. – P. 807—813. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb06929.x

2. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A. V., Clarke D. R. The tetragonal–monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – V. 92. – P. 1901–1916. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x

3. Denry I., Kelly J. R. State of the art of zirconia for dental applications // Dent. Mater. – 2008. – V. 24. – P. 299—307. DOI:10.1016/j. dental.2007.05.007

4. Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting technique. – Springer Handbook of Crystal Growth, 2010. – P. 432.

5. Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83, N 3. – P. 461—487. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000. tb01221.x

6. Tsukuma K. Mechanical properties and thermal stability of  $\rm CeO_2$  containing tetragonal zirconia polycrystals // Am. Ceram. Soc. Bull. – 1986. – V. 65, N10.– P. 1386–1389.

7. Boutz M. M. R., Winnubst A. J. A., Van Langerak B., Olde Scholtenhuis R. J. M., Kreuwel K., Burggraaf A. J. The effect of

ceria co–doping on chemical stability and fracture toughness of Y–TZP // J. Mater. Sci. – 1995. – V. 30. – P. 1854—1862. DOI: 10.1007/BF0035162

8. Turon–Vinas M., Roa J. J., Marro F. G., Anglada M. Mechanical properties of  $12Ce-ZrO_2/3Y-ZrO_2$  composites // Ceram. Int. – 2015. – V. 41, N10B.– P. 14988—14997. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.08.044

9. Maurya R., Gupta A., Omar S., Balani K. Effect of sintering on mechanical properties of ceria reinforced yttria stabilized zirconia // Ceram. Int. – 2016. – V. 42, N 9. – P. 11393—11403. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.04.069

10. Gogotsi G. A., Dub S. N., Ozerskii B. I., Ostrovoi D. Yu., Khomenko G. E., Lomonova E. E., Batygov S. Kh., Vishnyakova M. A., Kalabukhova V. F., Lavrishchev S. V., Myzina V. A. Zirconia crystals with yttrium and cerium oxides // Refractories – 1995. – V. 36, N 7. – P. 199–207. DOI: 10.1007/BF02300971

11. Алисин В. В., Борик М. А., Кулебякин А. В., Ломонова Е. Е., Мызина В. А., Нелюбова О. А., Табачкова Н. Ю., Чурляева О. Н. Исследование механических свойств кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония методом кинеического микроиндентирования // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 609—613. DOI: 10.7868/S0002337X15060019

12. Matta J., Lamonier J.–F., Abi–Aad E., Zhilinskaya E. A., Aboukaïs A. Transformation of tetragonal zirconia phase to monoclinic phase in the presence of Fe<sup>3+</sup> ions as probes: an EPR study // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – V. 1, N 21. – P. 4975—4980. DOI: 10.1039/A904828F

13. Sasaki K., Maier J. Re–analysis of defect equilibria and transport parameters in  $Y_2O_3$ -stabilized ZrO using EPR and optical relaxation // Solid State Ion. – 2000. – V. 134, N 3–4. – P. 303—321. DOI: 10.1016/S0167–2738(00)00766–9

14. Costantini J.–M., Beuneu F., Morrison–Smith S., Devanathan R., Weber W. J. Paramagnetic defects in electron–irradiated yttria–stabilized zirconia: Effect of yttria content // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 110, N 12. – P. 123506—123515. DOI: 10.1063/1.3666062

15. Costantini J.–M., Beuneu F., Schwartz K., Trautmann C. Generation of colour centres in yttria–stabilized zirconia by heavy ion irradiations in the GeV range // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – V. 22, N 31. – P. 315402—315409. DOI: 10.1088/0953-8984/22/31/315402

16. Costantini J., Beuneu F. Color center annealing and ageing in electron and ion–irradiated yttria–stabilized zirconia // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B – 2005. – V. 230, N 1–4. – P. 251—256. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.12.050

 Gionco C., Paganini M. C., Giamello E., Burgess R., Di Valentin C., Pacchioni G. Paramagnetic defects in polycrystalline zirconia: an EPR and DFT study // Chem. Mater. – 2013. – V. 25, N 11. – P. 2243—2253. DOI: 10.1021/cm400728j.

 Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. – М.: Наука, 1972. – 672 с.

19. Zhang X., Klabunde K. J. Superoxide ( $O_2^-$ ) on the surface of heat–treated ceria. Intermediates in the reversible oxygen to oxide transformation // J. Inorg. Chem. – 1992. – V. 31, N 9. – P. 1706–1709. DOI: 10.1021/ic00035a034

20. Thorp J. S., Aypar A., Ross J. S. Electron spin resonance in single crystal yttria stabilized zirconia // J. Mater. Sci. – 1972. – V. 7, N7.– P. 729—734. DOI: 10.1007/BF00549900

21. Periodic table of the elements. URL: http://www.mrl.ucsb. edu/ ~ seshadri/Periodic/ (дата обращения: 02.05.2017).

22. Database of Ionic Radii. URL: http://abulafia.mt.ic.ac.uk/ shannon/ptable.php (дата обращения: 02.05.2017).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-02-00742a.

Статья поступила в редакцию 3 мая 2017 г.
#### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

*Izvestiya vuzov.* Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2017, vol. 20, no. 1, pp. 32—37. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-32-37

#### Study of partially stabilized Ce doped ZrO<sub>2</sub> crystals by electron paramagnetic resonance

M. A. Borik<sup>1,§</sup>, R. M. Eremina<sup>2,3</sup>, E. E. Lomonova<sup>1</sup>, V. A. Myzina<sup>1</sup>, V. V. Osiko<sup>1</sup>, I. I. Fazlizhanov<sup>2,3</sup>, V. A. Shustov<sup>2</sup>, I. V. Yatsyk<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Prokhorov General Physics Institute RAS, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russia

<sup>2</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute of the Kazan Scientific Center of the RAS, 10/7 Sibirsky tract, Kazan 420029, Russia

<sup>3</sup>Kazan (Volga Region) Federal University, 18 Kremlyovskaya Str., Kazan 420008, Russia

**Abstract.** The study of crystals of  $ZrO_2$  solid solutions (PSZ) stabilized with yttrium and cerium oxides was carried out by electron paramagnetic resonance (EPR) in the X and Q range. The presence of  $Zr^{3+}$  centers in annealed  $ZrO_2$  crystals stabilized only by yttrium oxide (2.8 mol.%  $Y_2O_3$ ) is established. Another kind of paramagnetic O–centers appear when  $CeO_2$  is added to  $ZrO_2$  crystals in addition to yttrium oxide. To estimate the concentration of  $Ce^{3+}$  ions in PZS crystals, EPR spectra were recorded in the presence of a reference specimen at 7 K. Paramagnetic  $Ce^{3+}$  ions have been identified and their relative amounts in PSZ crystals before and after high–temperature heat treatment has been measured. The annealing in air leads to a decrease in the concentration of  $Ce^{3+}$  ions for all compositions and changes the color of the crystals from red to white. After annealing in the 2.0Y0.8Ce3Zr sample, the amount of paramagnetic  $Ce^{3+}$  ions decreased approximately twice. Paramagnetic centers from  $Ce^{3+}$  are not detected in a the sample with a low cerium content of 0.1 mol.% after annealing which indicates the complete transition of  $Ce^{3+}$  to the  $Ce^{4+}$  state. It is shown that the formed paramagnetic  $Ce^{3+}$  cations on the applied external magnetic field was observed. The probable reason for the absence of such angular dependence is that impurity rare–earth ions are located next to each other, forming impurity clusters with effective spin Seff = 1/2.

Keywords: EPR, partially stabilized zirconia dioxide

#### References

1. Chan C. J., Lange F. F., Ruhle M., Jue J. F., Virkar A. V. Ferroelastic domain switching in tetragonal zirconia single crystals — microstructural aspects. J. Am. Ceram. Soc., 1991, vol. 74, no. 4, pp. 807—813. DOI: 10.1111/j.1151–2916.1991.tb06929.x

2. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A. V., Clarke D. R. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. J. Am. Ceram. Soc., 2009, vol. 92, pp. 1901—1916. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x

3. Denry I., Kelly J. R. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent. Mater.*, 2008, vol. 24, pp. 299—307. DOI:10.1016/j. dental.2007.05.007

4. Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting technique. Springer Handbook of Crystal Growth, 2010, pp. 432.

5. Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 2000, vol. 83, no. 3, pp. 461—487. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000. tb01221.x

 Tsukuma K. Mechanical properties and thermal stability of CeO<sub>2</sub> containing tetragonal zirconia polycrystals. Am. Ceram. Soc. Bull., 1986, vol. 65, no. 10, pp. 1386—1389.
 Boutz M. M. R., Winnubst A. J. A., Van Langerak B., Olde

7. Boutz M. M. R., Winnubst A. J. A., Van Langerak B., Olde Scholtenhuis R. J. M., Kreuwel K., Burggraaf A. J. The effect of ceria co-doping on chemical stability and fracture toughness of Y-TZP. J. *Mater. Sci.*, 1995, vol. 30, pp. 1854–1862. DOI: 10.1007/BF0035162

8. Turon–Vinas M., Roa J. J., Marro F. G., Anglada M. Mechanical properties of  $12 Ce-ZrO_2/3Y-ZrO_2$  composites. Ceram. Int., 2015, vol. 41, no. 10B, pp. 14988—14997. DOI: 10.1016/j. ceramint.2015.08.044

9. Maurya R., Gupta A., Omar S., Balani K. Effect of sintering on mechanical properties of ceria reinforced yttria stabilized zirconia. *Ceram. Int.*, 2016, vol. 42, no. 9, pp. 11393—11403. DOI: 10.1016/j. ceramint.2016.04.069

10. Gogotsi G. A., Dub S. N., Ozerskii B. I., Ostrovoi D. Yu., Khomenko G. E., Lomonova E. E., Batygov S. Kh., Vishnyakova M. A., Kalabukhova V. F., Lavrishchev S. V., Myzina V. A. Zirconia crystals

§ Corresponding author

with yttrium and cerium oxides. *Refractories*, 1995, vol. 36, no. 7, pp. 199—207. DOI: 10.1007/BF02300971

11. Alisin V. V., Churlyaeva O. N., Borik M. A., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Myzina V. A., Nelyubova O. A., Tabachkova N. Yu. Mechanical properties of partially stabilized zirconia crystals studied by kinetic microindentation. *Inorgan. Mater.*, 2015, vol. 51, no. 6, pp. 548—552. DOI: 10.1134/S0020168515060011

12. Matta J., Lamonier J.-F., Abi–Aad E., Zhilinskaya E. A., Aboukaïs A. Transformation of tetragonal zirconia phase to monoclinic phase in the presence of Fe<sup>3+</sup> ions as probes: an EPR study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, vol. 1, no. 21, pp. 4975—4980. DOI: 10.1039/A904828F

13. Sasaki K., Maier J. Re–analysis of defect equilibria and transport parameters in  $Y_2O_3$ -stabilized ZrO using EPR and optical relaxation. Solid State Ion., 2000, vol. 134, no. 3–4, pp. 303—321. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00766-9

 Costantini J.-M., Beuneu F., Morrison-Smith S., Devanathan R., Weber W. J. Paramagnetic defects in electron-irradiated yttria-stabilized zirconia: Effect of yttria content. J. Appl. Phys., 2011, vol. 110, no. 12, pp. 123506—123515. DOI: 10.1063/1.3666062
 Costantini J.-M., Beuneu F., Schwartz K., Trautmann

15. Costantini J.-M., Beuneu F., Schwartz K., Trautmann C. Generation of colour centres in yttria-stabilized zirconia by heavy ion irradiations in the GeV range. J. Phys.: Condens. Matter, 2010, vol. 22, no. 31, pp. 315402—315409. DOI: 10.1088/0953-8984/22/31/315402

16. Costantini J., Beuneu F. Color center annealing and ageing in electron and ion-irradiated yttria-stabilized zirconia. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 2005, vol. 230, no. 1–4, pp. 251—256. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.12.050

17. Gionco C., Paganini M. C., Giamello E., Burgess R., Di Valentin C., Pacchioni G. Paramagnetic defects in polycrystalline zirconia: an EPR and DFT study. *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, no. 11, pp. 2243—2253. DOI: 10.1021/cm400728j.

18. Altschuler C. A., Kozyriv E. M. Elektronnyi paramagnitnyi rezonans soedinenii elementov promezhutochnykh grupp [Electron paramagnetic resonance of compounds of intermediate group elements]. Moscow: Nauka, 1972. 672 p. (In Russ.)

19. Zhang X., Klabunde K. J. Superoxide  $(O_2^{-})$  on the surface of heat-treated ceria. Intermediates in the reversible oxygen to oxide transformation. J. Inorg. Chem., 1992, vol. 31, no. 9, pp. 1706—1709. DOI: 10.1021/ic00035a034

20. Thorp J. S., Aypar A., Ross J. S. Electron spin resonance in single crystal yttria stabilized zirconia. *J. Mater. Sci.*, 1972, vol. 7, no. 7, pp. 729—734. DOI: 10.1007/BF00549900

21. Periodic table of the elements. URL: http://www.mrl.ucsb. edu/~seshadri/Periodic/ (accessed: 02.05.2017).

22. Database of Ionic Radii. URL: http://abulafia.mt.ic.ac.uk/ shannon/ptable.php (accessed: 02.05.2017).

Acknowledgements. This work was carried out with financial support within RBRF Fund, Grant No. 16–02–00742a.

Mikhail A. Borik<sup>1,§</sup>: Senior Researcher (borik@lst.gpi.ru); Rushana M. Eremina<sup>2,3</sup>: Leading Researcher (reremina@yandex.ru); Elena E. Lomonova<sup>1</sup>: Head of the Laboratory (lomonova@lst.gpi.ru); Valentina A. Myzina<sup>1</sup>: Senior Researcher (vamyzina@lst.gpi.ru); Vyacheslav V. Osiko<sup>1</sup>: Head of the Scientific Center of Laser Materials and Technologies (osiko@lst.gpi.ru); Ilshat I. Fazlizhanov<sup>2,3</sup>: Senior Researcher (llshat2004@yandex.ru); Vladimir A. Shustov<sup>2</sup>: Researcher (shustov@kfti.knc.ru); Ivan V. Yatsyk<sup>2,3</sup>: Researcher (i.yatzyk@gmail.com)

## ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

#### EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 1. С. 38—44. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-38-44

УДК 621.315.592:539.216.2

## Упругонапряженные слои и наноостровки GeSiSn в многослойных периодических структурах

В. А. Тимофеев<sup>1,§</sup>, А. И. Никифоров<sup>1</sup>, А. Р. Туктамышев<sup>1</sup>, А. А. Блошкин<sup>1</sup>, В. И. Машанов<sup>1</sup>, С. А. Тийс<sup>1</sup>, И. Д. Лошкарев<sup>1</sup>, Н. А. Байдакова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, пр. акад. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>2</sup>Институт физики микроструктур Российской академии наук, ул. Академическая, д. 7, д. Афонино, Нижегородская обл., Кстовский район, 603087, Россия

Аннотация. Установлена кинетическая диаграмма морфологического состояния пленок GeSiSn при несоответствии параметров решетки между GeSiSn и Si от 3 до 5 %. На основе подбора толщины пленки GeSiSn выращены многослойные периодические структуры с псевдоморфными слоями и слоями, содержащими массив островков GeSiSn с плотностью до  $1,8 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> и средним размером 4 нм. Проведен анализ кривых дифракционного отражения для многослойных периодических структур. Показано наличие гладких гетерограниц, псевдоморфное состояние пленок GeSiSn и отсутствие изменений состава, а также толщины от периода к периоду. Получены спектры фотолюминесценции для структуры с псевдоморфными слоями Ge<sub>0,315</sub>Si<sub>0,65</sub>Sn<sub>0,035</sub> с максимумом интенсивности фотолюминесценции вблизи 0,78 эВ, что соответствует длине волны 1,59 мкм. Проведен расчет зонной диаграммы с использованием подхода *model solid theory*. Исходя из результатов расчета зонной диаграммы, установлено, что обнаруженный пик люминесценции соответствует межзонным переходам между X-долиной в Si или между  $\Delta$ 4-долиной в Ge<sub>0,315</sub>Si<sub>0,65</sub>Sn<sub>0,035</sub> и подзоной тяжелых дырок в слое Ge<sub>0,315</sub>Si<sub>0,65</sub>Sn<sub>0,035</sub>. Результаты исследований демонстрируют бездислокационные структуры с упругонапряженными псевдоморфными слоями и слоями, включающими массив островков высокой плотности. Дальнейшее изучение многослойных периодических структур будет направлено на увеличение содержания Sn и сравнение оптических свойств структур с островкоми и без островков.

Ключевые слова: GeSiSn, наноостровки, эпитаксия, дифракция, сканирующая туннельная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, фотолюминесценция, зонная диаграмма

#### Введение

Последнее время особое внимание уделяется исследованиям оптических и электронных свойств соединений GeSiSn. Как было показано ранее [1, 2], GeSn может стать прямозонным материалом с увеличением содержания Sn в решетке Ge. Для кубической решетки GeSn прямозонность возникает при содержании Sn ~9 % [3, 4]. При наличии деформации растяжения содержание Sn может быть ниже 6 %. Для пленок с деформацией сжатия получение прямозонного материала можно ожидать

§ Автор для переписки

Тимофеев Вячеслав Алексеевич<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, е-mail: Vyacheslav.t@isp.nsc.ru, Никифоров Александр Иванович<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией № 16, е-mail: nikif@isp.nsc.ru, Туктамышев Артур Раисович<sup>1</sup> — аспирант, е-mail:artur.tuktamyshev@gmail.com, Блошкин Алексей Александрович<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, е-mail: bloshkin@isp.nsc.ru, Машанов Владимир Иванович<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, е-mail: nikif@isp.nsc.ru, биз.-мат. наук, научный сотрудник, е-mail: bloshkin@isp.nsc.ru, Машанов Владимир Иванович<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, е-mail: bloshkin@isp.nsc.ru, Машанов Владимир Иванович<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, е-mail: bloshkin@isp.nsc.ru, Тийс Сергей Александрович<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, е-mail: teys@isp.nsc.ru, Лошкарев Иван Дмитриевич<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, е-mail: idl@isp.nsc.ru, Байдакова Наталья Алексеевна<sup>2</sup> — канд. физ.-мат. наук, младший научный сотрудник, е-mail: bloshkin@isp.nsc.ru

#### ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

при содержании Sn больше 11 % [5]. Недавно был продемонстрирован лазер, включающий слои GeSn, и сделана попытка доказать прямозонность материала GeSn [6]. Помимо прямозонности материала, открывается возможность регулировки ширины запрещенной зоны путем создания деформации в слоях Ge и, следовательно, изменения его электрофизических свойств. Изменение знака деформации позволяет регулировать шероховатость поверхности [7]. Кроме того, появляется перспектива реализовать гетероструктуры I типа, которые важны с точки зрения ограничения носителей заряда и могут найти применение в транзисторах с высокой подвижностью носителей, светодиодах, лазерах на квантовых ямах и в солнечных элементах. В работе [8] наблюдали фотолюминесценцию в видимом диапазоне 600—720 нм от квантовых точек GeSn размером 1—3 нм с содержанием Sn вплоть до 23,6 %. Подобные структуры представляют интерес в области нанобиотехнологий.

Большие усилия направлены на получение эпитаксиальных пленок GeSn приборного качества [9, 10]. Одной из серьезных проблем является образование включений (преципитатов) олова при росте слоев GeSn [11]. Снизить эффект преципитации Sn можно за счет уменьшения температуры роста, введения деформаций или добавления третьего элемента, например Si. Это позволяет снизить локальное напряжение вокруг атомов Sn. Помимо преципитации, наблюдается сегрегация Sn при росте слоев GeSiSn и окислении пленок GeSn [11, 12]. Надежными способами подавления преципитации и сегрегации служат неравновесные методики роста, такие как молекулярно–лучевая и газофазная эпитаксия.

Цель работы — изучение роста упругонапряженных псевдоморфных пленок GeSiSn и формирования трехмерных островков. Для этого необходимо выполнить следующее:

– установить кинетическую диаграмму роста GeSiSn при различных несоответствиях параметров решетки между GeSiSn и Si;

 – получить многослойные периодические структуры с псевдоморфными слоями и массивом островков GeSiSn;

– исследовать качество гетерограниц, однородность толщины и состава слоев от периода к периоду. Провести расчет зонной диаграммы гетероструктур GeSiSn/Si.

#### Образцы и методы исследования

Все образцы с упругонапряженными псевдоморфными слоями GeSiSn и островками GeSiSn были выращены в условиях сверхвысокого вакуума  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  Па на установке молекулярно-лучевой эпитаксии (**МЛЭ**) «Катунь С». В камере эпитаксиального роста установлены электронно-лучевой испаритель для Si и эффузионные ячейки Кнудсена для получения молекулярных пучков Ge и Sn. Скорость роста слоев GeSiSn варьировали от 0,01 до 0,05 нм/с. Эпитаксиальный рост проводили на подложках Si(100) в диапазоне температур 150—450 °C, содержание Sn составляло от 1,5 до 20 %. Получали не только одиночные слои GeSiSn, но и многослойные периодические структуры, содержащие гетеропереход GeSiSn/Si. Вначале осаждали слой GeSiSn, который затем закрывали слоем Si толщиной 10 нм при температуре роста 450—500 °C.

Основной методикой контроля изменения морфологии и структуры поверхности, а также исследования механизмов роста служила дифракция быстрых электронов (ДБЭ). Картину ДБЭ регистрировали на видеокамеру в процессе роста, после чего выбирали профиль вдоль одного из кристаллографических направлений и строили изменение интенсивности этого профиля в пространственно-временных координатах. Анализ картин пространственновременных распределений интенсивности ДБЭ позволил изучить механизмы двумерного роста и формирование трехмерных островков. Момент перехода от двумерного к трехмерному росту (2D—3D) определяли по временной зависимости интенсивности картины ДБЭ вдоль одного из тяжей, в направлении которого появлялся объемный рефлекс. На основе методики определения 2D—3D-перехода строили кинетическую диаграмму морфологического состояния пленок GeSiSn на Si(100) в диапазоне температур 150—450 °С. Исходя из кинетической диаграммы, задавали толщину псевдоморфного слоя GeSiSn в многослойной структуре.

Морфологию и структуру поверхности анализировали методом сканирующей туннельной микроскопии **(СТМ)** в сверхвысоковакуумной установке Оmicron–Riber. Исследование структуры, напряжений, постоянной решетки и качества гетерограниц проводили методом рентгеновской дифрактометрии. Запись кривых дифракционного отражения выполняли на двухкристальном рентгеновском дифрактометре модульной конструкции X'Pert PRO MRD с кристаллом–монохроматором Ge(220). Излучение —  $Cu_{K\alpha l}$  ( $\lambda = 0,154056$  нм).

Оптические свойства структур исследовали методом спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ), используя монохроматор ACTON 2300i и охлаждаемый детектор OMA–V на основе линейки InGaAs– фотодиодов с полосой чувствительности от 1,1 до 2,2 мкм. Для возбуждения фотолюминесценции использовали излучение лазера Nd : YAG (длина волны 532 нм).

#### Результаты и их обсуждение

Результаты исследования эпитаксиального роста пленок GeSiSn в диапазоне температур 150—



Рис. 1. Зависимости критической толщины 2D—3D–перехода для пленок GeSiSn:

— Ge<sub>0,32</sub>Si<sub>0,6</sub>Sn<sub>0,08</sub>, имеющие несоответствие

параметра решетки 3 %; 2 — Ge<sub>0,6</sub>Si<sub>0,32</sub>Sn<sub>0,08</sub>, 4 %;

3 — Ge<sub>0,83</sub>Si<sub>0,1</sub>Sn<sub>0,07</sub>, 5 %

Fig. 1. Critical thickness dependences of 2D–3D transition for GeSiSn films having mismatch of lattice parameter equal 3, 4 and 5 %

450 °С представлены на рис. 1. На рис. 1 показана кинетическая диаграмма морфологического состояния слоев GeSiSn на Si(100) для несоответствия параметров решетки между GeSiSn и Si 3, 4 и 5 %. В работе [19] были описаны кинетические диаграммы роста GeSiSn для несоответствия 1 и 2 %. Значение толщины пленки GeSiSn под кривой, соответствующей критической толщине 2D-3D-перехода от температуры и состава, определяет область существования упругонапряженных псевдоморфных пленок. На кривых 1 и 2 наблюдается экстремум вблизи 250 °С, появление которого обсуждалось в работе [20]. Подобное поведение связывали с изменением механизма роста с двумерно-островкового к механизму роста за счет движения ступеней. Пленки GeSiSn растут в режиме Странского—Крастанова. Чем меньше несоответствие, тем более выражен

эффект изменения двумерного механизма роста. С увеличением несоответствия параметров решетки между GeSiSn и Si от 3 до 5 % критическая толщина 2D—3D-перехода в точке экстремума уменьшается от 3,6 до 0,5 нм. При этом критическая толщина 2D—3D-перехода принимает постоянное значение во всем диапазоне температур 150—450 °С. Формирование трехмерных островков при несоответствии 5 % происходит в режиме Фольмера—Вебера, когда островки возникают, минуя стадию образования смачивающего слоя. Содержание Sn в пленках GeSiSn удерживалось примерно одинаковым (7-8%). Зная критическую толщину, можно получать псевдоморфные пленки GeSiSn толщиной ниже критического значения и использовать эти слои в многослойных периодических структурах с гетеропереходом GeSiSn/Si.

Используя кинетическую диаграмму морфологического состояния пленок GeSiSn, массив островков GeSiSn исследовали в многослойной периодической структуре. На рис. 2 представлены CTM-изображения поверхности слоя  $Ge_{0.75}Si_{0.2}Sn_{0.05}$ в первом (см. рис. 2, а) и пятом (см. рис. 2, б) периоде. Массив островков получен при температуре роста 250 °С. Построены гистограммы распределения числа островков по размерам (рис. 3). В первом периоде наблюдаются островки плотностью 5,18 · 10<sup>11</sup> см<sup>-2</sup> со средним размером 8,95 нм (см. рис. 3, *a*). Толщина осажденной пленки Ge<sub>0.75</sub>Si<sub>0.2</sub>Sn<sub>0.05</sub> составила 1,78 нм. Из гистограммы на рис. 3, б следует, что средний размер островков в пятом периоде составляет 4 нм, а плотность островков достигает значения 1,8 · 10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup> при эффективной толщине пленки  $Ge_{0.75}Si_{0.2}Sn_{0.05}$  1,89 нм. Увеличение плотности в 3,5 раза и уменьшение размера островков в 2 раза может быть связано с увеличением доли Sn с ростом числа периодов. Это подтверждается изменением сверхструктур, наблюдаемых по картине ДБЭ при росте пленки Si поверх слоя GeSiSn, от (2  $\times$  1) и  $(2 \times N)$  к сверхструктуре с $(8 \times 4)$ . Формирование сверхструктуры с(8×4) возникает в процессе роста Sn на Si, начиная с толщины покрытия 0,4 монослоя (MC) и при температуре роста 400 °С. Уменьшая температуру роста, вплоть до 100 °С, можно увеличить плотность островков. Однако температура роста в диапазоне 150-250 °С более предпочтительна с точки зрения качества поверхности. Увеличение температуры >250 °C, усиливает сегрегацию Sn, а при уменьшении температуры осаждения до 150—200 °С поверхность становится более шероховатой. Поэтому оптимальная температура роста пленок GeSiSn с массивом островков лежит в диа-



Рис. 2. СТМ–изображения поверхности Ge\_{0,75}Si\_{0,2}Sn\_{0,05}: a — поверхность Ge\_{0,75}Si\_{0,2}Sn\_{0,05} в первом периоде; б — поверхность Ge\_{0,75}Si\_{0,2}Sn\_{0,05} в пятом периоде. Размер скана — 400 × 400 нм<sup>2</sup>

Fig. 2. STM images of  $Ge_{0.75}Si_{0.2}Sn_{0.05}$  surface with the size of the (400 nm × 400 nm) scan: (a)  $Ge_{0.75}Si_{0.2}Sn_{0.05}$  surface in the first period; (b)  $Ge_{0.75}Si_{0.2}Sn_{0.05}$  surface in the fifth period



- Рис. 3. Гистограммы распределения числа островков от размера основания для пленки Ge<sub>0,75</sub>Si<sub>0,2</sub>Sn<sub>0,05</sub>: *а* — в первом периоде (толщина пленки Ge<sub>0,75</sub>Si<sub>0,2</sub>Sn<sub>0,05</sub> 1,78 нм); *б* — в пятом периоде (толщина пленки Ge<sub>0,75</sub>Si<sub>0,2</sub>Sn<sub>0,05</sub> 1,89 нм)
- Fig. 3. The histogram of the island distribution versus the size of the base for  $Ge_{0.75}Si_{0.2}Sn_{0.05}$  film: (a) in the first period (the thickness of  $Ge_{0.75}Si_{0.2}Sn_{0.05}$  film equals 1.78 nm); (a) in the fifth period (the thickness of  $Ge_{0.75}Si_{0.2}Sn_{0.05}$  film equals 1.89 nm)

пазоне 150—250 °C, где наблюдаются осцилляции зеркального рефлекса при росте смачивающего слоя GeSiSn, соответствующие двумерно-островковому механизму роста пленки.

Кристаллическое совершенство, период, состав, качество гетерограниц изучали методом рентгеновской дифрактометрии. На рис. 4 представлена кривая дифракционного отражения (004) от многослойной структуры с десятью периодами, включающими гетеропереход Ge<sub>0.5</sub>Si<sub>0.45</sub>Sn<sub>0.05</sub>/Si. Период содержит нижний слой Ge<sub>0.5</sub>Si<sub>0.45</sub>Sn<sub>0.05</sub> толщиной 2 нм, выращенный при температуре 100 °C, и слой Si толщиной 10 нм, выращенный при температуре 500 °С. На кривой качания (кривой дифракционного отражения) наблюдаются дифракционные максимумы от подложки и от многослойной периодической структуры, порядок которых обозначен целыми числами от -6 до +3. Максимальный пик соответствует подложке Si. Сателлиты, обозначенные целыми числами, характеризуют периодичность в многослойной структуре, а толщинные осцилляции относятся к слоям в периодах. Поскольку структура демонстрирует серию сателлитов и толщинные осцилляции, то можно говорить о качественных гетерограницах и сохранении состава и толщины от периода к периоду.

Оптические свойства полученных многослойных структур со слоями GeSiSn исследовали с помощью фотолюминесценции. На рис. 5 представлены спектры фотолюминесценции для многослойной периодической структуры с псевдоморфными слоями  $Ge_{0,315}Si_{0,65}Sn_{0,035}$ , содержащей 10 периодов. Спектры фотолюминесценции, измеренные при темпера-



Рис. 4. Кривая дифракционного отражения (004) от многослойной структуры с десятью периодами, содержащими гетеропереход Ge<sub>0,75</sub>Si<sub>0,2</sub>Sn<sub>0,05</sub>/Si

Fig. 4. The (004) rocking curve from the multilayer structures with 10<sup>th</sup> periods containing Ge<sub>0.75</sub>Si<sub>0.2</sub>Sn<sub>0.05</sub>/Si heterojunction



Рис. 5. Спектры фотолюминесценции от многослойной периодической структуры с псевдоморфными слоями Ge<sub>0,315</sub>Si<sub>0,65</sub>Sn<sub>0,035</sub>: 1 — мощность возбуждения 25 мВт; 2 — 75 мВт; 3 — 120 мВт.

Фотолюминесценция измерена при температуре 4,2 K Fig. 5. The spectra of the photoluminescence from the

and the product of the production meters with the pseudomorphic c Ge<sub>0.315</sub>Si<sub>0.65</sub>Sn<sub>0.035</sub> layers: 1 — excitation power equals 25 mW, 2 — excitation power equals 75 mW, 3 — excitation power equals 120 mW. The photoluminescence was measured at the temperature of 4.2 K туре 4,2 К, получены при мощности возбуждения 25, 75 и 120 мВт. Фотолюминесценция, представленная для образца с псевдоморфными слоями  $Ge_{0,315}Si_{0,65}Sn_{0,035}$ , наблюдается в узком диапазоне 0,71—0,82 эВ с максимумом интенсивности вблизи 0,78 эВ, что соответствует длине волны 1,59 мкм.

Зонную диаграмму гетероструктур GeSiSn/Si рассчитывали, используя подход model solid theory [13]. В рамках этой модели для определения положения зон в гетеропереходе необходимо привести оба полупроводника, образующих гетеропереход, к единой «энергетической» шкале. Для гетероструктур Ge/Si хорошо известна величина разрыва валентных зон в гетеропереходе 0,54 эВ [14]. Причем валентная зона Ge лежит выше по энергии, чем валентная зона Si. Разрыв зон между Ge и Sn, известный из модели, представленной в работе [15], составляет 0,69 эВ [16]. Таким образом, для гетероструктуры Si/Si<sub>1-x-y</sub>Ge<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> разрыв зон на гетероинтерфейсе может быть определен как

$$\Delta E_{v.av} = 0.54x + 1.23y.$$

Поскольку валентная зона полупроводников образована подзонами тяжелых и легких дырок, а также подзоной, отщепленной спин–орбитальным взаимодействием, то для определения разрыва зон и построения зонной диаграммы гетероструктур используют усредненное по трем подзонам положение валентной зоны  $E_{v,av}$ . Для определения положения подзон тяжелых и легких дырок, а также подзоны, отщепленной спин–орбитальным взаимодействием, используют следующие выражения:

$$E_{HH(LH)} = E_{v,av} + \Delta_0/3;$$
$$E_{SO} = E_{v,av} - 2/3\Delta_0.$$

здесь индексы «*HH*», «*LH*», «*SO*» указывают на подзоны тяжелых и легких дырок, а также спин– отщепленную подзону, соответственно;  $\Delta_0$  — энергия спин–орбитального расщепления в полупроводнике. После определения положения подзон валентной зоны в гетеропереходе определяют положения соответствующих долин зоны проводимости с использованием выражения

$$E^{n} = E^{n}_{Ge}(1 - x - y) + E^{n}_{Si}x + E^{n}_{Sn}y - b^{n}_{SiGe}x(1 - x - y) - b^{n}_{SnGe}y(1 - x - y) - b^{n}_{SiSn}xy,$$

где индекс  $n = \Gamma$ , L и X указывает соответствующую долину;  $b_{SiGe}^n$ ,  $b_{SnGe}^n$ ,  $b_{SiSn}^n$  — «bowing» параметры, учитывающие отклонение от линейного закона для ширины запрещенной зоны;  $E_{Ge}^n$ ,  $E_{Si}^n$ ,  $E_{Sn}^n$  — ширина запрещенной зоны Ge, Si и Sn в соответствующей долине. Практически все параметры взяты из работы [16]. Для L – и Г–долин «bowing» параметры взяты



Рис. 6. Зонная диаграмма гетерокомпозиции Si/Ge<sub>0,315</sub>Si<sub>0,65</sub>Sn<sub>0,035</sub>/Si Fig. 6. Band diagram of Si/Ge<sub>0.315</sub>Si<sub>0.65</sub>Sn<sub>0.035</sub>/Si heterocomposition

из работы [17]. После определения положения всех интересующих нас зон в гетеропереходе учитывали их смещение под влиянием деформаций. Влияние деформаций на ширину запрещенной зоны было учтено с помощью констант деформационного потенциала. Поскольку двумерные слои в рассмотренном случае были псевдоморфными, то для определения деформаций использовали стандартный подход, описанный, например, в работе [18]. Согласно этому подходу, деформации в плоскости квантовой ямы могут быть определены как

$$\varepsilon_{xx(yy)} = \varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{\text{GeSiSn}} - a_{\text{Si}}}{a_{\text{Si}}}$$

где *а* — постоянная решетки соответствующего материала. В направлении, перпендикулярном к плоскости квантовой ямы, значение деформаций  $\varepsilon_{zz} = -2(C_{12}/C_{11})\varepsilon_{xx}$  можно определить через модули упругости кристаллического соединения  $C_{12}$  и  $C_{11}$ . Постоянную решетки твердого раствора определяли из квадратичного соотношения

$$\begin{aligned} a_{\text{GeSiSn}} &= a_{\text{Ge}}(1-x-y) + a_{\text{Si}}x + a_{\text{Sn}}y + \\ &+ b_{\text{SiGe}}'x(1-x) + b_{\text{SnGe}}'y(1-y), \end{aligned}$$

где  $a_{\text{Ge}}, a_{\text{Si}}, a_{\text{Sn}}$  — параметры решетки Ge, Si и Sn [16];  $b'_{\text{SiGe}} = -0,0026$  нм,  $b'_{\text{SnGe}} = 0,0166$  нм — «bowing» параметры, учитывающие отклонение от закона Вегарда.

Исходя из расчета зонной диаграммы для гетерокомпозиции Si/Ge $_{0,315}$ Si $_{0,65}$ Sn $_{0,035}$ /Si, можно сказать, что люминесценция с энергией фотонов 0,78 эВ соответствует межзонным переходам между Х-долиной в Si или между  $\Delta 4$ -долиной в Ge $_{0,315}$ Si $_{0,65}$ Sn $_{0,035}$  и подзоной тяжелых дырок в слое Ge $_{0,315}$ Si $_{0,65}$ Sn $_{0,035}$  (рис. 6). Дальнейшие исследования будут направлены на изучение оптических переходов в многослойных структурах с псевдоморфными слоями GeSiSn с высоким содержанием Ge и Sn, а также с массивом квантовых точек.

#### Заключение

Исследован рост упругонапряженных пленок и островков GeSiSn. Установлена кинетическая диаграмма морфологического состояния пленок GeSiSn при различных несоответствиях параметров решетки GeSiSn и Si. Получены многослойные периодические структуры с псевдоморфными слоями и массивом островков GeSiSn. Плотность островков в слое GeSiSn достигает  $1,8 \cdot 10^{12}$  см $^{-2}$  при среднем размере островков 4 нм. Установлено, что структуры содержат гладкие гетерограницы, и не обнаружено сильных изменений состава и толщины от периода к периоду. Продемонстрирована фотолюминесценция и проведен расчет зонной диаграммы с использованием подхода model solid theory. Люминесценция, продемонстрированная для образца с псевдоморфными слоями  $Ge_{0.315}Si_{0.65}Sn_{0.035}$ , наблюдается в узком диапазоне 0,71—0,82 эВ с максимумом интенсивности вблизи 0,78 эВ, что соответствует длине волны 1,59 мкм. Исходя из расчета зонной диаграммы для гетерокомпозиции Si/Ge<sub>0.315</sub>Si<sub>0.65</sub>Sn<sub>0.035</sub>/Si, можно сказать, что люминесценция с энергией фотонов 0,78 эВ соответствует межзонным переходам между Х-долиной в Si или между Δ4-долиной в  ${\rm Ge}_{0,315}{\rm Si}_{0,65}{\rm Sn}_{0,035}$  и подзоной тяжелых дырок в слое Ge<sub>0.315</sub>Si<sub>0.65</sub>Sn<sub>0.035</sub>.

#### Библиографический список

1. Soref R. A., Perry C. H. Predirect bandgap of the new semiconductor SiGeSn // J. Appl. Phys. – 1991. – V. 69, N1. – P. 539—541. DOI: 10.1063/1.347704

2. Moontragoon P., Ikonić Z., Harrison P. Band structure calculation of Si—Ge—Sn alloys: achieving direct bandgap materials // Semicond. Sci. Technol. – 2007. – V. 22, N 7. – P. 742—748. DOI: 10.1088/0268–1242/22/7/012

3. Du W., Ghetmiri S. A., Conley B. R., Mosleh A., Nazzal A., Soref R. A., Sun G., Tolle J., Margetis J., Naseem H. A., Yu S.–Q. Competition of optical transitions between direct and indirect bandgaps in Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> // Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 105, N 5. – P. 051104–1–4. DOI: 10.1063/1.4892302

4. Senaratne C. L., Gallagher J. D., Aoki T., Kouvetakis J., Menéndez J. Advances in light emission from group–IV alloys via lattice engineering and n-type doping based on custom–designed chemistries // Chem. Mater. – 2014. – V. 26, N 20. – P. 6033—6041. DOI: 10.1021/cm502988y

5. Wirths S., Buca D., Mantl S. Si—Ge—Sn alloys: From growth to applications // Progress in crystal growth and characterization of materials. – 2016. – V. 62, N 1. – P. 1—39. DOI: 10.1016/j. pcrysgrow.2015.11.001

6. Wirths S., Geiger R., von den Driesch N., Mussler G., Stoica T., Mantl S., Ikonic Z., Luysberg M., Chiussi S., Hartman J. M., Sigg H., Faist J., Buca D., Grützmacher D. Lasing in direct–bandgap GeSn alloy grown on Si // Nature Photonics. – 2015. – V. 9. – P. 88—92. DOI: 10.1038/nphoton.2014.321

7. Asano T., Terashima T., Yamaha T., Kurosawa M., Takeuchi W., Taoka N., Nakatsuka O., Zaima S. Epitaxial growth and crystalline properties of  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$  on Ge(001) substrates // Solid–State Electronics. – 2015. – V. 110. – P. 49–53. DOI: 10.1016/j. sse.2015.01.006

8. Esteves R. J. A., Hafiz S., Demchenko D. O., Özgur Ü., Arachchige I. U. Ultra–small Ge $_{1-x}$ Sn $_x$  quantum dots with visible photoluminescence // Chem. Commun. – 2016. – V. 52, N 78. – P. 11665–11668. DOI: 10.1039/c6cc04242b

9. Wirths S., Tiedemann A. T., Ikonic Z., Harrison P., Holländer B., Stoica T., Mussler G., Myronov M., Hartmann J. M., Grützmacher D., Buca D., Mantl S. Band engineering and growth of tensile strained Ge/(Si)GeSn heterostructures for tunnel field effect transistors // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 102, N 19. – P. 192103–1–4. DOI: 10.1063/1.4805034

10. von den Driesch N., Stange D., Wirths S., Mussler G., Holländer B., Ikonic Z., Hartmann J. M., Stoica T., Mantl S., Grützmacher D., Buca D. Direct bandgap group IV epitaxy on Si for laser applications // Chem. Mater. – 2015. – V. 27, N 13. – P. 4693—4702. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01327

11. Kato K., Asano T., Taoka N., Sakashita M., Takeuchi W., Nakatsuka O., Zaima S. Robustness of Sn precipitation during thermal oxidation of  $\text{Ge}_{1-x}$ Sn<sub>x</sub> on Ge(001) // Jpn. J. Appl. Phys. – 2014. – V. 53, N 8S1. – P. 08LD04–1–8. DOI: 10.7567/JJAP.53.08LD04

12. Taoka N., Asano T., Yamaha T., Terashima T., Nakatsuka O., Costina I., Zaumseil P., Capellini G., Zaima S., Schroeder T. Non–uniform depth distributions of Sn concentration induced by Sn migration and desorption during GeSnSi layer formation // Appl. Phys. Lett. – 2015. – V. 106, N6.– P. 061107–1—5. DOI: 10.1063/1.4908121

13. van de Walle C. G. Band lineups and deformation potentials in the model–solid theory // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39, N 3. – P. 1871—1883. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.1871

14. El Kurdi M., Sauvage S., Fishman G., Boucaud P. Bandedge alignment of SiGe/Si quantum wells and SiGe/Si self-assembled islands // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73, N 19. – P. 195327–1–9. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.195327

15. Jaros M. Simple analytic model for heterojunction band offsets // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37, N 12. – P. 7112—7114. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.7112

16. Moontragoon P., Soref R., Ikonic Z. The direct and indirect bandgaps of unstrained  $Si_xGe_{1-x-y}Sn_y$  and their photonic device applications // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 112, N 7. – P. 073106–1—8. DOI: 10.1063/1.4757414

17. Fischer I. A., Wendav T., Augel L., Jitpakdeebodin S., Oliveira F., Benedetti A., Stefanov S., Chiussi S., Capellini G., Busch K., Schulze J. Growth and characterization of SiGeSn quantum well photodiodes // Optics Express. – 2015. – V. 23, N 19. – P. 25048–25057. DOI: 10.1364/OE.23.025048

18. Attiaoui A., Moutanabbir O. Indirect-to-direct band gap transition in relaxed and strained  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$  ternary alloys // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 116, N 6. – P. 063712–1–15. DOI: 10.1063/1.4889926

19. Тимофеев В. А., Никифоров А. И., Туктамышев А. Р., Есин М. Ю., Машанов В. И., Гутаковский А. К., Байдакова Н. А. Напряженные многослойные структуры с псевдоморфными слоями GeSiSn // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50, № 12. – С. 1610—1614.

20. Nikiforov A. I., Mashanov V. I., Timofeev V. A., Pchelyakov O. P., Cheng H.–H. Reflection high energy electron diffraction studies on  $Si_xSn_yGe_{1-x-y}$  on Si(100) molecular beam epitaxial growth // Thin Solid Films. – 2014. – V. 557. – P. 188—191. DOI: 10.1016/j. tsf.2013.11.128

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-32-60005 мол\_а\_дк, 16-32-00039 мол\_а, 16-29-03292 офи\_м).

Статья поступила в редакцию 24 ноября 2016 г.

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics.* 2017, vol. 20, no. 1, pp. 38—44. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-38-44

#### Multilayered periodical structures with elastically strained GeSiSn layers and GeSiSn nanoislands

V. A. Timofeev<sup>1,§</sup>, A. I. Nikiforov<sup>1</sup>, A. R. Tuktamyshev<sup>1</sup>, A. A. Bloshkin<sup>1</sup>, V. I. Mashanov<sup>1</sup>, S. A. Teys<sup>1</sup>, I. D. Loshkarev<sup>1</sup>, N. A. Baidakova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 13 Ac. Lavrentiev Ave., Novosibirsk 630090, Russia

<sup>2</sup>Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences,

7 Academicheskaya Str., Afonino, Nizhny Novgorod region, Kstovsky district 603087, Russia

**Abstract.** This work deals with elastically strained GeSiSn films and GeSiSn islands. Kinetic diagram of GeSiSn growth at different lattice mismatches between GeSiSn and Si has been established. Multilayer periodic structures with pseudomorphic GeSiSn layers and GeSiSn island array have been obtained. The density of the islands in the GeSiSn layer reaches  $1.8 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> at an average island size of 4 nm. Analysis of the rocking curves showed that the structures contain smooth heterointerfaces, and strong changes of composition and thickness from period to period have not been found. Photoluminescence has been demonstrated and calculation of band diagram in the model solid theory approach has been carried out. Luminescence for the sample with pseudomorphic Ge<sub>0.315</sub>Si<sub>0.65</sub>Sn<sub>0.035</sub> layers in narrow range of 0.71–0.82 eV is observed with the maximum intensity near 0.78 eV corresponding to a 1.59 µm wavelength. Based on a band diagram calculation for Si/Ge<sub>0.315</sub>Si<sub>0.65</sub>Sn<sub>0.035</sub>/Si heterocomposition, one can conclud that luminescence with a photon energy of 0.78 eV corresponds to interband transitions between the X–valley in the Si and the heavy hole subband in the Ge<sub>0.315</sub>Si<sub>0.65</sub>Sn<sub>0.035</sub> layer.

**Keywords:** GeSiSn, nanoislands, epitaxy, diffraction, scanning tunnel microscopy, *X*-ray diffractometry, photoluminescence, band diagram

#### References

1. Soref R. A., Perry C. H. Predirect bandgap of the new semiconductor SiGeSn. J. Appl. Phys. 1991, vol. 69, no. 1, pp. 539—541. DOI: 10.1063/1.347704

2. Moontragoon P., Ikonić Z., Harrison P. Band structure calculation of Si—Ge—Sn alloys: achieving direct bandgap materials. *Semicond. Sci. Technol.* 2007. vol. 22, no. 7, pp. 742—748. DOI: 10.1088/0268-1242/22/7/012

3. Du W., Ghetmiri S. A., Conley B. R., Mosleh A., Nazzal A., Soref R. A., Sun G., Tolle J., Margetis J., Naseem H. A., Yu S.–Q. Competition of optical transitions between direct and indirect bandgaps in  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ . Appl. Phys. Lett. 2014, vol. 105, no. 5, pp. 051104–1—4. DOI: 10.1063/1.4892302

4. Senaratne C. L., Gallagher J. D., Aoki T., Kouvetakis J., Menéndez J. Advances in light emission from group–IV alloys via lattice engineering and *n*-type doping based on custom–designed chemistries. *Chem. Mater.* 2014, vol. 26, no. 20, pp. 6033–6041. DOI: 10.1021/cm502988y

5. Wirths S., Buca D., Mantl S. Si—Ge—Sn alloys: From growth to applications. *Progress in crystal growth and characterization of materials*. 2016, vol. 62, no. 1, pp. 1—39. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2015.11.001

6. Wirths S., Geiger R., von den Driesch N., Mussler G., Stoica T., Mantl S., Ikonic Z., Luysberg M., Chiussi S., Hartman J. M., Sigg H., Faist J., Buca D., Grützmacher D. Lasing in direct–bandgap GeSn alloy grown on Si. *Nature Photonics*. 2015, vol. 9, pp. 88—92. DOI: 10.1038/ nphoton.2014.321

7. Asano T., Terashima T., Yamaha T., Kurosawa M., Takeuchi W., Taoka N., Nakatsuka O., Zaima S. Epitaxial growth and crystalline properties of Ge<sub>1-x-y</sub>Si<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> on Ge(001) substrates. *Solid–State Electronics*. 2015, vol. 110, pp. 49–53. DOI: 10.1016/j.sse.2015.01.006

8. Esteves R. J. A., Hafiz S., Demchenko D. O., Özgur Ü., Arachchige I. U. Ultra–small Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> quantum dots with visible photoluminescence. *Chem. Commun.* 2016, vol. 52, no. 78. pp. 11665—11668. DOI: 10.1039/c6cc04242b

Vyacheslav A. Timofeev<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher (Vyacheslav.t@isp.nsc.ru), Alexandr I. Nikiforov<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.– Math.), Senior Researcher, Head of Laboratory No. 16 (nikif@isp.nsc. ru); Artur R. Tuktamyshev<sup>1</sup>: Postgraduate Student (artur.tuktamyshev@gmail.com); Aleksey A. Bloshkin<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher (bloshkin@isp.nsc.ru); Vladimir I. Mashanov<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (mash@isp.nsc.ru); Sergey A. Teys<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (teys@isp.nsc. ru); Ivan D. Loshkarev<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher (idl@ isp.nsc.ru); Natalia A. Baidakova<sup>2</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Junior Researcher (banatale@ipmras.ru)

§ Corresponding author

9. Wirths S., Tiedemann A. T., Ikonic Z., Harrison P., Holländer B., Stoica T., Mussler G., Myronov M., Hartmann J. M., Grützmacher D., Buca D., Mantl S. Band engineering and growth of tensile strained Ge/(Si)GeSn heterostructures for tunnel field effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* 2013, vol. 102, no. 19, pp. 192103–1–4. DOI: 10.1063/1.4805034

10. von den Driesch N., Stange D., Wirths S., Mussler G., Holländer B., Ikonic Z., Hartmann J. M., Stoica T., Mantl S., Grützmacher D., Buca D. Direct bandgap group IV epitaxy on Si for laser applications. *Chem. Mater.* 2015, vol. 27, no. 13, pp. 4693—4702. DOI: 10.1021/ acs.chemmater.5b01327

11. Kato K., Asano T., Taoka N., Sakashita M., Takeuchi W., Nakatsuka O., Zaima S. Robustness of Sn precipitation during thermal oxidation of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  on Ge(001). Jpn. J. Appl. Phys. 2014. vol. 53, no. 8S1, pp. 08LD04 – 1 – 8. DOI: 10.7567/JJAP.53.08LD04

12. Taoka N., Asano T., Yamaha T., Terashima T., Nakatsuka O., Costina I., Zaumseil P., Capellini G., Zaima S., Schroeder T. Non–uniform depth distributions of Sn concentration induced by Sn migration and desorption during GeSnSi layer formation. *Appl. Phys. Lett.* 2015, vol. 106, no. 6, pp. 061107–1—5. DOI: 10.1063/1.4908121 13. van de Walle C.G. Band lineups and deformation potentials in

13. van de Walle C.G. Band lineups and deformation potentials in the model–solid theory. *Phys. Rev. B.*, 1989, vol. 39, no. 3, pp. 1871—1883. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.1871

14. El Kurdi M., Sauvage S., Fishman G., Boucaud P. Band–edge alignment of SiGe/Si quantum wells and SiGe/Si self–assembled islands. *Phys. Rev. B.*, 2006, vol. 73, no. 19, pp. 195327–1–9. DOI: 10.1103/ PhysRevB.73.195327

15. Jaros M. Simple analytic model for heterojunction band offsets. *Phys. Rev. B.*, 1988, vol. 37, no. 12, pp. 7112—7114. DOI: 10.1103/ PhysRevB.37.7112

16. Moontragoon P., Soref R., Ikonic Z. The direct and indirect bandgaps of unstrained  $Si_xGe_{1-x-y}Sn_y$  and their photonic device applications. J. Appl. Phys., 2012, vol. 112, no. 7, pp. 073106–1–8. DOI: 10.1063/1.4757414

17. Fischer I. A., Wendav T., Augel L., Jitpakdeebodin S., Oliveira F., Benedetti A., Stefanov S., Chiussi S., Capellini G., Busch K., Schulze J. Growth and characterization of SiGeSn quantum well photodiodes. *Optics Express*, 2015, vol. 23, no. 19, pp. 25048—25057. DOI: 10.1364/OE.23.025048

18. Attiaoui A., Moutanabbir O. Indirect–to–direct band gap transition in relaxed and strained  $\mathrm{Ge}_{1-x-y}\mathrm{Si}_x\mathrm{Sn}_y$  ternary alloys. J. Appl. Phys., 2014, vol. 116, no. 6, pp. 063712–1—15. DOI: 10.1063/1.4889926

19. Timofeev V. A., Nikiforov A. I., Tuktamyshev A. R., Yesin M. Yu., Mashanov V. I., Gutakovskii A. K., Baidakova N. A. Strained multilayer structures with pseudomorphic GeSiSn layers. *Semiconductors*, 2016, vol. 50, no. 12, pp. 1585—1589. DOI: 10.1134/ S106378261612023X

20. Nikiforov A. I., Mashanov V. I., Timofeev V. A., Pchelyakov O. P., Cheng H.–H. Reflection high energy electron diffraction studies on Si<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>Ge<sub>1-x-y</sub> on Si(100) molecular beam epitaxial growth. *Thin Solid Films*, 2014, vol. 557, pp. 188–191. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.11.128

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 1. С. 45—50. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-45-50

УДК 535.37:546.442

## Синтез системы CaSnO<sub>3</sub> : Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> и исследование ее люминесцентных свойств при ИК-возбуждении

#### © 2017 г. У. А. Марьина<sup>§</sup>, В. А. Воробьев, А. П. Марьин

**ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»,** ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Россия

Аннотация. Рассмотрен порядок твердофазного синтеза перовскитоподобной структуры станната кальция, активированного тремя ионами редкоземельных элементов Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>. Установлено, что для формирования люминесцентной структуры CaSnO<sub>3</sub> : Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> необходимо соблюдение следующих условий синтеза: температура прокалки — 1250 °С, длительность — не менее 18 ч. Исследованы люминесцентные свойства образцов при возбуждении полупроводниковым лазерным диодом с длиной волны 960 нм. На спектрах люминесценции зафиксированы полосы излучения в видимой и ИК-областях спектра. Установлено, что ионы Yb<sup>3+</sup> преимущественно выступают в роли сенсибилизаторов и способны передавать часть поглощенной энергии ионам Er<sup>3+</sup> и Ho<sup>3+</sup>, вызывая усиление люминесценции в соответствующих им полосах. Ионы Er<sup>3+</sup> также передают часть поглощенной энергии ионам Ho<sup>3+</sup>, в результате чего наблюдается усиление интенсивности ИК-люминесценции в полосах 1194 и 1950 нм. Приведена схема возможных энергетических переходов в системе CaSnO<sub>3</sub> : Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> при возбуждении лазером с длиной волны 960 нм. Подробно описан механизм передачи энергии между ионами Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>. Изучена зависимость интенсивности люминесценции исследуемого люминофора в области 994, 1194, 1550, 1950 нм от концентрации ионов Ho<sup>3+</sup>. Максимум интенсивности для полос излучения 1194 и 1950 нм наблюдается при концентрации ионов Ho<sup>3+</sup> 0,007 ат. долей. Предложено использовать люминесцентную структуру  $CaSnO_3$  :  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  в качестве источников излучения, способных преобразовывать ИК-излучение из области 960 нм в ИК-излучение с длиной волны ~2000 нм.

Ключевые слова: люминесценция, инфракрасные люминофоры, твердофазный синтез, редкоземельные элементы

#### Введение

Соединения на основе CaSnO<sub>3</sub>, принадлежащие к классу перовскитоподобных станнатов типа MSnO<sub>3</sub>, становятся все более востребованными благодаря разнообразию их электромагнитных свойств. В настоящее время они находят применение в многочисленных областях электронной техники как материалы для изготовления катодов, термостабильных конденсаторов, фотокатализаторов, датчиков газа, влажности и т. д. [1, 2]. Люминесцентные свойства станнатов щелочноземельных металлов изучены мало. Большая часть работ посвя-

§ Автор для переписки

щена исследованию соединений на основе станната кальция, излучающих в видимой области спектра [3-6]. Лишь несколько работ посвящены изучению ИК-люминесценции соединений на основе станната кальция в области 900—1600 нм [7, 8]. Информации о люминесцентных свойствах перовскитоподобных станнатов в области 1700-2000 нм на момент выполнения настоящей работы авторами не обнаружено. Поэтому исследование люминесцентных свойств соединений на основе CaSnO<sub>3</sub> в этой области спектра является актуальной научной задачей. Проведенные ранее исследования одноактиваторных люминесцентных структур  $CaSnO_3$  :  $Yb^{3+}$ , CaSnO<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>, CaSnO<sub>3</sub>: Ho<sup>3+</sup>, а также двухактиваторных люминесцентных структур CaSnO<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> и CaSnO<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>, показало наличие передачи энергии от ионов Yb<sup>3+</sup> к ионам Er<sup>3+</sup> и Ho<sup>3+</sup>. Благодаря этому увеличивается интенсивность люминесценции в полосах с длиной волны 1550 и 1950 нм соот-

Марьина Ульяна Андреевна — аспирант, e-mail: ulyana-ne@ mail.ru; Воробьев Виктор Андреевич — доктор техн. наук, старший научный сотрудник, профессор, e-mail: lum@mail.ru; Марьин Александр Петрович — аспирант, e-mail: kosmostech@ yandex.ru

ветственно. Ниже рассмотрены механизмы преобразования энергии в комбинации Yb<sup>3+</sup>—Er<sup>3+</sup>—Ho<sup>3+</sup> и возможности усиления ИК-люминесценции в области 1950 нм за счет передачи ионам Ho<sup>3+</sup> энергии от ионов Yb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup>. Для решения этой задачи были синтезированы серии опытных образцов с общей формулой (Ca<sub>1-x-y-z</sub>Yb<sub>x</sub>Er<sub>y</sub>Ho<sub>z</sub>)SnO<sub>3</sub> и исследованы их люминесцентные свойства.

#### Образцы и методы исследования

На первом этапе опробовали различные режимы твердофазного синтеза и подбирали наиболее оптимальные температурно-временные параметры прокалки чистого состава CaSnO<sub>3</sub>. В качестве исходных компонентов использовали карбонат кальция CaCO<sub>3</sub> и гидроксид олова Sn(OH)<sub>2</sub>, которые смешивали в сухом виде в стехиометрическом соотношении 1 : 1. После тщательного размола шихту просеивали через сито № 100, засыпали в алундовые тигли, которые помещали в высокотемпературную печь для термообработки. Исследования показали, что для формирования чистой фазы CaSnO<sub>3</sub> необходимо осуществлять прокалку образцов в окислительной атмосфере печи при температуре 1250 °C в течение 18 ч [9].

На втором этапе получали образцы станната кальция, активированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Состав шихты рассчитывали по формуле (Ca<sub>1-x-y-z</sub>Yb<sub>x</sub>Er<sub>y</sub>Ho<sub>z</sub>)SnO<sub>3</sub>. Индексы «x», «y», «z» в формуле соответствуют содержанию каждого элемента в составе люминофора в атомных долях. Поскольку люминесцентные свойства исследуемых структур чувствительны к наличию примесей, для синтеза системы CaSnO<sub>3</sub> : Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> использовали особо чистые оксиды РЗЭ Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,



Рис. 1. Дифрактограммы образцов CaSnO<sub>3</sub>, синтезированных при длительности прокалки 1 (1), 10 (2), 18 (3) ч, а также образца CaSnO<sub>3</sub> : Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>, синтезированного в течение 18 ч (4). Температура синтеза для всех образцов составляла 1250 °C

Fig. 1. X–ray diffraction patterns of CaSnO<sub>3</sub> specimens synthesized with calcinations time (1) 1, (2) 10, and (3) 18 h and CaSnO<sub>3</sub> : Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> specimen synthesized for (4) 18. The synthesis temperature for all the specimens was 1250 °C которые добавляли в шихту в виде растворов нитратов. Концентрация ионов Yb<sup>3+</sup> в образцах была постоянной и составляла 0,05 ат. долей. Согласно данным проведенных ранее исследований [10], именно эта концентрация обеспечивает максимальную интенсивность люминесценции в полосе 996 нм в системе (Ca<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>)SnO<sub>3</sub> при возбуждении излучением с длиной волны 960 нм. Концентрация ионов Er<sup>3+</sup> составляла 0,02 ат. долей и также не изменялась. Такое значение обеспечивает максимальную интенсивность люминесценции в полосе 1550 нм в системе (Ca<sub>0.93</sub>Yb<sub>0.05</sub>Er<sub>0.02</sub>)SnO<sub>3</sub> при оптическом возбуждении лазером с длиной волны 960 нм [11]. Концентрация и<br/>онов  ${\rm Ho^{3+}}$ изменялась от 0,00005 до 0,1 ат. долей. Карбонат кальция и растворы нитратов РЗЭ смешивали в жидком виде, после чего помещали образцы в сушильный шкаф и высушивали в течение 2 ч. После этого в шихту добавляли гидроксид олова и плавни, смесь тщательно размельчали и просеивали. Далее шихту засыпали в алундовые тигли и калили при температуре 1250 °C в течение 18 ч. Плавни SnCl<sub>2</sub> (3 % (масс.)), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 % (масс.)) и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 % (масс.)) вводили в шихту люминофора для снижения температуры плавления и увеличения скорости диффузии компонентов раствора. Кроме того, ионы щелочных металлов Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> выполняют также роль компенсирующих примесей. Они частично компенсируют зарядовое несоответствие, возникшее при замещении ионов Ca<sup>2+</sup> в узлах кристаллической решетки CaSnO<sub>3</sub> на ионы Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> [5, 12, 13].

Расчетно-фазовый анализ состава синтезированных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре «ДИФРЕЙ 401» (Си $K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр). Параметры элементарных ячеек рассчитывали с использованием программы Difract. Гранулометрический состав полученных порошков исследовали с помощью лазерного анализатора размеров частиц «Микросайзер–201А». Спектры люминесценции и возбуждения в диапазоне 400—2100 нм снимали с использованием монохроматора МДР–41, ФЭУ–62, ФЭУ–100, импульсного лазерного полупроводникового диода с длиной волны 960 нм.

#### Результаты и их обсуждение

Станнат кальция CaSnO<sub>3</sub> имеет перовскитоподобную кристаллическую структуру с орторомбической сингонией и пространственной группой *Pbnm*. Легирование станната кальция ионами P3Э, при котором ионы Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> занимают места ионов щелочноземельного металла Ca<sup>2+</sup>, не вызывает изменений в симметрии кристаллической решетки [14—16]. На рис. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа образцов чистого станната кальция, синтезированного при постоянной температуре и различной длительности прокалки, а также станната кальция, активированного ионами P3Э.



Рис. 2. Спектры люминесценции образцов (Ca<sub>0,93-x</sub>Yb<sub>0,05</sub>Er<sub>0,02</sub>Ho<sub>z</sub>)SnO<sub>3</sub> (*z* = 0,00005; 0,0005; 0,007) в видимом диапазоне при возбуждении лазером с длиной волны 960 нм: 1 — *z* = 0,00005 ат. долей; 2 — 0,0005; 3 — 0,007

Fig. 2. Visible Range Luminescence spectra of  $(Ca_{0,93-x}Yb_{0,05}Er_{0,02}Ho_z)SnO_3$  specimens (z = 0,00005; 0,0005; 0,007) for 960 nm laser excitation: (1) z = 0.00005 at.fr.; (2) 0.0005; (3) 0.007



Рис. 3. Спектры люминесценции образцов (Ca<sub>0,93-x</sub>Yb<sub>0,05</sub>Er<sub>0,02</sub>Ho<sub>z</sub>)SnO<sub>3</sub>) в диапазоне 740—775 нм при возбуждении лазером с длиной волны 960 нм: 1 — z = 0,00005 ат. долей; 2 — 0,0005; 3 — 0,007

Fig. 3. 740–775 nm range luminescence spectra of  $(Ca_{0.93-x}Yb_{0.05}Er_{0.02}Ho_z)SnO_3$  specimens for 960 nm laser excitation: (1) z = 0.00005 at.fr.; (2) 0.0005; (3) 0.007

Положение и интенсивность дифракционных пиков соответствуют фазе CaSnO<sub>3</sub>. Острые дифракционные пики указывают на высокую кристалличность образцов. По данным гранулометрического анализа, средний размер частиц для структуры (Ca<sub>0.93-x</sub>Yb<sub>0.05</sub>Er<sub>0.02</sub>Ho<sub>0.007</sub>)SnO<sub>3</sub> составил 30,5 мкм.

При возбуждении структуры  $(Ca_{0,93-x}Yb_{0,05}Er_{0,02}Ho_z)SnO_3$  излучением с длиной волны 960 нм в видимой области спектра наблюдается антистоксовая люминесценция в полосах 540—560 нм и 640—690 нм (рис. 2).

В полосе 540—560 нм не прослеживается четкой зависимости интенсивности люминесценции от концентрации ионов гольмия, поскольку спектр излучения в этой области представляет собой наложение люминесцентных полос нескольких активаторов. Пик с длиной волны 545 нм при концентрации ионов  $\mathrm{Ho}^{3+}$  0,007 ат. долей обусловлен переходом  ${}^5\mathrm{F}_4 \rightarrow {}^5\mathrm{I}_8$  в ионе гольмия. Два других пика в этой полосе с концентрацией ионов гольмия 0,0005 и 0,00005 имеют два максимума 545 и 550 нм и связаны с переходами  ${}^5\mathrm{F}_4 \rightarrow {}^5\mathrm{I}_8$  в ионах гольмия и  ${}^4\mathrm{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\mathrm{I}_{15/2}$  в ионах эрбия. В полосе 640—690 нм с увеличением концентрации ионов  $\mathrm{Ho}^{3+}$  в составе люминофора интенсивность люминесценции падает. Люминесцентные пики в этой области вызваны переходом  ${}^4\mathrm{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\mathrm{I}_{15/2}$  в ионах  $\mathrm{Er}^{3+}$ . Подобную антистоксовую люминесценцию в видимой области спектра наблюдали авторы работ [8, 13].

Слабая люминесценция зафиксирована в ближней ИК-области спектра ~740—770 нм. Люминесценция в этой области объясняется переходами  ${}^5\mathrm{I}_4 \to {}^5\mathrm{I}_8$ в ионах Ho $^{3+}$  (рис. 3).

С увеличением концентрации ионов Ho<sup>3+</sup> до значения 0,0005 ат. долей интенсивность люминесценции в этой полосе увеличивается, далее наблюдается спад, вызванный концентрационным тушением люминесценции.

При воздействии на вещество возбуждающего излучения с длиной волны 960 нм зарегистрированы также полосы ИК–люминесценции с максимумами ~996, 1194, 1550 и 1950 нм (рис. 4).

Излучение в этих полосах соответствует следующим переходам:

— полоса 996 нм — переходу  ${}^2\mathrm{F}_{5/2} \to {}^2\mathrm{F}_{7/2}$  в и<br/>оне Yb $^{3+};$ 

— полоса 1194 нм — переходу ${}^5\mathrm{I}_6 \to {}^5\mathrm{I}_8$  в и<br/>оне Но $^{3+};$ 

— полоса 1550 нм — переходу  ${}^4\mathrm{I}_{13/2} \to {}^4\mathrm{I}_{15/2}$  в ионе  $\mathrm{Er}^{3+};$ 

— полоса 1950 нм — переходу  ${}^5\mathrm{I}_7 \to {}^5\mathrm{I}_8$  в ионе  $\mathrm{Ho}^{3+}.$ 

Из рис. 3 видно, что с ростом концентрации и<br/>онов  ${\rm Ho^{3^+}}$ в матрице люминофора интенсивность



- Рис. 4. Спектры люминесценции образцов (Ca<sub>0,93-x</sub>Yb<sub>0,05</sub>Er<sub>0,02</sub>Ho<sub>z</sub>)SnO<sub>3</sub> в диапазоне 1000—2150 нм при возбуждении лазером с длиной волны 960 нм: 1 — z = 0,00005 ат. долей; 2 — 0,0005; 3 — 0,007
- Fig. 4. 1000—2150 nm range luminescence spectra of (Ca<sub>0,93-x</sub>Yb<sub>0,05</sub>Er<sub>0,02</sub>Ho<sub>z</sub>)SnO<sub>3</sub> specimens for 960 nm laser excitation:

(1) z = 0.00005 at.fr.; (2) 0.0005; (3) 0.007

люминесценции в полосах, соответствующих ионам Но<sup>3+</sup>, растет. В то же время в полосах, соответствующих ионам Yb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup>, наблюдается обратная зависимость. Ранее авторами было установлено, что при возбуждении лазерами с длиной волны 811—960 нм образцов со структурой (Ca<sub>1-x</sub>Ho<sub>x</sub>)SnO<sub>3</sub> люминесценция отсутствует, а в системах ( $Ca_{1-x-y}Yb_{x}Ho_{y}$ )SnO<sub>3</sub> и (Ca<sub>1-x-v</sub>Er<sub>x</sub>Ho<sub>v</sub>)SnO<sub>3</sub> наблюдается люминесценция в полосах (Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>) и (Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>) соответственно [10, 11]. Исходя из этого был сделан вывод, что в указанных двухактиваторных системах возбуждение происходит через ионы Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, которые в данном случае выступают в роли центров возбуждения. Часть энергии передается с возбужденных энергетических уровней ионов Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> на уровни ионов Но<sup>3+</sup>, с последующими оптическими переходами в ионах Ho<sup>3+</sup>. Слабая интенсивность люминесценции образцов (Са<sub>1-x-v</sub>Er<sub>x</sub>Ho<sub>v</sub>)SnO<sub>3</sub> по сравнения с образцами (Ca<sub>1-x-y</sub>Yb<sub>x</sub>Ho<sub>y</sub>)SnO<sub>3</sub> указывает на то, что при ИК-возбуждении ионы Yb<sup>3+</sup> более эффективно ведут себя в роли сенсибилизаторов, чем ионы  $Er^{3+}$ .

Перераспределение в интенсивности люминесцентных пиков (см. рис. 4) также указывает на существование в люминесцентной системе ( $Ca_{0,93-x}Yb_{0,05}Er_{0,02}Ho_z$ )SnO<sub>3</sub> энергетической передачи от ионов Yb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> к Ho<sup>3+</sup>. Механизм преобразования энергии в системе ( $Ca_{1-x-y-z}Yb_xEr_yHo_z$ )SnO<sub>3</sub> с тремя активаторами можно описать следующим образом.

1. При возбуждении люминесцентной системы источником излучения с длиной волны 960 нм электроны основных уровней в ионах  $Yb^{3+}~(^2F_{7/2})$ и  $Er^{3+}~(^4I_{15/2})$  приобретают энергию, достаточную для перехода в возбужденные состояния  $^2F_{5/2}$ и $^4I_{11/2}$ соответственно.

2. В ионах  $Yb^{3+}$  поглощенная энергии расходуется: на энергию фононов, излучательный переход  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ , передачу энергии от возбужденного состояния  $^2F_{5/2}$ ионов  $Yb^{3+}$  на верхние энергетические





Fig. 5. Schematic of energy transfer between Yb<sup>3+</sup>,  $Er^{3+}$  and Ho<sup>3+</sup> ions in the (Ca<sub>1-x-y-z</sub>Yb<sub>x</sub>Er<sub>y</sub>Ho<sub>z</sub>)SnO<sub>3</sub> system

уровни ионов  $Ho^{3+}$  и  $Er^{3+}$  (кооперативная сенсибилизация), резонансное взаимодействие между ионами  $Yb^{3+}$  ( ${}^{2}F_{5/2}$ ),  $Ho^{3+}$  ( ${}^{5}I_{6}$ ) и  $Er^{3+}$  ( ${}^{4}I_{11/2}$ ).

3. В ионной паре Yb<sup>3+</sup>—Ho<sup>3+</sup> происходят следующие процессы преобразования энергии: заброс электронов с возбужденного уровня  ${}^{2}F_{5/2}$  ионов Yb<sup>3+</sup> на возбужденные уровни  ${}^{3}K_{8}$ ,  ${}^{5}F_{2}$ ,  ${}^{5}F_{3}$ ,  ${}^{5}S_{2}$ ,  ${}^{5}F_{4}$ ионов Ho<sup>3+</sup> с последующей антистоксовой люминесценцией; резонансная передача энергии от возбужденного  ${}^{2}F_{5/2}$  уровня Yb<sup>3+</sup> к возбужденному уровню  ${}^{5}I_{6}$  ионов Ho<sup>3+</sup> с возникновением стоксовой ИК-люминесценции.

4. В ионной паре Yb<sup>3+</sup>—Er<sup>3+</sup> происходят следующие процессы преобразования энергии: заброс электронов с возбужденного уровня  ${}^{2}F_{5/2}$  ионов Yb<sup>3+</sup> на возбужденный уровень  ${}^{4}F_{7/2}$  ионов Er<sup>3+</sup> с последующей антистоксовой люминесценцией, резонансная передача энергии от возбужденного  ${}^{2}F_{5/2}$  уровня Yb<sup>3+</sup> к возбужденному уровню  ${}^{4}I_{11/2}$  ионов Er<sup>3+</sup> с возникновением стоксовой ИК–люминесценции в полосе 1550 нм.

5. В ионной паре  ${\rm Er}^{3+}$ —Ho^{3+} происходят следующие процессы преобразования энергии: резонансная передача энергии от возбужденного уровня  ${}^{4}{\rm I}_{11/2}$ ионов  ${\rm Er}^{3+}$ к возбужденному уровню  ${}^{5}{\rm I}_{6}$ ионов Но ${}^{3+}$ с возникновением стоксовой ИК–люминесценции.

Схема всех перечисленных выше энергетических переходов в видимой и ИК-областях представлена на рис. 5. Для ее посторения использовали значения энергий электронных состояний ионов Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, полученные авторами работ [8, 17].

Для уточнения зависимости интенсивности люминесценции в полосах 994, 1194, 1550 и 1950 нм от концентрации ионов  $\text{Ho}^{3+}$  была дополнительно синтезирована серия экспериментальных образцов со значениями z = 0,001, 0,007, 0,01, 0,05, 0,1 ат. долей (рис. 6).

При низких концентрациях Ho<sup>3+</sup> интенсивность люминесценции в полосах, соответствующих ионам иттербия (994 нм) и эрбия (1550 нм), имеет максимальные значения. Далее с увеличением концентрации гольмия она постепенно снижается. В полосах с длиной волны 1194 и 1950 нм, соответствующих излучательным переходам в ионах гольмия, наоборот, наблюдается рост интенсивности люминесценции. При значении z = 0,007 ат. долей она достигает максимума. Дальнейшее увеличение концентрации ионов гольмия в кристаллической решетке основы люминофора приводит к усилению процессов концентрационного тушения люминесценции.

Для оценки эффективности излучения системы ( $Ca_{0,93-x}Yb_{0,05}Er_{0,02}Ho_z$ )SnO<sub>3</sub> в полосе ~2000 нм при измерении спектров люминесценции образцов этой серии в качестве опорного образца использовали наилучший двухактиваторный состав ( $Ca_{0,943}Yb_{0,05}Ho_{0,007}$ ) SnO<sub>3</sub>. Исследования показали, что при кон-



Рис. 6. Зависимости интенсивности люминесценции (Ca<sub>0,93-x</sub>Yb<sub>0,05</sub>Er<sub>0,02</sub>Ho<sub>2</sub>)SnO<sub>3</sub> от концентрации Ho<sup>3+</sup> для полос 994 (1), 1194 (2), 1550 (3) и 1950 (4) нм

Fig. 6.  $(Ca_{0.93 \rightarrow x}Yb_{0.05}Er_{0.02}Ho_z)SnO_3$  luminescence intensity as a function of Ho<sup>3+</sup> concentration for (1) 994, (2) 1194, (3) 1550 and (4) 1950 nm bands

центрации ионов  $\operatorname{Ho}^{3+} 0,007$  ат. долей трехактиваторный состав ( $\operatorname{Ca}_{0,923}\operatorname{Yb}_{0,05}\operatorname{Er}_{0,02}\operatorname{Ho}_{0,007}$ )SnO<sub>3</sub> обладает большей интенсивностью люминесценции, чем опорный образец ( $\operatorname{Ca}_{0,943}\operatorname{Yb}_{0,05}\operatorname{Ho}_{0,007}$ )SnO<sub>3</sub>. Если принять интенсивность опорного образца ( $\operatorname{Ca}_{0,943}\operatorname{Yb}_{0,05}\operatorname{Ho}_{0,007}$ )SnO<sub>3</sub> в полосе 1950 нм за 100 %, то интенсивность образца с тремя активаторами ( $\operatorname{Ca}_{0,923}\operatorname{Yb}_{0,05}\operatorname{Er}_{0,02}\operatorname{Ho}_{0,007}$ )SnO<sub>3</sub> в этой полосе на 25 % выше. Таким образом, экспериментальные данные подтверждают наличие процесса передачи энергии от ионов эрбия к ионам гольмия в системе ( $\operatorname{Ca}_{1-x-y-z}\operatorname{Yb}_x\operatorname{Er}_y\operatorname{Ho}_z$ )SnO<sub>3</sub>. Благодаря этому наблюдается усиление люминесценции ионов гольмия в полосе ~2000 нм.

Способность люминесцентной системы CaSnO<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> преобразовывать излучение из ближней ИК-области (960 нм) в излучение с большей длиной волны (~2000 нм) можно использовать при создании различных фотопреобразователей, защитных меток и маркеров, источников ИК-излучения. Источники излучения с длиной волны более 1500 нм активно используются для передачи информации по волоконно-оптическим линиям связи [19], все чаще они находят применение в офтальмологии [20], локации, обработке материалов, поскольку этот диапазон излучения безопасен для глаз.

#### Заключение

Установлен механизм взаимодействия ионов P3Э Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>в кристаллической решетке станната кальция. Экспериментально доказана возможность усиления ИК-люминесценции в области 1950 нм за счет передачи энергии от ионов Yb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> к ионам Ho<sup>3+</sup>. Обнаружено, что на механизм энергопередачи и вероятность излучательных переходов большое влияние оказывают концентрации ионов Ho<sup>3+</sup> в люминесцентном составе. Максимальная интенсивность люминесценции в полосе 1950 нм соответствует концентрации ионов Ho<sup>3+</sup> 0,007 ат. долей.

#### Библиографический список

1. Гаврилова Л. Я. Методы синтеза и исследование перспективных материалов. – Ек.: УрГУ им. А. М. Горького, 2008. – 74 с.

2. Li H., Castelli I. E., Thygesen Kr. S., Jacobsen K. W. Strain sensitivity of band gaps of Sn-containing semiconductors // Phys. Rev. B. – 2015. – V. 91, iss. 4. – P. 045204 (1–6). DOI: 10.1103/Phys-RevB.91.045204

3. Bingfu Lei, Bin Li, Haoran Zhanga Wenlian Li. Preparation and luminescence properties of CaSnO<sub>3</sub>:Sm<sup>3+</sup> phosphor emitting in the reddish orange region // Optical Materials. – 2007. – V. 29, iss. 11. – P. 1491—1494. DOI: 10.1016/j.optmat.2006.07.011

4. Zhengwei Liu, Yingliang Liu. Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor CaSnO<sub>3</sub> : Tb // Mater. Chem. Phys. – 2005. – V. 93, iss. 1. – P. 129–132. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.032

5. Zuoqiu Liang, Jinsu Zhang, Jiashi Sun, Xiangping Li, Lihong Cheng, Haiyang Zhong, Shaobo Fu, Yue Tian, Baojiu Chen. Enhancement of green long lasting phosphorescence in CaSnO<sub>3</sub> : Tb<sup>3+</sup> by addition of alkali ions // Physica B: Condensed Matter. – 2013. – V. 412. – P. 36—40. DOI: 10.1016/j.physb.2012.12.013
6. Jinsu Zhang, Baojiu Chen, Zuoqiu Liang, Xiangping Li, Isaki Sun, Lihong Cheng, Haiyang Theore, Onticel transition and

6. Jinsu Zhang, Baojiu Chen, Žuoqiu Liang, Xiangping Li, Jiashi Sun, Lihong Cheng, Haiyang Zhong. Optical transition and thermal quenching mechanism in CaSnO<sub>3</sub> : Eu<sup>3+</sup> phosphors // J. Alloys and Comp. - 2014. - V. 612. - P. 204—209. DOI: 10.1016/j. jallcom.2014.05.188

7. Orsi Gordo V., Tuncer Arslanli Y., Canimoglu A., Ayvacikli M., Galvão Gobato Y., Henini M., Can N. Visible to infrared low temperature luminescence of  $Er^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  and  $Sm^{3+}$  in  $CaSnO_3$  phosphors // Appl. Radiation and Isotopes. – 2015. – V. 99. – P. 69–76. DOI: 10.1016/j.apradiso.2015.02.019

8. Pang X. L., Jia C. H., Li G. Q., Zhang W. F. Bright white upconversion luminescence from Er<sup>3+</sup>—Tm<sup>3+</sup>—Yb<sup>3+</sup> doped CaSnO<sub>3</sub> powders // Optical Mat. – 2011. – V. 34, iss. 1. – P. 234—238. DOI: 10.1016/j.optmat.2011.08.019

9. Марьина У. А., Воробьев В. А. Особенности синтеза перовскитоподобных структур типа MSnO<sub>3</sub> (*M* = Ba, Sr, Ca) и исследование их люминесцентных свойств // Вестник СКФУ. – 2016. – № 1(52). – С. 7—13.

10. Марьина У. А., Воробьев В. А. Исследование люминесцентных свойств станната кальция CaSnO<sub>3</sub>, активированного ионами редкоземельных металлов. // Вестник СКФУ. – 2016. – № 4(55). – С. 36—41.

Марьина У. А., Марьин А. П., Воробьев В. А. Синтез и исследование люминесцентных свойств CaSnO<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>,RE<sup>3+</sup>(RE = Er, Ho,Tm) // Вестник СКФУ. – 2017. – № 2(59). – С. 21—26.
 Марьина У. А., Воробьев В. А., Марьин А. П. Влияние кон-

12. Марьина У. А., Воробьев В. А., Марьин А. П. Влияние концентрации примеси Уb и типа плавня на люминесцентные свойства CaSnO<sub>3</sub>: Yb // Научные исследования и разработки молодых ученых: материалы XIV междунар. молодежной научно-практ. конф. – Новосибирск: Изд-во ЦРНС, 2016.

13. Tao Pang, Wenhui Lu, Wujian Shen. Chromaticity modulation of upconversion luminescence in CaSnO<sub>3</sub> : Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> phosphors through Yb<sup>3+</sup> concentration, pumping power and temperature // Physica B: Condensed Matter. – 2016. – V. 502. – P. 11—15. DOI: 10.1016/j.physb.2016.08.036

14. Castelli I. E., Olsen T., Datta S., Landis D. D., Dahl S., Thygesen Kr. S., Jacobsen K. W. Computational screening of perovskite metal oxides for optimal solar light capture // Energy Environ. Sci. – 2012. – V. 5, iss. 2. – P. 5814—5819. DOI: 10.1039/C1EE02717D

15. Henriques J. M., Caetano E. W. S., Freire V. N., da Costa J. A. P., Albuquerque E. L. Structural, electronic, and optical absorption properties of orthorhombic CaSnO<sub>3</sub> through *ab initio* calculations // J. Physics: Condensed Matter. – 2007. – V. 19, N 10. – P. 106214 (1–9). DOI: 10.1088/0953-8984/19/10/106214

16. Протасов Н. М. Структурное моделирование сложных оксидов со структурой перовскита в частично ковалентном приближении. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2011. – 51 с.

17. Савикин А. П., Гришин И. А. Синтез керамических образцов ZBLAN : Ho<sup>3+</sup> и ZBLAN : Ho<sup>3+</sup> —Yb<sup>3+</sup> и исследование антистоксовой люминесценции. – Нижний Новгород: Нац. исслед. НГУ им. Н. И. Лобачевского, 2016. – 18 с.

18. Твердотельные лазеры с полупроводниковой накачкой ближнего и среднего ИК-диапазонов спектра (2 мкм, 3—8 мкм) на основе кристаллов и керамик, активированных ионами Тти и Но: отчет о НИР / ФГБОУ ВПО «МГУ им. Н. П. Огарёва»; рук. Рябочкина П.А.; исполн.: Антипов О. Л., Чупрунов Е. В., Ломонова Е. Е. – Саранск, 2012. – 83 с. – № ГР 01201002318. – Инв. № 53/39–10.

19. Бейли Д., Райт Э. Волоконная оптика: теория и практика. – М.: «КУДИЦ–ПРЕСС», 2008. – С. 98.

20. Шахно Е. А. Физические основы применения лазеров в медицине. – СПб: НИУ ИТМО, 2012. – 129 с.

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics.* 2017, vol. 20, no. 1, pp. 45—50. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-45-50

### Synthesis of system CaSnO<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> system and IR-excitation study of its luminescence

#### U. A. Mar'ina<sup>1,§</sup>, V. A. Vorob'ev<sup>1</sup>, A. P. Mar'in<sup>1</sup>

#### North-Caucasus Federal University, 1 Pushkina Str., Stavropol 355009, Russia

**Abstract.** Features of solid–phase synthesis and a research technique of the perovskit structure of calcium stannat activated by three ions of the rare–earth elements Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> are described. It is established that for the formation of luminescent structure of CaSnO<sub>3</sub> : Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, to Ho<sup>3+</sup> the following conditions of synthesis are required: calcination temperature 1250 °C and duration at least 18 h. the luminescent properties of the samples for excitation were probed by a semiconductor laser diode with a 960 nm wavelength. Luminescence emission bands in the visible and IR–regions were recorded. We show that Yb<sup>3+</sup> ions preferentially act as sensitizers and are capable to transfer part of the absorbed energy to Er<sup>3+</sup> ions and Ho<sup>3+</sup>, causing a luminescence gain in the bands corresponding to them. Er<sup>3+</sup> ions also transfer part of the absorbed energy to Ho<sup>3+</sup> ions, and therefore an intensity gain of IR luminescence in the bands at 1194 and 1950 nm is observed. The diagram of energetic transitions is provided for the CaSnO<sub>3</sub> : Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> system for excitation by a laser with a 960 nm wavelength, and the mechanism of energy transmission between ions of Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> is explicitly described. The dependence of the luminescence intensity of the studied phosphor in the area 994, 1194, 1550, 1950 nm on the concentration of Ho<sup>3+</sup> ions is studied. The intensity maxima for the emission bands at 1194 and 1950 nm are observed for Ho<sup>3+</sup> ion concentration of 0.007 atomic shares. It is suggested to use the CaSnO<sub>3</sub> : Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> luminescent structure as the source of radiation capable to transform IR radiation in the 960 nm region to IR radiation with a wavelength of about 2000 nm.

Keywords: luminescence, infrared phosphors, CaSnO<sub>3</sub>, solid-phase synthesis, rare-earth elements

#### References

 Gavrilova L. Ya. Metody sinteza i issledovanie perspektivnykh materialov [Methods of synthesis and research of perspective materials]. Ekaterinburg: Ural State University named after A. M. Gorky, 2008. 74 p. (In Russ.)
 Li H., Castelli I. E., Thygesen Kr. S., Jacobsen K. W. Strain

2. Li H., Castelli I. E., Thygesen Kr. S., Jacobsen K. W. Strain sensitivity of band gaps of Sn-containing semiconductors. *Phys. Rev. B.*, 2015, V. 91, no. 4, pp. 045204 (1–6). DOI: 10.1103/Phys-RevB.91.045204

3. Bingfu Lei, Bin Li, Haoran Zhanga Wenlian Li. Preparation and luminescence properties of  $CaSnO_3:Sm^{3+}$  phosphor emitting in the reddish orange region. *Optical Materials*, 2007, vol. 29, no. 11, pp. 1491—1494. DOI: 10.1016/j.optmat.2006.07.011

4. Zhengwei Liu, Yingliang Liu. Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor CaSnO<sub>3</sub> : Tb. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, vol. 93, no. 1, pp. 129—132. DOI: 10.1016/j.match-emphys.2005.02.032

<sup>5</sup>. Zuoqiu Liang, Jinsu Zhang, Jiashi Sun, Xiangping Li, Lihong Cheng, Haiyang Zhong, Shaobo Fu, Yue Tian, Baojiu Chen. Enhancement of green long lasting phosphorescence in CaSnO<sub>3</sub> : Tb<sup>3+</sup> by addition of alkali ions. *Physica B: Condensed Matter.*, 2013, vol. 412, pp. 36—40. DOI: 10.1016/j.physb.2012.12.013

6. Jinsu Zhang, Baojiu Chen, Zuoqiu Liang, Xiangping Li, Jiashi Sun, Lihong Cheng, Haiyang Zhong. Optical transition and thermal quenching mechanism in CaSnO<sub>3</sub> : Eu<sup>3+</sup> phosphors. J. Alloys and Comp., 2014, vol. 612, pp. 204—209. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.05.188

7. Orsi Gordo V., Tuncer Arslanli Y., Canimoglu A., Ayvacikli M., Galvão Gobato Y., Henini M., Can N. Visible to infrared low temperature luminescence of  $\mathrm{Er}^{3+}$ ,  $\mathrm{Nd}^{3+}$  and  $\mathrm{Sm}^{3+}$  in CaSnO<sub>3</sub> phosphors. *Appl. Radiation and Isotopes*, 2015, vol. 99, pp. 69—76. DOI: 10.1016/j. apradiso.2015.02.019

8. Pang X. L., Jia C. H., Li G. Q., Zhang W. F. Bright white upconversion luminescence from  $Er^{3+}$ — $Tm^{3+}$ — $Yb^{3+}$  doped  $CaSnO_3$ powders. *Optical Mat.*, 2011, vol. 34, no. 1, pp. 234—238. DOI: 10.1016/j. optmat.2011.08.019

9. Mar'ina U. A., Vorob'ev V. A. Features of synthesis the perovskitopodobnykh of structures like  $MSnO_3$  (M = Ba, Sr, Ca) and research of their luminescent properties. *Vestnik SKFU*, 2016, no. 1(52), pp. 7—13. (In Russ.)

10. Mar'ina U. A., Vorob'ev V. A. The study of fluorescent properties of calcium stannate  $CaSnO_3$ , activated with rare earth metals. *Vestnik SKFU*, 2016, no. 4(55), pp. 36—41. (In Russ.)

Ul'ana A. Mar'ina<sup>1,§</sup>: Postgraduate Student (ulyana–ne@mail.ru); Viktor A. Vorob'ev<sup>1</sup>: Dr. Sci. (Eng.), Senior Research, Professor (lum@mail.ru); Alexandr P. Mar'in<sup>1</sup>: Postgraduate Student (kosmostech@yandex.ru)

§ Corresponding author

11. Mar'ina U. A., Mar'in A. P., Vorob'ev V. A. Synthesis and study of luminescent properties of system  $CaSnO_3 : Yb^{3+}, RE^{3+}$  (*RE* = Er, Ho,Tm). *Vestnik SKFU*, 2017, no. 2(59), P. 21–26. (In Russ.)

12. Mar'ina U. A., Vorob'ev V. A., Mar'in A. P. Vliyanie kontsentratsii primesi Yb i tipa plavnya na lyuminestsentnye svoistva  $CaSnO_3$ : Yb [Influence of concentration of Yb impurity and type of mineralizer on luminescent properties  $CaSnO_3$ : Yb]. Nauchnye issledovaniya i razrabotki molodykh uchenykh: materialy XIV mezhdunar. molodezhnoi nauchno-prakt. konf = Research and development of young scientists: materials XIV of the international youth scientific and practical conference. Novosibirsk: Publishing House TsRNS, 2016. (In Russ.)

13. Tao Pang, Wenhui Lu, Wujian Shen. Chromaticity modulation of upconversion luminescence in  $CaSnO_3 : Yb^{3+}, Er^{3+}, Li^+$  phosphors through  $Yb^{3+}$  concentration, pumping power and temperature. *Physica B: Condensed Matter.*, 2016, vol. 502, pp. 11–15. DOI: 10.1016/j.physb.2016.08.036

14. Castelli I. E., Olsen T., Datta S., Landis D. D., Dahl S., Thygesen Kr. S., Jacobsen K. W. Computational screening of perovskite metal oxides for optimal solar light capture. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, no. 2, pp. 5814—5819. DOI: 10.1039/C1EE02717D

15. Henriques J. M., Caetano E. W. S., Freire V. N., da Costa J. A. P., Albuquerque E. L. Structural, electronic, and optical absorption properties of orthorhombic CaSnO<sub>3</sub> through *ab initio* calculations. *J. Physics: Condensed Matter.*, 2007, vol. 19, no. 10, pp. 106214 (1–9). DOI: 10.1088/0953-8984/19/10/106214

16. Protasov N. M. *Strukturnoe modelirovanie slozhnykh* oksidov so strukturoi perovskita v chastichno kovalentnom priblizhenii [Structural modeling of complex oxides with structure of a perovskite in partially covalent approach]. Moscow: MGU im. M. V. Lomonosova, 2011. 51 p. (In Russ.)

17. Savikin A. P., Grishin I. A. Sintez keramicheskikh obraztsov ZBLAN :  $Ho^{3+}iZBLAN : Ho^{3+}-Yb^{3+}i$  issledovanie antistoksovoi lyuminestsentsii [Synthesis of ceramic samples of ZBLAN :  $Ho^{3+}$  both ZBLAN :  $Ho^{3+}-Yb^{3+}$  and research of an anti–Stokes luminescence: educational and methodical grant]. Nizhny Novgorod: Nats. issled. NGU im. N. I. Lobachevskogo, 2016. 18 p. (In Russ.)

18. Solid-state lasers with semiconductor pump of short- and average IR-ranges (2 micron, 3–8 micron) on the basis of crystals and ceramics, activated by ions Tm  $\mu$  Ho: report on Research work / Moscow State University of N. P. Ogaryov; head Ryabochkina P. A.; performers: Antipov O. L., Chuprunov E. V., Lomonova E. E. Saransk, 2012. 83 p. (In Russ.)

19. Bailey D., Wright E. Volokonnaya optika: teoriya i praktika [Practical fiber optics]. Moscow: KUDITs-PRESS, 2008. p. 98. (In Russ.)

20. Shakhno E. A. Fizicheskie osnovy primeneniya lazerov v meditsine [Physical bases of use of lasers in medicine]. St. Petersburg: NIU ITMO, 2012. 129 p. (In Russ.) УДК 621.315.592

# Исследование процессов пайки кремниевых кристаллов мощных транзисторов в их корпуса

#### © 2017 г. В. С. Аносов, Д. В. Гомзиков, М. И. Ичетовкин, Л. А. Сейдман<sup>§</sup>, Р. И. Тычкин

#### АО «Государственный завод «Пульсар»», Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Россия

**Аннотация.** Качество монтажа кристаллов транзисторов в их корпусах характеризуется тепловым сопротивлением собранного транзистора. Достижение низкого значения теплового сопротивления особенно важно для мощных кремниевых транзисторов. Существует несколько способов монтажа кристаллов мощных кремниевых транзисторов в корпуса приборов с помощью пайки, в частности, эвтектикой золото—кремний, свинцовым припоем ПСр–2,5 или бессвинцовыми припоями, например сплавом золото—олово.

Рассмотрена возможность сокращения трудоемкости и стоимости изготовления кремниевых транзисторов при сохранении низкого теплового сопротивления. Проведено экспериментальное исследование замены пайки кристаллов эвтектикой золото—кремний пайкой главным образом преформой из припоя ПСр–2,5, а также некоторыми паяльными пастами. Это дает экономию золота и увеличение производительности операции монтажа кристаллов за счет использования групповой технологии пайки. Одновременно исследовано влияние на значение теплового сопротивления способа обработки обратной стороны кристаллов и их утонения. Для повышения качества пайки применена предварительная металлизация обратной стороны кремниевой пластины покрытием Ti—Ni, что значительно облегчило процесс пайки.

Экспериментальная работа по переходу на пайку свинцово–серебряными припоями проведена на кристаллах мощного серийного транзистора КТ–866, монтируемых в корпуса КТ–57. При площади кристалла 24 мм<sup>2</sup> тепловое сопротивление транзистора с утоненным кристаллом составило примерно 0,6 К/Вт, что ниже значения для серийно выпускаемых транзисторов. Значение теплового сопротивления транзистора с не утоненным кристаллом составило примерно 0,8 К/Вт, что ниже предельно допустимого для данного прибора значения 1,0 К/Вт.

**Ключевые слова:** кремниевые кристаллы, мощные транзисторы, приборы, монтаж кристаллов, пайка сплавом, металлизация кремния, корпуса приборов, тепловое сопротивление.

#### Введение

Качество монтажа кристаллов транзисторов в их корпусах характеризуется тепловым сопротивлением собранного транзистора. Достижение низкого значения теплового сопротивления особенно важно для мощных кремниевых транзисторов. Существует несколько способов монтажа кристаллов мощных кремниевых транзисторов в корпуса приборов с помощью пайки, в частности, эвтектикой золото—кремний [1], свинцовым припоем ПСр-2,5 [2] или бессвинцовыми припоями, например сплавом золото—олово [3—6].

В настоящее время серийно выпускаются мощные кремниевые транзисторы, в том числе, КТ-866,

§ Автор для переписки

монтаж кристаллов в которых осуществляют пайкой эвтектикой золото—кремний, образующейся при взаимодействии золотой прокладки с обратной стороной кремниевого кристалла.

Цель работы — выяснение возможности сокращения трудоемкости и стоимости монтажа кристаллов транзисторов при сохранении низкого значения теплового сопротивления. Для достижения этой цели проведено экспериментальное исследование возможной замены пайки кристаллов эвтектикой золото — кремний пайкой преформой из сплава ПСр-2,5, а также паяльными пастами. Это даст экономию золота и увеличение производительности операции монтажа кристаллов за счет использования групповой технологии пайки.

#### Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводили на примере монтажа кристаллов мощного транзистора КТ-866 размером  $6 \times 4$  мм<sup>2</sup> в корпуса КТ-57. В серийном производстве этих транзисторов используют исходные кремниевые пластины *n*-типа

Аносов Василий Сергеевич — зам. директора НТК, е-mail: vanosov@yandex.ru; Гомзиков Денис Васильевич — старший инженер-технолог, e-mail: d.pulsar@mail.ru; Ичетовкин Максим Иванович — инженер-технолог 1 кат., e-mail: 3399imi@gmail. com; Сейдман Лев Александрович<sup>§</sup> — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, ведущий специалист, e-mail: seid1@yandex. ru; Тычкин Роман Игоревич — начальник НИЦИТа, e-mail: kbit@mail.ru

проводимости толщиной 450 мкм и диаметром 76 мм с эпитаксиальным слоем на лицевой полированной поверхности. После завершения технологического цикла изготовления транзисторных структур и их разбраковки кремниевые пластины утоняют для уменьшения теплового сопротивления кристалла кремния. Утонение проводят механической шлифовкой до 260 мкм и последующей полировкой обратной стороны пластины примерно на глубину 15 мкм. Монтаж кристаллов транзисторов осуществляют методом вибрационной пайки эвтектикой золото-кремний в ручном режиме, используя золотую прокладку. Монтаж кристаллов выполняют на установке периодического действия ЭМ-4075А. Среднее значение теплового сопротивления при серийном выпуске транзистора КТ-866 составляет 0,66 К/Вт. Предельное значение теплового сопротивления, согласно ТУ на этот прибор, — 1,0 К/Вт.

Полировка пластин после шлифовки в рассматриваемом случае необходима, поскольку пайка эвтектикой золото-кремний кристаллов из утоненных шлифованных пластин создает отдельную проблему. Поверхность пластин содержит заметные линейные неровности — царапины глубиной единицы микрометров, оставшиеся после шлифовки (рис. 1). Кроме того, присутствует нарушенный слой толщиной порядка 1-2 мкм (рис. 2) [7]. Физическая поверхность в этом случае в несколько раз больше геометрической. Следовательно, она содержит существенно большее количество оксида кремния. По этим причинам в процессе пайки золото прокладки взаимодействует с кремнием кристалла не по всей площади контакта, уменьшая таким образом его эффективную площадь. Это сказывается в увеличении теплового сопротивления границы раздела кристалл-припой. Поэтому дополнительно для получения гладкой поверхности механически полируют обратную сторону кремниевых пластин или применяют ее травление растворами кислот (HF или HNO<sub>3</sub>) с использованием центрифуг [7]. Обычно таким методом можно снять слой в 10-30 мкм [7]. Эти операции повышают трудоемкость и удорожают процесс изготовления транзистора.

В отличие от работы [7], мы не применяли механическую или химическую полировку отшлифованной пластины, а ограничились только шлифовкой её обратной стороны:

 – глубокой (до толщины 260 мкм) для утонения кристалла;

 неглубокой (на толщину до 8 мкм) для снятия нарушенного и загрязненного слоя кремния.

Затем все пластины кремния подвергали металлизации поверхности обратной стороны. Это связано с тем, что неметаллизированная поверхность кристалла кремния практически не смачивается припоем ПСр-2,5. Полученные результаты по



Рис. 1. Неровности, оставшиеся после шлифовки обратной стороны пластины кремния

Fig. 1. Roughness after silicon chip back side grinding



- Рис. 2. Поперечное сечение отшлифованной пластины: 1 — зона неупругой деформации; 2 — микротрещины; 3 — поверхность после шлифовки; 4 — рельефный слой (0,5—1,0 мкм); 5 — приповерхностный слой (1,0—2,0 мкм); 6 — основной материал [7]
- Fig. 2. Cross section of ground wafer: (1) inelastic strain area, (2) microcracks, (3) As-ground surface, (4) 0.5—1.0 μm roughness layer, (5) 1.0—2.0 μm subsurface layer, (6) bulk [7]

тепловому сопротивлению собранных транзисторов будут описаны ниже и оценены в сравнении с результатами, полученными при серийном выпуске прибора КТ-866.

#### Оборудование

Шлифовку обратной стороны кремниевых пластин проводили на высокопроизводительной шлифовальной установке ЭМ-2050. Стандартная отмывка после шлифовки состояла из операций жидкостной отмывки и обработки ультразвуком.

После шлифовки и отмывки на обратную сторону пластин в одном процессе в установке Kurt J. Lesker PVD 250 наносили двухслойную металлизацию Ti—Ni (0,1/0,1 мкм) [1, 2]. Это было необходимо, так как неметаллизированные кристаллы плохо смачиваются припоем. Подложки при нанесении

#### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

пленок не нагревали. Испарение металлов вели электронным лучом из вольфрамовых тиглей. Уже в вакуумной камере перед напылением титана пластину обрабатывали бомбардировкой пучком ионов аргона в течение 5 мин. Эту процедуру применяли для устранения слоя оксида кремния и улучшения адгезии пленки титана, играющей роль адгезионного подслоя. Нанесенная затем пленка никеля нужна для создания поверхности, хорошо смачиваемой припоями и не склонной к окислению. Кроме того, при использовании свинцовосодержащих припоев преимущество никеля заключается в том, что система Ni-Pb характеризуется отсутствием промежуточных фаз и практической взаимной нерастворимостью при температурах до 600 °C, даже когда свинец находится в жидком состоянии [8].

Разделение кремниевой пластины на кристаллы осуществляли на установке proVectus ADT (advanced dicing technologies) 7100.

Пайку различными припоями выполняли в программируемой печи SST-5100. Эта вакуумная печь обеспечивает откачку, нагнетание, продувку и вытяжку при давлении от ~7 · 10<sup>-5</sup> до 2,7 атм. Программное обеспечение позволяет осуществлять изменение температуры деталей, ее выдержку, понижение и повышение давления в любой момент во время проведения процесса в автоматическом цикле. Такая вакуумная печь позволяет проводить технологический процесс пайки одновременно в 100 корпусах КТ-57 всего за 30 мин, включая время загрузки и выгрузки корпусов. В качестве температуры пайки далее будет указываться температура плиты в камере печи, которая заведомо выше температур корпуса прибора, припоя и кристалла. Это связано с тем, что поток тепла идет от плиты через корпус к припою и кристаллу. Его величина определяется теплопроводностью этих элементов и тепловым контактным сопротивлением между ними. Параллельно этому потоку еще идет поток тепла от плиты к корпусу прибора, припою и кристаллу через формиргаз, когда он используется при пайке.

Для микросварки выводов использовали систему 3600, которая представляет собой установку с одиночной головкой для клиновой ультразвуковой микросварки.

Оценку морфологии поверхности пластин и внешнего вида транзисторов осуществляли на лазерном микроскопе 3D Measuring Laser Microscope OLS4000. Прямые измерения теплового сопротивления паяного соединения проводили на установке БКВП411189044, разработанной в НПП «Пульсар».

#### Процедура экспериментов

Эксперименты проводили с пайкой различными припоями кристаллов приборов КТ-866 в корпуса КТ-57 (позолоченные или никелированные). При этом использовали металлизированные с обратной стороны кристаллы, сформированные в пластинах кремния трех типов, отличающихся степенью механической обработки их обратной стороны.

1. Пластины, подвергшиеся утонению шлифовкой до толщины 260 мкм.

2. Пластины после неглубокой шлифовки (примерно 8 мкм).

3. Исходные пластины без шлифовки обратной стороны.

Для пайки использовали, главным образом, преформу толщиной 100 мкм из припоя ПСр-2,5, имеющего состав 2,5 % Ag + 92,5 % Pb + 5 % Sn [9]. Для сравнения использовали также паяльные пасты фирмы Indium Corporation: пасту марки Indium NC-SMQ<sup>®</sup>75 того же состава, что и преформа, и пасту марки Indalloy 182, имеющую состав Au 80 % + Sn 20 %. Температуры плавления выбранных припоев близки: у сплава ПСр-2,5 температура плавления составляет 295—300 °С [9] и немного ниже у сплава золото—олово — 280 °С [3, 5, 6]. Температуры пайки (максимальная температура плиты в камере печи) всегда существенно выше температуры плавления припоя. В некоторых процессах пайки использовали флюс, им служил флюс-гель Indium TACFlux 010 [10], наносимый тонким слоем на корпус прибора и на преформу припоя.

Пайку осуществляли в двух режимах:

– первый — при температуре 350 °C в среде рабочих газов с использованием флюса [2];

– второй, альтернативный, — при температурах 350—450 °C в вакууме без использования флюса.

Существенное отличие второго (альтернативного) автоматического цикла работы печи от первого заключалось в том, что большая часть рабочего процесса шла в вакууме, который создавался еще до плавления припоя. Это отличает второй режим от обычно используемых режимов пайки в вакууме [11, 12], в которых вакуум в печи во время пайки создают на стадии, когда припой уже расплавлен. В этом случае газ не может быть откачан из всех полостей, сформированных неровностями поверхностей паяемых деталей, так как расплав припоя герметизирует объемы полостей, отделяя их от объема камеры, в которой создан вакуум [13—15]. Поэтому вакуум в печи мы создавали на предварительной стадии, когда припой еще твердый и между ним и кристаллом еще существуют каналы откачки, через которые газ из полостей может быть удален. В этом случае, когда наступает стадия расплавления припоя, газ в полостях уже не препятствует заполнению полостей жидким припоем. В результате должен обеспечиваться более плотный тепловой контакт припоя с паяемой шероховатой поверхностью кристалла. Сравнение результатов пайки в обоих режимах позволит оценить степень влияния неровностей паяемой поверхности кристалла.

#### Результаты и их обсуждение

Рассмотрим результаты пайки для двух видов кристаллов.

Кристаллы, утоненные до 260 мкм с помощью шлифовки обратной стороны. Первоначальную оценку качества пайки осуществляли визуально по растеканию припоя и смачиванию им поверхностей паяемых деталей. Хорошим растеканием считали покрытие ровным тонким слоя припоя свободной от кристалла и преформы посадочной площадки корпуса транзистора (рис. 3, а). Для хорошего растекания, как минимум, необходимо, чтобы температура припоя и паяемых деталей была выше температуры плавления припоя. В действительности их температура зависит не только от температуры плиты, но и от теплового сопротивления между кристаллом и плитой. Когда оно низкое, т. е., обеспечен хороший контакт через расплавленный флюс и нагрев через формиргаз, то температура деталей становится выше температуры плавления припоя даже при сравнительно низкой температуре плиты. Поэтому хорошее растекание было получено в первом режиме уже при 350 °С.

Следующий эксперимент показал, что при пайке без флюса в формиргазе температуры плиты печи (350 °C) уже недостаточно. Поэтому для растекания припоя была необходима более высокая температура — 400 °С. Это объясняется увеличением контактного теплового сопротивления между припоем и паяемыми поверхностями, поскольку контакт осуществлялся не через жидкий флюс, а в отдельных точках контактирующих твердых тел. Поэтому для достижения той же температуры припоя, и поверхности кристалла в отсутствие флюса была необходима более высокая температура плиты в печи. Точно также при пайке в вакууме, когда нет теплопередачи по формиргазу, для хорошего растекания припоя тоже необходимо увеличивать температуру плиты в печи до 400 °C при использовании флюса и даже до 450 °C, если флюс не используется.

Таким образом, флюс и формиргаз, помимо других важных функций, в процессе пайки играют существенную роль в теплопередаче от нагретой плиты к припою и паяемым деталям. Поэтому в их отсутствие приходится увеличивать температуру плиты.

Более важную оценку качества пайки осуществляли по величине теплового сопротивления собранного транзистора. Результаты пайки в различных режимах кристаллов с обратной стороной, обработанной по-разному, сведены в табл. 1. Процедура экспериментов была описана выше. Необходимо было выяснить насколько целесообразна пайка металлическими припоями вместо эвтектики золото—кремний, сравнить близкие по свойствам припои, оценить важность применения флюса, срав-



Рис. 3. Вид собранных транзисторов без крышки: *а* — хорошее растекание припоя, когда тонкий слой припоя покрывает свободную площадь корпуса транзистора; *б* — менее хорошее растекание припоя, когда видны свободные от припоя поверхности позолоченного корпуса

Fig. 3. Appearance of assembled transistors without caps: (a) good solder flowing, with a thin solder layer covering the free area of the transistor housing; (δ) worse solder flowing, where some gold–plated housing areas are not covered with the solder

нить пайку в вакууме и в среде формиргаза, оценить влияние на тепловое сопротивление транзистора глубины шлифовки обратной стороны кристалла и золотого покрытия корпуса транзистора.

Как видно из табл. 1, при пайке припоем ПСр–2,5 утоненных шлифовкой кристаллов получено тепловое сопротивление (0,6—0,63 К/Вт), которое даже на 5—10 % ниже, чем его среднее значение в серийном производстве транзисторов при пайке эвтектическим сплавом золото—кремний (0,66 К/Вт). Причем при пайке в вакууме при 450—480 °С низкое  $R_t$  (всего 0,6—0,63 К/Вт) получено, как с флюсом, так и без него (см. табл. 1). Таким образом, при пайке в вакууме при 450 °С шлифованных утоненных кристаллов, металлизированных с обратной стороны, наличие флюса не влияет на значение теплового сопротивления транзистора. Его влияние, как было

Обработка обратной стороны	Толщина кристалла, мкм	Припой	Наличие дополнительного флюса	Пайка в среде	Температура пайки, ℃	R <sub>t</sub> , К/Вт
Без шлифовки	450	Сплав ПСр–2,5	+	Газ	350	0,83
			-	Вакуум	450	1,14
			-	Вакуум	480	1,08
Шлифовка на 8 мкм	442		+	Газ	350	0,83
			-	Вакуум	450	0,83
Шлифовка до 260 мкм	260		+	Газ	350	0,61
			+	Вакуум	450	0,6
			-	Вакуум	450	0,63
			-	Вакуум	480	0,6
		Паста ПСр–2,5	_	Газ	350	0,56
				Вакуум	450	0,56
		Паста Золото—олово	-	Газ	350	1,05
				Вакуум	450	1,1

Среднее значение измеренного теплового сопротивления  $R_t$  транзисторов, полученных после пайки в различных условиях кристаллов с обработанной по-разному обратной стороной [Average transistor thermal resistance  $R_t$  after different chip back side treatment and soldering modes]

показано выше, сказывается только в повышении температуры нагрева припоя и кристалла за счет повышения теплопередачи от плиты через корпус прибора к припою и кристаллу.

Поскольку оба режима пайки в формиргазе и в вакууме дали одинаковые результаты по тепловому сопротивлению транзистора, то в данном случае неровности шлифованной обратной стороны кристалла не играют существенной роли, т. е. между ними не осталось каких—либо газовых включений, препятствующих теплопередаче.

Неутоненные кристаллы с необработанной или шлифованной обратной стороной. При сравнении пайки кристаллов с различной шлифовкой обратной стороны получили ожидаемый результат: транзисторы с более толстыми кристаллами имели более высокое тепловое сопротивление, что ясно видно из сравнения данных в табл. 1. Тем не менее, повышенное, но приемлемое сопротивление 0,83 К/Вт на неутоненных кристаллах с нешлифованной обратной стороной получили в режиме пайки в формиргазе с флюсом (см. табл. 1). Но при пайке таких же кристаллов в вакууме без флюса при 450 и 480 °C получили еще более повышенное R<sub>t</sub> = 1,08÷1,14 К/Вт (см. табл. 1), превышающее предельно допустимое. Объясняется это тем, что нешлифованная поверхность обратной стороны кристалла в контакте с припоем вносит большее дополнительное контактное тепловое сопротивление. Из-за этого в процессе пайки в вакууме без флюса температура такой поверхности ниже, и растекание припоя по ней хуже.

В тех же условиях у транзистора с кристаллом, шлифованным на 8 мкм с обратной стороны (конечная толщина 442 мкм), при пайке в обоих режимах получено среднее тепловое сопротивление 0,83 К/Вт (см. табл. 1). Этот эксперимент показал, что со шлифованным с обратной стороны кристаллом можно получить допустимое значение сопротивления 0,83 К/Вт и при пайке без флюса в вакууме при 450 °C. Таким образом, есть даже неглубокая шлифовка поверхности обратной стороны кристалла позволяет использовать безфлюсовую пайку в вакууме.

Следовательно, приемлемое, но повышенное, сопротивление 0,83 К/Вт можно получить с не утоненными кристаллами: а) с нешлифованной обратной стороной в режиме пайки в формиргазе с флюсом; б) с не глубоко (на 8 мкм) шлифованной обратной стороной в обоих режимах пайки. То, что альтернативный режим пайки (в вакууме) не выявил явных преимуществ, говорит о том, что и в этом случае между неровностями шлифованной поверхности кристалла не остаются газовые включения. Поэтому они не сказываются на значении теплового сопротивления. Это влияние становится заметным при пайке без флюса нешлифованной поверхности кристалла.

Влияния состава припоя на тепловое сопротивление. Для пайки кристаллов в корпусах транзисторов, как известно, используют различные припои. Некоторые из них имеют близкие температуры плавления. Поэтому было интересно сравнить их между собой. Кроме описанных выше процессов пайки утоненных шлифовкой кристаллов с помощью преформы из сплава ПСр-2,5 (см. табл. 1) были опробованы припои в виде паяльных паст: свинцово-серебряной ПСр-2,5 и бессвинцовой золото—олово 80Au20Sn. Паста ПСр-2,5 была выбрана для сравнения с преформой того же состава, а паста золото—олово для оценки возможностей бессвинцовой пайки.

Пайку осуществляли, как и в предыдущих экспериментах, в двух режимах:

 при температуре 350 °С в среде формиргаза с флюсом;

– при температуре 450 °C в вакууме без флюса.

Результаты экспериментов с пайкой паяльными пастами также сведены в табл. 1.

Растекание припоя из пасты ПСр-2,5 было очень хорошим, чего нельзя сказать о припое из пасты золото-олово. Растекание припоя из пасты золото—олово (рис. 3, б) было менее успешным, хотя температура плавления пасты немного ниже, чем у сплава ПСр-2,5. По-видимому, поэтому применение паяльной пасты золото-олово в обоих режимах пайки дало неприемлемый результат — тепловое сопротивление 1,05—1,1 К/Вт, что выше допустимого значения для данного транзистора. Объясняется это, помимо худшего растекания припоя (см. рис. 3, б), еще и тем, что требуется оптимизация режима пайки в силу особенностей этого сплава. Дело в том, что фазовая диаграмма этого сплава [4, 6] демонстрирует одно важное свойство сплава 80Au20Sn — резкое увеличение температуры плавления (ликвидуса), даже при незначительном увеличении концентрации золота. Эту особенность необходимо учитывать при пайке деталей с золотым покрытием, когда золото из металлизации корпуса прибора во время пайки растворяется в припое и может изменять его состав [2,4-6, 16, 17], увеличивая количество интерметаллида Au<sub>5</sub>Sn [4, 6], ухудшающего теплопроводность сплава. Описанный процесс насыщения золотом сплава 80Au20Sn зависит от режима пайки (температуры и времени нагрева выше точки ликвидуса). Режимы были выбраны для пайки сплавом ПСр-2,5. Для сплава 80Au20Sn, по-видимому, необходимо подобрать свой оптимальный режим, учитывая рекомендации по температурному профилю пайки, приведенные в работах [4, 6].

Применение паяльной пасты ПСр-2,5 дало хорошие результаты по тепловому сопротивлению (см. табл. 1), которые даже немного лучше, чем результаты после использования преформы из этого же сплава. Кроме этого преимущества за счет наличия флюса в самой пасте, она удобнее в использовании, так как позволяет применять автоматические дозатор и раскладчик кристаллов.

Влияния золотого покрытия корпуса прибора на тепловое сопротивление транзистора. В работах [2, 17] уже отмечалось влияние золотого покрытия корпуса прибора на тепловое сопротивление собранного транзистора. Причем оно тем больше, чем больше толщина золотого покрытия. Такое влияние имеет место из-за нежелательного растворения золотого покрытия в расплавленном припое, как в свинцовосеребряном [2, 17], так и в сплаве золото-олово [4—6]. Поэтому имело смысл исследовать, как будет происходить пайка кристаллов при исключении золотого покрытия из конструкции корпуса прибора. Для этого в экспериментах использовали никелированные корпуса КТ-57 без золотого покрытия. В качестве припоев применяли два, которые продемонстрировали наиболее низкие значения теплового сопротивления (см. табл. 1): преформу из сплава ПСр-2,5 и паяльную пасту из того же сплава.

Эксперимент показал, что внешний вид никелевого покрытия корпуса после пайки не изменился. Следовательно, при нагреве корпуса в среде формиргаза видимого окисления никеля не произошло. Микросварки выводов транзистора на никелевых площадках прошли в тех же режимах, что и на позолоченных площадках. Растекание обоих припоев по никелевому покрытию корпуса было незначительно хуже, чем по золотому, но, тем не менее, на значении теплового сопротивления это не сказалось (табл. 2).

Применение никелированных корпусов дало такие же низкие значения теплового сопротивления транзисторов (см. табл. 2), как и применение позолоченных корпусов (см. табл. 1). Таким образом, отсутствие золотого покрытия корпуса прибора не повлияло на значение теплового сопротивления при пайке припоями на основе сплава ПСр–2,5. Поскольку никель практически не растворяется в свинце при температурах до 600 °C [8], то здесь, в отличие от золотого покрытия [2], во время пайки не происходит изменение состава припоя и соответствующее

Таблица 2

#### Среднее значение измеренного теплового сопротивления *R*<sub>t</sub> транзисторов, полученных после монтажа кристаллов, утоненных шлифовкой до 260 мкм, в никелированные корпуса в среде формиргаза при 350 °C

[Thermal resistance  $R_t$  of transistors after installation of chips thinned to 260  $\mu$ m into nickel plated housings in formiergas atmosphere at 350 °C]

Припой	Наличие дополнительного флюса	R <sub>t</sub> , К/Вт
Преформа из сплава ПСр–2,5	+	0,57
Паяльная паста ПСр–2,5	-	0,56

этому ухудшение его тепло- и электропроводности. Это дает возможность применять более дешевые никелированные корпуса и за счет этого снизить расход золота.

Показано, что оба режима пайки (в формиргазе и вакууме) дают одинаковые результаты по тепловому сопротивлению транзистора. То есть в рассмотренном случае неровности шлифованной и металлизированной обратной стороны кристалла не играют существенной роли, поскольку между ними не остаются газовые включения, мешающие тепловому контакту. Благодаря этому применение пайки припоем на основе сплава ПСр–2,5 вместо эвтектики золото—кремний дает несколько лучшие результаты по тепловому сопротивлению при наличии металлизации обратной стороны кристалла.

Во время изготовления транзисторов обратная сторона пластины кремния подвергается различным нарушениям структуры и загрязнениям, в частности, при диффузионных и окислительных процессах изготовления транзисторной структуры. Поэтому целесообразно удалять с обратной стороны пластины шлифовкой слой толщиной несколько микрометров. Поверхность кремния после шлифовки и металлизации пригодна для получения при пайке низких тепловых сопротивлений. Действительно, благодаря металлизации обратной стороны кристалла двухслойным покрытием Ti—Ni, в большинстве случаев получено тепловое сопротивление существенно ниже допустимой величины для данного транзистора.

Кроме того, при пайке припоем на основе сплава ПСр-2,5, полученные значения тепловых сопротивлений (см. табл. 1) при монтаже кристаллов разной толщины 260 и 460 мкм составили 0,63 и 0,83 К/Вт соответственною Таким образом, эффект от утонения кристаллов на 200 мкм — это снижение теплового сопротивления данного транзистора на 0,2 К/Вт. Обе полученные величины сопротивления меньше допустимого значения для данного прибора. Следовательно, иногда можно не подвергать кремниевые пластины с кристаллами существенному утонению.

Этот вывод можно подтвердить оценкой балластного (паразитного) электрического сопротивления кристалла кремния между активной частью транзистора и припоем. Приборы КТ-866 сформированы в эпитаксиальных слоях на подложках кремния *n*-типа проводимости с удельным электрическим сопротивлением 0,01 Ом · см и толщиной 0,45 мм. При площади кристалла 24 мм<sup>2</sup> электрическое сопротивление неутоненного кристалла будет не выше 0,002 Ом. Для сравнения, удельное электрическое сопротивление припоя ПСр-2,5 составляет 21,4 · 10<sup>-8</sup> Ом · м [9], при площади 24 мм<sup>2</sup> и толщине слоя свинцового припоя 0,05—0,1 мм электрическое сопротивление слоя припоя — 0,045—0,09 Ом, что

значительно выше, чем у самого кристалла кремния. То есть утонение кристалла для снижения его балластного электрического сопротивления практически не влияет на значение электрического сопротивления от активной части до корпуса собранного транзистора.

Таким образом, утонение кристалла не влияет заметно на электрическое сопротивление между активной зоной и корпусом собранного транзистора, а значение его теплового сопротивления остается в пределах допуска. Влияние использования утоненных до меньшей степени кристаллов на другие параметры транзисторов, в частности на их надежность, требует дальнейших исследований.

#### Заключение

Проведены исследования монтажа кристаллов мощных кремниевых транзисторов КТ-866 со шлифованной обратной стороной в позолоченные и никелированные металлокерамические корпуса КТ-57 с помощью пайки припоями на основе сплавов металлов, не содержащих золото.

Показано, что оба режима пайки (в формиргазе и в вакууме) дают одинаковые результаты по тепловому сопротивлению транзистора. Таким образом, в этом случае неровности шлифованной и металлизированной обратной стороны кристалла не играют существенной роли, поскольку между ними не остаются газовые включения, мешающие тепловому контакту.

Установлено, что флюс можно исключить из процесса пайки с применением преформы из сплава ПСр–2,5 при наличии металлизации обратной стороны кристалла, что даст повышение надежности транзисторов.

Обнаружено, что допустимые значения теплового сопротивления транзисторов можно получить без существенного утонения пластин.

Применение пайки припоем на основе сплава ПСр-2,5 вместо эвтектики золото—кремний дает несколько лучшие результаты по тепловому сопротивлению при наличии металлизации обратной стороны кристалла. В свою очередь, это позволяет осуществить переход на групповую технологию пайки и сэкономить золото, расходуемое на прокладки.

Разработанный групповой процесс пайки свинцово–серебряным припоем упрощает и удешевляет монтаж кристаллов кремниевых приборов в их корпуса по сравнению с монтажом их индивидуальной пайкой эвтектикой золото—кремний.

Показано, что возможна дополнительная экономия золота за счет отказа от золочения корпусов транзисторов.

#### Библиографический список

1. Аносов В. С., Гомзиков Д. В., Пашков М. В., Сейдман Л. А., Тычкин Р. И., Фомин В. М. Исследование технологии монтажа кремниевых кристаллов пайкой эвтектическим сплавом золото кремний // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. – 2016. – № 3. – С. 4—12.

2. Аносов В. С., Гомзиков Д. В., Пашков М. В., Сейдман Л. А., Тычкин Р. И., Фомин В. М. Исследование технологии монтажа кремниевых кристаллов мощных транзисторов в позолоченные и никелированные корпуса с помощью сплава ПСр-2,5 // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. – 2016. – № 4. – С. 4—10.

3. Indium #182 (80Au20Sn) припой в виде пасты // http:// www.ostec-materials.ru/materials/indium-182-80au20sn-pripoyv-vide-pasty.php

4. Кондратюк Р. Свойства и особенности применения припоя 80Au20Sn в сборке изделий микроэлектроники // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2015. – № 10(150). – С. 154—160.

5. Forman R. S., Minogue G. The basics of wafer–level AuSn soldering // Chip Scale Review. – 2004. – T. 8, № 7. – C. 55–59.

6. Minogue G., Mullapudi R. A novel approach for hermetic wafer scale MEMS RF and GaAs packaging // CS ManTech, 2015. URL: http://csmantech.org/OldSite/Digests/2005/2005papers/9.3.pdf

 Мухина Е. Технология обработки ультратонких полупроводниковых пластин // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2009. – № 3. – С. 80—81.

8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 3. [Кн. 1]. 872 с.

9. ГОСТ 19738-74: Припои серебряные. Марки.

10. Indium флюс-гели (020В, 018, 025, 010, 007 и 0120) // http://www.ostec-materials.ru/materials/indium-flyus-geli-020v-018-025-010-007-i-012.php

11. Валев С. Вакуумная пайка в производстве силовой электроники. Современное решение для лабораторного и крупносерийного производства // Силовая электроника. – 2006. – № 9. – С. 104—108.

12. Кантер А. Вакуумная пайка — залог качественного паяного соединения // Технологии в электронной промышленности. – 2013. – № 6. – С. 30—33. URL: http://budatec.ru/fileadmin/articles/Statja\_vakuumnaja\_paika.pdf

13. Chao Yuan, Bin Duan, Lan Li, Bofeng Shang, Xiaobing Luo. An improved model for predicting thermal contact resistance at liquid–solid interface // Internat. J. Heat and Mass Transfer. – 2015. – V. 80. – P. 398–406. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.09.048

14. Prasher R. S. Rheology based modeling and design of particle laden polymeric thermal interface materials // Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, 2004. ITHERM'04. The Ninth Intersociety Conference on. – Las Vegas (NV, USA) : IEEE, 2004. – P. 36—44. DOI: 10.1109/ ITHERM.2004.1319151

15. Hopkins P. E. Thermal transport across solid interfaces with nanoscale imperfections: effects of roughness, disorder, dislocations, and bonding on thermal boundary conductance // ISRN Mechanical Eng. -2013. - Art. N 682586 (19 p.).

16. Керенцев А. Ф., Ланин В. Л. Конструктивно-технологические особенности MOSFET-транзисторов // Силовая электроника. – 2007. – № 4. – С. 100—104.

17. Ланин В. Л., Ануфриев Л. П. Монтаж кристаллов IGBT–транзисторов // Силовая электроника. – 2009. – № 2. – С. 94—99.

Статья поступила в редакцию 15 декабря 2016 г.

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics.* 2017, vol. 20, no. 1, pp. 51—59. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-51-59

#### Study of high power transistor silicon chip soldering in housings

#### V. S. Anosov<sup>1</sup>, D. V. Gomzikov<sup>1</sup>, M. I. Ichetovkin<sup>1</sup>, L. A. Seidman<sup>1,§</sup>, R. I. Tychkin<sup>1</sup>

#### <sup>1</sup>GZ Pulsar JSC, 27 Okruzhnoy Proezd, Moscow 105187, Russia

**Annotation.** The aim of this work is to find out the possibility to reduce the laboriousness and cost of high–power silicon transistors manufacturing with retention of their low thermal resistance. To this end we carried out experimental research of replacement soldering silicon chips in the housing transistors of Au—Si solder for lead–silver solder and some other solders. This will reduce the consumption of gold and increase the productivity of the high–power transistors silicon chips installation due to the collective technology application. At the same time it was found that different treatments of the reverse side of the silicon wafer and their thinning influence the thermal resistance. To improve the quality of soldering we used preliminary metallization of the reverse side of the silicon wafer — Ti—Ni coating.

We performed experimental evaluation of the influence of the outer layer materials of the housings and the back side metallization of the chips. When one utilizes soldering silicon chips with lead–silver solder, the housing with a nickel outer layer has the advantage, rather than the gold–plated one, as far as the resulting thermal resistance was lower and the absence of gold made the technology cheaper. We obtained a thermal resistance of 0.6 K/W for a chip area of 24 mm<sup>2</sup>.

**Keywords:** Silicon devices, installation of crystals of silicon devices, the soldering alloy, silicon metallization, housing devices, thermal resistance

#### References

1. Anosov V. S., Gomzikov D. V., Pashkov M. V., Seidman L. A., Tychkin R. I., Fomin V. M. Investigation of silicon die braze bonding

Vasily S. Anosov<sup>1</sup>: Deputy Director of the Scientific–Technical Complex; Denis V. Gomzikov<sup>1</sup>: Senior Process Engineer; Maxim I. Ichetovkin<sup>1</sup>: Process Engineer; Lev A. Seidman<sup>1,§</sup>: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Leading Specialist (seid1@yandex.ru); Roman I. Tychkin<sup>1</sup>: Head of Research Centre of Innovative Technologies (kb–it@mail.ru)

<sup>§</sup> Corresponding author

method using Au–Si eutectic alloy. Elektronnaya tekhnika. Ser. 2. Poluprovodnikovye pribory = Electronic engineering. Series 2. Semiconductor device, 2016, no. 3, pp. 4—12. (In Russ.)

2. Anosov V. S., Gomzikov D. V., Pashkov M. V., Seidman L. A., Tychkin R. I., Fomin V. M. Research of the installation of the power transistors silicon chips in gold–plated and nickel–plated housings with a IICp 2.5 alloy. *Elektronnaya tekhnika. Ser. 2. Poluprovodnikovye pribory = Electronic engineering. Series 2. Semiconductor device*, 2016, no. 4, pp. 4—10. (In Russ.)

3. Indium #182 (80Au20Sn) solder paste [Indium #182 (80Au20Sn) brazing pastes]. URL: http://www.ostec-materials.ru/ materials/indium-182-80au20sn-pripoy-v-vide-pasty.php (accessed: 23.12.2016). (In Russ.)

#### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

4. Kondratyuk R. 80Au20Sn solder – properties and application features. Elektronika: Nauka, Tekhnologiya, Biznes = Electronics: Science, Technology, Business, 2015, no. 10, pp. 154—160. (In Russ.)

5. Forman R. S., Minogue G. The basics of wafer–level AuSn soldering. Chip Scale Review, 2004, vol. 8, no. 7, pp. 55–59.

6. Minogue G., Mullapudi R. A novel approach for hermetic wafer scale MEMS RF and GaAs packaging, CS ManTech, 2015. URL: http://csmantech.org/OldSite/Digests/2005/2005papers/9.3.pdf

7.vMukhina E. Ultrathin semiconductor wafers processing technology. *Elektronika: Nauka, Tekhnologiya, Biznes = Electronics: Science, Technology, Business,* 2009, no. 3, pp. 80—81. (In Russ.)

8. Diagrammy sostoyaniya dvoinykh metallicheskikh sistem: Spravochnik: V 3 t. [Binary constitutional diagram for metals: Handbook: In 3 volumes]. Moscow: Mashinostroenie, 2001. Vol. 3, book 1, 872 p. (In Russ.)

9. GOST 19738–74: Pripoi serebryanye. Marki [GOST Standard 19738–74: Silver solders. Types]. (In Russ.)

10. Indium gel flux (020B, 018, 025, 010, 007 and 012). URL: http://www.ostee-materials.ru/materials/indium-flyus-geli-020v-018-025-010-007-i-012.php (accessed: 23.12.2016). (In Russ.)

11. Valev S. Vacuum soldering in power electronics production. Modern solution for laboratory production and high–volume fabrication. *Silovaya elektronika = Power Electronics*, 2006, no. 9, pp. 104—108. (In Russ.) 12. Kanter A. Vacuum soldering — the key to the high quality braze joint. *Tekhnologii v elektronnoi promyshlennosti = Technologies in Electronic Industry*, 2013, no. 6, pp. 30—33. (In Russ.). URL: http://budatec.ru/fileadmin/articles/Statja\_vakuumnaja\_ paika.pdf

13. Chao Yuan, Bin Duan, Lan Li, Bofeng Shang, Xiaobing Luo. An improved model for predicting thermal contact resistance at liquid–solid interface. *Internat. J. Heat and Mass Transfer*, 2015, vol. 80, pp. 398—406. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.09.048

14. Prasher R. S. Rheology based modeling and design of particle laden polymeric thermal interface materials. *Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, 2004. ITHERM'04. The Ninth Intersociety Conference on.* Las Vegas (NV, USA): IEEE, 2004, pp. 36—44. DOI: 10.1109/ITHERM.2004.1319151

15. Hopkins P.E. Thermal transport across solid interfaces with nanoscale imperfections: effects of roughness, disorder, dislocations, and bonding on thermal boundary conductance . ISRN Mechanical Eng., 2013, article no. 682586. pp. 1–19. DOI: 10.1155/2013/682586

16. Kerentsev A. F., Lanin V. L. Constructive-technological features of MOSFETs. *Silovaya elektronika = Power Electronics*, 2007, no. 4, pp. 100—104. (In Russ.)

17. Lanin V. L., Anufriev L. P. IGBTs die bonding. *Silovaya elektronika* = *Power Electronics*, 2009, no. 2, pp. 94—99. (In Russ.)

Received December 15, 2016

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 1. С. 60—66. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-60-66

УДК 621.315.592

## Раздельное определение фотоэлектрических параметров базовой области кремниевых структур $p^+ - n(p) - n^+$ -типа бесконтактным методом по отношениям коэффициентов собирания при двух длинах волн

#### © 2017 г. О. Г. Кошелев<sup>§</sup>, Н. Г. Васильев

**Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,** Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991, Россия

Аннотация. Рассмотрен бесконтактный метод определения рекомбинационных параметров локальных участков *p*(*n*)–слоя кремниевых структур *n*<sup>+</sup>—*p*(*n*)—*p*<sup>+</sup>–типа. Метод основан на локальном освещении исследуемой структуры двумя различно поглощаемыми лучами света. Оба луча освещают одновременно сначала одну сторону локальной области этой структуры, а затем противоположную. Интенсивности лучей света модулируются так, что суммарная переменная фотоЭДС обращается в 0. В этом случае осуществляется режим тока короткого замыкания для его переменной составляющей. В результате неосвещаемые участки структуры не шунтируют освещаемый участок. При этих условиях измеряют отношения интенсивностей лучей света. Вычислены номограммы для раздельного определения времени жизни неравновесных носителей заряда в освещаемой части р(п)-области и скорости их поверхностной рекомбинации на основании измеряемых отношений интенсивностей. Расчеты проведены для случая низкого уровня инжекции в одномерном приближении Номограммы вычислены для длин волн 1064 и 808 нм при различных толщинах *n*<sup>+</sup>—*p*(*n*)—*p*<sup>+</sup>–структур и частотах модуляции. Было обнаружено, что номограммы практически не зависят от частоты модуляции, если время жизни неравновесных носителей заряда меньше периода модуляции. Установлено, что номограммы существенно смещаются и изменяются по форме для тонких структур, если время диффузии неравновесных носителей заряда от тыльной стороны структуры до ее лицевой стороны становится меньше их времени жизни. В этом случае номограммы могут быть использованы лишь для определения скорости поверхностной рекомбинации на тыльной стороне структуры.

Ключевые слова: кремний, неравновесные носители заряда, время жизни, скорость поверхностной рекомбинации, солнечные элементы

#### Введение

Хотя солнечные элементы (СЭ) из монокристаллического кремния начали эффективно использовать на спутниках Земли несколько десятков лет назад, активные исследования по их дальнейшему усовершенствованию и снижению себестоимости продолжаются до настоящего времени. Достаточно сказать, что на одной из недавних конференций, посвященных этой тематике, количество представленных докладов было почти 1000 [1]. Длительное время наиболее распространены были СЭ из монокристаллического кремния с p—n-переходами. В последнее время их начали вытеснять СЭ на основе  $\alpha$ -Si : H/c-Si с гетеропереходами типа HIT (*Heterojunction with intrinsic thin layer*). На таких СЭ площадью 100 см<sup>2</sup> были достигнуты рекордные показатели [2]:

- КПД 23.0 %;
- напряжение холостого хода 729 мВ;
- ток короткого замыкания 39,52 мA/см<sup>2</sup>;
- фактор заполнения 80 %.

Одним из основных параметров, который определяет КПД СЭ обоих типов изготавливаемых из пластин монокристаллического кремния, является эффективное время жизни  $\tau_{\rm eff}$  неравновесных носителей заряда (**HH3**) в базовой области n– или p–типа.

Часто вместо  $\tau_{eff}$  используют значения диффузионной длины  $L_{eff}$  HHЗ ( $L_{eff} = \sqrt{D\tau_{eff}}$ , где D коэффициент диффузии HHЗ). Для определения значений  $\tau_{eff}$  или  $L_{eff}$  готовых СЭ обычно измеряют зависимость тока короткого замыкания СЭ от энергии кванта hv падающего света. По этим данным вычисляют спектральную зависимость коэффициента собирания Q СЭ. Коэффициент собирания (или

Кошелев Олег Григорьевич<sup>§</sup> — старший научный сотрудник, e-mail: scon282@phys.msu.ru; Васильев Никита Геннадиевич — студент 5 курса, e-mail: ng.vasiljev@physics.msu.ru

квантовая эффективность) — это доля падающих на СЭ квантов света, которая приводит к появлению тока *J* на его омической нагрузке с нулевым сопротивлением, т. е. в режиме тока короткого замыкания:

$$Q = \frac{h\nu J}{eP},\tag{1}$$

где e — заряд электрона; P — мощность падающего на СЭ света. В предельном случае, когда все падающие на СЭ кванты света достигают базовой области и ее толщина много больше  $L_{\rm eff}$ , Q можно рассчитать по формуле

$$Q = \frac{\alpha L_{\rm eff}}{1 + \alpha L_{\rm eff}},\tag{2}$$

где сде а — коэффициент поглощения света. В этом случае значение L<sub>eff</sub> легко определяется из соотношения  $L_{\rm eff} = 1/\alpha$  по величине  $\alpha$ , при которой Q == 1/2. Для определения  $\tau_{\rm eff}$  исходных пластин кремния широко используют СВЧ-методы. Эти методы основаны на СВЧ-зондировании собственной фотопроводимости, возникающей после импульсного освещения<sup>1</sup> с энергией квантов больше ширины запрещенной зоны кремния [3-6]. Такие бесконтактные методы применяют, в частности, для измерений различий  $\tau_{\rm eff}$  по площади пластин, т. е. для контроля контраста  $\tau_{\rm eff}$ . Обычно для проведения этих измерений пластину перемещают в плоскости, перпендикулярной к направлениям распространения СВЧ-волны и луча лазера [3]. Измерения контраста  $\tau_{\rm eff}$  важны, так как это позволяет предсказывать эффективность СЭ, изготавливаемых из этих пластин [7, 8].

Для локального контроля фотопроводимости разработаны также методы, основанные на зондировании лучами ближнего ИК-диапазона [9]. Однако для рассматриваемых задач их не используют, так как их чувствительность на несколько порядков ниже по сравнению с методами, основанными на зондировании волнами СВЧ-диапазона.

Как известно, значения  $\tau_{\rm eff}$  определяются временем жизни ННЗ т в объеме пластины и скоростью их рекомбинации *S* на ее поверхностях. Для анализа причин возникновения участков с низкими значениями  $\tau_{\rm eff}$  важно раздельное определение т и *S*. Разработанные для этого СВЧ-методы основаны на измерении или характера спада фотопроводимости после окончания импульса света [3], или  $\tau_{\rm eff}$  при поочередном освещении пластины двумя длинами волн, коэффициенты поглощения которых значительно различаются [10]. Последующий контроль фоточувствительности изготавливаемых СЭ проводят только после создания  $n^+$ -и  $p^+$ -слоев и

нанесения на них омических контактов [11]. Метод раздельного определения значений т и S при наличии на СЭ контактов был предложен в работе [12]. Этот метод применим для СЭ, фоточувствительных с обеих сторон. Метод основан на измерении коэффициента собирания при освещении поочередно с обеих сторон на двух длинах волн, коэффициенты поглощения которых также сильно различаются. Однако практический интерес представляет контроль контраста τ и S непосредственно после изготовления сильно легированных слоев  $n^+$ - и  $p^+$ -типа, т. е. до нанесения омических контактов. В особенности это важно для контроля СЭ типа HIT, поскольку в них толщина слоя с собственной проводимостью между базовой областью и сильно легированным аморфным слоем составляет всего несколько нанометров. Применение СВЧ-методов в этом случае не эффективно. Попытка обнаружить контраст фотопроводимости СЭ из монокристаллического кремния была предпринята в работе [13]. Зондирование проводили с помощью СВЧ-микроскопа ближнего поля (near field microwave microscope — NFMM) с разрешающей способностью ~10 мкм. Хотя контраст СВЧ-проводимости в отсутствие света четко регистрировали, контраст СВЧ-фотопроводимости практически не наблюдали. По-видимому, это связано с экранирующим влиянием  $n^+$ - и  $p^+$ -слоев, а также с шунтированием освещаемого участка остальной частью пластины из-за токов по этим слоям [14, 15]. В результате такого шунтирования исчезновение ННЗ в освещаемой части базовой области происходит не только за счет рекомбинации, но и благодаря току через *р*—*n*-переход. При этом контраст фотопроводимости может снижаться в несколько раз [15].

Бесконтактный метод определения  $\tau_{eff}$  в локальных областях структур кремния  $p^+ - n(p) - n(p)$ *n*<sup>+</sup>-типа был предложен в работе [16]. Метод основан на освещении таких областей со стороны *p*—*n*-перехода одновременно двумя различно поглощаемыми лучами света с длинами волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Лучи модулируются синусоидально так, чтобы переменные составляющие интенсивностей были меньше их постоянных составляющих и суммарная переменная фотоЭДС обращалась в 0. Наличие компенсации определяется по отсутствию переменной фотоЭДС, наводимой на обкладках конденсатора, между которыми помещается исследуемая структура. При этом переменные токи  $J(\lambda_1)$  и  $J(\lambda_2)$  равны по величине и противоположны по фазе. С учетом формулы (1) в этом случае

$$\frac{Q(\lambda_1)}{Q(\lambda_2)} = \frac{\lambda_2 P(\lambda_2)}{\lambda_1 P(\lambda_1)}.$$
(3)

Таким образом, измеряя отношения амплитуд модуляций, соответствующих компенсации переменной фотоЭДС, можно найти отношения коэффи-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Такие измерения для краткости часто обозначают как PCD — photocoductance decay measurements.

циентов собирания для выбранных длин волн. Далее по приведенным выше формулам можно вычислить значения  $\tau_{\rm eff}$  и  $L_{\rm eff}$ . Например, в частном случае, соответствующем формуле (2),

$$\frac{Q(\lambda_1)}{Q(\lambda_2)} = \frac{\alpha(\lambda_1)}{\alpha(\lambda_2)} \frac{1 + \alpha(\lambda_2)L_{\text{eff}}}{1 + \alpha(\lambda_1)L_{\text{eff}}}.$$
(4)

Если длины волн выбраны такими, что выполняются соотношения  $\alpha(\lambda_1)L_{\rm eff}$  <<1 и  $\alpha(\lambda_2)L_{\rm eff}$  >> 1, то из формулы (4) следует, что

$$\frac{Q(\lambda_1)}{Q(\lambda_2)} = \alpha(\lambda_1) L_{\text{eff}}.$$
(5)

Таким образом, если для измерения  $Q(\lambda)$  необходимы контакты к СЭ, то для измерения отношений  $Q(\lambda_1)/Q(\lambda_2)$  в этом нет необходимости. Существенно, что такие измерения в отличие от рассмотренных выше СВЧ–измерений можно проводить на локальных участках структуры, поскольку неосвещаемые участки структуры не оказывают шунтирующего действия и, соответственно, не искажают результаты измерений.

Ниже рассмотрена возможность раздельного определения  $\tau$  и *S* в n(p)-области кремниевых структур  $p^+$ —n(p)— $n^+$ -типа без контактов упомянутым выше компенсационным методом.

#### Основные уравнения

Расчеты проводили для базовой области структуры  $n^+ - p - p^+ - типа$  на основании следующего исходного уравнения, соответствующего переменным фототокам при модуляции интенсивностей лучей света на частоте f:

$$D\frac{d^2 N(x)}{dx^2} - \frac{N(x)}{\tau_c} + g(x) = 0,$$
 (6)

где  $1/\tau_c = 1/\tau + i2\pi f$ ,  $i = \sqrt{-1}$ , N(x) и g(x) — амплитуды модуляций концентрации ННЗ (в комплексной форме) и скорости их генерации на расстоянии x от  $n^+$ —p-перехода соответственно.

При освещении с лицевой стороны, т. е. со стороны p—n-перехода, g(x) можно определить из формулы

$$g(x) = g_0 \exp\left[-\alpha \left(W^{\pi} + x\right)\right], \qquad (7)$$

а при освещении с тыльной стороны, т. е. со стороны p-n-перехода, —

$$g(x) = g_0 \exp\left[-\alpha \left(W^{\mathrm{T}} + H - x\right)\right],\tag{8}$$

где  $g_0$  — амплитуда модуляции скорости генерации ННЗ на освещенной поверхности, [см<sup>-3</sup> · c<sup>-1</sup>]; H — толщина базовой области;  $W^n$ ,  $W^r$  — толщины сильно легированных  $n^+$ - и  $p^+$ -слоев с лицевой и тыльной стороны базовой области соответственно. Граничные условия следующие: N(0) = 0 (благодаря компенсации переменных фототоков); -DdN(H)/dx = SN(H).

Исходное уравнение (6) соответствует низкому уровню инжекции, т. е. влияние неравновесных носителей противоположного знака пренебрежимо мало,  $\tau$  постоянно (не зависит ни от *x*, ни от *n*), а концентрация ННЗ много меньше концентрации акцепторов. (В случае СЭ с базой из монокристаллического кремния эти условия обычно исполняются). Уравнение (6) соответствует одномерному приближению. Для планарных не текстурированных СЭ это приближение также выполняется, если размер освещаемой области больше нескольких миллиметров, поскольку толщина базовой области обычно составляет менее 0,3 мм. Предполагается также, что удельное сопротивление базовой области не зависит от расстояния до *p*—*n*-перехода<sup>2</sup> и что оно достаточно низкое, т. е. влияние пространственного заряда в p—n-переходе на Q можно не учитывать<sup>3</sup>.

Решения уравнения (6) при f = 0 представлены в работах [17, 18]. Однако приведенные в них формулы для коэффициентов собирания очень громоздкие.

В нашем случае было использовано то, что в эти формулы одни и те же комбинации параметров СЭ входят по несколько раз. Для таких комбинаций ниже введены следующие обозначения:

$$A = \sigma \operatorname{sh}\left(\frac{H}{L}\right) + \operatorname{sh}\left(\frac{H}{L}\right),\tag{9}$$

$$B = \operatorname{sh}\left(\frac{H}{L}\right) + \sigma \operatorname{sh}\left(\frac{H}{L}\right),\tag{10}$$

где  $L = \sqrt{D\tau_c};$ 

$$\sigma = \frac{SL}{D}.$$
 (11)

Кроме того, для комбинаций параметров, соответствующих освещению с лицевой стороны, было введено обозначение

$$K^{\pi} = A\alpha L - B + (\sigma - \alpha L) \exp(-\alpha H), \qquad (12)$$

а для освещения с тыльной стороны

$$K^{\mathrm{T}} = (\sigma + \alpha L) - (A\alpha L + B) \exp(-\alpha H).$$
(13)

В результате выражения для коэффициентов собирания  $Q^{\pi}$  при освещении с лицевой стороны

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Если такая зависимость есть, то появляется тянущее электрическое поле, которое влияет на Q. Этот случай подробно рассмотрен в работе [17].

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Влияние этого фактора на Q рассмотрено в работе [18]. Обычно этот фактор можно не учитывать, поскольку удельное сопротивление базы выбирают менее 10 Ом · см. (В противном случае резко возрастает внутреннее сопротивление СЭ, что приводит к снижению КПД).

и Q<sup>т</sup> при освещении с тыльной стороны принимают следующий вид:

$$Q^{\pi, \pi} = \frac{\alpha L \left( 1 - R^{\pi, \pi} \right) \exp \left( -\alpha W^{\pi, \pi} \right)}{A \left( \alpha^2 L^2 - 1 \right)} K^{\pi, \pi}, \qquad (14)$$

где  $Q, \alpha, R, K$  зависят от  $\lambda; R^{\pi, \tau}$  — коэффициенты отражения света от  $n^+$  – и  $p^+$ –слоев<sup>4</sup>.

Поскольку обычно поверхности СЭ просветляются, то расчеты проводили при  $R^{\pi} = R^{T} = 0$ . Таким образом, отношения коэффициентов собирания, соответствующих  $\lambda_2$  и  $\lambda_1$  при освещении с лицевой стороны могут быть записаны в виде

$$\frac{Q_2^{\pi}}{Q_1^{\pi}} = \frac{\alpha_2 (\alpha_1^2 L^2 - 1) K_2^{\pi}}{\alpha_1 (\alpha_2^2 L^2 - 1) K_1^{\pi}} \exp(\alpha_1 - \alpha_2) W^{\pi}, \qquad (15)$$

а при освещении с тыльной стороны

$$\frac{Q_2^{\rm T}}{Q_1^{\rm T}} = \frac{\alpha_2 \left(\alpha_1^2 L^2 - 1\right) K_2^{\rm T}}{\alpha_1 \left(\alpha_2^2 L^2 - 1\right) K_1^{\rm T}} \exp\left(\alpha_1 - \alpha_2\right) W^{\rm T}.$$
 (16)

Подстрочные индексы «1» или «2» означают, что данная величина соответствует  $\lambda_1$  или  $\lambda_2$ . Значения  $Q^{\pi}$  и  $Q^{T}$  в рассматриваемом случае зависят от переменных фототоков, которые определяются амплитудами модуляций интенсивностей источников света, согласно уравнению (3).

Расчеты проводили при  $\lambda_1 = 1064$  нм и  $\lambda_2 = 808$  нм ( $\alpha_1 = 9.8$  см<sup>-1</sup> и  $\alpha_2 = 780$  см<sup>-1</sup>), поскольку для этих длин волн в настоящее время доступны полупроводниковые лазеры достаточно большой мощности и они хорошо подходят для рассматриваемой методики. Например, если  $L_{eff} = 0,1$  мм, то  $\alpha(\lambda_1)L_{eff} = 0,1$  и это значение << 1, а  $\alpha(\lambda_2)L_{eff} = 7,8$ , т. е. это значение >> 1. (При этом различие влияния S на  $Q_1$  и  $Q_2$  максимально). Коэффициенты собирания сильно легированных слоев по обе стороны базовой области не учитывали, так как их толщины малы (обычно ~ 0,5 мкм) и при выбранных длинах волн их вклады пренебрежимо малы.

#### Результаты и их обсуждение

Для раздельного определения  $\tau$  и *S* на основании приведенных выше соотношений были вычислены и построены номограммы, соответствующие различным параметрам структур и различным условиям измерений. Пример такой номограммы показан на рис. 1.

По осям абсцисс и ординат отложены значения  $|Q_{2^{\pi}}/Q_{1^{\pi}}|$  и  $|Q_{2^{\tau}}/Q_{1^{\tau}}|$ , соответствующие измерениям при освещении с лицевой и тыльной сторон. Расчет

выполнен для  $\lambda_1 = 1064$  нм ( $\alpha_1 = 9,8~{\rm cm^{-1}}), \lambda_2 = 808$  нм ( $\alpha_{\!2}=780~{\rm cm}^{-\!1}\!),\,R_1^{_{\rm J,T}}=R_2^{_{\rm J,T}}\!,f=100$ Гц, H=0,3мм,  $W_{\!f}=$  $= W_b = 0,5$  мкм, D = 12 см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup>. Штриховые кривые соответствуют фиксированным значениям τ (1000, 100, 32 и 10 мкс) при различных значениях S. Сплошные кривые — фиксированным значениям *S* (10<sup>4</sup>, 3200, 1000, 320, 100 и 10 см · с<sup>-1</sup>) при различных значениях т. Например, если  $\tau = 32$  мкс и  $S = 10^3$  см  $\cdot$  с<sup>-1</sup> (см. рис. 1), то в условиях, соответствующих рис. 1,  $|Q_2^{\pi}/Q_1^{\pi}| = 6,80, a |Q_2^{\pi}/Q_1^{\pi}| = 1,45.$  Расчеты показали, что для получения значений τ и S с определенной точностью требуется различная точность измерения отношений  $|Q_2/Q_1|$  в зависимости от ряда условий. Например, при тех же значениях  $\tau$  и S для определений τ с точностью 10 % допустимые ошибки измерений  $|Q_2^{\pi}/Q_1^{\pi}|$  и  $|Q_2^{T}/Q_1^{T}|$  должны составлять ~1 %. Тогда как для определения S с такой же точностью при тех же условиях допустимые ошибки измерений этих отношений должны быть примерно



- Рис. 1. Номограммы для определения времени жизни т и скорости поверхностной рекомбинации S HH3 по отношениям коэффициентов собирания при H = 0,3 мм и f = 100 Гц
- Fig. 1. Nomogram for determination of nonequilibrium carrier lifetime  $\tau$  and surface recombination rate *S* from collection coefficients at *H* = 0.3 mm and *f* = 100 Hz





Fig. 2. Nomograms similar to Fig. 1 for extreme  $\tau$  and S at H = 0.4 and f = 100, 1000 and 5000 Hz

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Формула (14) согласуется с формулой для фототока и коэффициента собирания работы [17, С. 225] без учета влияния тянущего поля. Она согласуется также с формулами (22) и (26) работы [18, С. 402, 403] без учета влияния области пространственного заряда *p*—*n*-перехода.



Рис. 3. Номограммы, подобные рис. 2 при различной толщине структуры H = 0,4, 0,2 и 0,1 мм и f = 100 Гц

Fig. 3. Nomograms similar to Fig. 2 for different structure thicknesses H = 0.4, 0.2 and 0.1 mm and f = 100 Hz

в 3 раза меньше. С уменьшением  $\tau$  и увеличением S требования к точности измерений этих отношений снижаются, и наоборот.

Вид номограмм и их положения зависят от ряда условий. На рис. 2 приведены номограммы, подобные тем, которые изображены на рис. 1 для трех частот модуляции (0,1, 1,0 и 5,0 кГц), но только для экстремальных значений  $\tau$  (10 и 1000 мкс) и *S* (10 и 10<sup>4</sup> см/с).

Верхние и нижние кривые на рис. 2 вычислены при S = 10 и  $10^4$  см/с соответственно (для них  $\tau$  меняется от 10 до 1000 мкс). Левые и правые соответствуют  $\tau = 1000$  и 10 мкс соответственно (для них S меняется от 10 и 10<sup>4</sup> см/с). Все кривые вычислены при *H* = 0,4 мм и тех же значениях длин волн, что и для рис. 1 (808 и 1064 нм). Как видно из рис. 2, различные участки номограмм смещаются с частотой поразному. Зависимость положения правого верхнего угла номограмм от *f* незначительна: для него при изменении f от 0,1 до 5 кГц параметр  $\omega \tau$  меняется в пределах от 0,006 до 0,3. По оси абсцисс это смещение составляет 6 %, по оси ординат смещение еще меньше (менее 2 %). Тогда как для левого верхнего угла номограмм, для которого параметр ωτ в 100 раз больше, смещения весьма значительны. По оси абсцисс сдвиг происходит почти в 2 раза. Смещение левого нижнего угла номограмм ( $\tau = 1000$  мкс, S = $= 10^4$  см/с) по оси абсцисс существенно меньше (~7 %), чем верхнего. Очевидно, что такое снижение связано с уменьшением т<sub>eff</sub> из-за поверхностной рекомбинации. Таким образом, чтобы значения  $|Q_2^{\pi}/Q_1^{\pi}|$ и  $|Q_2^{T}/Q_1^{T}|$  практически не зависели от частоты модуляции, измерения надо проводить при  $\omega \tau << 1$ .

На рис. 3 показаны номограммы подобные рис. 1 при тех же экстремальных значениях  $\tau$  и *S*, для трех разных толщин структуры. Верхние и нижние кривые (сплошные) вычислены для S = 10 и  $10^4$  см/с, а правые и левые (штриховые) — для  $\tau = 10$  и 1000 мкс соответственно. Как видно из рис. 3, уменьшение толщины базы приводит к значительному сдвигу номограммы. При этом существенно уменьшается диапазон изменений отношений  $|Q_2^{\pi}/Q_1^{\pi}|$  и  $|Q_2^{T}/Q_1^{T}|$ , соответствующих изменению τ от 10 до 1000 мкс. Такие изменения можно объяснить существенным влиянием времени диффузии  $t_{\rm d}$  ( =  $H^2/D$ ) HH3 от тыльной стороны базы до лицевой. Для приведенных номограмм, соответствующих H = 0,4, 0,2 и 0,1 мм, значение t<sub>d</sub> составляет 130, 60 и 15 мкс. В последнем случае значение t<sub>d</sub> много меньше наибольшего значения τ приведенных номограмм и близко к минимальному. В результате процесс релаксации фотопроводимости в основном определяется диффузией ННЗ к *p*—*n*-переходу, а не значением т. Но интервал изменений  $|Q_{2^{\pi}}/Q_{1^{\pi}}|$  и  $|Q_{2^{\pi}}/Q_{1^{\pi}}|$  в рассматриваемом диапазоне значений S остается довольно заметным. Таким образом, измерение отношений  $|Q_2/Q_1|$  при малых значениях Н представляет интерес лишь для определения значений S. Но это и не так важно, поскольку в этом случае влияние значений τ на КПД СЭ существенно снижается, а влияние значений S возрастает.

#### Заключение

Для кремниевых структур  $n^+$ —p(n)— $p^+$ -типа предложен бесконтактный метод раздельного определения времени жизни ННЗ в монокристаллической *p*(*n*)–области и скорости их рекомбинации на тыльной стороне. Это позволяет отбраковывать структуры с недостаточной фоточувствительностью до нанесения контактов. Метод основан на освещении такой структуры одновременно двумя модулированными по интенсивности лучами света. Их длины волн подбираются такими, чтобы один из лучей поглощался вблизи освещаемой поверхности, а другой — в объеме пластины. Освещение структуры проводят поочередно с обеих сторон. Измеряют отношения амплитуд модуляций лучей света, при которых создаваемые ими переменные фотоЭДС компенсируют друг друга. В отличие от СВЧ-методов рассмотренный метод позволяет проводить измерения параметров при локальном освещении, т. е. позволяет определять контраст фоточувствительности по площади структуры. Проведены расчеты для оценки области применимости рассмотренного метода контроля кремниевых  $n^+$ —p(n)— $p^+$ –структур, используемых для изготовления СЭ. При длинах волн 808 и 1064 нм построены номограммы, связывающие искомые параметры структуры с измеряемыми отношениями амплитуд модуляций интенсивностей лучей света. Проведены оценки точности метода для различных параметров p(n)-области и различных условий измерений.

#### Библиографический список

1. 32th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC 2016). – Munich, 2016. URL: https://

#### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

 $www.eupvsec-proceedings.com/proceedings/dvd.html \ (accessed \ 06.04.2017)$ 

2. Takahiro Mishima, Micio Taguchi, Hitoshi Sakata, Eiji Maruyama. Development status of high-efficiency HIT solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2011. – V. 95, iss. 1. – P. 18—21. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.04.030

3. Schmidt J., Aberle A. G. Accurate method for the determination of bulk minority-carrier lifetimes of mono- and multicrystalline silicon wafers // J. Appl. Phys. - 1997. - V. 81, iss. 9. -P. 6186—6199. DOI: 10.1063/1.364403

4. Patent 5438276 A (US). Apparatus for measuring the life time of minority carriers of a semiconductor wafer. Yutaka Kawata, Takuya Kusaka, Hidehisa Hashizume, Futoshi Ojima, 1995.

5. SEMI MF1535–0707. Test method for carrier recombination lifetime in silicon wavers by noncontact measurements of photoconductivity decay by microwave reflectance. URL: http://ams.semi. org/ebusiness/standards/SEMIStandardDetail.aspx?ProductID = 211&DownloadID = 942 (accessed: 23.03.2017)

6. Gaubas E., Kaniava A. Determination of recombination parameters in silicon wafers by transient microwave absorption // Rev. Scientific Instruments. – 1996. – V. 67, iss. 6. – P. 2339—2345. DOI: 10.1063/1.1146943

7. Wezep D. A., Velden M. H. L., Bosra D. M., Bosh R. C. M. MDP lifetime measurements as a tool to predict solar cell efficiency / 26th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – Munich, 2016. – P. 1423—1428.

8. Metzger W. K. How lifetime fluctuations, grain-boundary recombination, and junctions affect lifetime measurements and their correlation to silicon solar cell performance // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2008. – V. 92, iss. 9, pp. 1123—1135. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.04.001

9. Waldmeyer J. A contactless method for determination of carrier lifetime, surface recombination velocity, and diffusion

constant in semiconductors // J. Appl. Phys. – 1988. – V. 63, iss. 6. – P. 1977—1983. DOI: 10.1063/1.341097

 Buczkowski A., Radzimski Z. J., Rozgonyi G. A., Shimura F. Bulk and surface components of recombination lifetime based on a two–laser microwave reflection technique // J. Appl. Phys. – 1991. – V. 69, iss. 9. – P. 6495–6499. DOI: 10.1063/1.348857

11. Солнечные элементы технологии HIT — наше будущее? URL: http://solar-front.livejournal.com/11644.html (дата обращения 06.04.2017).

12. Концевой Ю. А., Брашеван Ю. В., Завадский Ю. И., Максимов Ю. А., Гладышев Д. А., Чернокожин В. В. Диагностика кремниевых пластин по параметрам и тепловому излучению элементов солнечных батарей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2000. – Т. 66, № 10. – С. 32—33.

13. Babajanyan A., Sargsyan T., Melikyan H., Kim Seungwan, Kim Jongchel, Lee Kiejin. Investigation of the photovoltaic effect in solar cells by using a near-field microwave microscope // J. Korean Phys. Soc. – 2009. – V. 55, iss. 1. – P. 154—157. DOI: 10.3938/ jkps.55.154

14. Кошелев О. Г., Унтила Г. Г. О времени релаксации СВЧ фотопроводимости в базовой области кремниевых солнечных элементов при локальном освещении // XII Российская конф. по физике полупроводников. Тез. докл. – М. ; Ершово, 2015. – С. 380.

15. Кошелев О. Г. О снижении контраста фотопроводимости по площади неоднородных кремниевых структур *p*<sup>+</sup>−*n*(*p*)−*n*<sup>+</sup>− типа из–за токов по слоям *p*<sup>+</sup>−и *n*<sup>+</sup>−типа // Изв. РАН. Сер. Физ. – 2017. – Т. 81, № 1. – С. 41—44. DOI: 10.7868/S0367676517010148

16. Koshelev O. G., Morozova V. A. A nondestructive method for measuring the photoelectric parameters of wafers with p-n junctions // Solid-State Electronics. – 1996. – V. 39, iss. 9. – P. 1379—1383. DOI: 10.1016/0038-1101(96)00040-8

17. Васильев А. М., Ландсман А. П. Полупроводниковые фотопреобразователи. – М. : Советское радио, 1971. – 246 с. URL: http://www.toroid.ru/vasilievAM.html

18. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 2. – М.: Мир, 1984. – 455 с.

Статья поступила в редакцию 14 апреля 2017 г.

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics.* 2017, vol. 20, no. 1, pp. 60—66. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-60-66

### Separate determination of the photoelectric parameters of the base region of $n^+-p(n)-p^+$ silicon structure by noncontact method based on quantum efficiency relation measurements at two wavelengths

#### O. G. Koshelev<sup>1,§</sup>, N. G. Vasiljev<sup>1</sup>

#### Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia

**Annotation.** A noncontact method for the determination of recombination parameters of p(n) layer local ranges of silicon  $n^+ - p(n) - p^+$  structures is considered. The method is based on local illumination of the investigated structure by two different absorbed light beams. Initially both beams illuminate simultaneously one side of the local range of this structure and then another side. The intensities of the light beams are modulated at one frequency so the alternative photo–voltage becomes equal to zero. In this case the short current regime is established for its alternating component. As a consequence the nonilluminated parts of the structure do not shunt its illuminated part. The ratios of the light beam intensities are measured under these conditions.

In this work we calculated nomograms for separate determination of the nonequilibrium charge carrier lifetime of the illuminated p(n) local space and its surface recombination velocity using the measured intensity ratios. The calculations were performed at low injection level for one dimensional case. The nomograms were calculated at wave lengths of 1064 and 808 nm for various thicknesses of the  $n^+-p(n)-p^+$  structures and various modulation frequencies. It was found that the nomograms almost do not depend on the modulation frequency if the live time of the nonequilibrium charge carriers is less than the modulation period. Furthermore, we observed that the nomograms shift substantially and change their shape for thin structures if the diffusion time of nonquilibrium charge carriers from the rear side of the structure to its face side becomes less than their lifetime. In this case the nomograms may be only used for the determination of the surface recombination velocity of the nonquilibrium charge carriers at the rear side of the structure.

Keywords: silicon, nonequilibrium charge carriers, lifetime, surface recombination rate, solar cells

Oleg G. Koshelev<sup>1,§</sup>: Senior Researcher (scon282@phys.msu.ru); Nikita G. Vasiljev<sup>1</sup>: 5<sup>th</sup> year student (ng.vasiljev@physics.msu.ru) <sup>§</sup> Corresponding author

65

#### References

1. 32th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC 2016). Munich, 2016. URL: https:// www.eupvsec-proceedings.com/proceedings/dvd.html (accessed 06.04.2017)

2. Takahiro Mishima, Micio Taguchi, Hitoshi Sakata, Eiji Maruyama. Development status of high–efficiency HIT solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, vol. 95, no. 1, pp. 18—21. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.04.030

3. Schmidt J., Aberle A. G. Accurate method for the determination of bulk minority–carrier lifetimes of mono– and multicrystalline silicon wafers. *J. Appl. Phys.*, 1997, vol. 81, no. 9, pp. 6186—6199. DOI: 10.1063/1.364403

4. Patent US 5438276 A. Apparatus for measuring the life time of minority carriers of a semiconductor wafer. Yutaka Kawata, Takuya Kusaka, Hidehisa Hashizume, Futoshi Ojima, 1995.

5. SEMI MF1535–0707. Test method for carrier recombination lifetime in silicon wavers by noncontact measurements of photoconductivity decay by microwave reflectance. URL: http://ams.semi. org/ebusiness/standards/SEMIStandardDetail.aspx?ProductID = 211&DownloadID = 942 (accessed: 23.03.2017)

6. Gaubas E., Kaniava A. Determination of recombination parameters in silicon wafers by transient microwave absorption. *Rev. Scientific Instruments*, 1996, vol. 67, no. 6, pp. 2339—2345. DOI: 10.1063/1.1146943

7. Wezep D. A., Velden M. H. L., Bosra D. M., Bosh R. C. M. MDP lifetime measurements as a tool to predict solar cell efficiency. 26th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. Munich, 2016, pp. 1423—1428.

8. Metzger W. K. How lifetime fluctuations, grain-boundary recombination, and junctions affect lifetime measurements and their correlation to silicon solar cell performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, vol. 92, no. 9, pp. 1123—1135. DOI: 10.1016/j. solmat.2008.04.001

9. Waldmeyer J. A contactless method for determination of carrier lifetime, surface recombination velocity, and diffusion con-

stant in semiconductors. J. *Appl. Phys.*, 1988, vol. 63, no. 6, pp. 1977—1983. DOI: 10.1063/1.341097

10. Buczkowski A., Radzimski Z. J., Rozgonyi G. A., Shimura F. Bulk and surface components of recombination lifetime based on a two-laser microwave reflection technique. *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 69, no. 9, pp. 6495—6499. DOI: 10.1063/1.348857

11. Solnechnye elementy tekhnologii HIT — nashe budushchee? [Solar cells technology HIT — our future?]. URL: http://solarfront.livejournal.com/11644.html (accessed 06.04.2017). (In Russ.)

12. Kontsevoi Yu. A., Brashevan Yu. V., Zavadskii Yu. I., Maksimov Yu. A., Gladyshev D. A., Chernokozhin V. V. Diagnostics of silicon wafers based on measurement of parameters and the thermal radiation of solar cells. *Industrial laboratory*, 2000, vol. 66, no. 10, pp. 666—668.

13. Babajanyan A., Sargsyan T., Melikyan H., Kim Seungwan, Kim Jongchel, Lee Kiejin. Investigation of the photovoltaic effect in solar cells by using near-field microwave microscope. *J. Korean Phys. Soc.*, 2009, vol. 55, no. 1, pp. 154—157. DOI: 10.3938/ jkps.55.154

14. Koshelev O. G., Untila G. G. About the relaxation time of microwave photoconductivity in the base region of silicon solar cells under local illumination. XII Rossiiskaya konferentsiya po fizike poluprovodnikov = Russian Conference on Semiconductor Physics. Moscow; Ershovo, 2015. P. 380. (In Russ.)

15. Koshelev O.G. Reduction in the contrast of photoconductivity along the area of inhomogeneous  $p^+-n(p)-n^+$ -type silicon structures due to currents along the  $p^+$ - and  $n^+$ -type layers. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2017, vol. 81, no. 1, pp. 34—37. DOI: 10.3103/S1062873817010142

16. Koshelev O. G., Morozova V. A. A nondestructive method for measuring the photoelectric parameters of wafers with p-n junctions. *Solid-State Electronics*, 1996, vol. 39, no. 9, pp. 1379—1383. DOI: 10.1016/0038-1101(96)00040-8

17. Vasil'ev A. M., Landsman A. P. Poluprovodnikovye fotopreobrazovateli [Semiconductor photoconverters]. Moscow: Sovetskoe radio, 1971. 246 p. (In Russ.)

18. Sze S. M. Physics of Semiconductor Devices. New York (USA): Wiley, 1981. 868 p.

Received April 14, 2017

УДК 621.315

# Рост электрических характеристик свинцово-кислотного аккумулятора под влиянием микроуглеродных добавок

© 2017 г. А. П. Кузьменко<sup>§</sup>, Е. А. Гречушников, В. А. Харсеев, А. Н. Сальников

Юго-Западный государственный университет, ул. 50 лет Октября, д. 94, Курск, 305040, Россия

Аннотация. Исследованы особенности и изменения микроструктуры электродного материала отрицательного электрода свинцово-кислотных стартерных аккумуляторных батарей, возникающие при добавлении двух различных образцов углерода: технического или гибридного. Проведен рентгенофазовый и электронномикроскопический анализ материала электрода. Установлено, что использование технического или гибридного углерода в качестве добавки к материалу отрицательного электрода оказывает влияние на его структуру, вызывая изменения в процессах его пропитывания и формирования. На основании структурных исследований предложено качественное описание, в соответствии с которым гибридный углерод повышает дисперсность отрицательной активной массы, затрудняет диффузию сульфат-ионов. Проведены типовые испытания путем интенсивного циклирования в не полностью заряженном состоянии свинцово-кислотных стартерных батарей в режиме «заряд—разряд». Батареи изготовлены с использованием отрицательных пластин с добавками технического или гибридного углерода. Определено влияние каждого типа углеродной добавки на электрические характеристики стартерных батарей. Так, показано, что добавка гибридного углерода способствует увеличению срока службы стартерных батарей при эксплуатации в не полностью заряженном состоянии. Такая добавка повышает прием заряда в среднем на 9 % и устойчивость батареи к глубокому разряду, когда падение емкости составляет не более 4,4%, а в случае использования технического углерода падение емкости составляет 7,2 %.

**Ключевые слова**: свинцово–кислотная батарея, электродные материалы, технический углерод, гибридный углерод, активная масса, циклический режим.

#### Введение

С целью снижения расхода топлива и выбросов CO<sub>2</sub> в атмосферу в 2007 г. компания BMW начала выпускать микрогибридные автомобили с автоматической системой Start-Stop и функцией регенерации энергии при торможении. Система интеллектуального управления энергией подобных автомобилей автоматически выключает двигатель внутреннего сгорания при его работе на холостых оборотах, например, при остановке на светофоре. Затем такая система снова запускает двигатель при отпускании водителем педали тормоза. Во время торможения автомобиля для ускоренного подзаряда аккумуляторной батареи (АБ) происходит повышение выходного напряжения генератора без увеличения оборотов двигателя и дополнительного расхода топлива [1].

Кузьменко Александр Павлович — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор Регионального центра нанотехнологий, apk3527@mail.ru; Гречушников Евгений Александрович — кандидат хим. наук, доцент, g321kstu@yandex.ru; Харсеев Виктор Алексеевич — аспирант, harseev@yandex.ru; Артем Николаевич Сальников —магистрант, art.salnikoff@yandex.ru <sup>§</sup> Автор для переписки

В аккумуляторной промышленности на протяжении многих лет используют различные добавки [2—16], влияющие на структуру и фазовый состав свинцовой пасты и активной массы электродов, а также улучшающие электрические характеристики АБ. Одной из таких добавок является углерод в различной форме. Углерод присутствует в различных модификациях: технический углерод [2-4] и углеродные наноструктуры. Он способен как изменять структуру электродного материала (ЭМ) на различных стадиях производства, так и оказывать влияние на эксплуатационные характеристики стартерной батареи. В последнее время ряд работ посвящен применению в качестве таких добавок углеродных наноструктур. Эти наноструктуры способствуют улучшению электрических характеристик свинцово-кислотного аккумулятора (СКА), в том числе в условиях частично заряженного состояния [5-7]. В процессе эксплуатации СКА может происходить образование соединений с диэлектрическими свойствами. Например, при разряде на электродах образуется сульфат свинца, который затрудняет протекание процессов токосъема с активной массы и последующий заряд АБ. Для

устранения нежелательных эффектов, связанных с присутствием соединений с диэлектрическими свойствами, и улучшения электрических характеристик АБ при эксплуатации в условиях неполного заряда в ЭМ вводят различные электропроводящие добавки [8—12].

Основным назначением СКА ранее был запуск двигателя. В связи с изменениями в энергетической системе современных автомобилей к традиционным СКА начали предъявлять новые требования. Эти требования связаны с работой в недозаряженном состоянии и улучшенным приемом заряда. Эксплуатация АБ в не полностью заряженном состоянии является актуальной темой исследований, поскольку такие режимы связаны с их преждевременным выходом из строя по причине сульфатации отрицательного электрода [13—16].

Преимущественно исследуют влияние структуры активной массы электродов вновь изготовленной АБ по результатам испытаний различными методиками на долговечность по емкости 20-часового режима разряда. Кроме того, определяют значения тока холодной прокрутки и устойчивости АБ к циклированию. Ниже предложен новый подход к исследованию структур ЭМ с добавкой различного микроуглерода на всех этапах изготовления. Начальный этап исследований — стадия приготовления ЭМ, когда при дозревании электродных пластин (ЭП) формируется кристаллический каркас и его соединение с токоотводом. Изучено поведение АБ со свободным электролитом при интенсивном циклировании в различной степени заряженности. Кроме того, исследовано влияние структуры и свойств микроуглеродных добавок в отрицательную активную массу (ОАМ) как на способность АБ принимать заряд, так и на устойчивость к глубокому разряду.

#### Образцы и методы исследований

Объектами исследований являлись отрицательные электродные материалы (ОЭМ), приготовленные из высокоокисленного свинцового порошка (76—78 % PbO), полученного методом истирания, и раствора  $H_2SO_4$  (1,40 г/см<sup>3</sup>). Соотношение  $H_2SO_4$  и свинцового порошка составляло 4,46 % (масс.). В качестве добавок вводили органический расширитель, BaSO<sub>4</sub> и углерод. Углеродную добавку вводили в электродную пасту в количестве 0,6 % относительно массы свинцового порошка в виде двух модификаций:

 технический углерод (ТУ) марки П803 (ГОСТ 7827–74), полученный термоокислительным разложением жидких углеводородов с низким показателем дисперсности и высоким показателем структурности;

– гибридный углерод (ГУ) марки TIMREX CyPbrid 1 производства фирмы IMERYS Graphite & Carbon с повышенной гидрофильностью, сочетающий в себе свойства графита и ТУ.

Указанное выше количество углерода является оптимальным по результатам ранее выполненных исследований, подтвержденных электрическими испытаниями АБ в ООО «Исток+». Полученные ОЭМ с добавкой ТУ и ГУ использовали для изготовления ЭП. Процессы дозревания ЭП проводили в камере при относительной влажности воздуха ~95 % и температуре 40 ± 2 °C, а сушку — при 60—70 °C и относительной влажности воздуха 10—15 %. Для изготовления АБ номинальной емкостью 60 А · ч использовали ЭП. Формирование АБ осуществляли в ваннах с водяным охлаждением с применением импульсных режимов заряда.

Для оценки электрических характеристик АБ проводили испытания на определение емкости 20-часового режима разряда  $C_{20}$ , тока холодной прокрутки  $I_{\rm x.n}$  при  $-18 \pm 1$  °C и значения приема заряда при  $0 \pm 2$  °C в соответствии с ГОСТ Р 53165–2008. Устойчивость к глубокому разряду определяли по изменению  $C_{20}$  после разряда батареи до 10,5 В током  $I_{\rm n} = 3$  А и далее лампочкой мощностью 10 Вт в течение 168 ч.

Для определения работоспособности АБ при циклировании в не полностью заряженном состоянии применяли следующие методики EN 50342-6:2015.

1. Циклирование при степени разряженности 17,5 % при 25 ± 2 °C:

— перед циклированием проводили 3 цикла испытаний на определение  $C_{20}$  и  $I_{x,n}$  при –18 ± 1 °C;

– образцы АБ разряжали на 17,5 % током 12 А;

– выполняли циклирование, каждый период которого состоял из заряда при постоянном напряжении 14,4 В с ограничением тока  $I_{\rm max} = 21$  А в течение 2400 с и последующего разряда током  $I_{\rm pasp} =$ = 21 А в течение 1800 с, которые повторяли 85 раз;

– между периодами в течение 18 ч осуществляли выравнивающий заряд при постоянном напряжении 14,4 В с ограничением тока  $I_{\rm max} = 6$  А и проверяли остаточную емкость  $C_{20}$ ;

 – циклирование прекращали после снижения напряжения до 10,0 В.

2. Циклирование при 50%-степени разряженности при 40 ± 2 °C:

 перед циклированием определяли емкость АБ С<sub>20</sub> и без подзаряда выполняли глубокий разряд при помощи лампочки мощностью 10 Вт в течение 168 ч;

– АБ заряжали при постоянном напряжении 14,4 В с ограничением тока  $I_{\rm max} = 15$  А в течение 24 ч;

– после периода покоя 24 ч определяли остаточную емкость  $C_{20}$  и  $I_{x.n}$  при –18 ± 1 °С и заряжали АБ при постоянном напряжении 14,4 В с ограничением тока  $I_{max} = 15$  А в течение 24 ч;



Рис. 1. Структура ТУ (*a*, *б*) и ГУ (*b*, *г*), использованного в качестве добавки для ОЭМ: *a* — ×4000; *б* — ×45000; *b* — ×1500; *г* — ×3300

Fig. 1. Structure of (a and δ) carbon black (CB) and (b and r) hybrid carbon (HC) used as additive for negative active mass (NAM): (a) ×4000; (b) ×45000; (c) ×1500; (r) ×3300

– выполняли серию циклов, состоящую из разряда током 15 А в течение 2 ч и последующего заряда при постоянном напряжении 14,4 В с ограничением тока  $I_{\rm max} = 15$  А в течение 5 ч;

– испытание завершали при падении напряжения АБ до 10,0 В.

По завершении испытаний АБ в циклических режимах выполняли их вскрытие и исследование ОАМ. Для этого отрицательные электроды предварительно промывали водой и высушивали при температуре  $90 \pm 5$  °C в атмосфере следующего состава: 0,5 % O<sub>2</sub>, не более 0,5 % CO и 12,5 % CO<sub>2</sub>, остальное — N<sub>2</sub>. Извлеченные ОАМ исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА).

Образцы ОЭМ исследовали методом РФА на порошковом рентгеновском дифрактометре ЕММА (ток 35 мА, напряжение 40 кВ, излучение  $CuK_{\alpha}$  с длиной волны  $\lambda = 1,54$  нм, интервал углов поворота счетчика  $2\theta = 10 \div 50^{\circ}$  с шагом  $0,02^{\circ}$ , размер фокального пятна  $0,4 \times 12$  мм<sup>2</sup>). Для анализа структуры ЭМ использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6610LV (W, 3 нм, 0,3—30 кВ, в режимах низкого и высокого вакуума).

Структурные особенности использованных в качестве добавки углеродных материалов представлены на СЭМ-изображениях с разным пространственным разрешением на рис. 1. Из рис. 1 видно, что ТУ представляет собой пористые агломераты, состоящие из отдельных частиц размером от 90 до 170 нм. В то время как ГУ — это агрегаты размером в несколько микрометров, образованные субмикронными частицами углерода.

Анализ электродной пасты после дозревания методом РФА показал, что основными ее компонентами, независимо от углеродной добавки, являются оксид свинца  $\alpha$ -PbO и трехосновный сульфат свинца 3PbO • PbSO<sub>4</sub> • H<sub>2</sub>O (**3BS**). В небольших количествах обнаружен гидроцеррусит 2PbCO<sub>3</sub> • Pb(OH)<sub>2</sub> (рис. 2).

В работе [18] отмечено, что присутствие углерода в ЭМ может приводить к изменению размеров кристаллов сульфатов свинца и его удельной поверхности. Исследования электродной пасты, выполненные



Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма отрицательной электродной пасты с добавкой 0,6 % углерода после дозревания

Fig. 2. Phase composition of negative electrode paste with 0.6% carbon addition after curing

с помощью СЭМ, продемонстрировали различия в морфологии углерода, которые проявляются в структурных изменениях ОЭМ уже на стадии дозревания свинцовой пасты (рис. 3). В присутствии добавки ТУ в ее структуре можно выделить большое количество кристаллических образований 3BS в виде слоистых частиц длиной до 5 мкм и в поперечном сечении ~1 мкм (см. рис. 3, а и б). Также присутствуют кристаллы 3BS длиной не более 1 мкм. В то же время ГУ способствует образованию кристаллов 3BS с линейными размерами не более 1-1,5 мкм, мало отличающихся по размерам от частиц РbO (см. рис. 3, в и г) [19]. Можно отметить, что при наличии ТУ в ОЭМ (см. рис. 3, б и г), когда кристаллиты 3BS имеют большую длину, на поверхности ЭП наблюдаются поры большего размера. Для ОЭМ с ТУ их размер достигает 2 мкм, тогда как для ОЭМ с ГУ — менее 1 мкм.



Рис. 3. Структура ОЭМ, содержащего добавку углерода различной модификации: *а*, *б* — ТУ; *в*, *г* — ГУ (*a*, *в* — ×3300; *б*, *г* — ×11000)

Fig. 3. NAM structure with different carbon additive modifications: (*a* and  $\delta$ ) CB; (*b* and *r*) HC; (*a* and *b* ×3300;  $\delta$  and *r* ×11000)

#### Результаты и их обсуждение

Очевидно, что электродные пасты, имеющие отличия в размерах частиц и структуре в целом будут характеризоваться различной пористостью. Это в первую очередь повлияет на диффузионные процессы при пропитке ЭП в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> перед формированием. Кроме того, превращение кристаллических образований 3BS большего размера в сульфаты свинца при пропитывании будет протекать с меньшей скоростью. Такие химические процессы, как правило, начинаются с образования поверхностной пленки PbSO<sub>4</sub> на кристаллах 3BS и протекают, согласно следующим уравнениям химических реакций [19]:

$$3PbO \bullet PbSO_4 \bullet H_2O + H_2SO_4 \rightarrow \rightarrow 2(PbO \bullet PbSO_4) + 2H_2O;$$
(1)

0

 $\cap$ 

()

 $PbO \bullet PbSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + H_2O.$ (2)

На рис. 4 схематично представлен процесс изменения размеров частиц 3BS и свинцового порошка, происходящий при пропитывании ЭП в сернокислом электролите. Согласно СЭМизображениям (см. рис. 3), длинные кристаллы 3BS при взаимном контакте образуют поры относительно большого размера (см. рис. 3, а и б). В то время как пористая система, сформированная частицами 3BS меньшего размера, будет характеризоваться меньшим объемом (см. рис. 3, в и г). В результате химических превращений 3BS и PbO при контакте с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> будет происходить увеличение объема ОЭМ и, как следствие, уменьшение пористости. Таким образом, будет происходить превращение 3BS в PbSO<sub>4</sub>, сопровождаемое увеличением объема материала в среднем на 23 %, а при реакции оксида свинца с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — в два раза [20].

Для системы с большим объемом пор (см. рис. 4, а), характерной для рассматриваемого ОЭМ с добавкой ТУ, пропитывание ЭП приводит к определенному уменьшению размеров пор в результате сульфатации (см. рис. 4, б). Однако между частицами сульфатированного ОЭМ все еще остается достаточное пространство для проникновения H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> во внутренние слои. Более мелкие поры (см. рис. 4, в), наблюдаемые в ОЭМ Fig. с добавкой ГУ, в результате суль-

фатации по реакциям (1) и (2) могут существенно уменьшаться (см. рис. 4, г), становясь проницаемыми лишь для ионов небольшого размера, например, H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>.

Наряду с этим, при пропитке раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в отдельных поверхностных зонах ЭП столь мелкие поры вообще могут исчезать, препятствуя движению ионов во внутренние слои ОЭМ. Такие отличия пористости ОЭМ могут вызывать изменения фазового состава, по крайней мере, внутренних и промежуточных слоев (рис. 5). На рис. 5 схематично представлено сечение ЭП с добавкой ТУ (а) и ГУ (б) в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На рис. 5 выделены три характерные зоны: внутренняя (I), промежуточная (II) и внешняя (III). В этих зонах отображены основные компоненты (3PbO • PbSO<sub>4</sub> • H<sub>2</sub>O, PbO • PbSO<sub>4</sub>, PbO, Pb(OH)<sub>2</sub>, PbSO<sub>4</sub>) с указанием их предполагаемого количественного состава в зависимости от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [19]. При этом поверхностные слои ЭМ и с ТУ, и с ГУ обладают одинаковым фазовым составом (см. рис. 5).



3PbO • PbSO<sub>4</sub> • H<sub>2</sub>O

0

0

C

Рис. 4. Схема образования пористой структуры ОЭМ из 3BS и PbO при дозревании (*a*, *в*) и пропитывании (*б*, *г*) в растворе  $H_2SO_4$ : а, б — для ТУ; *в*, *г* — для ГУ

4. 3BS and PbO NAM porous structure formation schematic (a and b) for curing and ( $\sigma$  and r) for soaking in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution: (a and *δ*): CB; (*b* and *r*) HC

Внешний слой, имеющий непосредственный контакт с сернокислым электролитом, в конце пропитывания будет состоять в основном из кристаллов PbSO<sub>4</sub> различного размера [19]. Учитывая отличия в протекании процессов дозревания и пропитки (см. рис. 4), условно разделим поры в зависимости от исходных размеров на большие и малые и проведем анализ диффузионных явлений.

Для пор достаточно большого размера, как, например, в случае ТУ, возможно проникновение потока  $H_2SO_4$  сначала в промежуточный и далее во внутренний, контактирующий с токоотводом слой ОЭМ (см. рис. 5, *a*). Содержащиеся в промежуточном слое 3BS и PbO в условиях низких значений pH будут реагировать с  $H_2SO_4$  с образованием 1BS и PbSO<sub>4</sub>, согласно реакциям (1) и (2). Образующаяся при этом вода приводит к повышению pH в порах и снижению степени сульфатации в направлении от внешних слоев ЭП к внутренним. Это обусловлено возникающим разбавлением электролита и уменьшением концентрации  $H_2SO_4$ . Кроме того, происходит частичная гидратация 3BS и PbO.

Для кристаллов ЗВЅ малых размеров зональные процессы во внутренних и промежуточных слоях ОЭМ отличаются. В этих условиях из-за уменьшения размера пор и их частичного исчезновения в поверхностных слоях ЭП уже на начальной стадии пропитывания проникновение сульфат-ионов во внутренние слои будет затруднено. Поэтому промежуточный слой ОЭМ, содержащий ГУ, будет характеризоваться меньшей степенью сульфатации по сравнению с ЭП с добавкой ТУ (см. рис. 5, *а* и б) и затрудненной диффузией сульфат-ионов в более глубокие слои. Поэтому для внутренних слоев ОЭМ с ГУ (см. рис. 5, б) на стадии пропитывания структура остается или неизменной, или с незначительной гидратацией в результате проникновения через мелкопористую структуру ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>.

Возникающие различия при введении ТУ или ГУ (см. рис. 5) в структуре ОЭМ на стадии пропитывания в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> обусловят различия ОАМ после формирования. Добавка ТУ способствует сульфатации (с образованием 1BS, 3BS, PbSO<sub>4</sub>) на стадии пропитывания. При формировании она вызывает ускорение образования губчатого свинца в ЭП по сравнению с аналогичными превращениями из других соединений — PbO, Pb(OH)<sub>2</sub> при меньших энергетических затратах [21]. В этих условиях для достижения достаточного уровня сульфатации ЭП с ГУ потребуется увеличение времени, а для полного формирования — большие затраты электроэнергии.

Однако анализ результатов электрических испытаний АБ с добавкой как ГУ, так и ТУ указывает на их бо́льшую устойчивость к глубокому разряду (таблица). Помимо этого, улучшается прием заряда (см. таблицу) при одинаковых значениях начальной емкости  $C_{20}$  и токе холодной прокрутки при –18 °С. Присутствие ГУ в активной массе отрицательного электрода обеспечивает потерю емкости после глубокого разряда всего до 4,4 %, а при использовании добавки ТУ падение емкости составляет 7,2 %. Повышается также значение приема заряда при использовании ГУ (в среднем на 9 %).

Наиболее значимое влияние природы углерода было выявлено при выполнении серии циклов испытаний «заряд—разряд» при различных температурах и степенях заряженности АБ. При температуре  $25 \pm 1$  °C и степени разряженности 17,5 % образцы АБ (стандарт EN 50342–6:2015), содержащие ТУ, уже на первом периоде циклирования имеют тенденцию к более интенсивному падению напряже-

I	Ш	III		I	II	III	_
3BS	PbSO <sub>4</sub>	PbSO <sub>4</sub>	— H <sub>2</sub> SO	3BS	) PbO	PbSO <sub>4</sub>	- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Dep PbO	1BS	Pb	н so —	🖉 PbO	3BS	Pb	н so —
$Pb(OH)_2$	PbSO <sub>4</sub>	PhSO	<u> </u>	Pb(OH) <sub>2</sub>	PbSO <sub>4</sub>	PhSO	<u> </u>
Dep PbO	1BS		$ H_2SO_4$	🖉 PbO	1BS		$ H_2SO_4$
PbSO <sub>4</sub>	$Pb(OH)_2$	$PbSO_4$	$H_2SO_4$	PbO	$Pb(OH)_2$	$PbSO_4$	$H_2SO_4$
PbO	$PbSO_4$	1BS	— H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	🔗 PbO	$PbSO_4$	1BS	$ H_2SO_4$
Pb(OH) <sub>2</sub>	1BS	PbSO <sub>4</sub>		Pb(OH) <sub>2</sub>	3BS	PbSO <sub>4</sub>	
$\bigcirc$ 3BS	$PbSO_4$	PbSO <sub>4</sub>	$\underline{H}_2 SO_4$	$\bigcirc$ 3BS	$Pb(OH)_2$	$PbSO_4$	$-\frac{H_2SO_4}{-}$
Y PbO	PbSO <sub>4</sub>	$PbSO_4$	- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Y PbO	PbO	$PbSO_4$	- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Токоотвод				Токоотвод			
Электродная пластина с добавкой ТУ				Электродная пластина с добавкой ГУ			

Рис. 5. Характеристика компонентного состава различных слоев ОЭМ, содержащего ТУ (*a*) и ГУ (*б*), после пропитывания: I, II, III — внутренняя, промежуточная и внешняя зоны соответственно

а

б

Fig. 5. Component composition characterization of different NAM layers containing (a) CB and (6) HC after soaking: (I, II and III): inner, intermediate and outer zones, respectively
# Электрические характеристики исследуемых образцов аккумуляторных батарей с техническим и гибридным углеродом [Electrical parameters of battery samples with black and hybrid carbon additives]

Параметр	Технический углерод	Гибридный углерод
Изменение емкости С <sub>20</sub> после глубокого разря- да лампочкой, %	-7,2	-4,4
Прием заряда, А	22	24



- Рис. 6. Кинетические кривые изменения напряжения *U* (по EN 50342–6:2015) АБ при циклировании (25 ± 1 °C, степень разряженности 17,5 %) с добавкой ТУ (*a*) и ГУ (*б*) в ОЭМ в течение первого (*1*), второго (*2*) и третьего (*3*) периодов
- Fig. 6. Kinetic voltage curves U (EN 50342–6:2015) of battery for cycling ( $25 \pm 1^{\circ}$ C, 17.5 % discharge) for (a) CB and ( $\delta$ ) HC additive to NAM during (1) first, (2) second and (3) third periods

ния (рис. 6, *a*). После 85 циклов напряжение снизилось на 0,76 В (с 12,34 до 11,58 В). В то же время АБ с добавкой ГУ при начальном напряжении 12,37 В за первый период теряют всего 0,49 В (рис. 6, б). Такие падения напряжения соответствуют потерям  $C_{20}$  в 7,8 и 5,6 А · ч для ТУ и ГУ соответственно. Как видно из рис. 6, *a*, после выравнивающего заряда образцы с ТУ уже на втором периоде циклирова-

ния достигали предельно допустимого напряжения 10,0 В. Поэтому их циклирование было прекращено. После приведения в полностью заряженное состояние определено, что  $C_{20}$  данных образцов АБ в момент прекращения испытания снизилась до 32 А · ч. Тогда как образцы с добавкой ГУ на втором периоде все еще сохраняли высокое напряжение, потеряв еще 12,2 А · ч за второй период. И только на третьем периоде после второго выравнивающего заряда их напряжение также снизилось до 10,0 В, а остаточная емкость составила 21,2 А · ч (см. рис. 6, б).

На рис. 7 приведены аналогичные кинетические зависимости для АБ с ГУ и ТУ в ОЭМ при 40 ± 1 °С и степени разряженности 50 %. Следует отметить большую устойчивость к циклированию для образцов с ГУ. Из рис. 7 видно, что уже на начальных этапах данного испытания для образцов с ТУ наблюдается более высокая скорость падения напряжения  $\omega_{cp}$ :

$$\omega_{\rm cp} = \Delta U/n, \tag{3}$$

где  $\Delta U = U_{\text{нач}} - U_{\text{кон}}$ , [B]; n — число циклов, соответствующее падению напряжения  $\Delta U$ . Например, значение  $\omega_{\text{ср}}$  для AB, содержащих TУ, составило 0,02—0,03 В/цикл, вплоть до 20-го цикла испытаний. Тогда как для AB с ГУ ее значение на этом же этапе циклирования — 0,01—0,02 В/цикл. После 20-го цикла в AB, согласно сложившимся представлениям [19], начинают протекать необратимые изменения структуры активной массы. Об этом свидетельствует увеличение расчетного значения  $\omega_{\text{ср}}$  при добавке ТУ до 0,08—0,10 В/цикл, тогда как  $\omega_{\text{ср}}$  при добавке ГУ составляет 0,03—0,04 В/цикл.

Состояние ОАМ после циклирования было удовлетворительным: наблюдали незначи-



Рис. 7. Кинетические кривые изменения напряжения *U* (по EN 50342–6:2015) АБ при циклировании при температуре 40 ± 1 °C и степени разряженности 50 % с добавкой ГУ (1) и ТУ (2) в ОЭМ

Fig. 7. Kinetic voltage curves U (EN 50342–6:2015) of battery for cycling at 40  $\pm$  1 °C and 50% discharge for (1) HC and (2) CB additive to NAM



Рис. 8. Структура ОАМ после завершения испытаний АБ при температуре 25 ± 1 °С и степени разряженности 17,5 % с добавками ТУ (*a*, *б*) и ГУ (*b*, *r*):

а, в — ×3300; б, г — ×11000

Fig. 8. NAM structure after battery testing at 25 ± 1 °C and 17.5 % discharge with (a and  $\sigma$ ) CB and (b and r) HC additives: (a and b) ×3300; ( $\sigma$  and r) ×11000

тельное разбухание и увеличение объема губчатого свинца. Сравнительный анализ СЭМизображений структуры ОАМ с ТУ (рис. 8, а и б) и ГУ (рис. 8, в и г) показал, что первая из них обладала большей разрыхленностью. Более того, можно отметить возникновение контактных разрывов (см. рис. 8) между отдельными звеньями в структуре с ТУ. В целом, СЭМ-изображение структуры ОАМ с добавлением ГУ после циклирования характеризовалось большей однородностью. Наличие на некоторых частицах губчатого свинца в виде небольших кристаллов PbSO<sub>4</sub> (см. рис. 8, г) указывает на неполное восстановление ОАМ при заряде в процессе циклирования. Это требует дополнительных затрат электроэнергии при заряде АБ, как это предлагают авторы работ [21, 22].

### Заключение

Показано, что физико-химическая природа углеродного материала, применяемого в качестве добавки в виде ТУ или ГУ в активную массу отрицательного электрода, влияет на структуру ЭМ как на этапе его приготовления, так и дозревания. Это вызывает изменения в процессах пропитывания и формирования отрицательного электрода и как следствие улучшает электрические характеристики АБ. Установлено, что добавка ГУ способствует увеличению срока службы стартерных батарей при эксплуатации в не полностью заряженном состоянии. Этого достигают за счет повышения значения приема заряда в среднем на 9 % и устойчивости батареи к глубокому разряду с падением емкости не более, чем на 4,4 %, а в случае добавки ТУ падение емкости составляет 7,2 %.

#### Библиографический список

1. Schaeck S., Stoermer A. O., Kaiser F., Koehler L., Albers J., Kabza H. Lead-acid batteries in micro-hybrid applications. Pt I. Selected key parameters // J. Power Sources. – 2011. - V. 196, iss. 3. – P. 1541—1554. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.077

2. Bača P., Micka K., Křivík P., Tonar K., Tošer P. Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes // J. Power Sources. – 2011. – V. 196, iss. 8. – P. 3988—3992. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.046

3. Pavlov D., Nikolov P., Rogachev T. Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries

### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

and on battery performance // J. Power Sources. – 2011. – V. 196, N 11. – P. 5155—5167. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.014

4. Кузьменко А. П., Гречушников Е.А., Харсеев В.А. Влияние углерода на структуру положительной пасты и техникоэксплуатационные характеристики свинцово-кислотных аккумуляторных батарей // Будущее науки – 2013: материалы Междунар. молодежной науч. конф. – Курск: Университетская книга, 2013. – Т. 3. – С. 303—307.

5. Swogger S. W., Everill P., Dubey D. P., Sugumaran N. Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance // J. Power Sources. – 2014. – V. 261. – P. 55–63. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.049

6. Saravanan M., Sennu P., Ganesan M., Ambalavanan S. Multi-walled carbon nanotubes percolation network enhanced the performance of negative electrode for lead-acid battery // J. Electrochem. Soc. - 2013. - V. 160, iss 1. - P. A70—A76. DOI: 10.1149/2.062301jes

7. Srivastava S. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by oxidized carbon nanotubes and nanocages: A review // Adv. Mater. Lett. – 2013. – V. 4, iss. 1. – P. 2—8. DOI: 10.5185/am-lett.2013.icnano.110

8. Kuzmenko A. P., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A., Dobromyslov M. B. Influence of electroconductive additives in the positive electrode material on morphology, structure and characteristics of the lead–acid batteries // Ж. нано– электрон. физ. – 2014. – Т. 6, № 3. – С. 03028–1.—03028–4.

9. Кузъменко А. П., Степанов А. В., Ниязи Ф. Ф. Иванов А. М., Гречушников Е. А., Харсеев В. А. Взаимосвязь состава, структуры и свойств электродных аккумуляторных паст // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. – 2012. – № 2(41), Ч. 1. – С. 102—109.

10. Kuzmenko A. P., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A., Dobromyslov M. B. Microstructural barrier–locking formation mechanism of dispersed current–forming components of current power supply // Ж. нано– электрон. физ. – 2014. – Т. 6, № 3. – С. 03025– 1—03025–3. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/jnef\_2014\_6\_3\_27

11. Rand D. A. J., Garche J., Moseley P. T., Parker C. D. Valve– regulated lead–acid batteries. –Amsterdam : Elsevier, 2004. – 602 p. DOI: 10.1016/B978-044450746-4/50000-3

12. Morteza Moradi, Zargham Bagheri, Ali Bodaghi. Li interactions with the B40 fullerene and its application in Li-ion batteries: DFT studies // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2017. – V. 89. – P. 148–154. DOI: 10.1016/j. physe.2017.02.018 13. Li Zhao, Baishuang Chen, Dianlong Wang. Effects of electrochemically active carbon and indium (III) oxide in negative plates on cycle performance of valve–regulated lead–acid batteries during high–rate partial–state–of–charge operation // J. Power Sources. – 2013. – V. 231. – P. 34—38. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.083

14. Lam L. T., Louey R., Haigh N. P., Lim O. V., Vella D. G., Phyland C. G., Vu L. H., Furukawa J., Takada T., Monma D., Kano T. VRLA Ultrabattery for high-rate partial-state-of-charge operation // J. Power Sources. – 2007. – V. 174, iss. 1. – P. 16–29. DOI: 10.1016/j. jpowsour.2007.05.047

15. Jiayuan Xiang, Ping Ding, Hao Zhang, Xianzhang Wu, Jian Chen, Yusheng Yang. Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead–acid battery electrode for high– rate partial–state–of–charge operation // J. Power Sources. – 2013. – V. 241. – P.150—158. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.106

16. Moseley P. T. High rate partial–state–of–charge operation of VRLA batteries // J. Power Sources. – 2004. – V. 127, iss. 1–2. – P. 27—32. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.005

17. Ebner E., Burow D., Börger A., Wark M., Atanassova P., Valenciano J. Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries for micro–hybrid applications // J. Power Sources. – 2013. – V. 239. – P. 483–489. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.124

18. Atanassova P., Kossyrev P., Moeser G., Kyrlidis A., Oljaca M. Carbons in lead–acid batteries – structure and properties // 8–th Internat. Conf. on Lead–Acid Batteries. – Albena, 2011. – P. 5–8.

19. Pavlov D. Lead-acid batteries: Science and technology. A handbook of lead acid battery technology and its influence on the product. – Amsterdam; Oxford : Elsevier Science, 2011. – 656 p. URL: https://www.elsevier.com/books/lead-acid-batteries-science-andtechnology/pavlov/978-0-444-52882-7

20. Burbank J. Anodic oxidation of the basic sulfates of lead // J. Electrochem. Soc. – 1966. – V. 113, iss. 1. – P. 10—14. DOI: 10.1149/1.2423844

21. Prout L. Aspects of lead/acid battery technology. 4. Plate formation // J. Power Sources. – 1993. – V. 41, iss. 1–2. – P. 195—219. DOI: 10.1016/0378-7753(93)85012-D

22. Кузьменко А. П., Гречушников Е. А., Харсеев В. А. Влияние углеродных наноструктур в отрицательном электродном материале на эксплуатационные характеристики свинцовокислотного аккумулятора // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Сер. Техника и технологии. – 2015. – № 1(14), Ч. 1. – С. 73–84.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках соглашения № 14.577.21.0181 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715Х0181) и базовой части государственного задания (Проект № 39.13).

Статья поступила в редакцию 13 июня 2017 г.

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics.* 2017, vol. 20, no. 1, pp. 67—76. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-67-76

## Micro carbon additive for performance improvement of the lead-acid battery

## A. P. Kuzmenko<sup>1,§</sup>, E. A. Grechushnikov<sup>1</sup>, V. A. Kharseev<sup>1</sup>, A. N. Salnikov<sup>1</sup>

### <sup>1</sup>Southwest State University, 94 50 let Oktyabrya Str., Kursk 305040, Russia

**Abstract.** The features and changes in the microstructure of the negative electrode material of a lead–acid battery appearing after adding of carbon black and hybrid carbon were investigated. As shown by *X*–ray phase analysis and scanning electron microscopy, carbon black and hybrid carbon additives influence the electrode material structure causing changes in soaking and formation processes. In accordance with the structural research, hybrid carbon increases the dispersity of the negative active material and impedes sulfate ions diffusion into its internal layers.

Alexander P. Kuzmenko<sup>1</sup>: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of Department of Engineering Physics and Nanotechnology (apk3527@mail.ru); Eugene A. Grechushnikov<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Chem.) (g321kstu@yandex.ru); Viktor A. Kharseev<sup>1</sup>: Post–Graduated Student (harseev@yandex. ru); Artem N. Salnikov<sup>1</sup>: Master Student (art.salnikoff@yandex.ru)

<sup>§</sup> Corresponding author

Electrical tests of lead–acid batteries including high rate partial state of charge cycling were conducted and the roles of each kinds of carbon additives were estimated. It was shown that the addition of hybrid carbon increases the cycle life of the batteries at high rate partial state of charge operation, improving charge acceptance approximately by 9 % and deep discharge stability. Capacity loss after deep discharge is less than 4.4 % if hybrid carbon is used as an additive and 7.2 % in case of carbon black.

Keywords: lead-acid battery, electrode materials, carbon black, hybrid carbon, active mass, cycling

#### References

1. Schaeck S., Stoermer A. O., Kaiser F., Koehler L., Albers J., Kabza H. Lead-acid batteries in micro-hybrid applications. Part I. Selected key parameters. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 3, pp. 1541—1554. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.077

2. Bača P., Micka K., Křivík P., Tonar K., Tošer P. Study of the influence of carbon on the negative lead–acid battery electrodes. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 8, pp. 3988—3992. DOI: 10.1016/j. jpowsour.2010.11.046

3. Pavlov D., Nikolov P., Rogachev T. Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries and on battery performance. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 11, pp. 5155—5167. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.014

4. Kuzmenko A. P., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A. Effect of carbon on structure of a positive paste and technical and operating characteristics of lead acid storage cells. Budushchee nauki – 2013: materialy Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii = Future of Science – 2013: materials of the International Youth Scientific Conference. Kursk: Universitetskaya kniga, 2013, vol. 3, pp. 303—307. (In Russ.)

5. Swogger S. W., Everill P., Dubey D. P., Sugumaran N. Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance. *J. Power Sources*, 2014, vol. 261, pp. 55—63. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.049

6. Saravanan M., Sennu P., Ganesan M., Ambalavanan S. Multi–walled carbon nanotubes percolation network enhanced the performance of negative electrode for lead–acid battery. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, no. 1, pp. A70—A76 DOI: 10.1149/2.062301jes

7. Srivastava S. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by oxidized carbon nanotubes and nanocages: A review. *Adv. Mater. Lett.*, 2013, vol. 4, no. 1, pp. 2–8. DOI: 10.5185/amlett.2013. icnano.110

8. Kuzmenko A. P., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A., Dobromyslov M. B. Influence of electroconductive additives in the positive electrode material on morphology, structure and characteristics of the lead–acid batteries. *J. Nano–Electron. Phys.*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 03028–1–03028–4.

9. Kuzmenko A. P., Stepanov A. V., Niyazi F. F., Ivanov A. M., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A. Influence mix, structure and properties of battery electrode pastes. *Izvestiya Yugo–Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta* = *Proceedings of the South West State University*, 2012, no. 2, pt. 1, pp. 102—109. (In Russ.)

10. Kuzmenko A. P., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A., Dobromyslov M. B. Microstructural barrier-locking formation mechanism of dispersed current-forming components of current power supply. J. Nano-Electron. Phys., 2014, vol. 6, no. 3, pp. 03025-1-03025-3. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/jnef 2014 6 3 27

11. Rand D. A. J., Garche J., Moseley P. T., Parker C. D. Valveregulated lead-acid batteries. Amsterdam: Elsevier, 2004. 602 p. DOI: 10.1016/B978-044450746-4/50000-3

12. Morteza Moradi, Zargham Bagheri, Ali Bodaghi. Li interactions with the B40 fullerene and its application in Li-ion batteries: DFT studies. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2017, vol. 89, pp. 148—154 DOI: 10.1016/j.physe.2017.02.018

13. Li Zhao, Baishuang Chen, Dianlong Wang. Effects of electrochemically active carbon and indium (III) oxide in negative plates on cycle performance of valve–regulated lead–acid batteries during high–rate partial–state–of–charge operation. J. Power Sources, 2013, vol. 231, pp. 34—38. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.083

14. Lam L. T., Louey R., Haigh N. P., Lim O. V., Vella D. G., Phyland C. G., Vu L. H., Furukawa J., Takada T., Monma D., Kano T. VRLA Ultrabattery for high-rate partial-state-of-charge operation. J. Power Sources, 2007, vol. 174, no. 1, pp. 16—29. DOI: 10.1016/j. jpowsour.2007.05.047

15. Jiayuan Xiang, Ping Ding, Hao Zhang, Xianzhang Wu, Jian Chen, Yusheng Yang. Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead-acid battery electrode for high-rate partial-state-of-charge operation. J. Power Sources, 2013, vol. 241, pp.150—158. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.106

16. Moseley P. T. High rate partial-state-of-charge operation of VRLA batteries. J. Power Sources, 2004, vol. 127, no. 1-2, pp. 27—32. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.005

17. Ebner E., Burow D., Börger A., Wark M., Atanassova P., Valenciano J. Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries for micro-hybrid applications. J. Power Sources, 2013, vol. 239, pp. 483—489. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.124

18. Atanassova P., Kossyrev P., Moeser G., Kyrlidis A., Oljaca M. Carbons in lead-acid batteries — structure and properties. 8-th International conference on lead-acid batteries. Albena, 2011, pp. 5—8.

19. Pavlov D. *Lead-acid batteries: Science and technology.* A handbook of lead acid battery technology and its influence on the product. Amsterdam; Oxford: Elsevier Science, 2011. 656 p. URL: https://www.elsevier.com/books/lead-acid-batteries-science-andtechnology/pavlov/978-0-444-52882-7

20. Burbank J. Anodic oxidation of the basic sulfates of lead. J. Electrochem. Soc., 1966, vol. 113, no. 1, pp. 10—14. DOI: 10.1149/1.2423844

21. Prout L. Aspects of lead/acid battery technology. 4. Plate formation. J. Power Sources, 1993, vol. 41, no. 1–3, pp. 195—219. DOI: 10.1016/0378-7753(93)85012-D

22. Kuzmenko A. P., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A. Effect of carbon nanostructures in a negative electrode material on the performance haracteristics of the lead-acid battery. *Izvestiya* Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the South West State University. Technics and Technologies, 2015, no. 1, pt. 1, pp. 73–84.

**Acknowledgements.** The work was carried our with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within agreement No. 14.577.21.0181 (unique agreement identifier RFMEFI57715X0181) and basic part of state assignment (Project No. 39.13).

Received June 13, 2017