

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 19
4'16

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.
2016. Т. 19, № 4(76).*

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 17.02.2017.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 6368. Бумага офсетная.
Печ. л. 9,0. 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 К. С. Чарчян
Набор А. В. Шемерова
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

Акчурина Р. Х., д-р техн. наук, проф. (МИТХТ, Москва, Россия)
Асеев В. 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)
Калашкин 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. Укр АН (ИФП им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина)
Манягин 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)
Чалпыгин 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 Бристоль, 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».

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII

MATERIALY
ELEKTRONNOI
TEKHNIKI

Vol. 19

4'16



Founders:

National University of Science
and Technology «MISiS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2016, vol. 19, no. 4**

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

Address of correspondence:

National 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

Editor-in-Chief

Yury 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

Deputy Editor-in-Chief

Yury 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. Kosmylina

EDITORIAL BOARD

- R. Kh. Akchurin**, Dr. Sci. (Eng.), Prof.,
*Lomonosov Moscow State University
of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia*
- A. L. Aseev**, Academician of the Russian Academy of
Sciences (RAS), *Institute of Semiconductor Physics,
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. Kobleva**, 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–
Technical Institute, Saint Petersburg, Russia*
- B. Hernandez**, 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, UK*
- 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».*

СОДЕРЖАНИЕ

А. С. Быков, М. Д. Малинкович, И. В. Кубасов, А. М. Кислюк, Д. М. Киселев, С. В. Ксенич, Р. Н. Жуков, А. А. Темиров, М. В. Чичков, А. А. Полисан, Ю. Н. Пархоменко Применение радиоактивных изотопов для создания бета–вольтаических генераторов	221
--	-----

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

М. Б. Гришечкин, Е. Н. Можевитина, А. В. Хомяков, М. П. Зыкова, Р. И. Аветисов, И. Х. Аветисов Глубокая очистка теллура для производства материалов электроники и фотоники	235
--	-----

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

Д. И. Богомолов, В. Т. Бублик, М. В. Меженный, А. И. Простомолотов, Н. Ю. Табачкова Математическое моделирование пластического течения при равноканальном угловом прессовании твердого раствора на основе халькогенидов висмута	241
---	-----

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

С. В. Борознин, И. В. Запороцкова Ионная проводимость бороуглеродных нанослоев типа BC_3	249
--	-----

А. П. Кузьменко, Тет Пьо Наинг, А. Е. Кузько, А. В. Кочура, Мьо Мин Тан, Ней Вин Аунг Образование иерархических структур из функционализированных многостенных углеродных нанотрубок в растворе с аэросилом.....	254
---	-----

К. Б. Эйдельман, Н. Ю. Табачкова, К. Д. Щербачев, Ю. Н. Пархоменко, В. В. Привезенцев, Д. М. Мигунов Структурные особенности формирования цинкосодержащих наночастиц, полученных методом ионной имплантации в $Si(001)$ и последующим термическим отжигом.....	262
---	-----

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

С. П. Курочка, М. В. Степушкин, В. И. Борисов Особенности создания омических контактов к гетероструктурам $AlGaAs/GaAs$ с двумерным электронным газом	271
--	-----

В. Г. Осипян Кристаллохимические особенности простейших и смешанно–слоистых оксидов висмута	279
---	-----

XI Конференция и X Школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ–2016» (12–15 сентября 2016 г., Новосибирск)	284
---	-----

П. Красин «Кремний–2016»: ученые обсудили будущее электроники	285
---	-----

Список статей, опубликованных в 2016 году	287
--	------------

CONTENTS

A. S. Bykov, M. D. Malinkovich, I. V. Kubasov, A. M. Kislyuk, D. A. Kiselev, S. V. Ksenich, R. N. Zhukov, A. A. Temirov, M. V. Chichkov, A. A. Polisan, Yu. N. Parkhomenko Radioactive isotopes betavoltaic generator technology	221–234
--	---------

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

M. B. Grishechkin, E. N. Mozhevitina, A. V. Khomyakov, M. P. Zykova, R. I. Avetisov, I. Ch. Avetissov Deep tellurium purification for electronic and photonic materials.....	235–240
--	---------

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

D. I. Bogomolov, V. T. Bublik, M. V. Mezhenii, A. I. Prostomolotov, N. Yu. Tabachkova Mathematical plastic flow modeling for equal-channel angular pressing of bismuth chalcogenide base solid solution.....	241–248
---	---------

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

I. V. Zaporotskova, S. V. Boroznin Study of vacancy migration as a function of boron substitution in carbon nanolayers	249–253
--	---------

A. P. Kuzmenko, Thet Phyto Naing, A. E. Kuzko, A. V. Kochura, Myo Min Than, Nay Win Aung Hierarchical structures of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aerosol solution	254–261
--	---------

K. B. Eidelman, N. Yu. Tabachkova, K. D. Shcherbachev, Yu. N. Parkhomenko, V. V. Privesentsev, D. M. Migunov Structural formation aspects of Zn-containing nanoparticles synthesized by ion implantation in Si (001) followed by thermal annealing	262–270
---	---------

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

S. P. Kurochka, M. V. Stepushkin, V. I. Borisov Specifics of fabrication of Ohmic contacts to AlGaAs/GaAs heterostructures with a 2D electron gas	271–278
---	---------

V. G. Osipyan Crystallochemical features of simplest and mixed-layered bismuth oxides	279–283
---	---------

XI th Conference and the X th School of Young Scientists and Experts in Topical Problems of Silicon Physics, Material Science, Technology and Diagnostics, Silicon-Based Nanometer Structures and Devices SILICON 2016 12–15 September 2016, Novosibirsk.....	284
---	-----

Pavel Krasin Silicon – 2016: Scientists discussed the future of electronics.....	285
--	-----

List of publications for 2016	287
--	------------

УДК 539.165.3:621.36

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БЕТА–ВОЛЬТАИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ

© 2016 г. А. С. Быков, М. Д. Малинкович, И. В. Кубасов,
А. М. Кислюк, Д. М. Киселев, С. В. Ксенич, Р. Н. Жуков, А. А. Темиров,
М. В. Чичков, А. А. Полисан, Ю. Н. Пархоменко

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

Рассмотрены особенности применения радиоактивных изотопов при создании автономных источников электропитания. Проведен анализ веществ, используемых в радиоизотопных термоэлектрических генераторах. Обоснована перспективность изготовления бета–вольтаических генераторов, представлено сравнение их с другими источниками электрического питания. Рассмотрен механизм β –распада и его место среди других видов ядерных превращений. Сформулированы основные требования по радиационной безопасности, а также требования к применяемым материалам корпуса и преобразователя. Рассмотрены некоторые предложенные ранее конструкции радиоизотопных бета–вольтаических источников. Приведен перечень изотопов, возможных для применения в качестве источника энергии в бета–вольтаическом генераторе. Рассмотрены методы получения радиоактивных материалов, демонстрирующих β –распад, их основные свойства и природные изотопы. Сделан вывод о предпочтительности выбора изотопа никеля–63 для применения в бета–вольтаических генераторах благодаря оптимальному сочетанию времени полураспада, средней энергии частиц и интенсивности излучения.

Ключевые слова: источники питания, бета–вольтаический генератор, радиоактивное излучение, изотопы

Введение

Одной из главных тенденций в хозяйственной деятельности человека в настоящее время является стремление к созданию максимально автономных приборов и устройств. Оно выражается в постепенном переходе к беспроводным технологиям, разработке и внедрении энергетически эффективных решений в электронике и создании новых устройств электропитания [1, 2]. Высокую значимость приобретают приборы и устройства, питание извне и регулярное обслуживание которых затруднительны или невозможны (системы телеметрии для труднодоступных районов планеты и космоса, беспроводные датчики мониторинга состояния строений, имплантируемые медицинские системы и т. п.). В связи с этим активно ведутся исследования и разработки автономных источников питания, способных эффективно и в течение длительного времени вырабатывать и сохранять энергию [3]. Исследования и разработки направлены прежде всего на повышение срока службы и мощности источников питания, а также на создание новых типов

преобразователей, их компоновки, использования разных источников радиоактивного излучения.

Одним из актуальных направлений развития источников питания с длительным сроком службы с момента первого упоминания о возможности получения электрической энергии в процессе ядерного распада [4] являются радиоизотопные генераторы. Эти генераторы в большинстве своем предназначены для питания комплекса радиоэлектронной аппаратуры при работе на объектах, где отсутствуют стандартные источники электроэнергии или применяются повышенные требования к качеству и бесперебойности питания.

В настоящее время для обеспечения бесперебойного питания необслуживаемых, удаленных или космических устройств используют радиоизотопные термоэлектрические генераторы (РИТЭГ). В РИТЭГе теплота, выделяемая при радиоактивном распаде, преобразуется в электричество с помощью термоэлектрического материала или многослойной сборки [5]. В качестве распадающихся веществ в таких устройствах чаще всего используют

Быков Александр Сергеевич — кандидат техн. наук, доцент e-mail: xalex1349@mail.ru; **Малинкович Михаил Давыдович** — кандидат физ.–мат. наук, доцент, e-mail: malinkovich@yandex.ru; **Кубасов Илья Викторович** — ассистент; **Кислюк Александр Михайлович** — магистрант; **Киселев Дмитрий Александрович** — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник; **Ксенич Сергей Владимирович** — инженер; **Жуков Роман Николаевич** — инженер; **Темиров Александр Анатольевич** — ассистент; **Чичков Максим Владимирович** — инженер; **Полисан Андрей Андреевич** — доктор техн. наук, профессор; **Пархоменко Юрий Николаевич** — доктор физ.–мат. наук, профессор.

изотопы ^{148}Gd , ^{210}Po , ^{238}Pu , ^{244}Pu и ^{90}Sr . При этом правильный выбор изотопа позволяет создавать источники питания, пригодные для носимых медицинских устройств. В частности, ^{238}Pu является почти чистым α -излучателем, что делает его одним из самых безопасных радиоактивных изотопов с минимальными требованиями к биологической защите. Так, на основе ^{238}Pu разработаны первые биосовместимые источники питания кардиостимуляторов [6]. В табл. 1 приведены средние значения потребляемой мощности для разного типа имплантатов [7].

Таблица 1

Мощность, потребляемая медицинскими имплантатами [8]
[Power consumption of medical implants]

Тип имплантата	Энергопотребление, мкВт
Кардиостимулятор	30—100
Кардиодефибриллятор	30—100
Нейростимулятор	30— ~1000
Насос для подачи лекарств	100—2000
Кохлеарные имплантаты	10000

Даже с учетом малой мощности радиоизотопные генераторы способны обеспечивать непрерывную работу различных устройств в течение длительного времени. Однако РИТЭГи имеют относительно сложную конструкцию и чрезвычайно низкую эффективность [8]. Кроме того, использование радиоактивных веществ, испускающих при распаде γ -излучение, предъявляет высокие требования к защитному корпусу.

Отдельной задачей является получение радиоактивных изотопов высокой степени изотопной чистоты и заданной удельной активности. Например, ^{238}Pu не встречается в природе, и для его наработки необходимо использовать реакторы-размножители (бридеры). А изотоп ^{90}Sr получают из отработанного топлива ядерных реакторов в больших количествах. Однако он имеет значительный уровень ионизи-

рующего излучения высокой проникаемости, что предъявляет относительно высокие требования к биологической защите.

Перспективным направлением с учетом развития технологий ядерной энергетики является бета-вольтаика. Бета-вольтаический эффект был открыт в 60—70-х годах прошлого столетия, но в последнее время интерес к нему существенно вырос по причине перспективы внедрения в технологию микроэлектромеханических систем (**МЭМС**). Для МЭМС и полупроводниковых приборов нового поколения необходимы миниатюрные источники электрического питания, работающие достаточно продолжительное время и обладающие малыми габаритами.

На рис. 1 представлена сравнительная диаграмма используемых в настоящее время батарей. Из диаграммы видно, что у бета-вольтаических источников питания в настоящее время максимальная длительность срока службы [9].

Преимуществами источников питания на основе радиоактивных изотопов являются длительный срок работы, низкий вес, небольшой размер, широкий рабочий температурный диапазон и высокая надежность. Одно из преимуществ использования бета-вольтаических элементов питания в полупроводниковых МЭМС-устройствах — схожесть технологических производственных процессов. Это позволяет создавать конечный прибор в едином технологическом цикле.

Ниже дан обзор радиоактивных веществ, перспективных для применения в бета-вольтаике.

Источники энергии для бета-вольтаических генераторов

Бета-распад (β -распад) — самопроизвольное превращение ядер, сопровождающееся испусканием (или поглощением) электрона и антинейтрино или позитрона и нейтрино. Известны следующие типы β -распада: электронный распад (превращение нейтрона в протон), позитронный распад (протона в нейтрон) и электронный захват. При электронном β -распаде заряд ядра увеличивается на 1, при позитронном — уменьшается на 1 (правило радиоактивных смещений Содди и Фаянса). Массовое число A при этом не меняется, что приводит к образованию ядер — изобар. К β -распаду относится также спонтанное превращение свободного нейтрона в протон, электрон и антинейтрино. Бета-излучение — корпускулярное излучение с непрерывным энергетическим спектром, состоящее из отрицательно или положительно заряженных электронов или позитронов (β^- - или β^+ -частиц) и возникающее при радиоактивном β -распаде ядер или нестабильных частиц. Харак-

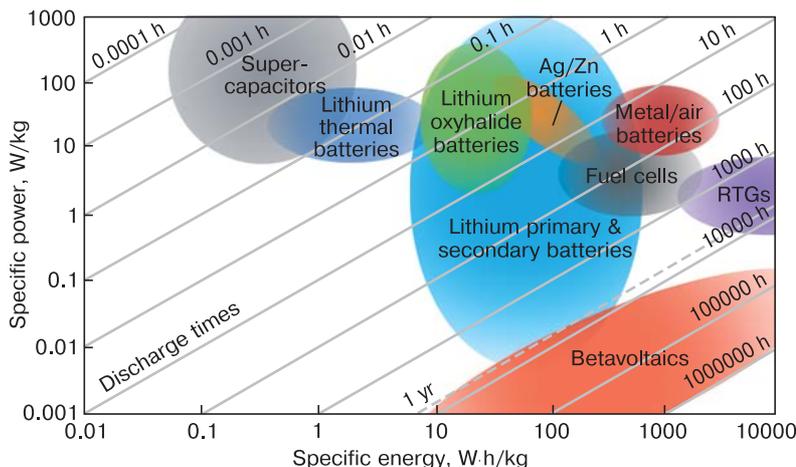


Рис. 1. Сравнительная диаграмма элементов питания [9]
Fig. 1. Comparative diagram of supply elements [9]

теризуется граничной энергией спектра E_β , т. е. максимальной энергией испущенных при распаде β -частиц.

В отличие от α -распада, который возможен лишь для ядер с $A > 140$ ($Z > 60$), ядра, испытывающие β -распад, расположены по всей Периодической системе элементов. Определим области значений A и Z ядер, имеющих тот или иной тип β -активности. Для этого используем полуэмпирическую формулу Вайцзеккера для энергий связи ядер, которая неоднократно подтверждалась на практике [10]:

$$E_{\text{св}} = \alpha_1 A - \alpha_2 A^{2/3} - \alpha_3 \frac{Z^2}{A^{1/3}} - \alpha_4 \frac{(A - 2Z)^2}{A} + \alpha_5(A, Z), \quad (1)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ — константы, которые соответствуют наилучшему описанию экспериментальных данных; Z — заряд ядра.

В соотношении (1) первый член представляет собой объемную энергию ядра, второй — поверхностную, третий — кулоновскую. Четвертый член отражает свойство симметрии n – p -взаимодействий. Пятый — учитывает эффект четности числа нуклонов каждого сорта. Массовое число A при β -распаде не изменяется, в то время как Z изменяется на 1. Поэтому первые два члена в формуле не влияют на β -распад, равно как и последний член тоже не является существенным. Наиболее важны для β -распада третий и четвертый члены. Тогда равновесное число протонов и нейтронов в ядре (при фиксированном A) определяется минимумом по Z суммы третьего и четвертого членов. Для этого случая эмпирические коэффициенты α_3 и α_4 составляют 0,70 и 23,7 МэВ соответственно. Легко показать, что этот минимум имеет место при

$$Z_{\text{равн}} = \frac{2\alpha_4 A}{\alpha_3 A^{2/3} + 4\alpha_4} \approx \frac{A}{0,015A^{2/3} + 2}. \quad (2)$$

Анализ формулы (2) показал, что при $Z < Z_{\text{равн}}$ ядро испытывает β^- -распад, а при $Z > Z_{\text{равн}}$ — β^+ -распад и электронный захват. При всех A β -стабильные ядра должны группироваться вокруг значений $Z_{\text{равн}}$ (рис. 2). При малых A выполняется $Z_{\text{равн}} \approx A/2$, т. е. легкие ядра должны иметь примерно одинаковое количество протонов и нейтронов (роль кулоновской энергии мала). С ростом A роль кулоновской энергии увеличивается, и количество нейтронов в устойчивых ядрах начинает превышать количество протонов [11].

В результате всех типов β -распада ядро-продукт может образоваться как в основном, так и в возбужденном состоянии, которое распадается с излучением γ -квантов относительно большой энергии, достигающей 2—2,5 МэВ.

Тип распада конкретного изотопа будет определяться при заданном значении Z количеством нейтронов в его ядре. Нейтронно-избыточные ядра (т. е. такие ядра, количество нейтронов в которых больше, чем требуется для их стабильности) испытывают β^- -распад, который для них энергетически выгоден. Количество нейтронов в ядре-продукте распада при этом уменьшается, а число протонов увеличивается, увеличивая энергию связи в ядре и приближая их к области стабильности. Для нейтронно-дефицитных ядер, вероятно, будет более выгоден β^+ -распад, для нейтронно-избыточных — β^- -распад и электронный захват (см. рис. 2). Таким образом, в процессах распада изотопы одного и того же элемента при изменении их массового числа и, следовательно, количества нейтронов проявляют совершенно различные свойства.

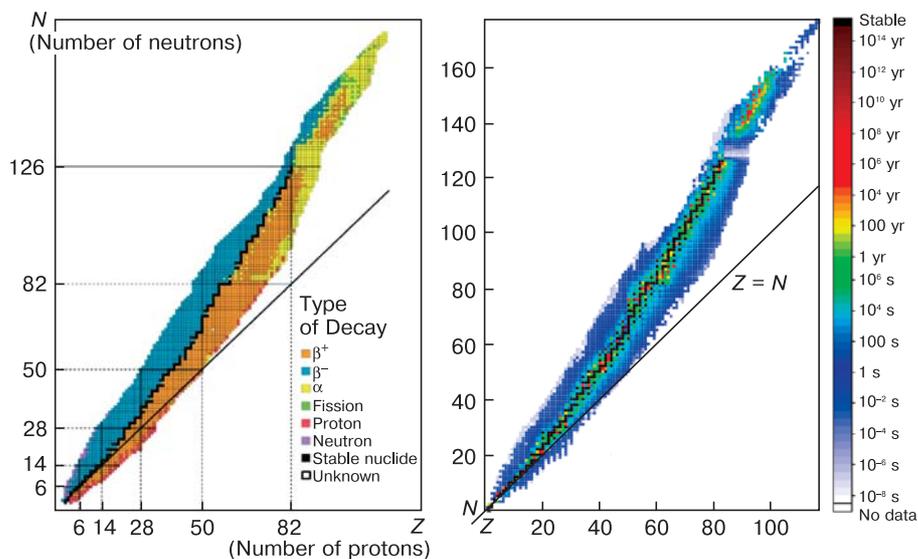


Рис. 2. N – Z -диаграммы атомных ядер по типу распада и стабильности изотопа
Fig. 2. N – Z -diagram of atomic nuclei by decay type and isotope stability

Полная энергия E , выделяющаяся при β -распаде, перераспределяется главным образом между двумя вылетающими из ядра частицами. Только очень малая ее часть ($\sim E^2/(Mc^2)^2$, где M — масса заряда) передается при отдаче ядру-продукту распада. В отличие от случая α -распада, спектр вылетающих заряженных частиц (электронов или позитронов) при β -распаде непрерывен и занимает широкую область энергий от нулевой до некоторой граничной $E_{\text{гр}}$. Последняя приблизительно определяется разностью масс распадающегося ядра и ядра-продукта распада. Значение граничной энергии β -частиц может изменяться в широких пределах: от 2,64 кэВ (при распаде ^{187}Re) до 13,43 МэВ (при распаде ^{12}B). Средняя энергия электронов и позитронов распада обычно близка

к 1/3 от максимальной и в большинстве случаев заключена в пределах 0,2—0,5 МэВ. Для β -распада, как и для α -распада, существует довольно резкая зависимость между выделяемой ядром энергией и постоянной распада (при $E_{\text{гр}} \gg m_e c^2$ вероятность распада $\sim E_{\text{гр}}^5$).

В силу относительно малой массы электронов длина их пробега в веществе существенно больше, чем у α -частиц, и при характерной энергии ~ 1 МэВ для Al, например, составляет $\sim 0,15$ см. Длина пробега позитронов значительно меньше, поскольку они быстро захватываются электронами вещества с образованием связанной системы ($e^- + e^+$) — позитрония. Позитроний в течение короткого време-

ни ($\sim 10^{-10}$ с для парапозитрония, в котором спины обеих частиц направлены антипараллельно, и $\sim 10^{-7}$ с для ортопозитрония, в котором спины ориентированы параллельно) аннигилирует с испусканием нескольких γ -квантов. Парапозитроний аннигилирует с излучением двух γ -квантов, разлетающихся в силу закона сохранения импульса строго в противоположные стороны. А ортопозитроний (с вероятностью более чем на два порядка меньше) аннигилирует с испусканием трех γ -квантов. Таким образом, вещество, окружающее β^+ -активные изотопы, испускающие при распаде позитрон, часто является источником монохроматического γ -излучения с энергией 0,511 МэВ, которая соответствует энергии массы покоя электрона (позитрона) [11].

Для малых импульсов распределение электронов в зависимости от их энергии $N_e(E_e)$ имеет вид параболы, обращается в нуль на обоих пределах и имеет максимум посередине. Для исследования энергетического спектра в реальных условиях должны быть учтены действующие на электрон кулоновские силы (особенно для β -частиц малых энергий, испускаемых ядрами с большими Z). Экспериментально измеренный β -спектр удобно анализировать с помощью функции Ферми—Кюри. Графически эта функция для разрешенных β -переходов представляет прямую линию, пересекающую ось энергий E_e в точке $E_e = E_\beta$. Выражение для функции Ферми—Кюри имеет вид

$$Y(E_e, E_\beta) = \left(\frac{N_e(E_e)}{c p_e (E_e + m_e c^2) F(E_e, Z)} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где $F(E_e, Z)$ — кулоновская поправка; p_e — импульс электрона; m_e — масса электрона.

Для некоторых типов β -распада с очень высокими энергиями, согласно теории сохраняющегося векторного тока в области верхнего предела энергии, могут наблюдаться отклонения от линейной зависимости [12]. На рис. 3 представлен энергетический спектр трития и его график Ферми—Кюри [13, 14].

Образование β -частиц в процессе распада материнского ядра возможно как с образованием стабильного дочернего ядра, так и радиоактивного, которое, в свою очередь, будет претерпевать серию распадов (цепочка распадов) до образования стабильного в соответствии с радиоактивным рядом изотопа.

Радиационная безопасность, выбор изотопов и принципы создания бета-вольтаических генераторов

В случае использования бета-вольтаических генераторов в качестве источников питания для бытовых или носимых электронных устройств, а также для повышения безопасности их обслуживания необходимо обеспечить защиту персонала в соответствии с действующими нормами. Основной

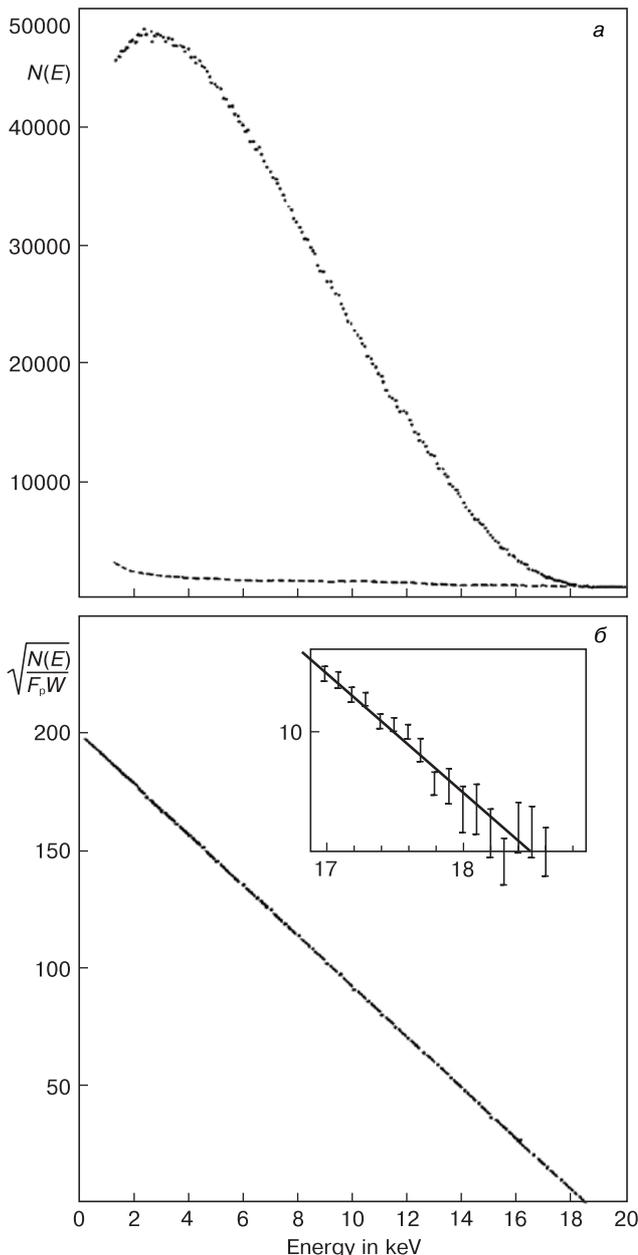


Рис. 3. Энергетический β^- -спектр трития (а) и его график Ферми—Кюри (б) [13, 14]

Fig. 3. (a) β^- energy spectrum and (b) Fermi—Curie curve of tritium [13, 14]

проблемой при использовании ядерных генераторов является наличие γ -излучения высокой интенсивности, предельная безопасная экспозиционная доза которого составляет 20 мкР/ч ($\sim 0,2$ мкЗв/ч).

В работах [15, 16] были сформулированы и обобщены следующие требования к радиоизотопному источнику бета-вольтаического преобразователя:

- источник β -излучения должен находиться в относительно инертной форме и при разрушении герметичного корпуса преобразователя не должен оказывать существенного воздействия на здоровье. Также источник должен иметь относительно низкий выход γ -излучения в случае невозможности использования громоздкой системы ослабляющих экранов;

- источник β -излучения должен иметь период полураспада, соизмеримый со сроком службы генератора, и энергию частиц существенно выше энергии, затрачиваемой на эмиссию из материала и преодоление барьерного слоя диэлектрика;

- при очень высоких энергиях β -частиц наблюдается генерация тормозного излучения, что, по-видимому, негативно скажется на возможности бытового использования.

Продолжительность жизни радиоактивных изотопов характеризуют периодом полураспада ($T_{1/2}$) — промежутком времени, в течение которого число радиоактивных ядер уменьшается вдвое. Значение периода полураспада для разных изотопов может изменяться в очень широких пределах — от 10^{-7} с и менее (^{212}Po , ^{213}At , ^{217}Ac и др.) до более чем 10^{17} лет (например, ^{82}Se , ^{153}Dy , ^{204}Pb). В соответствии с этим, все радиоактивные изотопы принято делить на две группы — короткоживущие ($T_{1/2} < 10$ сут.) и долгоживущие ($T_{1/2} > 10$ сут.).

Существенным свойством радиоактивности является тот факт, что для ядра, находящегося в определенном энергетическом состоянии, вероятность распада в единицу времени постоянна. Это приводит к экспоненциальному закону уменьшения среднего числа радиоактивных ядер $N_{\text{я}}$ с течением времени:

$$N_{\text{я}} = N_0 \exp(-\lambda t), \quad (4)$$

где N_0 — число радиоактивных ядер при $t = 0$; λ — постоянная времени распада, характеризующая вероятность распада одного атома в единицу времени. Соотношением $\lambda = 0,692/T_{1/2}$ постоянная времени распада связана с периодом полураспада.

Другой характеристикой радиоактивных процессов является активность W , которую можно определить по формуле

$$W = \frac{dN_{\text{я}}}{dt} = \lambda N_{\text{я}} = \frac{0,692}{T_{1/2}} N_{\text{я}}. \quad (5)$$

В системе СИ единицей активности служит Беккерель (Бк), равный активности нуклида, при

Радиоактивные изотопы, применяемые в качестве β^- -источников [11]
[Radiocative isotopes use as β^- -sources]

Изотоп	Период полураспада, год	Энергия распада, кэВ
T	12,33	18,6
^{14}C	5730	158
^{63}Ni	100	66
^{90}Sr	28,8	546
^{147}Pm	2,62	224
^{151}Sm	90	76
^{204}Tl	3,78	736 + 348 (e)

которой за 1 с происходит один акт распада. Однако чаще активность традиционно измеряют во внесистемных единицах — Кюри (Ки): 1 Ки равен числу радиоактивных распадов в 1 с в 1 г радия (1 Ки = $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк). В табл. 2 приведены радиоактивные изотопы, применяемые в качестве β^- -источников в бета-вольтаических генераторах [11].

Предпринимались попытки создания преобразователей по типу прямого преобразования по схеме диода Шоттки на основе жидких полупроводников с использованием изотопов ^{35}S , нарабатываемых из KCl-мишеней в ходе реакции $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$. Изотопы ^{35}S распадается по β^- -каналу с образованием ста-

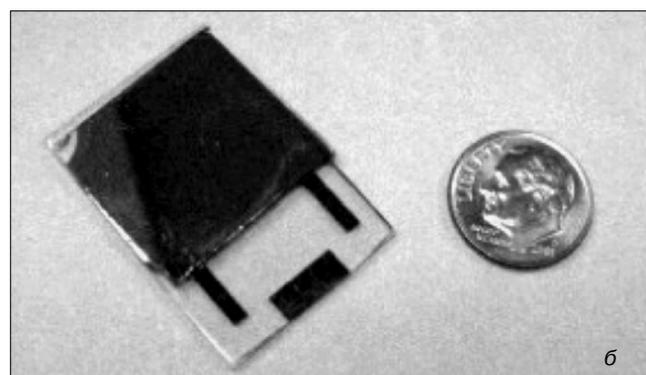
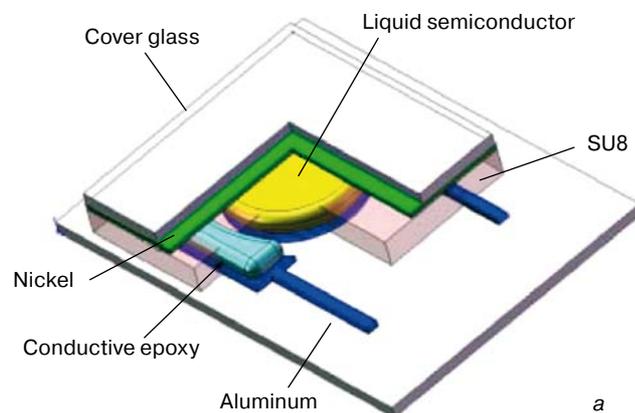
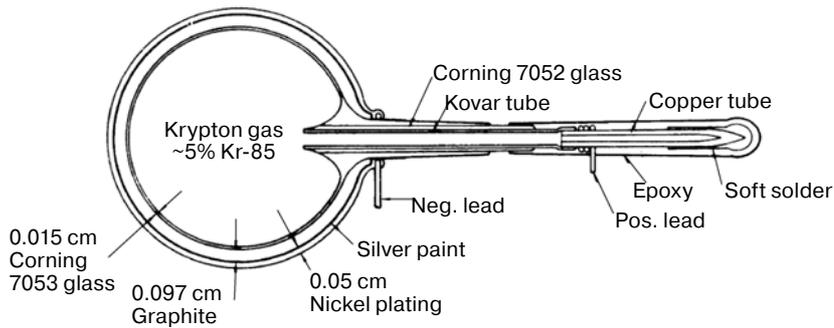
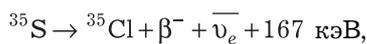


Рис. 4. Схема (а) и внешний вид (б) бета-вольтаического генератора на основе ^{35}S [19]

Fig. 4. (a) schematic and (b) appearance of ^{35}S base betavoltaic generator [19]

Рис. 5. Бета-вольтаический генератор Sandia Corporation на основе ^{85}Kr [15]Fig. 5. Sandia Corporation's ^{85}Kr base betavoltaic generator [15]

бильного изотопа ^{35}S и испусканием β -частицы с максимальной энергией порядка 167 кэВ [17]:



где β^- — β -частица; $\bar{\nu}_e$ — антинейтрино.

Однако период полураспада ^{35}S составляет 87,3 сут. [18], поэтому подобные источники не получили широкого распространения и их использовали для исследовательских целей. На рис. 4 представлена схема и внешний вид бета-вольтаического генератора на основе ^{35}S [19]. Выходная мощность устройства составила 16,2 нВт, напряжение холостого хода — 899 мВ, ток короткого замыкания — 0,107 мкА при активности ^{35}S порядка 150 мКи [19, 20].

Широкого распространения в качестве энергетического материала не получил и изотоп ^{85}Kr [21], являющийся побочным продуктом распада ^{235}U с периодом полураспада 10,76 года и образованием стабильного изотопа ^{85}Rb . Средняя энергия β -частицы с вероятностью 99,56 % составляет 249 кэВ, в осталь-

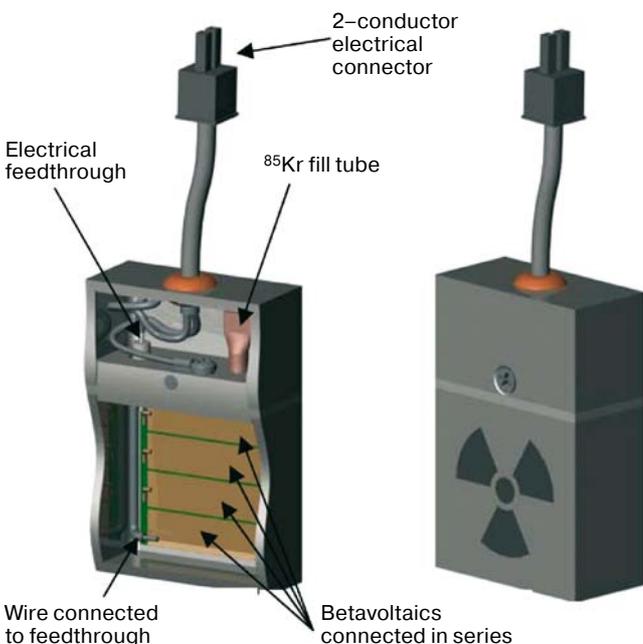


Рис. 6. Бета-вольтаический генератор QynCell [23]

Fig. 6. QynCell betavoltaic generator [23]

ных случаях испускаются β -частица с максимальной энергией порядка 173 кэВ и γ -квант с энергией 514 кэВ [22]:



На основе изотопа ^{85}Kr компания Sandia Corporation (США) мелкосерийно производила генераторы. Схема такого генератора представлена на рис. 5. Изотоп в генераторе имел активность ~0,8 Ки и позволял утилизировать ~30 % эмитировавших β -частиц. Это давало возможность достигать значений

напряжения холостого хода и тока короткого замыкания порядка 20 кВ и 10^{-9} А соответственно [15].

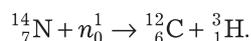
Также на основе ^{85}Kr и ^{147}Pm компанией Qynergy Corporation (США) производились бета-вольтаические генераторы QynCell. В качестве преобразователя использовали SiC. Источник мощностью 1,2 Ки и удельной активностью $4,44 \cdot 10^{10}$ Бк/с позволял получить 50 мкВт полезной мощности с КПД, равным 0,75—1,15 % (рис. 6) [23].

Получение и свойства изотопов для бета-вольтаических генераторов

Тритий. Водород в природе встречается в виде трех изотопов: протия — $^1\text{H}_1$, дейтерия (тяжелый водород) — $^2\text{H}_1$ (D) и трития — $^3\text{H}_1$ (T). Протий и дейтерий стабильны, тритий радиоактивен. Имеются сведения о существовании еще четырех изотопов водорода, которые очень нестабильны [24]. Изотоп $^4\text{H}_1$ быстро превращается в тритий с выделением нейтрона, а $^5\text{H}_1$ распадается с периодом полураспада 10^{-1} с и испускает β -частицы. В свободном состоянии водород существует в виде двухатомной молекулы, которая имеет общую электронную оболочку. Поэтому в смеси изотопов водорода обнаруживаются молекулы H_2 , D_2 , T_2 , HD, HT, DT. Свойства трития приведены ниже.

Тип распада	β^- (100%)
Период полураспада	12,323 года
Константа распада ($\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$)	$1,782 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$
Максимальная энергия β -частицы	18,582 кэВ
Средняя энергия β -частицы	5,685 кэВ
Генерируемая теплота	0,324 Вт/г = = 1,954 Вт/моль T_2
Энергия ионизации $\text{T} \rightarrow \text{T}^+ + e^-$	13,595 эВ
Энергия диссоциации $\text{T}_2 \rightarrow 2\text{T}$	4,591 эВ
Активность на грамм	355,7 ТБк (9615 Ки)
Активность на моль T_2	2146 ТБк (58,00 кКи)
Активность в 1 см ³	88,1 ГБк (2,38 Ки)
при нормальных условиях	
Активность 1 г T_2O	97,42 ТБк (2633 Ки)
Активность 1 г DTO	51,0 ТБк (1379 Ки)
Активность 1 г НТО	53,6 ТБк (1449 Ки)

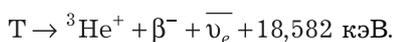
Впервые об обнаружении изотопа ${}^3\text{H}$ было заявлено в 1933 г. [25]. В естественном водороде содержание трития составляет ~ 1 ат. Т на 10^{18} ат. Н. Впоследствии эта величина получила название «третиевая единица» (**ТЕ**). Концентрация природного трития на водной поверхности океана составляет в среднем 0,11 Бк/л [26]; она различна в зависимости от географического расположения. Природный тритий образуется при воздействии нейтронов космического излучения из ядер ${}^{14}\text{N}$ по реакции ${}^{14}\text{N}(n,t){}^{12}\text{C}$:



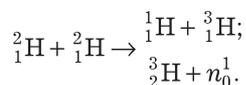
Эффективное сечение реакции составляет ~ 20 мбарн [27].

Максимальный пробег β -частиц трития R_m в воздухе составляет $\sim 5,7$ мм, средний порядка 0,8—0,9 мм.

Тритий распадается по β^- -каналу с периодом полураспада $\sim 12,33$ года [28] с образованием стабильного изотопа ${}^3\text{He}$, испусканием β^- -частицы и антинейтринно относительно низкой энергии [29]:

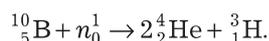
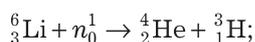
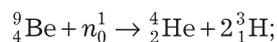


В лабораторных условиях тритий впервые был получен при бомбардировке дейтронами мишеней, содержащих дейтерий, по ядерной реакции $\text{D}(d,p)\text{T}$ [30]:



Атомные массы Т и ${}^3\text{He}$ составили 3,0151 и 3,0163 соответственно.

Вскоре тритий был получен при бомбардировке нейтронами изотопов ${}^9\text{Be}$, ${}^6\text{Li}$ и ${}^{10}\text{B}$ в результате ядерных реакций ${}^9\text{Be}(n,t){}^7\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$, ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$, ${}^{10}\text{B}(n,\alpha\alpha)\text{T}$:



Наиболее перспективным источником получения трития является использование бридеров мощностью 1 ГВт. В бридерах 100 % выделяемой мощности поглощается бланкетом (blanket) на основе Li_2BeF_4 , $\text{Li}_{0,17}\text{Pb}_{0,83}$ [31], Li_4SiO_4 , Li_2TiO_3 и LiAlO_2 [32]. Бланкет имеет толщину ~ 40 — 60 см и окружает активную зону ядерного реактора. В зависимости от типа реактора наработка идет по реакциям ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ и ${}^7\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$.

Эффективное сечение для реакции ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ ($\sigma_{\text{th}} = 940$ барн), используемой в настоящее время для промышленного получения трития, значительно больше, чем для ${}^7\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ ($\sigma_{\text{avg}} = 20$ мбарн), в которой вероятность рассеяния нейтрона гораздо больше

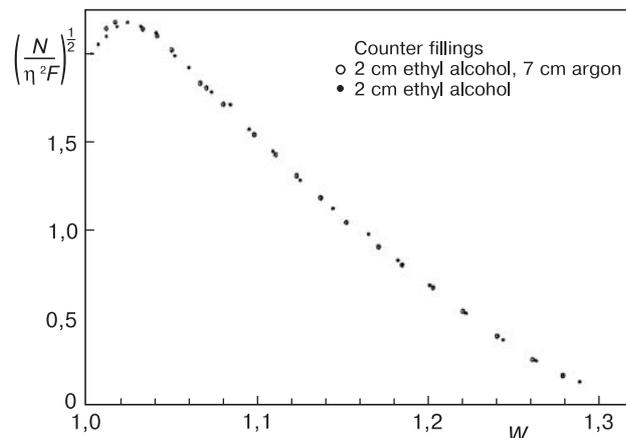
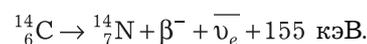


Рис. 7. График Ферми—Кюри ${}^{63}\text{Ni}$ [34]
Fig. 7. ${}^{63}\text{Ni}$ Fermi—Curie curve [34]

вероятности его поглощения ядром. Однако в ходе реакции ${}^7\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ не уменьшается общее число нейтронов, что благоприятным образом сказывается на применении подобных бланкетов в ДТ-ядерных реакторах [31]. В среднем реактор мощностью 3 ГВт способен наработать порядка 5—8 кг Т в год [32].

Изотоп ${}^{14}\text{C}$. Известно о 14 изотопах углерода. В природе встречаются два стабильных изотопа ${}^{12}\text{C}$ и ${}^{13}\text{C}$ и один радиоактивный ${}^{14}\text{C}$ [24].

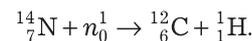
Изотоп ${}^{14}\text{C}$ распадается по β^- -каналу с периодом полураспада ~ 5700 лет [33] с образованием стабильного изотопа ${}^{14}\text{N}$:



На рис. 7 представлен график Ферми—Кюри для изотопа ${}^{14}\text{C}$ [34]. Свойства ${}^{14}\text{C}$ представлены ниже [33].

Тип распада	β^- (100%)
Период полураспада	5700 лет
Максимальная энергия β^- -частицы	0,155 МэВ
Средняя энергия β^- -частицы	40,495 кэВ
Энергия ионизации $\text{T} \rightarrow \text{T}^+ + e^-$	13,595 эВ
Энергия диссоциации $\text{T}_2 \rightarrow 2\text{T}$	4,591 эВ
Активность на грамм	$2 \cdot 10^{15}$ Бк (54 кКи)

В природе ${}^{14}\text{C}$ образуется главным образом в верхних слоях атмосферы при взаимодействии нейтронов космического излучения с ${}^{14}\text{N}$ по реакции ${}^{14}\text{N}(n,p){}^{14}\text{C}$ [35]:



Эффективное сечение реакции составляет $\sim 1,83$ барн [36]. Суммарная активность природного изотопа ${}^{14}\text{C}$ — $\sim 1,5 \cdot 10^{15}$ Бк/год. По данным на 1998 г., активность изотопа, произведенного в результате ядерных реакций и как побочный продукт атомных станций, составляет $\sim 1,1 \cdot 10^{15}$ Бк/год.

Химический состав содержащих изотопы ^{14}C соединений в выбросах ядерных реакторов зависит от типа последних:

– в выбросах реакторов типа BWR ^{14}C находится в форме CO_2 (95 %), CO (2,5 %) и в виде гидрокарбонатов;

– в выбросах реакторов типа PWR — CH_4 и C_2H_6 (80 %), CO_2 и CO (5 %);

– в реакторах типа РБМК ^{14}C выделяется как побочный продукт при облучении N—He—смеси системы гелиевого заполнения реактора [37], активность оценивается в 10^{11} Бк/(МВт·г).

Наиболее высокий нормализованный выброс у реакторов на тяжелой воде (**НВР**) — $(1,0–1,7) \times 10^{13}$ Бк/(ГВт·г), а наименьший у реакторов типа PWR и BWR — $2,5 \cdot 10^{11}$ Бк/(ГВт·г) [38].

В качестве материала для получения ^{14}C в нейтронном потоке в бридерах используют $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, AlN или NH_4NO_3 .

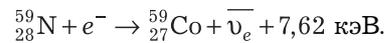
Максимальный пробег β -частиц R_m в воздухе составляет ~20 см. Энергия β -частиц довольно низкая, вследствие чего не требуется использование дополнительной защиты рабочего персонала, так как излучение полностью останавливается кожей. Лишь в случае использования больших объемов изотопа наблюдается появление тормозного излучения.

Обогащение изотопа ^{14}C в основном производят химическими методами, однако для наработки

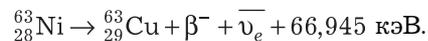
лабораторных объемов изотопа или для проведения высокоточного радиоуглеродного анализа могут применять метод лазерного обогащения [39].

Как правило, $^{14}\text{CO}_2$, образующийся в результате реакции, адсорбируется при помощи водного раствора NaOH и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с образованием $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$. Это является стандартной химической формой для хранения или дальнейшего использования для приготовления продуктов на основе ^{14}C . Изотопная чистота $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ обычно находится в пределах 80–90 %, средняя удельная активность при этом составляет ~50–56 Ки/моль [40].

Изотоп ^{63}Ni . Никель в природе встречается в виде пяти стабильных изотопов ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni и ^{64}Ni и 27 радиоактивных [41], из которых лишь 2 долгоживущих: ^{59}Ni (электронный захват с вероятностью ~100 %, $T_{1/2} = 76000$ лет [42], испускает характеристическое рентгеновское излучение энергией ~7 кэВ [43]) и ^{63}Ni (β^- -распад):



Изотоп ^{63}Ni распадается по β^- -каналу с периодом полураспада ~101,2 года с образованием стабильного изотопа ^{63}Cu , испусканием β^- -частицы и антинейтрино с достаточно низкой максимальной энергией [44], что делает возможным применение данного изотопа без использования массивных поглощающих экранов.



На рис. 8 представлен энергетический β^- -спектр [45] и график Ферми—Кюри ^{63}Ni [46]. Свойства изотопа ^{63}Ni представлены ниже [44, 47].

Тип распада	β^- (100 %)
Период полураспада	101,2 года
Максимальная энергия	
β^- -частицы	66,945 кэВ
Средняя энергия β^- -частицы	17,13 кэВ
Активность на 1 г	2,113 ТБк (57,108 Ки)
Мощность на 1 ТБк	2,744 мкВт

Форма β^- -спектра и максимальная энергия β^- -частицы ^{63}Ni зависят от формы и толщины эмитирующего образца, так как в реальном образце часть энергии затрачивается на образование дефектов и метастабильных состояний, смещая энергетический максимум в сторону низких энергий [48].

В общем случае поверхностную активность можно оценить по формуле

$$A = A_\infty (1 - e^{-\mu x}), \quad (6)$$

где A — измеренная активность; A_∞ — эмпирическая константа, характеризующая «насыщенность» рас-

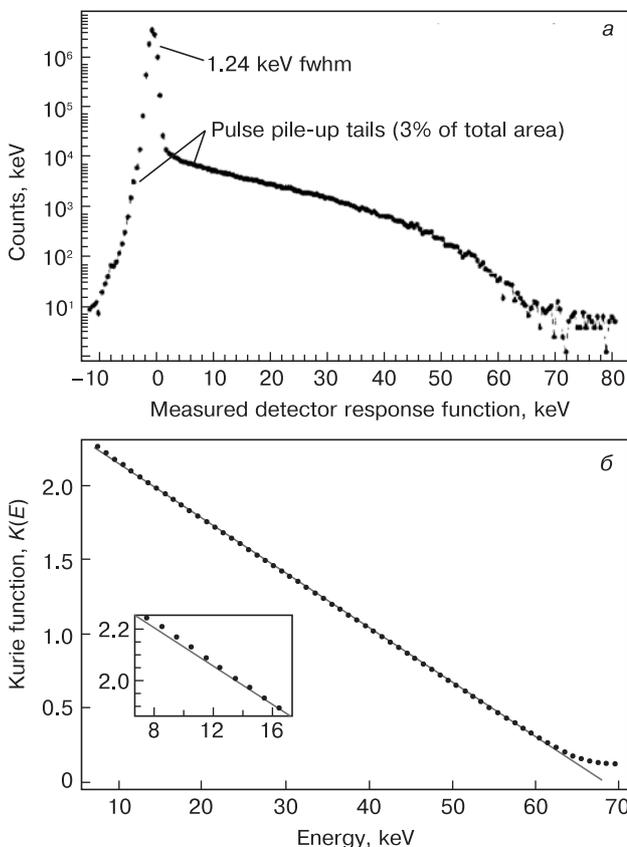


Рис. 8. Энергетический β^- -спектр [45] (а) и график Ферми—Кюри ^{63}Ni [46] (б)

Fig. 8. (a) β^- energy spectrum and (б) Fermi—Curie curve of ^{63}Ni [46]

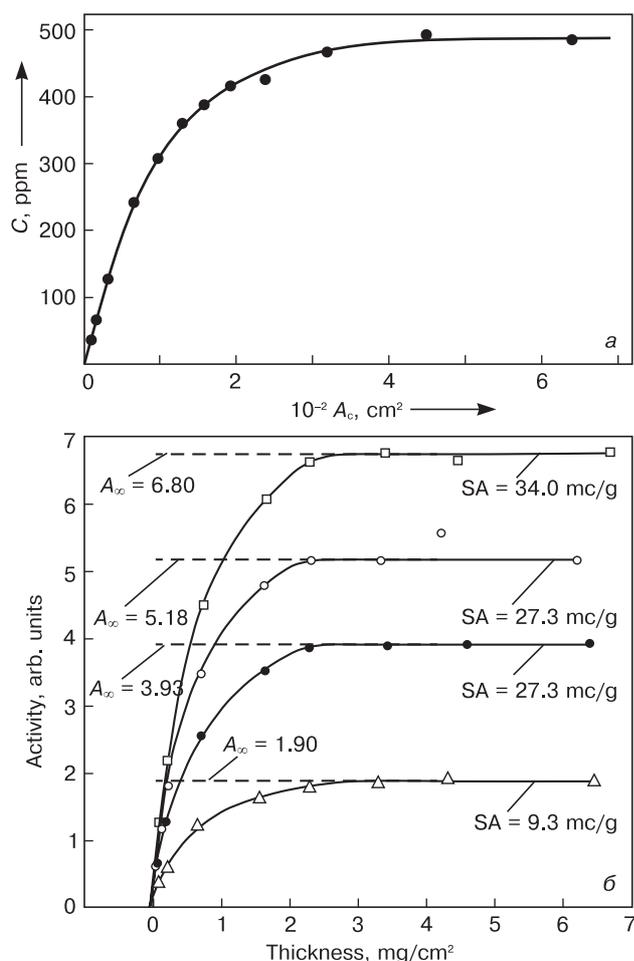


Рис. 9. Зависимости активности пленки ^{63}Ni от толщины пленки (а) и удельной активности раствора (б) [49, 50]

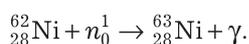
Fig. 9. ^{63}Ni film activity as a function of (a) film thickness and (b) unit activity of solution [49, 50]

твора (величина активности полубесконечного образца); x — толщина слоя ^{63}Ni , $\text{мг}/\text{см}^2$; μ — коэффициент поглощения, $\text{см}^2/\text{мг}$.

На рис. 9 представлены графики зависимости активности пленок ^{63}Ni , осажденных из водных растворов $^{63}\text{NiCl}_2$ с разной удельной активностью методом гальванического осаждения на Pt-электрод [49, 50].

Значение коэффициента поглощения, по разным данным, лежит в интервале $1,56\text{—}1,6\text{ см}^2/\text{мг}$ [49].

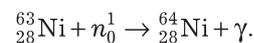
Наработка ^{63}Ni производится по реакции $^{62}\text{Ni}(n,\gamma)^{63}\text{Ni}$ [52]:



Эффективное сечение реакции $^{62}\text{Ni}(n,\gamma)^{63}\text{Ni}$ составляет $\sim 14,5$ барн [51—53]. Довольно большой объем ^{63}Ni образуется в результате облучения стального корпуса реактора и компонентов системы охлаждения, которые изготавливают с использованием нержавеющей сталей, содержащих до 20 % Ni [43].

Промышленная наработка изотопа ^{63}Ni производится из металлических мишеней ^{62}Ni с обогаще-

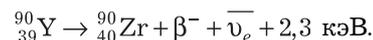
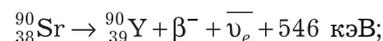
нием $\sim 99\%$. Неблагоприятным фактором является тот факт, что в ходе проведения процесса наработки изотоп ^{63}Ni переходит в изотоп ^{64}Ni по реакции $^{63}\text{Ni}(n,\gamma)^{64}\text{Ni}$:



Эффективное сечение реакции $^{63}\text{Ni}(n,\gamma)^{64}\text{Ni}$ составляет ~ 24 барн [51]. Исходя из этого, график соотношения изотопов при наработке $^{62}\text{Ni}/^{63}\text{Ni}$ имеет максимум при времени облучения мишени $0,8\text{—}1,5$ года, так как дальнейшая выдержка мишени в бридере приводит к образованию значительного объема ^{64}Ni . Для наработки $280\text{—}320$ Ки ^{63}Ni время облучения составляет $\sim 3500\text{—}4000$ ч. На рис. 10 представлена схема технологического цикла производства изотопа ^{63}Ni . Изотопная чистота продукта после разделения — $80\text{—}90\%$ [54].

Изотоп ^{90}Sr . Стронций (Sr) имеет 35 изотопов. Стабильными являются четыре ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr . Долгоживущий — только один ^{90}Sr (β^- -распад с вероятностью $\sim 100\%$, $T_{1/2} = 28,79$ года) [55].

Изотоп ^{90}Sr распадается по β^- -каналу с периодом полураспада $\sim 28,79$ года с испусканием β^- -частицы и антинейтрино с максимальной энергией 546 кэВ и образованием нестабильного изотопа ^{90}Y , который, в свою очередь, распадается по β^- -каналу с периодом полураспада ~ 64 ч с испусканием β^- -частицы с энергией $\sim 2,3$ МэВ и образованием стабильного изотопа ^{90}Zr [56]:



Основной источник получения изотопа ^{90}Sr — переработка отработанного ядерного топлива (U и Pu) с использованием методов экстракции и ионного обмена, где ^{90}Sr является одним из дочерних продуктов распада [57].

В виде ^{90}SrO и $^{90}\text{SrTiO}_3$ изотоп ^{90}Sr активно применяется для создания нагревательных элементов РИТЭГов.

Высокоэнергетические β^- -частицы значительно снижают выходные параметры полупроводниковых преобразователей, так как в процессе работы создается большое число радиационных дефектов [58, 59].

Дополнительным препятствием для использования ^{90}Sr в качестве энергетического материала в переносных портативных устройствах является значительный уровень тормозного излучения [60].

Изотоп ^{147}Pm . Прометий (Pm) не имеет стабильных изотопов и в природе встречается лишь в виде дочерних продуктов распада. Прометий имеет 31 изотоп, из которых долгоживущими являются следующие:

— ^{143}Pm и ^{144}Pm (β^+ -распад, $T_{1/2} = 265$ и 363 дня соответственно);

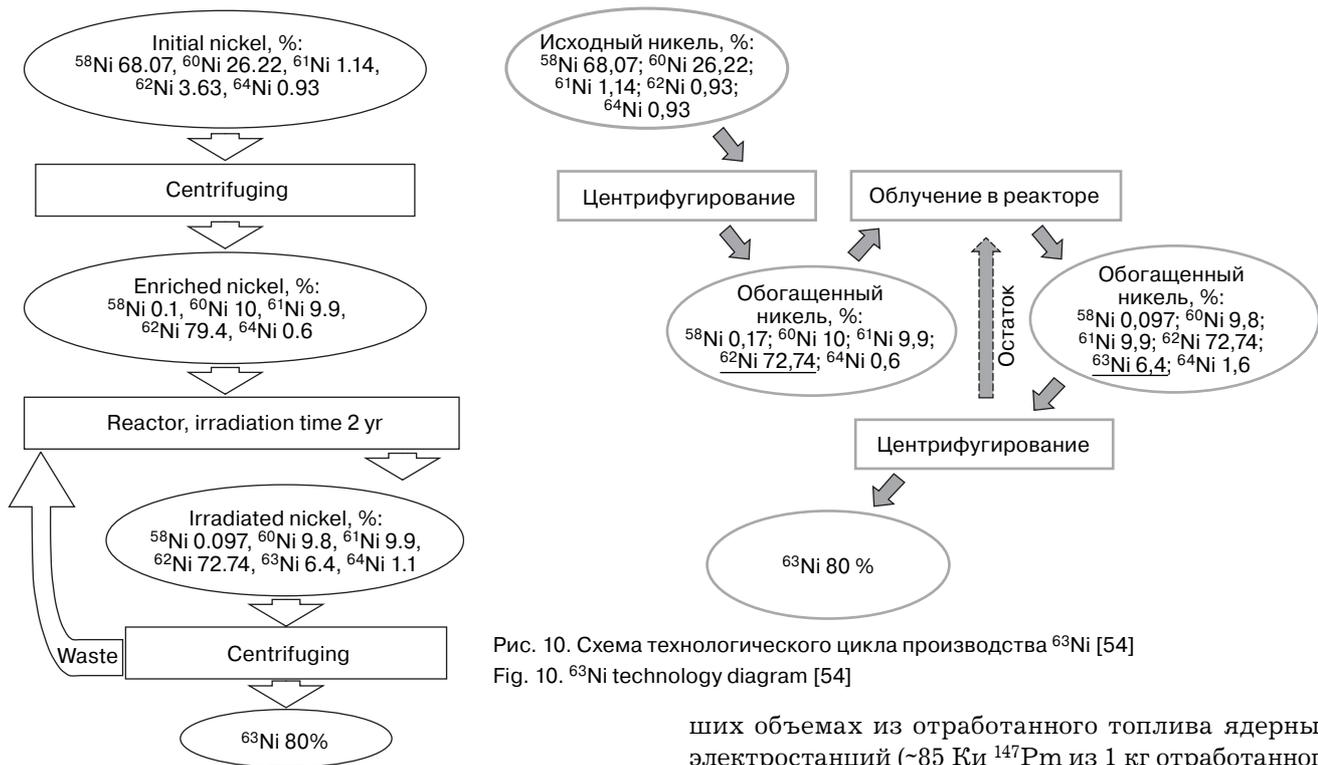
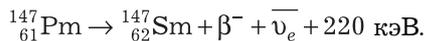


Рис. 10. Схема технологического цикла производства ⁶³Ni [54]
Fig. 10. ⁶³Ni technology diagram [54]

- ¹⁴⁵Pm (электронный захват с вероятностью ~100 %, T_{1/2} = 17,7 года);
- ¹⁴⁶Pm (β⁻-распад с вероятностью 34 %, электронный захват с вероятностью 66 %, T_{1/2} = 5,53 года);
- ¹⁴⁷Pm (β⁻-распад с вероятностью ~ 100 %, T_{1/2} = 2,62 года) [61].



Изотоп ¹⁴⁷Pm распадается по β⁻-каналу с периодом полураспада ~2,62 года с образованием стабильного изотопа ¹⁴⁷Sm, испусканием β-частицы и антинейтрино с максимальной энергией 220 кэВ. Также при распаде с вероятностью ~2,85 · 10⁻³ % образуется γ-квант с энергией 121 кэВ, что предъявляет дополнительные требования к защите от облучения. Так, при работе с источником ¹⁴⁷Pm с активностью 76,7 Ки персоналу необходимо использовать свинцовые экраны толщиной ~8 см [62].

На рис. 11 представлен энергетический β⁻-спектр ¹⁴⁷Pm [59] и график Ферми—Кюри [34]. Ниже приведены основные свойства изотопа ¹⁴⁷Pm.

Тип распада	β ⁻ (100 %)
Период полураспада	2,62 года
Максимальная энергия β-частицы.....	220 кэВ
Средняя энергия β-частицы.....	62 кэВ
Активность на 1 г.....	36,26 ТБк (980 Ки)

Изотоп ¹⁴⁷Pm является продуктом распада ²³⁵U [63], что позволяет получать его в достаточно боль-

ших объемах из отработанного топлива ядерных электростанций (~85 Ки ¹⁴⁷Pm из 1 кг отработанного топлива ²³⁵U).

Также ¹⁴⁷Pm может быть наработан по ядерной реакции ¹⁴⁶Nd(n,γ)¹⁴⁷Nd(β⁻)¹⁴⁷Pm. Нароботка составляет ~10 Ки ¹⁴⁷Pm при облучении в потоке нейтронов 100 г мишени Nd в течение 240 сут. [64].

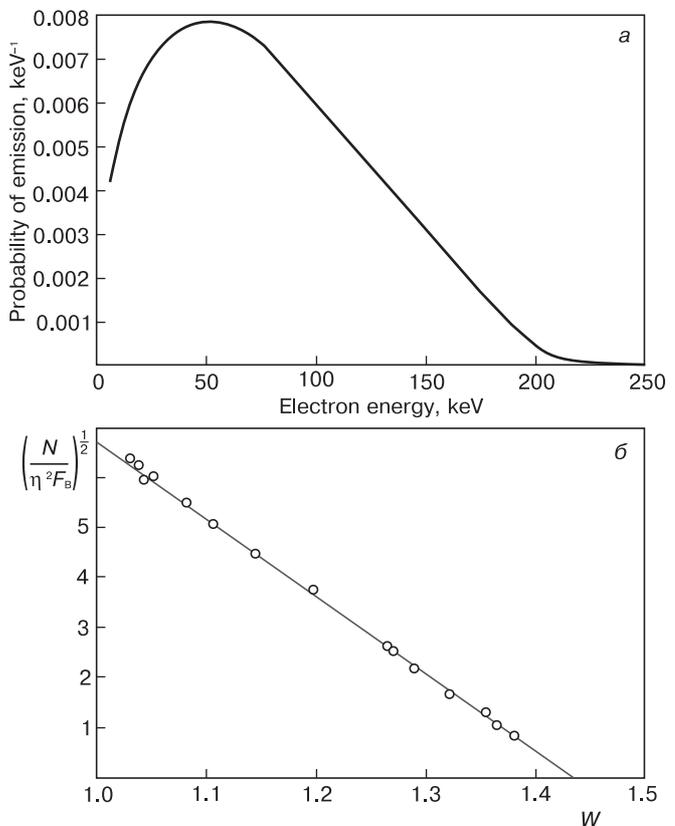


Рис. 11. Энергетический β⁻-спектр [59] (а) и график Ферми—Кюри [34] ¹⁴⁷Pm (б)
Fig. 11. ¹⁴⁷Pm β energy spectrum [59] and Fermi—Curie curve [34]

обогащение изотопов производится методом ионного обмена [65].

Изотоп ^{147}Pm широко используется в качестве источника электронов для детекторов электронного захвата, приборов контроля запыленности, а также, как изотопы T и ^{85}Kr , в радиoluminesцентных лампах.

Заключение

В долговременных источниках питания, функционирующих на основе радиоактивного распада нестабильных изотопов, принципиально возможно использовать незначительное число элементов из всей таблицы Менделеева. При этом, принимая во внимание радиационную безопасность, технологические аспекты создания источников питания и т. д., лишь β -распад имеет перспективы практического применения, причем только изотопов T , ^{14}C , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{147}Pm .

Однако у стронция и прометия большие энергии β -электронов, превышающие радиационную стойкость большинства веществ, а у изотопа ^{14}C большой период полураспада и, следовательно, слишком незначительная интенсивность потока электронов. Приемлемыми параметрами для применения в бета-вольтаических генераторах обладают только тритий и изотоп никеля-63. При этом период полураспада трития почти на порядок меньше, чем у никеля, и, следовательно, интенсивность излучения электронов намного выше. Однако тритий — газ, поэтому создание источника с высокой плотностью является непростой задачей. Таким образом, наиболее предпочтительным перспективным материалом, служащим источником энергии в бета-вольтаических генераторах, является изотоп никель-63.

Библиографический список

- Koutitas, G. A review of energy efficiency in telecommunication networks / G. Koutitas, P. Demestichas // *Telfor Journal*. – 2010. – V. 2, N 1. – P. 2—7. URL: http://journal.telforrs/Published/Vol2No1/Vol2No1_A1.pdf
- Bose, B. K. Global energy scenario and impact of power electronics in 21st century / B. K. Bose // *IEEE Transactions on Industrial Electronics*. – 2013. – V. 60, N 7. – P. 2638—2651. DOI: 10.1109/TIE.2012.2203771
- Paradiso, J. A. Energy scavenging for mobile and wireless electronics / J. A. Paradiso, T. Starner // *IEEE Pervasive Computing*. – 2005. – V. 4, N 1. – P. 18—27. DOI: 10.1109/MPRV.2005.9
- Moseley, H. G. J. The Attainment of high potentials by the use of radium / H. G. J. Moseley, J. H. Fellow // *Proc. Royal Society of London A*. – 1913. – V. 88, N 605. – P. 471—476. DOI: 10.1098/rspa.1913.0045
- Singh, N. Radioisotopes — Applications in Physical Sciences / N. Singh. – Rijeka (Croatia): InTech, 2011. – 496 p. DOI: 10.5772/858
- Huffman, F. N. Nuclear-fueled cardiac pacemakers / F. N. Huffman, C. Norman // *Chest*. – 1974. – V. 65, N 6. – P. 667—672. DOI: 10.1378/chest.65.6.667
- Wei, X. Power sources and electrical recharging strategies for implantable medical devices / X. Wei, J. Liu // *Frontiers of Energy and Power Engineering in China*. – 2008. – V. 2. – N 1. – P. 1—13. DOI: 10.1007/s11708-008-0016-3
- Whalen, S. A. Improving power density and efficiency of miniature radioisotopic thermoelectric generators / S. A. Whalen, C. A. Applett, T. L. Aselage // *J. Power Sources*. – 2008. – V. 180, N 1. – P. 657—663. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.01.080
- Olsen, L. C. Betavoltaic power sources / L. C. Olsen, P. Cabauy, B. J. Elkind // *Physics Today*. – 2012. – V. 65, N 12. – P. 35—38. DOI: 10.1063/PT.3.1820
- Seaborg, G. T. Table of isotopes / G. T. Seaborg // *Rev. Modern Phys.* – 1944. – V. 16, N 1. – P. 1—32. DOI: 10.1103/RevModPhys.30.585
- Баранов, В. Ю. Изотопы: свойства, получение, применение / В. Ю. Баранов. – М.: Физматлит, 2005. – 600 с.
- By, Ц. С. Бета-распад / Ц. С. Бу, С. А. Мошковский. – М.: Атомиздат, 1970. – 397 с.
- Lewis, V. E. Beta decay of tritium / V. E. Lewis // *Nuclear Phys. A*. – 1970. – V. 151, N 1. – P. 120—128. DOI: 10.1016/0375-9474(70)90972-3
- Daris, R. Beta decay of tritium / R. Daris, C. St-Pierre // *Nuclear Phys. A*. – 1969. – V. 138, N 3. – P. 545—555. DOI: 10.1016/0375-9474(69)90237-1
- Windle, W. F. Microwatt radioisotope energy converters / W. F. Windle // *IEEE Transactions on Aerospace*. – 1964. – V. 2, N 2. – P. 646—651. DOI: 10.1109/TA.1964.4319649
- Rappaport, P. Radioactive charging effects with a dielectric medium / P. Rappaport, E. G. Lindler // *J. Appl. Phys.* – 1953. – V. 24, N 9. – P. 1110—1114. DOI: 10.1063/1.1721457
- Müller, S. Search for an admixture of a 17 keV neutrino in the β decay of ^{35}S / S. Müller, Ch. Shping, H. Daniel, O. Dragoun, N. Dragounová, H. Hagn, E. Hechtel, K.-H. Hiddemann, A. Špalek // *Zeitschrift für Naturforschung A*. – 1994. – V. 49, N 9. – P. 874—884. DOI: 10.1515/zna-1994-0910
- Thoennessen, M. Discovery of the isotopes with $11 \leq Z \leq 19$ / M. Thoennessen // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. – 2012. – V. 98, N 5. – P. 933—959. DOI: 10.1016/j.adt.2011.09.002
- Bogue, R. Powering tomorrow's sensor: a review of technologies. Pt 1 / R. Bogue // *Sensor Review*. – 2010. – V. 30, N 3. – P. 182—186. DOI: 10.1108/02602281011051344
- Meier, D. E. Production of ^{35}S for a liquid semiconductor betavoltaic / D. E. Meier, A. Y. Garnov, J. D. Robertson, J. W. Kwon, T. Wacharasindhu // *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2009. – V. 282, N 1. – P. 271—274. DOI: 10.1007/s10967-009-0157-9
- Heim, M. Discovery of the krypton isotopes / M. Heim, A. Fritsch, A. Schuh, A. Shore, M. Thoennessen // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. – 2010. – V. 96, N 4. – P. 333—340. DOI: 10.1016/j.adt.2010.01.001
- Collon, P. Tracing noble gas radionuclides in the environment / P. Collon, W. Kutschera, Z.-T. Lu // *Annual Review of Nuclear and Particle Science*. – 2004. – V. 54. – P. 39—67. DOI: 10.1146/annurev.nucl.53.041002.110622
- Eiting, C. J. Betavoltaic power cells / C. J. Eiting, V. Krishnamoorthy, E. Romero, S. Jones // *Proc. of the 42nd Power Sources Conf.* – 2006. Paper 25.5 – P. 601—605.
- Thoennessen, M. Discovery of isotopes with $Z \leq 10$ / M. Thoennessen // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. – 2012. – V. 98, N 1. – P. 43—62. DOI: 10.1016/j.adt.2011.08.002
- Lewis, G. N. A spectroscopic search for H_3 in concentrated H_2 / G. N. Lewis, F. H. Spedding // *Phys. Rev.* – 1933. – V. 43, N 12. – P. 964—966. DOI: 10.1103/PhysRev.43.964
- Eidinoff, M. L. Upper limit to the tritium content of ordinary water / M. L. Eidinoff // *The Journal of Chemical Physics*. – 1947. – V. 15, N 6. – P. 416. DOI: 10.1063/1.1746547
- Suhaimi, A. Measurement of $^{14}\text{N}(n,t)^{12}\text{C}$ reaction cross section in the energy range of 5.0 to 10.6 MeV / A. Suhaimi, R. Wölfle, S. M. Qaim, P. Warwick, G. Stöcklin // *Radiochimica Acta*. – 1988. – V. 43, N 3. – P. 133—138. DOI: 10.1524/ract.1988.43.3.133
- Oliver, B. M. Tritium half-life measured by helium-3 growth / B. M. Oliver, H. Farrar IV, M. M. Bretscher // *Applied Radiation and Isotopes*. – 1987. – V. 38, N 11. – P. 959—965. DOI: 10.1016/0883-2889(87)90268-1
- Myers, E. G. Atomic masses of tritium and helium-3 / E. G. Myers, A. Wagner, H. Kracke, B. A. Wesson // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – V. 114, N 1. – P. 013003—1—5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.013003
- Oliphant, M. L. E. Transmutation effects observed with heavy hydrogen / M. L. E. Oliphant, P. Harteck, O. M. Rutherford // *Proc. of the Royal Society of London A*. – 1934. – V. 144, N 853. – P. 692—703. DOI: 10.1098/rspa.1934.0077
- Morgan, L. Tritium breeding control within liquid metal blankets / L. Morgan, J. Pasley // *Fusion Engineering and Design*. – 2013. – V. 88, N 3. – P. 107—112. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2012.11.011
- Matsuura, H. Evaluation of tritium production rate in a gas-cooled reactor with continuous tritium recovery system for

fusion reactors / H. Matsuura, H. Nakaya, Y. Nakao, S. Shimakawa, M. Goto, Sh. Nakagawa, M. Nishikawa // Fusion Engineering and Design. – 2013. – V. 88, N 8–9. – P. 2219–2222. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2013.05.022

33. **Engelkemeir, A. G.** The half-life of radiocarbon (C^{14}) / A. G. Engelkemeir, W. H. Hamill, M. G. Inghram, W. F. Libby // Phys. Rev. – 1949. – V. 75, N 12. – P. 1825–1833. DOI: 10.1103/PhysRev.75.1825

34. **Langer, L. M.** Low energy Beta-Ray spectra: $Pm^{147} S^{35}$ / L. M. Langer, J. W. Motz, H. C. Price, Jr. // Phys. Rev. – 1950. – V. 77, N 7. – P. 798–806. DOI: 10.1103/PhysRev.77.798

35. **Korff, S. A.** On the contribution to the ionization at sea-level produced by the neutrons in the cosmic radiation / S. A. Korff // Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity. – 1940. – V. 45, N 2. – P. 133–134. DOI: 10.1029/TE045i002p00133

36. **Hanna, G. C.** Thermal neutron cross sections and resonance integrals of the reactions $O^{17}(n,\alpha)C^{14}$, $Ar^{36}(n,\alpha)S^{33}$, and $N^{14}(n,p)C^{14}$ / G. C. Hanna, D. B. Primeau, P. R. Tunnicliffe // Canadian Journal of Physics. – 1961. – V. 39, N 12. – P. 1784–1806. DOI: 10.1139/p61-201

37. **Konstantinov, E. A.** ^{14}C emission from RBMK-1500 reactors and features determining it / E. A. Konstantinov, N. A. Korablev, E. N. Solov'ev, V. P. Shamov, V. L. Fedorov, A. M. Litvinov // Soviet Atomic Energy. – 1989. – V. 66, N 1. – P. 77–79. DOI: 10.1007/BF01121081

38. **Choppin, G.** Radiochemistry and nuclear chemistry / G. Choppin, J.-O. Liljenzin, J. Rydberg, C. Ekberg. – Amsterdam; Boston; Heidelberg; London; New York; Oxford; Paris; San Diego; San Francisco; Sydney; Tokyo: Academic Press (Elsevier), 2013. – 866 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-405897-2.01001-6

39. **Mannik, L.** Laser enrichment of carbon-14 / L. Mannik, S. K. Brown // Appl. Phys. B. – 1985. – V. 86, N 2. – P. 79–86. DOI: 10.1007/BF00692553

40. **Voges, R.** Preparation of compounds labeled with tritium and carbon-14 / R. Voges, J. R. Heys, T. Moenius. – Wiley, 2009. – 682 p.

41. **Garofali, K.** Discovery of chromium, manganese, nickel, and copper isotopes / K. Garofali, R. Robinson, M. Thoennessen // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 2012. – V. 98, N 2. – P. 356–372. DOI: 10.1016/j.adt.2011.11.002

42. **Gresits, I.** Determination of soft X-ray emitting isotopes in radioactive liquid wastes of nuclear power plants / I. Gresits, S. Tolgyesi // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2003. – V. 258, N 1. – P. 107–112. DOI: 10.1023/A:1026214310645

43. **Holm, E.** Radioanalytical studies of fallout ^{63}Ni / E. Holm, P. Rots, B. Skwarzec // International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes. – 1992. – V. 43, N 1–2. – P. 371–376. DOI: 10.1016/0883-2889(92)90107-P

44. **Colle, R.** ^{63}Ni , its half-life and standardization: Revisited / R. Colle, B. E. Zimmerman, P. Cassette, L. Laureano-Perez // Applied Radiation and Isotopes. – 2008. – V. 66, N 1. – P. 60–68. DOI: 10.1016/j.apradiso.2007.07.017

45. **Gaitskell, R. J.** A measurement of the beta spectrum of ^{63}Ni using a new type of calorimetric cryogenic detector / R. J. Gaitskell, L. C. Angrave, N. E. Booth, A. D. Hahn, A. M. Swift // Phys. Lett. B. – 1996. – V. 370, N 1–2. – P. 163–166. DOI: 10.1016/0370-2693(96)00084-6

46. **Angrave, L. C.** Measurement of the atomic exchange effect in nuclear β decay / L. C. Angrave, N. E. Booth, R. J. Gaitskell, G. L. Salmon // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 80, N 8. – P. 1610–1613. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.1610

47. **Coursey, B. M.** The standardization of plutonium-241 and nickel-63 / B. M. Coursey, L. L. Lucas, A. Grau Malonda, E. Garcia-Torano // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1989. – V. 279, N 3. – P. 603–610. DOI: 10.1016/0168-9002(89)91310-7

48. **Le-Bret, C.** Study of the influence of the source quality on the determination of the shape factor of beta spectra / C. Le-Bret, M. Loidl, M. Rodrigues, X. Mougeot, J. Bouchard // J. Low Temperature Physics. – 2012. – V. 167, N 5. – P. 985–990. DOI: 10.1007/s10909-012-0607-6

49. **Sims, G. H. E.** The beta self-absorption of Ni^{63} as metallic nickel / G. H. E. Sims, D. G. Juhnke // International Journal of Applied Radiation and Isotopes. – 1967. – V. 18, N 10. – P. 727–728. DOI: 10.1016/0020-708X(67)90034-8

50. **Gelsema, W. J.** The self-absorption of the beta-radiation of ^{63}Ni in metallic nickel sources / W. J. Gelsema, L. Donk, J. H. T. F. P. v. Enkevort, H. A. Blijleven // Journal of Chemical Education. – 1969. – V. 46, N 8. – P. 528–530. DOI: 10.1021/ed046p528

51. **Barnes, I. L.** Nickel-63: standardization, half-life and neutron-capture cross-section / I. L. Barnes, S. B. Garfinkel, W. B. Mann // The International Journal of Applied Radiation and Isotopes. – 1971. – V. 22, N 12. – P. 777–781. DOI: 10.1016/0020-708X(71)90143-8

52. **Sosnin, L. J.** Production of ^{63}Ni of high specific activity / L. J. Sosnin, I. A. Suvorov, A. N. Tcheltsov, B. I. Rogozev // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1993. – V. 334, N 1. – P. 43–44. DOI: 10.1016/0168-9002(93)90526-N

53. **Numajiri, M.** Estimation of nickel-63 in steel and copper activated at high-energy accelerator facilities / M. Numajiri, Y. Oki, T. Suzuki, T. Miura, M. Taira, Yu. Kanda, K. Kondo // Applied Radiation and Isotopes. – 1994. – V. 45, N 4. – P. 509–514. DOI: 10.1016/0969-8043(94)90116-3

54. **Pustovalov, A. A.** ^{63}Ni -based β -electric current source / A. A. Pustovalov, V. V. Gusev, V. V. Zadde, N. S. Petrenko, L. A. Tsvetkov, A. V. Tikhomirov // Atomic Energy. – 2007. – V. 103, N 6. – P. 353–356. DOI: 10.1007/s10512-007-0151-7

55. **Parker, A. M.** Discovery of rubidium, strontium, molybdenum, and rhodium isotopes / A. M. Parker, M. Thoennessen // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 2012. – V. 98, N 4. – P. 812–831. DOI: 10.1016/j.adt.2012.06.001

56. **Nystrom, A.** Discovery of yttrium, zirconium, niobium, technetium, and ruthenium isotopes / A. Nystrom, M. Thoennessen // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 2012. – V. 98, N 2. – P. 95–119. DOI: 10.1016/j.adt.2011.12.002

57. **Horwitz, E. P.** SREX: A new process for the extraction and recovery of strontium from acidic nuclear waste streams / E. P. Horwitz, M. L. Dietz, D. E. Fisher // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1991. – V. 9, N 1. – P. 1–25. DOI: 10.1080/07366299108918039

58. **Loferski, J. J.** Radiation damage in Ge and Si detected by carrier lifetime changes: Damage thresholds / J. J. Loferski, P. Rappaport // Physical Review. – 1958. – V. 111, N 2. – P. 432–439.

59. **Flicker, H.** Construction of a promethium-147 atomic battery / H. Flicker, J. J. Loferski, T. S. Elleman // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1964. – V. 11, N 1. – P. 2–8. DOI: 10.1109/TEED.1964.15271

60. **Manjunatha, H. C.** External bremsstrahlung of ^{90}Sr – ^{90}Y , ^{147}Pm and ^{204}Tl in detector compounds / H. C. Manjunatha, B. Rudraswamy // Radiation Physics and Chemistry. – 2013. – V. 85. – P. 95–101. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.12.022

61. **May, E.** Discovery of cesium, lanthanum, praseodymium and promethium isotopes / E. May, M. Thoennessen // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 2012. – V. 98, N 5. – P. 960–982. DOI: 10.1016/j.adt.2011.09.005

62. **Reader, J.** Promethium 147 hyperfine structure under high resolution / J. Reader, S. P. Davis // Journal of the Optical Society of America. – 1963. – V. 53, N 4. – P. 431–435. DOI: 10.1364/JOSA.53.000431

63. **Gorshkov, V. K.** ^{235}U fission product yields in the rare earth region / V. K. Gorshkov, R. N. Ivanov, G. M. Kukabadze, I. A. Reformatsky // Journal of Nuclear Energy. – 1958. – V. 8, N 1–3. – P. 69–73. DOI: 10.1016/0891-3919(58)90010-X

64. **Lee, C.-S.** Chemical study on the separation and purification of promethium-147 / C.-S. Lee, Y.-M. Wang, W.-L. Cheng, G. Ting // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1989. – V. 130, N 1. – P. 21–37. DOI: 10.1007/BF02037697

65. **Yoshida, M.** A rapid separation method for determination of promethium-147 and samarium-151 in environmental samples with high performance liquid chromatography / M. Yoshida, S. Sumiya, H. Watanabe, K. Tobita // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1995. – V. 197, N 2. – P. 219–227. DOI: 10.1007/BF02036001

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы») (ID проекта RFMEFI57815X0102).

Radioactive isotopes betavoltaic generator technology

A. S. Bykov¹, M. D. Malinkovich¹, I. V. Kubasov¹, A. M. Kislyuk¹, D. A. Kiselev¹, S. V. Ksenich¹,
R. N. Zhukov¹, A. A. Temirov¹, M. V. Chichkov¹, A. A. Polisan¹, Yu. N. Parkhomenko¹

¹ *National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

Abstract. In this article we have analyzed radioactive isotope applications in the technology of autonomous power supplies and the materials used in radioisotope thermoelectric generators (RTGs), justified the advantage of manufacturing betavoltaic generators, compared them with other electric power sources and considered the mechanism of β -decay and positioned it among other types of nuclear transformations. We have also drawn up the basic radiation safety requirements to the materials used for the hull and the converter, analyzed some earlier designs of radioisotope betavoltaic sources and set up a list of isotopes suitable as energy sources in betavoltaic generators. Furthermore, we have analyzed methods of obtaining radioactive materials which exhibit β -decay, their basic properties and abundance in nature. In conclusion, the choice of nickel-63 isotope has been selected as preferable for betavoltaic generators due to the optimum combination of half-life, average particle energy and radiation intensity.

Keyword: power supplies, betavoltaic generators, radioactive radiation, isotopes

References

- Koutitas G., Demestichas P. A review of energy efficiency in telecommunication networks. *Telfor journal*, 2010, vol. 2, no. 1, pp. 2–7. URL: http://journal.telfor.rs/Published/Vol2No1/Vol2No1_A1.pdf
- Bose B. K. Global energy scenario and impact of power electronics in 21st century. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2013, vol. 60, no. 7, pp. 2638–2651. DOI: 10.1109/TIE.2012.2203771
- Paradiso J. A., Starnar T. Energy scavenging for mobile and wireless electronics. *IEEE Pervasive Computing*, 2005, vol. 4, no. 1, pp. 18–27. DOI: 10.1109/MPRV.2005.9
- Moseley H. G. J., Fellow J. H. The Attainment of high potentials by the use of radium. *Proc. Royal Society of London A*, 1913, vol. 88, no. 605, pp. 471–476. DOI: 10.1098/rspa.1913.0045
- Singh N. Radioisotopes — Applications in Physical Sciences. Rijeka (Croatia): InTech, 2011. 496 p. DOI: 10.5772/858
- Huffman F. N., Norman C. Nuclear-fueled cardiac pacemakers. *Chest*, 1974, vol. 65, no. 6, pp. 667–672. DOI: 10.1378/chest.65.6.667
- Wei X., Liu J. Power sources and electrical recharging strategies for implantable medical devices. *Frontiers of Energy and Power Engineering in China*, 2008, vol. 2, no. 1, pp. 1–13. DOI: 10.1007/s11708-008-0016-3
- Whalen S. A., Apblett C. A., Aselage T. L. Improving power density and efficiency of miniature radioisotopic thermoelectric generators. *J. Power Sources*, 2008, vol. 180, no. 1, pp. 657–663. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.01.080
- Olsen L. C., Cabaay P., Elkind B. J. Betavoltaic power sources. *Physics Today*, 2012, vol. 65, no. 12, pp. 35–38. DOI: 10.1063/PT.3.1820
- Seaborg G. T. Table of isotopes. *Rev. Modern Physics*, 1944, vol. 16, no. 1, pp. 1–32. DOI: 10.1103/RevModPhys.30.585
- Baranov V. Yu. *Izotopy: svoystva, poluchenie, primenenie* [Isotopes: properties, production, application]. Moscow: Fizmatlit, 2005. 600 p. (In Russ.)
- Wu Ts. S., Moshkovskii S. A. *Beta-raspad* [Beta decay]. Moscow: Atomizdat, 1970. 397 p. (In Russ.)
- Lewis V. E. Beta decay of tritium. *Nuclear Phys.*, 1970, vol. A151, pp. 120–128. DOI: 10.1016/0375-9474(70)90972-3
- Daris R., St-Pierre C. Beta decay of tritium. *Nuclear Phys.*, 1969, vol. A138, pp. 545–555. DOI: 10.1016/0375-9474(69)90237-1
- Windle W. F. Microwatt radioisotope energy converters. *IEEE Transactions on Aerospace*, 1964, vol. 2, no. 2, pp. 646–651. DOI: 10.1109/TA.1964.4319649
- Rappaport P., Linder E. G. Radioactive charging effects with a dielectric medium. *J. Appl. Phys.*, 1953, vol. 24, no. 9, pp. 1110–1114. DOI: 10.1063/1.1721457
- Müller S., Shping Ch., Daniel H., Dragoun O., Dragounová N., Hagn H., Hecht E., Hiddemann K.-H., Špalek A. Search for an admixture of a 17 keV neutrino in the β decay of ³⁵S. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1994, vol. 49, no. 9, pp. 874–884. DOI: 10.1515/zna-1994-0910
- Thoennessen M. Discovery of the isotopes with $11 \leq Z \leq 19$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2012, vol. 98, no. 5, pp. 933–959. DOI: 10.1016/j.adt.2011.09.002
- Bogue R. Powering tomorrow's sensor: a review of technologies. Pt 1. *Sensor Review*, 2010, vol. 30, no. 3, pp. 182–186. DOI: 10.1108/02602281011051344
- Meier D. E., Garnov A. Y., Robertson J. D., Kwon J. W., Wacharasinghu T. Production of ³⁵S for a liquid semiconductor betavoltaic. *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2009, vol. 282, no. 1, pp. 271–274. DOI: 10.1007/s10967-009-0157-9
- Heim M., Fritsch A., Schuh A., Shore A., Thoennessen M. Discovery of the krypton isotopes. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2010, vol. 96, no. 4, pp. 333–340. DOI: 10.1016/j.adt.2010.01.001
- Collon P., Kutschera W., Lu Z.-T. Tracing noble gas radionuclides in the environment. *Annual Review of Nuclear and Particle Science*, 2004, vol. 54, pp. 39–67. DOI: 10.1146/annurev.nucl.53.041002.110622
- Eiting C. J., Krishnamoorthy V., Romero E., Jones S. Beta-voltaic power cells. *Proc. of the 42nd Power Sources Conf.*, 2006, pp. 601–605.
- Thoennessen M. Discovery of isotopes with $Z \leq 10$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2012, vol. 98, no. 1, pp. 43–62. DOI: 10.1016/j.adt.2011.08.002
- Lewis G. N., Spedding F. H. A spectroscopic search for H₃ in concentrated H₂. *Physical Review*, 1933, vol. 43, no. 12, pp. 964–966. DOI: 10.1103/PhysRev.43.964
- Eidinoff M. L. Upper limit to the tritium content of ordinary water. *The Journal of Chemical Physics*, 1947, vol. 15, no. 6, pp. 416. DOI: 10.1063/1.1746547
- Suhaimi A., Wölfe R., Qaim S. M., Warwick P., Stöcklin G. Measurement of ¹⁴N(n,t)¹²C reaction cross section in the energy range of 5.0 to 10.6 MeV. *Radiochimica Acta*, 1988, vol. 43, no. 3, pp. 133–138. DOI: 10.1524/ract.1988.43.3.133
- Oliver B. M., Farrar IV H., Bretscher M. M. Tritium half-life measured by helium-3 growth. *Applied Radiation and Isotopes*, 1987, vol. 38, no. 11, pp. 959–965. DOI: 10.1016/0883-2889(87)90268-1
- Myers E. G., Wagner A., Kracke H., Wesson B. A. Atomic masses of tritium and helium-3. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, vol. 114, no. 1, pp. 013003–1–5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.013003
- Oliphant M. L. E., Harteck P., Rutherford O. M. Transmutation effects observed with heavy hydrogen. *Proc. Royal Society of London A*, 1934, vol. 144, no. 853, pp. 692–703. DOI: 10.1098/rspa.1934.0077
- Morgan L., Pasley J. Tritium breeding control within liquid metal blankets. *Fusion Engineering and Design*, 2013, vol. 88, no. 3, pp. 107–112. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2012.11.011
- Matsuura H., Nakaya H., Nakao Y., Shimakawa S., Goto M., Nakagawa Sh., Nishikawa M. Evaluation of tritium production rate in a gas-cooled reactor with continuous tritium recovery system for fusion reactors. *Fusion Engineering and Design*, 2013, vol. 88, no. 8–9, pp. 2219–2222. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2013.05.022

Information about authors:

Alexander S. Bykov¹ — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor (xalex1349@mail.ru); **Mikhail D. Malinkovich**¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (malinkovich@yandex.ru); **Ilya V. Kubasov**¹ — Assistant; **Alexander M. Kislyuk**¹ — Master Student; **Dmitry A. Kiselev**¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher; **Sergey V. Ksenich**¹ — Engineer; **Roman N. Zhukov**¹ — Engineer; **Alexander A. Temirov**¹ — Assistant; **Maxim V. Chichkov**¹ — Engineer; **Andrey A. Polisan**¹ — Dr. Sci. (Eng.), Professor; **Yury N. Parkhomenko**¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor.

33. Engelkemeir A. G., Hamill W. H., Inghram M. G., Libby W. F. The half-life of radiocarbon (C^{14}). *Phys. Rev.*, 1949, vol. 75, no. 12, pp. 1825–1833. DOI: 10.1103/PhysRev.75.1825
34. Langer L. M., Motz J. W., Price, Jr. H. C. Low energy Beta-Ray spectra: Pm^{147} S^{35} . *Phys. Rev.*, 1950, vol. 77, no. 7, pp. 798–806. DOI: 10.1103/PhysRev.77.798
35. Korff S. A. On the contribution to the ionization at sea-level produced by the neutrons in the cosmic radiation. *Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity*, 1940, vol. 45, no. 2, pp. 133–134. DOI: 10.1029/TE045i002p00133
36. Hanna G. C., Primeau D. B., Tunnicliffe P. R. Thermal neutron cross sections and resonance integrals of the reactions $O^{17}(n,\alpha)C^{14}$, $Ar^{36}(n,\alpha)S^{33}$, and $N^{14}(n,p)C^{14}$. *Canadian Journal of Physics*, 1961, vol. 39, no. 12, pp. 1784–1806. DOI: 10.1139/p61-201
37. Konstantinov E. A., Korablev N. A., Solov'ev E. N., Shamov V. P., Fedorov V. L., Litvinov A. M. ^{14}C emission from RBMK-1500 reactors and features determining it. *Soviet Atomic Energy*, 1989, vol. 66, no. 1, pp. 77–79. DOI: 10.1007/BF01121081
38. Choppin G., Liljenzin J.-O., Rydberg J., Ekberg C. *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. Amsterdam; Boston; Heidelberg; London; New York; Oxford; Paris; San Diego; San Francisco; Sydney; Tokyo: Academic Press (Elsevier), 2013. 866 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-405897-2.01001-6
39. Mannik L., Brown S. K. Laser enrichment of carbon-14. *Appl. Phys. B*, 1985, vol. 86, no. 2, pp. 79–86. DOI: 10.1007/BF00692553
40. Voges R., Heys J. R., Moenius T. *Preparation of compounds labeled with tritium and carbon-14*. Wiley, 2009. 682 p.
41. Garofali K., Robinson R., Thoennessen M. Discovery of chromium, manganese, nickel, and copper isotopes. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2012, vol. 98, no. 2, pp. 356–372. DOI: 10.1016/j.adt.2011.11.002
42. Gresits I., Tolgyesi S. Determination of soft X-ray emitting isotopes in radioactive liquid wastes of nuclear power plants. *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2003, vol. 258, no. 1, pp. 107–112. DOI: 10.1023/A:1026214310645
43. Holm E., Rots P., Skwarzec B. Radioanalytical studies of fallout ^{63}Ni . *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Pt A. Applied Radiation and Isotopes*, 1992, vol. 43, no. 1–2, pp. 371–376. DOI: 10.1016/0883-2889(92)90107-P
44. Colle R., Zimmermann B. E., Cassette P., Laureano-Perez L. ^{63}Ni , its half-life and standardization: Revisited. *Applied Radiation and Isotopes*, 2008, vol. 66, no. 1, pp. 60–68. DOI: 10.1016/j.apradiso.2007.07.017
45. Gaitskell R. J., Angrave L. C., Booth N. E., Hahn A. D., Swift A. M. A measurement of the beta spectrum of ^{63}Ni using a new type of calorimetric cryogenic detector. *Physics Letters B*, 1996, vol. 370, no. 1–2, pp. 163–166. DOI: 10.1016/0370-2693(96)00084-6
46. Angrave L. C., Booth N. E., Gaitskell R. J., Salmon G. L. Measurement of the atomic exchange effect in nuclear β decay. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, vol. 80, no. 8, pp. 1610–1613. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.1610
47. Coursey B. M., Lucas L. L., Grau Malonda A., Garcia-Torano E. The standardization of plutonium-241 and nickel-63. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1989, vol. 279, no. 3, pp. 603–610. DOI: 10.1016/0168-9002(89)91310-7
48. Le-Bret C., Loidl M., Rodrigues M., Mougeot X., Bouchard J. Study of the influence of the source quality on the determination of the shape factor of beta spectra. *J. Low Temperature Physics*, 2012, vol. 167, no. 5, pp. 985–990. DOI: 10.1007/s10909-012-0607-6
49. Sims G. H. E., Juhnke D. G. The beta self-absorption of Ni^{63} as metallic nickel. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 1967, vol. 18, no. 11, pp. 727–728. DOI: 10.1016/0020-708X(67)90034-8
50. Gelsema W. J., Donk L., v. Enckevort J. H. T. F. P., Blijleven H. A. The self-absorption of the beta-radiation of ^{63}Ni in metallic nickel sources. *J. Chemical Education*, 1969, vol. 46, no. 8, pp. 528–530. DOI: 10.1021/ed046p528
51. Barnes I. L., Garfinkel S. B., Mann W. B. Nickel-63: standardization, half-life and neutron-capture cross-section. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 1971, vol. 22, no. 12, pp. 777–781. DOI: 10.1016/0020-708X(71)90143-8
52. Sosnin L. J., Suvorov I. A., Tchel'tsov A. N., Rogozev B. I. Production of ^{63}Ni of high specific activity. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 1993, vol. 334, no. 1, pp. 43–44. DOI: 10.1016/0168-9002(93)90526-N
53. Numajiri M., Oki Y., Suzuki T., Miura T., Taira M., Kanda Yu., Kondo K. Estimation of nickel-63 in steel and copper activated at high-energy accelerator facilities. *Applied Radiation and Isotopes*, 1994, vol. 45, no. 4, pp. 509–514. DOI: 10.1016/0969-8043(94)90116-3
54. Pustovalov A. A., Gusev V. V., Zadne V. V., Petrenko N. S., Tsvetkov L. A., Tikhomirov A. V. ^{63}Ni -based β -electric current source. *Atomic Energy*, 2007, vol. 103, no. 6, pp. 353–356. DOI: 10.1007/s10512-007-0151-7
55. Parker A. M., Thoennessen M. Discovery of rubidium, strontium, molybdenum, and rhodium isotopes. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2012, vol. 98, no. 4, pp. 812–831. DOI: 10.1016/j.adt.2012.06.001
56. Nystrom A., Thoennessen M. Discovery of yttrium, zirconium, niobium, technetium, and ruthenium isotopes. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2012, vol. 98, no. 2, pp. 95–119. DOI: 10.1016/j.adt.2011.12.002
57. Horwitz E. P., Dietz M. L., Fisher D. E. SREX: A new process for the extraction and recovery of strontium from acidic nuclear waste streams. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1991, vol. 9, no. 1, pp. 1–25. DOI: 10.1080/07366299108918039
58. Loferski J. J., Rappaport P. Radiation damage in Ge and Si detected by carrier lifetime changes: Damage thresholds. *Physical Review*, 1958, vol. 111, no. 2, pp. 432–439.
59. Flicker H., Loferski J. J., Elleman T. S. Construction of a promethium-147 atomic battery. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1964, vol. 11, no. 1, pp. 2–8. DOI: 10.1109/T-ED.1964.15271
60. Manjunatha H. C., Rudraswamy B. External bremsstrahlung of ^{90}Sr – ^{90}Y , ^{147}Pm and ^{204}Tl in detector compounds. *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, vol. 85, pp. 95–101. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.12.022
61. May E., Thoennessen M. Discovery of cesium, lanthanum, praseodymium and promethium isotopes. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2012, vol. 98, no. 5, pp. 960–982. DOI: 10.1016/j.adt.2011.09.005
62. Reader J., Davis S. P. Promethium 147 hyperfine structure under high resolution. *Journal of the Optical Society of America*, 1963, vol. 53, no. 4, pp. 431–435. DOI: 10.1364/JOSA.53.000431
63. Gorshkov V. K., Ivanov R. N., Kukabadze G. M., Reformat'sky I. A. ^{235}U Fission product yields in the rare earth region. *Journal of Nuclear Energy*, 1958, vol. 8, no. 1–3, pp. 69–73. DOI: 10.1016/0891-3919(58)90010-X
64. Lee C.-S., Wang Y.-M., Cheng W.-L., Ting G. Chemical study on the separation and purification of promethium-147. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1989, vol. 130, no. 1, pp. 21–37. DOI: 10.1007/BF02037697
65. Yoshida M., Sumiya S., Watanabe H., Tobita K. A rapid separation method for determination of promethium-147 and samarium-151 in environmental samples with high performance liquid chromatography. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1995, vol. 197, no. 2, pp. 219–227. DOI: 10.1007/BF02036001

Acknowledgements. The work was performed with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Federal Target Program for Research and Developments in Top Priority Development Fields of Russian Science and Technology for 2014–2020 (Project ID RFMEF157815X0102).

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 4. С. 235–240.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-4-235-240

УДК 621.315.592

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ТЕЛЛУРА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОНИКИ И ФОТониКИ

© 2016 г. М. Б. Гришечкин¹, Е. Н. Можевитина¹, А. В. Хомяков¹,
М. П. Зыкова¹, Р. И. Аветисов², И. Х. Аветисов¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Миусская пл., д. 9, Москва, 125047, Россия

²ООО «АРМОЛЕД»,
Миусская пл., д. 9, стр. 5, Москва, 125047, Россия

Для проведения процесса получения высокочистого теллура методом вакуумной дистилляции предложена конструкция реактора из высокочистых кварцевого стекла и графита. В ходе процесса расплав теллура испаряется, пар переносится из горячей части системы в более холодную и конденсируется в виде твердой фазы (дистиллята) без образования жидкости. Изучены закономерности перераспределения примесей между дистиллятом и кубовым остатком, а также пространственное распределение примесей в дистилляте при проведении очистки металлического теллура. Установлено, что часть примесей, например щелочные металлы, Zn, Ni, V, редкоземельные металлы распределены равномерно по длине дистиллята (20 см). В то же время концентрация Se в дальней (от перегонного куба) части дистиллята превышает концентрацию в ближней части на порядок.

Ключевые слова: высокочистые материалы, теллур, вакуумная дистилляция, масс-спектрометрия с индуктивной связанной плазмой.

Введение

В настоящее время высокочистый теллур (6N или лучше) широко используют в полупроводниковой промышленности и ИК-оптике [1–5]. В работах [6–8] описано получение высокочистого теллура так называемыми мокрыми способами, включающими стадии перевода исходного теллура в раствор в окисленной форме с последующим селективным восстановлением соединениями серы (IV) или электрическим током. Однако такие методы имеют низкую производительность, сопряжены с большими трудозатратами, расходом высокочистых кислот и реактивов, а также с образованием значительных количеств жидких отходов, требующих утилизации. Наиболее распространенными методами получения высокочисто-

го теллура являются вакуумная дистилляция и зонная плавка [9, 10]. Теория этих процессов хорошо описана в работе [11]. Проблема производства значительных количеств теллура с чистотой выше 6N остается актуальной задачей. Одной из основных примесей в коммерчески доступном техническом теллуре является селен [11, 12]. Известно, что паровая фаза над сплавами системы Se—Te имеет сложный состав при температурах ~800 К, при которых обычно проводят вакуумную дистилляцию теллура [11, 13]. При небольших концентрациях Se в расплаве теллура пар состоит преимущественно из молекул Te₂, Se_(2–8) и TeSe_(1–6) [14, 15]. С повышением температуры доля сложных молекул снижается. Основными компонентами пара становятся молекулы Te₂, Se₂, Se₄ и сложные молекулы Se_(1–4)Te.

Гришечкин Михаил Борисович¹ — ведущий инженер, grimb@mail.ru; Можевитина Елена Николаевна¹ — канд. хим. наук, старший научный сотрудник, spring_storm@mail.ru; Хомяков Андрей Владимирович¹ — ведущий инженер, homa-ifh@rambler.ru; Зыкова Марина Павловна¹ — ведущий инженер, zykova_mr@inbox.ru; Аветисов Роман Игоревич² — канд. хим. наук, генеральный директор, armoled@mail.ru; Аветисов Игорь Христофорович¹ — доктор хим. наук, профессор, заведующий кафедрой, aich@rctu.ru

Более высокое парциальное давление молекул, содержащих селен, обуславливает принципиальную возможность очистки теллура от селена с помощью вакуумной дистилляции.

При разработке технологии получения высокоочищенного теллура основное внимание уделяют уменьшению числа операций и увеличению выхода очищенного теллура [16, 17]. Цель работы — исследование процесса вакуумной дистилляции теллура, который представлял собой испарение теллура из расплава, перенос пара в более холодную часть системы и конденсацию пара в виде твердой фазы (дистиллят), минуя жидкую. Весь процесс проводили при динамическом вакууме, который обеспечивал эффективный массоперенос паровой фазы.

Методика проведения эксперимента

Примесный анализ. Концентрацию примесей в исходном теллуре, кубовом остатке и дистилляте определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Измерения проводили на масс-спектрометре NexION 300D (Perkin Elmer, США) в коллизионном режиме (KED) [18]. Условия измерений приведены ниже.

Тип распылителя	Концентрический (Майнхарда), PFA
Распылительная камера	Двухпроходная камера Скотта, PFA
Потоки аргона, л/мин:	
– через распылитель	0,96
– плазмообразующий	15
– вспомогательный	1,2
Мощность генератора, Вт	1450
Поток коллизионного газа (He), л/мин	4,6
Число циклов сканирования	10

Определение концентрации примесей в Те проводили методом PerkinElmer Total Quant [19]. Этот метод позволяет определять концентрации 68 химических элементов в ходе одного измерения и пригоден для полуколичественного сравнительного анализа образцов. При использовании Total Quant относительная погрешность определения концентраций примесных элементов составляла 25 % (отн.) и возрастала до 100 % (отн.) при концентрациях, близких к пределу определения [19].

Для растворения образцов Те (~200 мг) использовали азотную кислоту (HNO_3) с чистотой 99,9999 % (мас.) (по 68 элементам) в количестве 5 мл, полученную методом поверхностной дистилляции (BSB–929–IR, Berghof, Германия) соответствующей кислоты марки ОСЧ ГОСТ 11125–84. Полученный раствор разбавляли в 10 раз деионизованной водой. Электрическое сопротивление используемой деионизованной воды (H_2O , Aqua–MAX–Ultra 370 Series, Young Lin Instruments, South Korea) составляло 18,2 МОм·см,

а чистота по 68 элементам — 99,99999 % (мас.). В качестве внутреннего стандарта при анализе использовали индий.

Методика проведения дистилляции. Дистилляцию проводили в реакторе при динамическом вакууме не ниже 10^{-5} мм рт. ст. (рис. 1, а). Внутренний диаметр реактора составлял 40 мм при общей длине 700 мм. В реактор помещали перегонный куб с исходным материалом и приемник для дистиллята. При этом использовали три типа реактора. Реактор I и все внутренние элементы были изготовлены из плавящего кварцевого стекла марки КГ1ДА (по ГОСТ 15130–86). Все части реактора протравливали поочередно концентрированной азотной и 10%-ной плавиковой кислотами и многократно промывали деионизованной водой.

Реактор II был также изготовлен из кварцевого стекла марки КГ1ДА, но, в отличие от реактора (I), на все его внутренние части было нанесено пироуглеродное покрытие, полученное посредством пиролиза ацетона ОСЧ ТУ 6–09–3513–86 (5N по неорганическим примесям). После проведения пиролиза детали реактора многократно промывали ацетоном ОСЧ.

Корпус реактора III был изготовлен из кварцевого стекла марки КГ1ДА (см. рис. 1, б). Внутренние части включали перегонный куб, приемник и диффузор. Диффузор предназначен для регулирования потока пара из перегонного куба в приемник. Все внутренние части были изготовлены из особо чистого графита (МГ–1, ООО ПКП ВИАЛ, Российская Федерация).

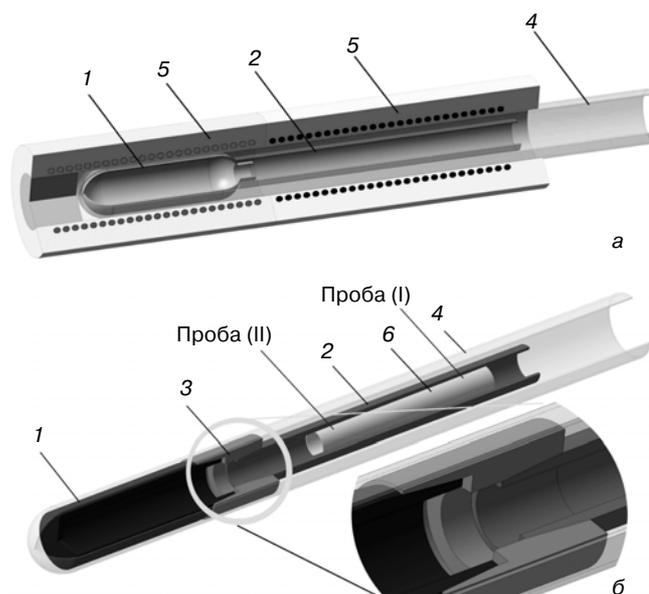


Рис. 1. Схема установки для очистки теллура вакуумной дистилляцией с использованием кварцевого реактора (а) и кварцевого реактора с графитовыми частями (б): 1 — перегонный куб; 2 — приемник; 3 — диффузор; 4 — корпус реактора из кварцевого стекла; 5 — двухзонная резистивная печь; 6 — дистиллят теллура

Fig. 1. Schematic of vacuum tellurium distillation plant with (a) quartz reactor and (b) quartz reactor with graphite parts: (1) still, (2) receiver tank, (3) diffuser, (4) quartz glass reactor body, (5) two-zone resistance oven and (6) tellurium distillate

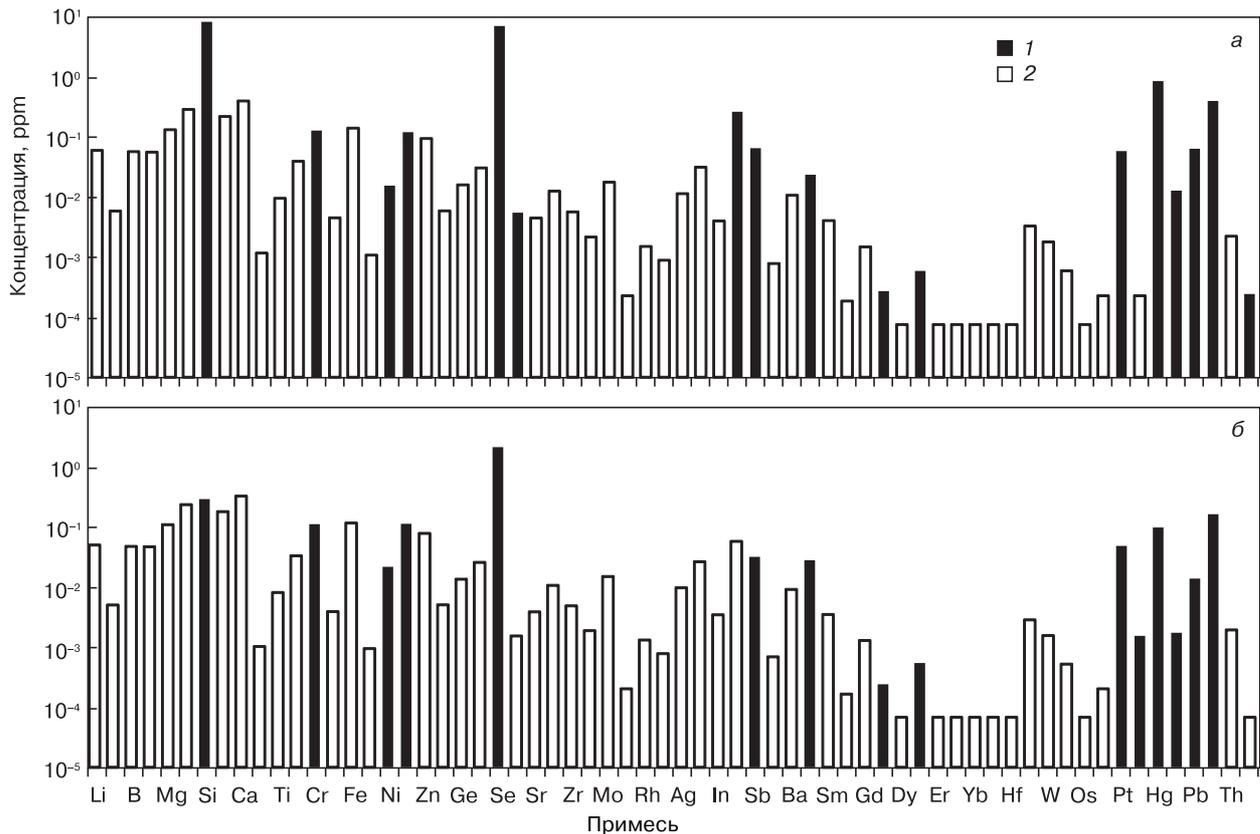


Рис. 2. Распределение концентрации примесей в теллуре после дистилляции в кварцевом реакторе (а) и в реакторе с пироуглеродным покрытием (б).

Здесь и далее: 1 — измеренные концентрации примесей; 2 — пределы обнаружения примесных элементов

Fig. 2. Impurity concentration distribution in tellurium after distillation in (a) quartz reactor and (b) quartz reactor with zinc-carbon coating. Hereinafter: (1) experimental concentration profiles and (2) impurity detection thresholds

Перед проведением процесса очистки теллура реакторы всех типов отжигали при температуре $T = 1200 \text{ K}$ в течение 6 ч при динамическом вакууме 10^{-5} мм рт. ст.

Загруженный реактор помещали в двузонную резистивную печь, вакуумировали до 10^{-5} мм рт. ст. и в условиях динамического вакуума нагревали до заданной температуры, точность поддержания которой составляла $\pm 1 \text{ K}$. После окончания процесса дистилляции, реактор охлаждали до комнатной температуры, дистиллят извлекали и отбирали пробы из разных его частей.

Результаты и их обсуждение

Исходным материалом для очистки служил 3N8 теллур марки ТА-1 (производство ПАО «Горно-металлургическая компания «Норильский никель»). При проведении дистилляции в реакторе I из кварцевого стекла имело место прилипание дистиллята к стенкам приемника. При этом возникали трудности с извлечением дистиллята и, как следствие, дополнительное загрязнение продукта, чистота которого составляла 4N8 (рис. 2, а, таблица). Попытка уменьшить адгезию теллура к кварцевым стенкам посредством нанесения на них пироуглеродного покрытия [20] (реактор II) не привела к значимому улучшению чистоты

дистиллята, которая составила 5N5 (см. рис. 2, б). Детальный анализ показал, что пироуглеродное покрытие имело микропроколы, которые формировались из-за дефектов кварцевого стекла.

Содержание основного вещества в пробах теллура, полученных в различных условиях с учетом и без учета предела обнаружения (ПО), % (мас.)

[Main component content in tellurium samples taken under different conditions with and without detection threshold (wt.%)]

Описание пробы / процесса	Содержание вещества, % (мас.)	
	С учетом ПО	Без учета ПО
Исходный ТА-1	99,988	99,989
Дистилляция в реакторе из кварцевого стекла	99,9982	99,9984
Дистилляция в реакторе с пироуглеродным покрытием	99,9995	99,9997
Дистилляция в реакторе с оснасткой из графита:		
Кубовой остаток	99,9910	99,9913
Дистиллят	99,99931	99,99952
Проба (I)*	99,99936	99,99958
Проба (II)*	99,99967	99,99992

* Место отбора проб показано на рис. 1, б.

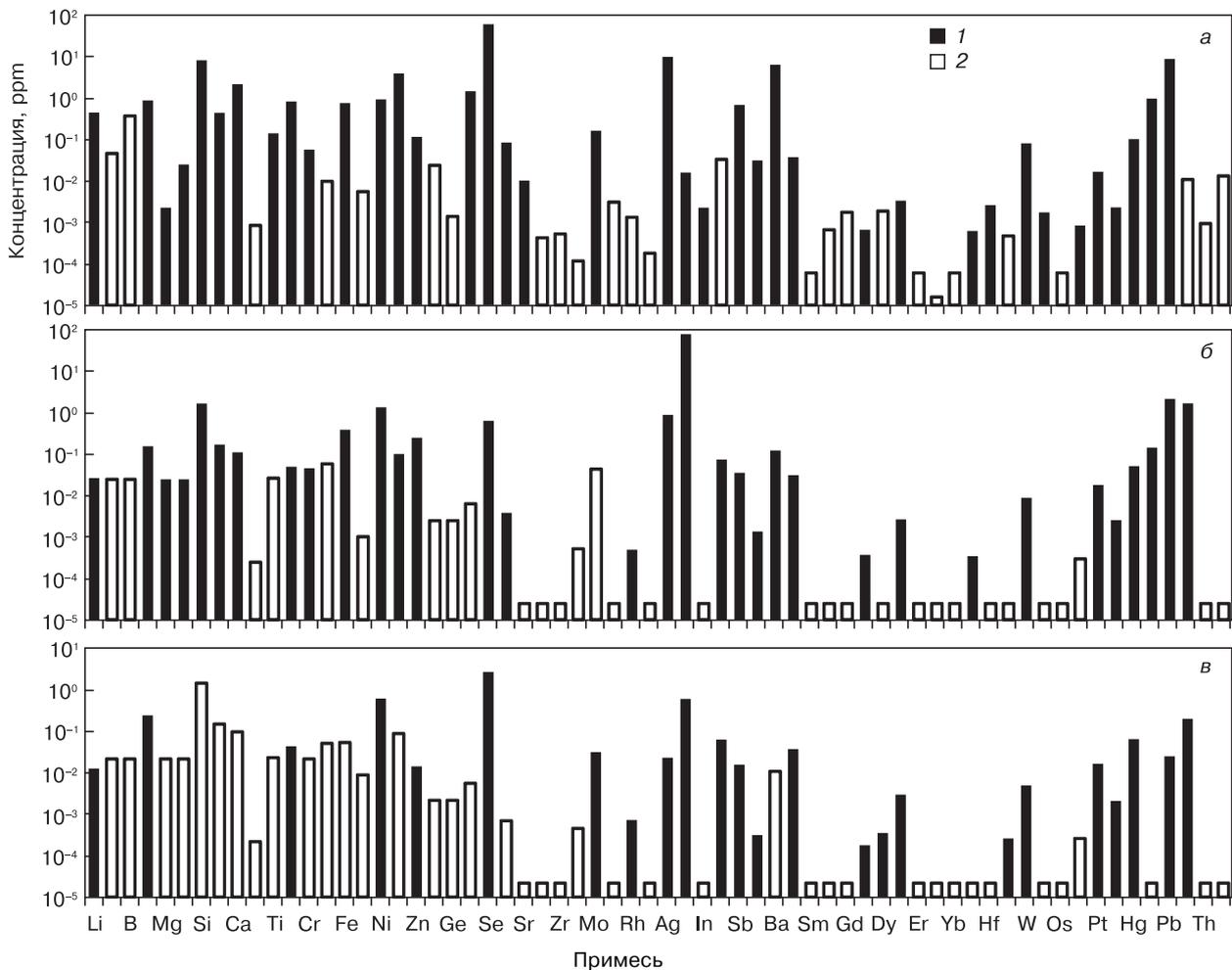


Рис. 3. Распределение концентрации примесей в образцах теллура до (а) и после (б, в) процесса дистилляции в реакторе с оснасткой из высокочистого графита:

а — исходный материал; б — кубовый остаток; в — дистиллят

Fig. 3. Impurity concentration distribution in tellurium specimens (a) before and (б) after distillation in quartz reactor with high-purity graphite fittings:

(a) source material, (б) distillation residue and (в) distillate

В следующей конструкции все внутренние элементы реактора были изготовлены из высокочистого графита вместо кварцевого стекла. Адгезия теллура к объемному графиту значительно ниже, чем к тонкому пироуглеродному покрытию. Поэтому использование объемного графита дало возможность преодолеть проблему прилипания дистиллята и снизить загрязнения, связанные с выгрузкой продукта, что, в свою очередь, позволило получить препарат с примесной чистотой 5N5 (рис. 3).

Были изучены закономерности распределения примесей между дистиллятом и кубовым остатком, а также распределение примесей по длине дистиллята (20 см). Согласно работе [13], при температуре проведения процесса дистилляции давление пара селена превышает давление пара теллура примерно на два порядка по величине. Теоретически процесс дистилляции является перспективным для количественного удаления примеси селена из теллура. Однако на практике однократная дистилляция приво-

дит к снижению концентрации селена всего на один порядок (см. рис. 3).

Кроме того, было установлено, что некоторые примеси, такие как щелочные металлы, Zn, Ni, V, редкоземельные металлы, распределены равномерно по длине дистиллята. Селен, напротив, демонстрирует ярко выраженное распределение: в дальней (от перегонного куба) части дистиллята (рис. 4, а) концентрация Se превышает на порядок концентрацию Se в ближней части (см. рис. 4, б). Это можно объяснить пространственным разделением в паровой фазе молекул $Se_{(1-8)}$, $TeSe_{(1-7)}$, и Te_2 при температуре дистилляции ~ 800 K вследствие различия в парциальных давлениях [14]. Среди перечисленных молекул наименьшее парциальное давление будет иметь Te_2 . Поэтому образцы теллура, конденсирующегося в дальней от перегонного куба части приемника, содержали большее количество селена по сравнению с образцами, взятыми ближе к кубу. Конечный выход продукта с чистотой не хуже 99,9999 % (мас.) составил 20 %.

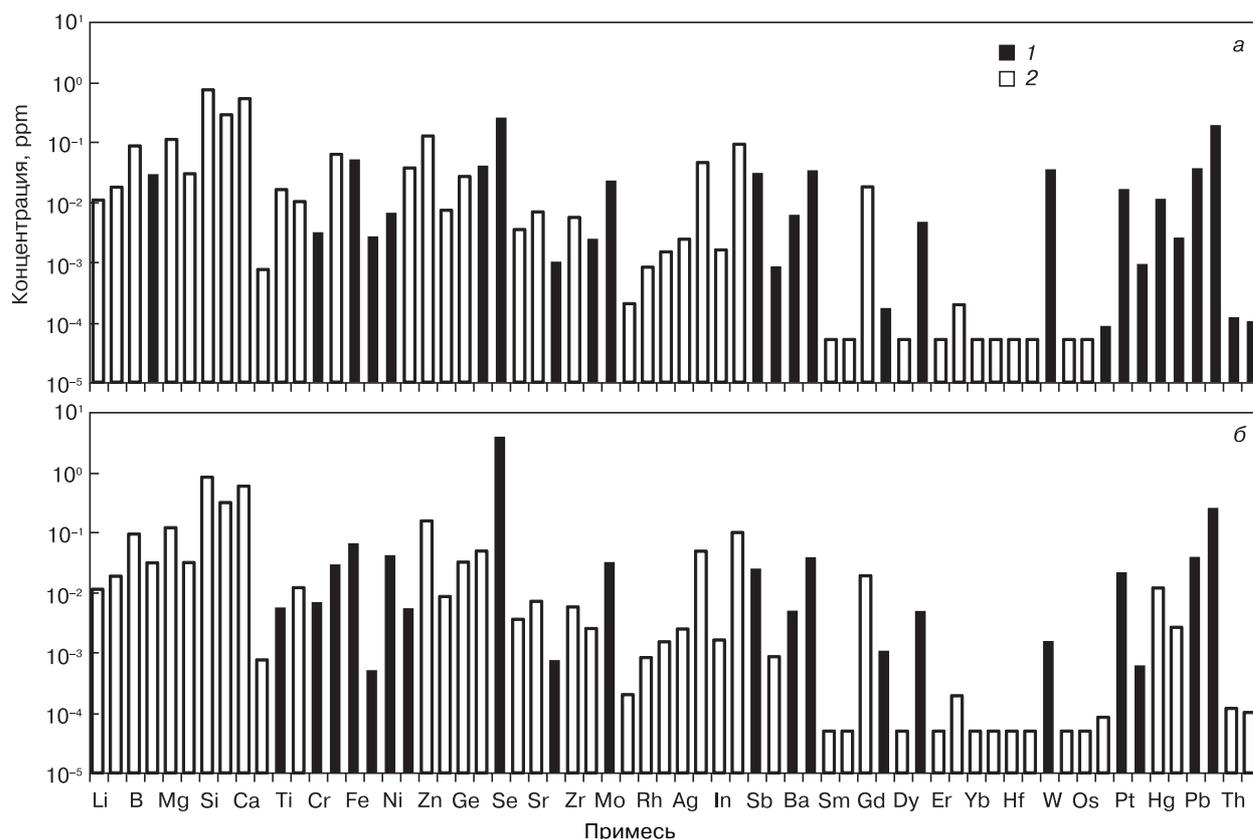


Рис. 4. Распределение концентрации примесей в дистилляте теллура по длине графитового приемника: а — проба II; б — проба I

Fig. 4. Impurity concentration distribution in tellurium distillate along the graphite receiver tank: (a) sample II and (b) sample I

Заключение

Разработанная методика вакуумной дистилляции позволяет снизить концентрацию большинства примесей до уровня 10^{-5} — 10^{-6} % (мас.). Однако средняя остаточная концентрация Se в дистилляте остается на уровне единиц ppm. Между тем часть дистиллята, расположенного ближе к перегонному кубу, имеет чистоту 99,99992 % (мас.) при концентрации селена 0,27 ppm с выходом ~20 %.

Библиографический список

1. CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures. Pt II: Crystal growth, Surface and Application / Ed. by R. Triboulet, P. Shiffert. — Oxford: Elsevier, 2010. — 296 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-096513-0.00001-7
2. **Xu, H.** Preparation of low-loss $\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}\text{Te}_{75}$ chalcogenide glass for far-IR optics applications / H. Xu, Y. Xe, X. Wang, Q. Nie, P. Zhang, T. Xu, Sh. Dai, X. Zhang, G. Tao // *Infrared Phys. Technol.* — 2014. — V. 65. — P. 77—82. DOI: 10.1016/j.infrared.2014.03.008
3. **Xu, Y.** Research into the electrical property variation of undoped CdTe and ZnTe crystals grown under Te-rich conditions / Y. Xu, H. Liu, Y. He, R. Yang, L. Luo, W. Jie // *J. Alloys Compd.* — 2014. — V. 612. — P. 392—397. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.05.167
4. **Nokhwal, R.** Study of dislocations in HgCdTe epilayers at (111)B and (110) surfaces using modified defect etchant / R. Nokhwal, R. S. Saxena, B. L. Sharma, A. Kumar, S. A. Hashmi, R. K. Sharma // *Infrared Phys. Technol.* — 2015. — V. 71. — P. 378—383. DOI: 10.1016/j.infrared.2015.05.016
5. **Avetissov, I.** Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds / I. Avetissov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, T. Khanh // *Cryst. Res. Technol.* — 2014. — V. 50. — P. 93—100. DOI: 10.1002/crat.201400201

6. Пат. CN101892496 A (КНР). Method for preparing high-purity 5N tellurium from 3N crude tellurium, 2010.
7. Пат. CN102153054 A (КНР). Preparation method of high purity tellurium, 2011.
8. Пат. CN104233362 A (КНР). Preparation method for high-purity tellurium, 2014.
9. Пат. CN103183322 A (КНР). Preparation method of high purity tellurium, 2013.
10. Пат. UA98751 C2 (Украина). Пристрій для очищення телуру методом вакуумної дистиляції / Б. Б. Нетак, Ю. О. Канібор, С. Ю. Єрмаков, Д. В. Черненко, В. М. Біляков, О. С. Єрмаков, 2012.
11. **Zaiour, A.** Purification of tellurium to nearly 7N purity / A. Zaiour, K. Zahraman, M. Roumie, J. Charara, A. Fawaz, F. Lmai, M. Hage-Ali // *Mater. Sci. Eng.: B.* — 2006. — V. 131, N 1-3. — P. 54—61. DOI: 10.1016/j.mseb.2006.03.029
12. **Sun, Zh.-M.** Preparation of high purity tellurium containing Cu and Se by chemical method / Zh.-M. Sun, Y.-J. Zheng // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* — 2011. — V. 21, N 3. — P. 665—672. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)60763-2
13. **Hageman, A. M.** Purification of tellurium to 6N using a multistage vacuum distillation method / A. M. Hageman, M. J. Harrison, N. Fritz, T. N. Krehbiel, R. White, J. Patenaude, D. S. McGregor // *Proc. SPIE.* — 2007. — V. 6707: Penetrating radiation systems and applications VIII, 67070Z. — P. 1—7. DOI: 10.1117/12.740525
14. **Куликов, И. С.** Термодинамика оксидов / И. С. Куликов. — М.: Металлургия, 1986. — 344 с.
15. **Герасимов, Л. И.** Химическая термодинамика в цветной металлургии, часть VI / Л. И. Герасимов, А. И. Крестовников, С. И. Горбов. — М.: Металлургия, 1974. — С. 283—286.
16. **Munirathnam, N. R.** Preparation of high purity tellurium by zone refining / N. R. Munirathnam, D. S. Prasad, Ch. Sudheer, A. J. Singh, T. L. Prakash // *Bull. Mater. Sci.* — 2002. — V. 25, N 2. — P. 79—83. DOI: 10.1007/BF02706225
17. **Hoffmann, J. E.** Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes / J. E. Hoffmann // *JOM.* — 1989. — V. 41, N 7. — P. 33—38. DOI: 10.1007/BF03220269

18. Wilbut, S. M. Optimizing performance for a collision/reaction cell ICP–MS system operating in helium collision mode / S. M. Wilbut, N. Sugiyama, E. McCurdy // *Spectroscopy* – 2010. – Special Iss. – P. 20. URL: <http://www.spectroscopyonline.com/optimizing-performance-collisionreaction-cell-icp-ms-system-operating-helium-collision-mode> (дата обращения: 10.06.2017)

19. Dehelean, A. Determination of lead and strontium isotope ratios in wines by inductively coupled plasma mass spectrom-

etry / A. Dehelean, C. Voica // *Rom. Journ. Phys.* – 2012. – V. 57, N 7–8. – P. 1194–1203. URL: http://www.nipne.ro/rjp/2012_57_7-8/1194_1203.pdf

20. Пат. 2374358 (РФ). Способ получения углеродсодержащих покрытий / П. А. Аверичкин, В. А. Кальнов, Е. А. Кожухова, Б. Н. Левонovich, Ю. П. Маишев, Ю. Н. Пархоменко, С. Л. Шевчук, А. А. Шлэнский, 2009.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, Соглашение 14.577.21.0218, уникальный идентификатор RFMEFI57716X0218.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2016, vol. 19, no. 4, pp. 235–240.

Deep tellurium purification for electronic and photonic materials

M. B. Grishechkin¹, E. N. Mozhevitina¹, A. V. Khomyakov¹, M. P. Zykova¹, R. I. Avetisov², I. Ch. Avetissov¹

¹*Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaya Sq. Moscow 125047, Russia*

²*Armoled Ltd., 9/5 Miusskaya Sq., Moscow 125047, Russia*

Abstract. The regularities of impurity distribution between the distillate and the still as well as the spatial distribution of impurities along the distillate length have been studied. We conclude that some impurities such as s–metals, Zn, Ni, V and rare metals distribute uniformly along the distillate length (20 cm). Contrarily, Se tends to concentrate in the distant (from the still) region of distillate with more than one order of magnitude higher concentration compared to the nearest region.

Keywords: high pure materials, tellurium, vacuum distillation, inductively coupled plasma mass–spectrometry

References

1. Triboulet R., Shiffert P. *CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures*. Part II: Crystal growth, Surface and Application. Oxford: Elsevier, 2010. 296 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-096513-0.00001-7
2. Xu H., Xe Y., Wang X., Nie Q., Zhang P., Xu T., Dai Sh., Zhang X., Tao G. Preparation of low-loss Ge₁₅Ga₁₀Te₇₅ chalcogenide glass for far-IR optics applications. *Infrared Phys. Technol.*, 2014, vol. 65, pp. 77–82. DOI: 10.1016/j.infrared.2014.03.008
3. Xu Y., Liu H., He Y., Yang R., Luo L., Jie W. Research into the electrical property variation of undoped CdTe and ZnTe crystals grown under Te-rich conditions. *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 612, pp. 392–397. DOI: /10.1016/j.jallcom.2014.05.167
4. Nokhwal R., Saxena R. S., Sharma B. L., Kumar A., Hashmi S. A., Sharma R. K. Study of dislocations in HgCdTe epilayers at (111)B and (110) surfaces using modified defect etchant. *Infrared Phys. Technol.*, 2015, vol. 71, pp. 378–383. DOI: 10.1016/j.infrared.2015.05.016
5. Avetissov I., Mozhevitina E., Khomyakov A., Khanh T. Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds. *Cryst. Res. Technol.*, 2014, vol. 50, pp. 93–100. DOI: 10.1002/crat.201400201
6. Patent CN101892496 A (China). Method for preparing high-purity 5N tellurium from 3N crude tellurium, 2010.
7. Patent CN102153054 A (China). Preparation method of high purity tellurium, 2011.
8. Patent CN104233362 A (China). Preparation method for high-purity tellurium, 2014.
9. Patent CN103183322 A (China). Preparation method of high purity tellurium, 2013.

Information about authors:

Mikhail B. Grishechkin¹ — Leading Engineer (grimb@mail.ru); **Elena N. Mozhevitina**¹ — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher (spring_storm@mail.ru); **Andrew V. Khomyakov**¹ — Leading Engineer (homa-ifh@rambler.ru); **Marina P. Zykova**¹ — Leading Engineer (zykova_mp@inbox.ru); **Roman I. Avetisov**² — Cand. Sci. (Chem.), General Director (armoled@mail.ru); **Igor Ch. Avetissov**¹ — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department (aich@rctu.ru)

10. Patent UA98751 C2 (Ukraine). Prystrij dlja ochyshhennja teluru metodom vakuumnoi dystyljacii [Device for the purification of tellurium by the method of vacuum distillation]. B. B. Netak, Ju. O. Kanibor, S. Ju. Jermakov, D. V. Chernenkov, V. M. Biljakov, O. S. Jermakov, 2012. (In Ukr.)

11. Zaiour A., Zahraman K., Roumie M., Charara J., Fawaz A., Lmai F., Hage–Ali M. Purification of tellurium to nearly 7N purity. *Mater. Sci. Eng.: B*, 2006, vol. 131, no. 1–3, pp. 54–61. DOI: 10.1016/j.mseb.2006.03.029

12. Sun, Zh.–M., Zheng, Y.–J., Preparation of high purity tellurium containing Cu and Se by chemical method. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, vol. 21, no. 3, pp. 665–672 DOI: 10.1016/S1003-6326(11)60763-2

13. Hageman A. M., Harrison M. J., Fritz N., Krehbiel T. N., White R., Patenaude J., McGregor D. S. Purification of tellurium to 6N using a multistage vacuum distillation method. *Proc. SPIE*, 2007, vol. 6707, pp. 1–7. DOI: 10.1117/12.740525

14. Munirathnam N. R., Prasad D. S., Sudheer Ch., Singh A. J., Prakash T. L. Preparation of high purity tellurium by zone refining. *Bull. Mater. Sci.*, 2002, vol. 25, no. 2, pp. 79–83 DOI: 10.1007/BF02706225

15. Kulikov I. S. *Termodinamika oksidov* [Thermodynamics of oxides]. Moscow: Metallurgiya, 1986. 344 p. (In Russ.)

16. Gerasimov L. I., Krestovnikov A. I., Gorbov S. I. *Khimicheskaya termodinamika v tsvetnoi metallurgii. Chast' VI* [Chemical thermodynamics in non-ferrous metallurgy. Part VI]. Moscow: Metallurgiya, 1974. Pp. 283–286. (In Russ.)

17. Hoffmann J. E., Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes. *JOM*, 1989, vol. 41, no. 7, pp. 33–38. DOI: 10.1007/BF03220269

18. Wilbut S. M., Sugiyama N., McCurdy E. Optimizing performance for a collision/reaction cell ICP–MS system operating in helium collision mode. *Spectroscopy*, 2010, p. 20. URL: <http://www.spectroscopyonline.com/optimizing-performance-collisionreaction-cell-icp-ms-system-operating-helium-collision-mode> (accessed: 10.06.2017)

19. Dehelean A., Voica C. Determination of lead and strontium isotope ratios in wines by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rom. Journ. Phys.*, 2012, vol. 57, no. 7–8, pp. 1194–1203. URL: http://www.nipne.ro/rjp/2012_57_7-8/1194_1203.pdf

20. Patent 2374358 (RF). Sposob polucheniya uglerodsoderzhashchikh pokrytii [Method for the preparation of carbon-containing coatings]. P. A. Averichkin, V. A. Kal'nov, E. A. Kozhukhova, B. N. Levonovich, Yu. P. Maishev, Yu. N. Parkhomenko, S. L. Shevchuk, A. A. Shlenskii, 2009. (In Russ.)

Acknowledgements. The work was performed with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Agreement # 14.577.21.0218, unique ID RFMEFI57716X0218.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 4. С. 241–248.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-4-241-248

Для оптимизации геометрии составной пресс-формы при отработке технологии равноканального углового прессования с тремя каналами для термоэлектрических материалов использовано математическое моделирование. Для получения максимальной степени деформации применена схема оснастки с тремя каналами. Учитывая особенности материала, а именно: малую стойкость к растягивающим напряжениям, предложен сужающийся по длине профиль третьего канала. Для анализа пластического течения в предложенной форме равноканального углового прессования с тремя каналами выполнено математическое моделирование скорости пластического течения, напряжений и деформаций вдоль течения прутка, однородности деформации по сечению и отсутствию застойных зон в экструдере. Методический подход основан на совместном использовании приближений упругого и пластического твердого тела согласно основным положениям теории упругости и пластичности. Установлены критические точки, где происходит максимальное накопление запасенной энергии без нарушения сплошности материала. Расчет скорости течения в плоскостях, перпендикулярной и параллельной оси деформации, показал наличие небольшой разницы в скорости течения материала в плоскости сечения, параллельной оси деформации. Это приводит к возникновению изгиба с большим радиусом кривизны, но не вызывает растрескивания материала. Расчет деформаций вдоль оси течения позволил выявить неоднородность деформаций, которая обуславливает появление небольших растягивающих напряжений в продольном сечении третьего канала. Показано, что выявленные путем моделирования неоднородности пластической деформации могут быть устранены конструктивно с помощью увеличения длины выходного канала оснастки. Математическое моделирование показало пригодность нетрадиционной конструкции оснастки равноканального углового прессования применительно к твердым растворам на основе халькогенидов висмута.

Ключевые слова: равноканальное угловое прессование, термоэлектрические материалы, эффект Пельтье, пластическая деформация, халькогениды висмута, математическая модель.

УДК 621.315.592

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА

© 2016 г. Д. И. Богомолов^{1,2}, В. Т. Бублик¹,
М. В. Меженный³, А. И. Простомолотов⁴,
Н. Ю. Табачкова¹

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

² *ЗАО «Ферротек Норд»,
ул. Песчаный карьер, д. 3, Москва, 109383, Россия*

³ *АО «Оптрон»,
ул. Щербаковская, д. 53, Москва, 105187, Россия*

⁴ *Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН,
просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия*

Введение

Получение и преобразование энергии — одно из важнейших направлений деятельности современной цивилизации. Большое внимание обращено в связи с этим на твердотельные термоэлектрические преобразователи. Они имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими охлаждающими и генераторными устройствами. К ним относятся:

простота конструкции, экологичность, бесшумность работы, высокая надежность, возможность миниатюризации без потери эффективности. Однако для по-настоящему широкого промышленного применения термоэлектрических преобразователей энергии необходимо существенное повышение их эффективности.

Термоэлектрические материалы работают в условиях переменных температурных градиентов.

Богомолов Денис Игоревич^{1,2} — канд. техн. наук, ассистент кафедры (1), ведущий специалист R&D (2), e-mail: bogden@isis.ru; **Бублик Владимир Тимофеевич**¹ — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: bublik_vt@rambler.ru; **Меженный Михаил Валерьевич**³ — начальник лаборатории, e-mail: mvmez@yandex.ru; **Простомолотов Анатолий Иванович**⁴ — ведущий научный сотрудник, e-mail: prosto@ipmnet.ru; **Табачкова Наталия Юрьевна**¹ — канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: ntabachkova@gmail.com

Поэтому твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученные методом кристаллизации из расплава, недостаточно механически устойчивы. Они легко разрушаются по плоскостям спайности, что сказывается на сроках службы охлаждающих модулей. В настоящее время интерес вызывают термоэлектрические мелкозернистые материалы, которые более механически прочные, чем материалы, полученные кристаллизацией из расплава. Увеличения термоэлектрической эффективности в них можно достичь за счет уменьшения решеточной теплопроводности в результате возрастания рассеяния фононов на границах зерен и структурных дефектов внутри зерен. Современные тенденции исследований по термоэлектрическим материалам и их основные направления достаточно полно отражены в обзорах [1–4]. Одним из способов получения мелкозернистых материалов является интенсивная пластическая деформация. Полученные после деформации заготовки обладают большими геометрическими размерами, мелкодисперсной структурой и отсутствием пор, пониженной теплопроводностью, сравнительно высокой механической прочностью, а также устойчивостью к термическим воздействиям.

В настоящее время большое число работ посвящено исследованию применимости метода равноканального углового прессования (РКУП) к термоэлектрическим материалам на основе Bi_2Te_3 [5–11]. Авторы работ [5–11] придерживаются классической схемы технологии равноканального углового прессования, варьируя такие параметры, как число проходов образца через пресс-форму и угол, под которым соединяются каналы. В работах [5–10] проведены исследования по получению материала p -типа проводимости. Достигнуты высокие значения термоэлектрической эффективности $ZT > 1$ [8, 9]. В то же время число работ, посвященных исследованию термоэлектрических материалов n -типа проводимости, практически нет [11, 12]. Так, авторы работы [11] проводят ряд экспериментов над материалом n -типа проводимости ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$). Варьируя температуру процесса РКУП, авторы получили максимум $ZT = 0,66$ при 70°C , что гораздо ниже значений эффективности для стандартного материала n -типа проводимости, полученного методом экструзии, $ZT \approx 0,97$ [12]. В условиях реального производства низкотемпературных термоэлектрических материалов «многопроходность» заготовок через оснастку для РКУП [6–11] означает недопустимо долгое операционное время РКУП. А для материалов n -типа проводимости такая «многопроходность» приведет к потере свойств ($ZT = 0,66$ [12]). Чтобы этого избежать, необходимо конструктивно продумать оснастку, которая обеспечила бы на выходе материал, обладающий высокой степенью однородности механических свойств по сечению и длине слитка. Это позволило бы избежать растягивающих напряжений в материале. Для того, чтобы не проводить длительных

и дорогостоящих экспериментов по подбору оснастки целесообразно применить математическое моделирование условий пластического течения материала в экструдере: скорости течения, напряжений и деформаций вдоль течения прутка. Ниже предложена схема оснастки с тремя каналами, позволяющая избежать многопроходности и получить максимальную степень деформации. Учитывая особенности материала, малую стойкость к растягивающим напряжениям, был предложен сужающийся по длине профиль третьего канала. Для анализа пластического течения в предложенной форме РКУП с тремя каналами проведено математическое моделирование скорости пластического течения, однородности деформации по сечению и отсутствия застойных зон в экструдере.

Образцы и методы исследования

Процесс РКУП проводили при установленной экспериментально температуре 420°C , что соответствует $0,6T$ от температуры плавления. Исходным материалом для прессования служили порошки с размером частиц ~ 500 мкм. При реализации РКУП заготовку продавливали в специальной оснастке через три взаимно перпендикулярных канала. В процессе исследований были обнаружены застойные зоны течения материала. Поэтому конструкция составной пресс-формы была изменена: угол ψ был увеличен от 5° до 20° для уменьшения застойных зон, в которых скапливался материал. Также были уменьшены ширина второго и третьего каналов для увеличения противодавления, что позволило избежать трещин в прутках после РКУП. В итоге в конечном варианте пресс-оснастка значительно отличалась от привычной оснастки для металлов из-за специфики термоэлектрического материала. Схема оснастки показана на рис. 1.

Суть модели процесса РКУП состоит в том, что спрессованная из порошка заготовка при температуре $T = 420^\circ\text{C}$ выдавливается через фильеру, согласно схеме процесса, показанной на рис. 1. На рис. 1 также показана принятая система координат: координата X совпадает с направлением движения траверсы пресса. Ось X направлена вдоль оси экструзии в первом и третьем каналах, ось Y — вдоль оси экструзии во втором канале (см. рис. 1). Согласно этой схеме, были заданы геометрические параметры, соответствующие чертежу фильеры. Скорость пресса составила $V = 5$ мм/мин.

Физико-механические параметры выбирали, согласно работе [13]: $E = 40$ ГПа — модуль Юнга, $\nu = 0,3$ — коэффициент Пуассона, $\sigma_0 = 102$ МПа — критическое напряжение перехода из упругого в пластическое состояние. В работах [14, 15] на основе разработанной ранее математической модели рассмотрены основные особенности процесса горячей экструзии термоэлектрического материала на основе Bi_2Te_3 .

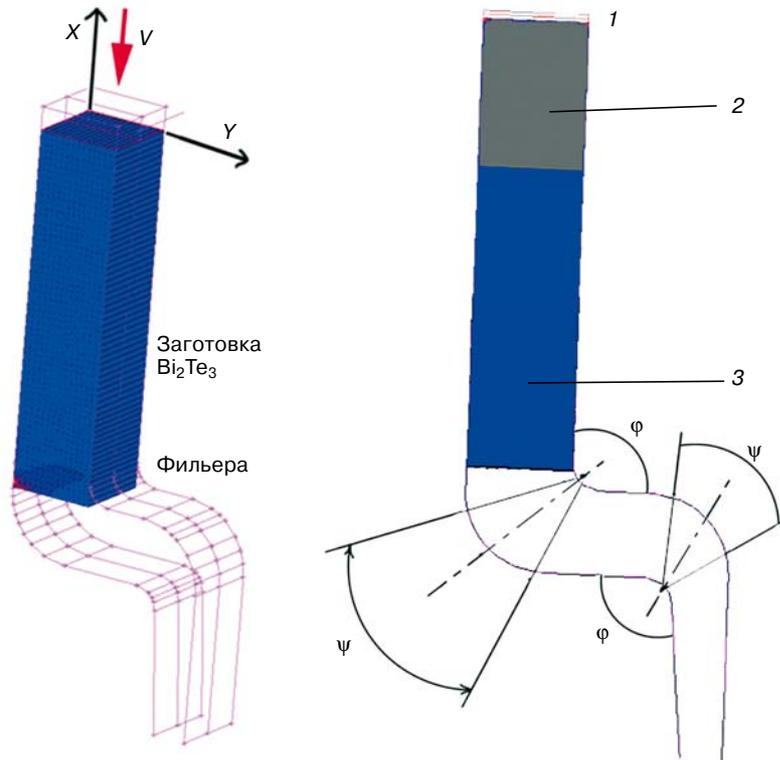


Рис. 1. Схема оснастки РКУП: 1 — пуансон; 2 — пресс-шайба; 3 — деформированный образец в процессе РКУП; ϕ , ψ — внутренний и внешний углы соответственно

Fig. 1. Equal-channel angular pressing equipment schematic: (1) die, (2) pressure plate, (3) deformed piece during equal-channel angular pressing and (ϕ and ψ) inner and outer angles, respectively

Ниже предложен методический подход, основанный на совместном использовании приближений упругого и пластического твердого тела, согласно основным положениям теории упругости и пластичности [16]. Для процесса РКУП в первом приближении термическими напряжениями можно пренебречь.

виртуального процесса РКУП.

На рис. 2 представлены изменения адаптивной лагранжевой сетки для различного времени процесса РКУП (через 200 с), иллюстрирующие основные зоны напряженно-деформированного состояния образца, которые отвечают за его прочность (зона 1) и качество (зона 2).

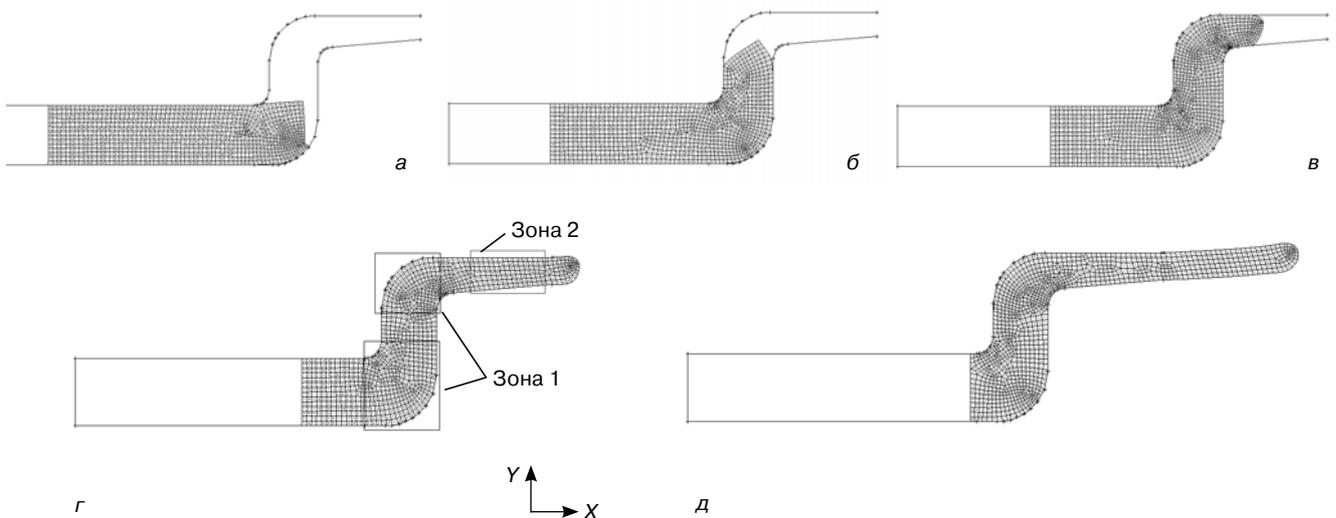


Рис. 2. Изменение адаптивной сетки Лагранжа в процессе РКУП для различных моментов времени: а — 200 с; б — 400; в — 600; г — 800; д — 1000 (зона 1 — зона высокого сжатия; зона 2 — зона формирования структуры)

Fig. 2. Adaptable Lagrange grid for equal-channel angular pressing at different process stages: (a) 200 s; (b) 400 s; (c) 600 s; (d) 800 s; (e) 1000 s (zone 1: high pressure; zone 2: structure formation)

Подробное обоснование для выбора этого приближения содержится в обзоре [17]. Альтернативный подход на основе механики реологической жидкости предложен в работе [18] для процесса холодной экструзии высокопластичных материалов. Ниже рассмотрены основы упругопластического приближения, используемого в работе.

Результаты и их обсуждение

Разработанная математическая модель позволила провести виртуальный процесс экструзии, в результате которого был получен образец прямоугольного сечения $20 \times 8 \text{ мм}^2$. В ходе процесса происходит изменение расчетной (лагранжевой) сетки и формы образца от времени на различных этапах во время экструзии.

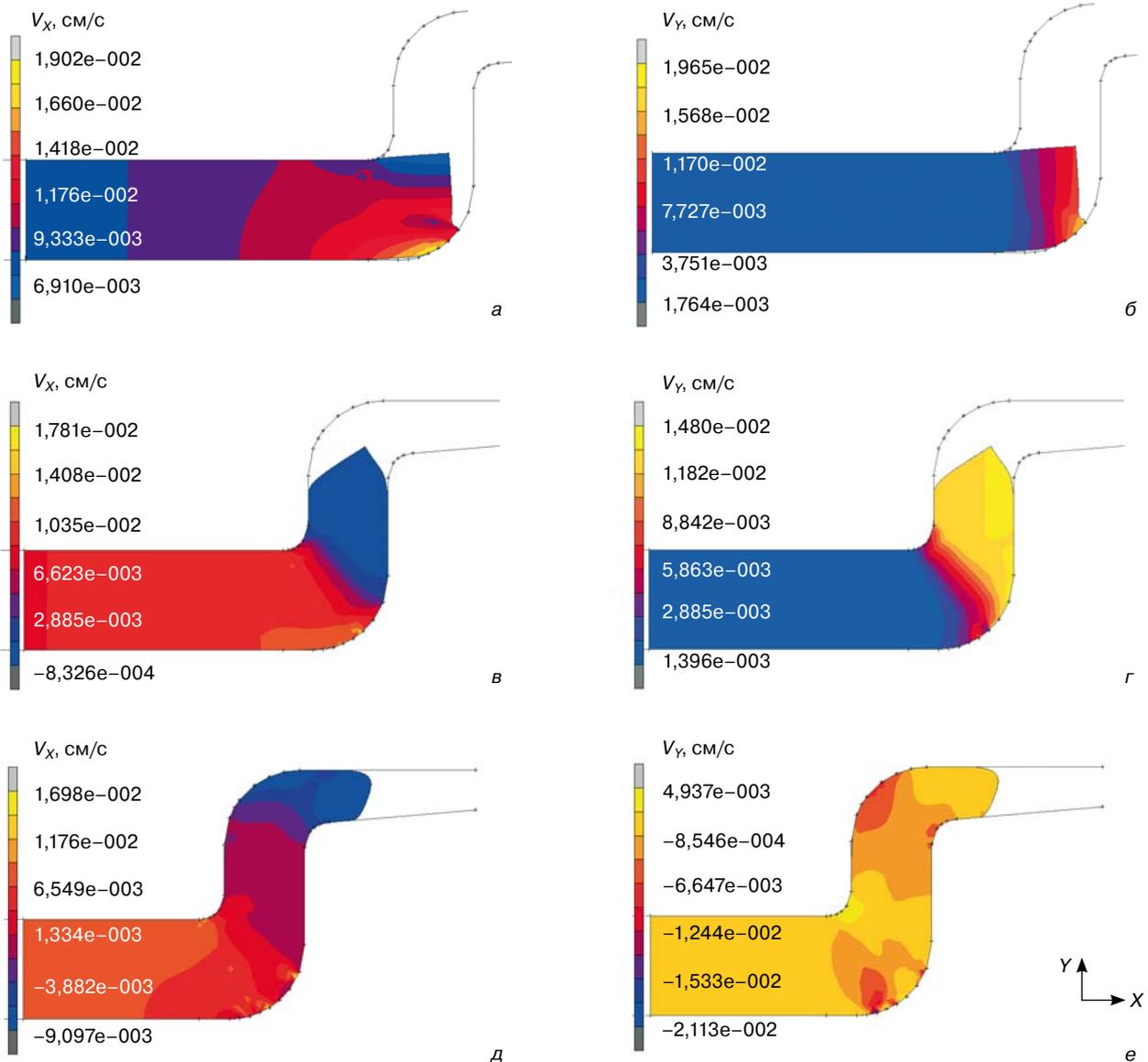
С использованием исходных данных о геометрии фильеры и пресс-заготовки, скорости перемещения пуансона, а также литературных данных о физико-механических параметрах теллурида висмута проведены расчеты, позволившие проанализировать особенности конкретного

Показано, что эффективным способом для учета изменения формы образца в процессе РКУП является применение конечно–элементной аппроксимации на лагранжевой сетке. Для корректного расчета механических характеристик по комплексу программ Crystmo/Матс определены параметры для адаптивной генерации сеточных узлов в зонах больших напряжений и деформаций образца.

Для того, чтобы выяснить, как влияет заданный скоростной режим пресса (5 мм/мин) на движение материала в процессе РКУП и будет ли этот режим оптимальным для достижения целостности материала на выходе, построены следующие графики. На рис. 3 приведено изменение скорости течения материала в фильере по двум осям (X и Y) в зависимости от времени. Из распределений изолиний составляющих скорости пластического течения V по осям X и Y (на рис. 3, видно, что в начале процесса ($t = 200$ с) скорость у нижней стенки фильеры больше (0,019 см/с), чем у верхней стенки (0,006 см/с в районе изгиба). После продавливания материала за

первый поворот фильеры ($t = 400$ с) составляющая скорости перемещения по оси Y на правой стенке фильеры ($v = 0,0146$ см/с) больше, чем на левой стенке фильеры ($v = 0,0133$ см/с), а по оси X скорость перемещения остается одинаково небольшой ($v = 0,001$ см/с). В дальнейшем ($t = 600$ с) начинает доминировать составляющая скорости по оси Y, которая на порядок величины превышает составляющую скорости по оси X. После продавливания материала за второй изгиб фильеры ($t = 800$ с) скорость течения материала становится больше у верхней поверхности фильеры (по оси X — 0,026 см/с; по оси Y — 0,032 см/с). После выхода материала из фильеры ($t = 1000$ с) скорость движения материала по оси X становится одинаковой $v = 0,037$ см/с. При этом наблюдается увеличение скорости по оси Y от 0,00265 до 0,017 см/с по мере удаления материала от узкого конца фильеры.

Для анализа напряженно–деформированного состояния образца использовали главные максимальные напряжения σ и суммарные максимальные деформации ϵ , возникающие в образце в процессе



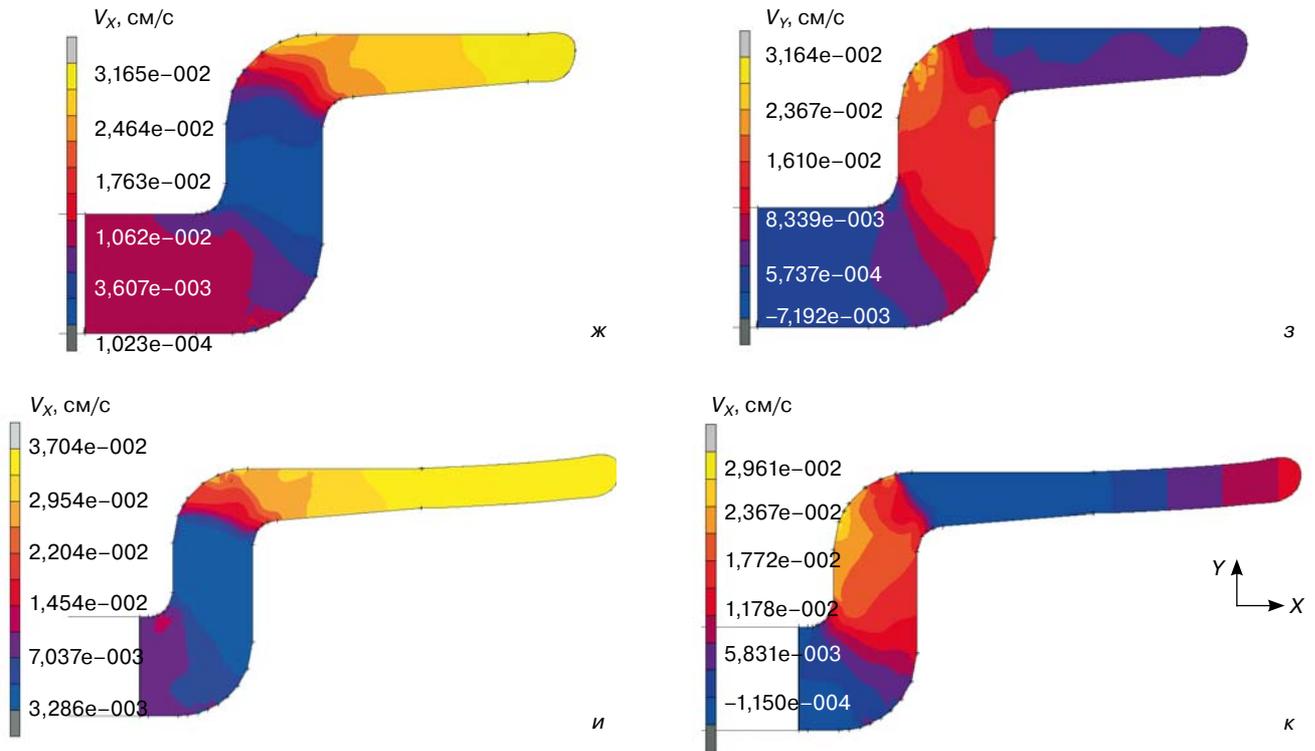
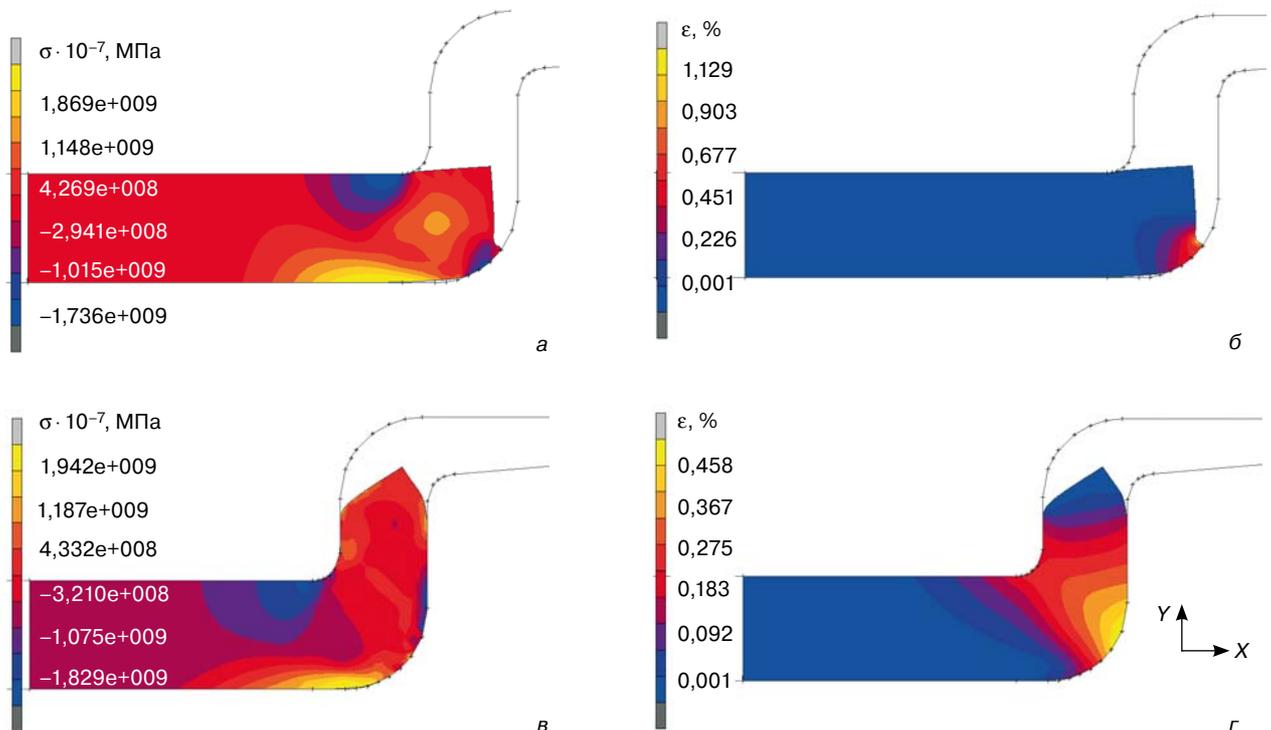


Рис. 3. Карты скорости V перемещений материала в процессе РКУП для различного времени вдоль оси X (а, в, д, ж, и) и вдоль оси Y (б, г, е, з, к):
 а, б — $t = 200$ с; в, г — 400; д, е — 600; ж, з — 800; и, к — 1000

Fig. 3. Material flow rate V for equal-channel angular pressing at different process stages along (а, в, д, ж, и) X axis and (б, г, е, з, к) Y axis:
 (а and б) $t = 200$ s; (в and г) 400 s; (д and е) 600 s; (ж and з) 800 s; (и and к) 1000 s

экструзии. На рис. 4 показаны изолинии σ и ε в процессе РКУП для различного времени (через 200 с). При попадании образца на первый изгиб ($t = 200$ с) в углах оснастки наблюдаются напряжения сжатия на верхней и нижней стенках фильеры: -174 и

-138 МПа соответственно. Наряду с этим возникает очаг напряжений растяжения (187 МПа), находящийся на нижней стенке фильеры. Для времени 400 с после начала экструзии (материал продавливается за первый изгиб фильеры) σ имеют положительные значения



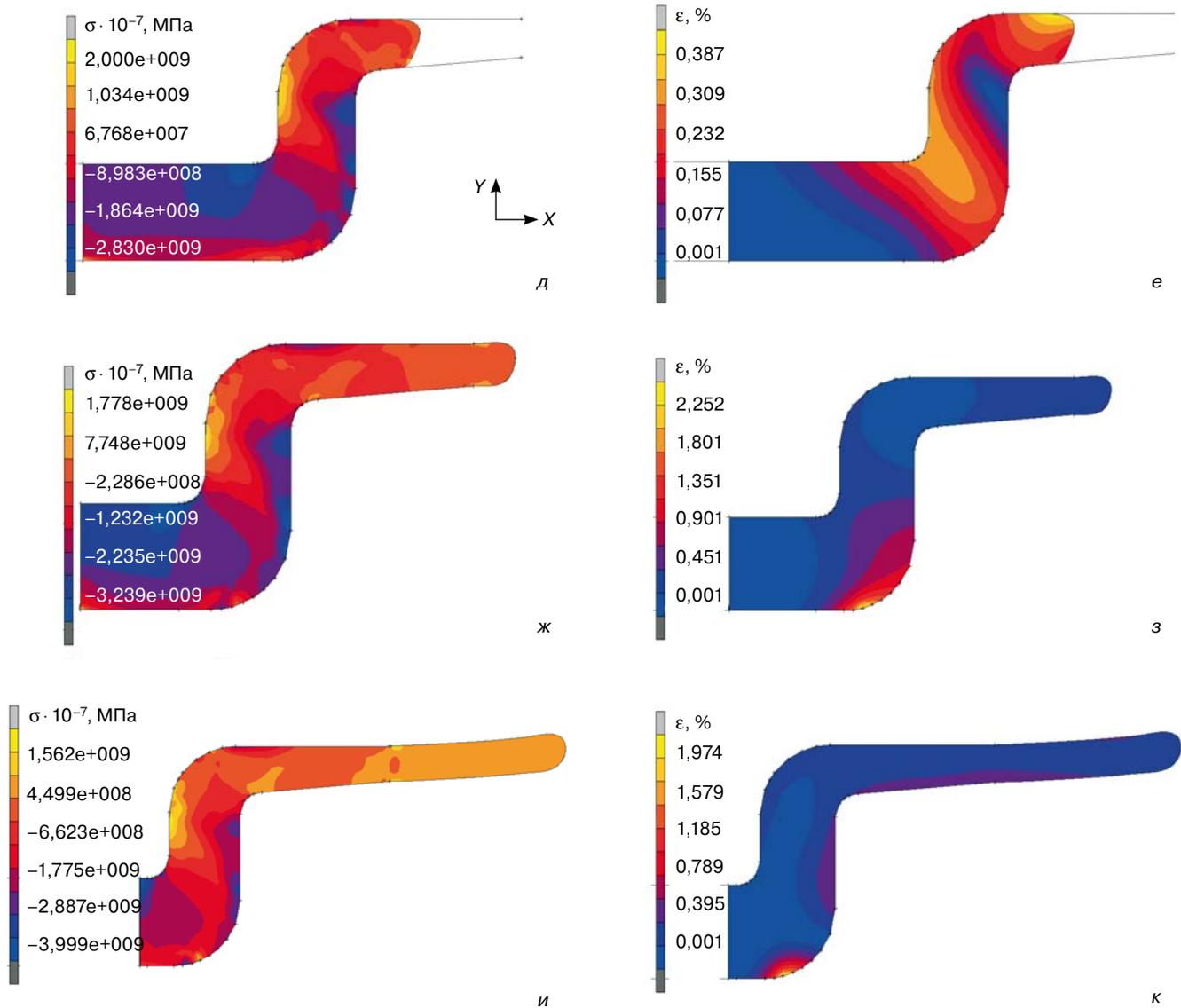


Рис. 4. Распределения главных максимальных напряжений σ (а, в, д, ж, и) и суммарных максимальных деформаций ϵ (б, г, е, з, к) для различных моментов времени:

а, б — $t = 200$ с; в, г — 400; д, е — 600; ж, з — 800; и, к — 1000

Fig. 4. (а, в, д, ж, и) main ultimate stress σ and (б, г, е, з, к) total ultimate deformation at different process stages: (а and б) $t = 200$ s; (в and г) 400 s; (д and е) 600 s; (ж and з) 800 s; (и and к) 1000 s

чения на правой стенке фильеры, равные 194 МПа. На левой стенке в этом случае напряжения составляют -183 МПа (напряжения сжатия). При дальнейшем выдавливании материала ($t = 600$ с) знак напряжений меняется на противоположный: у левой стенки фильеры наблюдаются напряжения растяжения (200 МПа); у правой — сжатия (-283 МПа). По окончании процесса РКУП ($t = 1000$ с) в материале, выходящем из фильеры, распределение напряжений однородно и составляет 45 МПа (состояние растяжения). Наибольшие значения деформации 1,1 и 2,25 ($t = 200$ с и $t = 800$ с соответственно) достигнуты в угловой точке фильеры (первый поворот, правая стенка фильеры). Далее при $t = 400$ с карта деформации не претерпевает существенных изменений, ее максимальное значение (0,46) принадлежит также

первому изгибу. После второго изгиба ($t = 600$ с) у нижнего угла этого изгиба деформация отсутствует, максимум деформации (0,37) приходится на верхнюю часть фильеры после второго изгиба. После выхода экструдированного материала из фильеры ($t = 1000$ с) низ материала испытывает большие деформации (0,59) по сравнению с верхней поверхностью (0,39).

Таким образом, показаны особенности напряженно-деформированного состояния в характерных областях образца на разных временных стадиях процесса, состоящие в следующем: критическими точками для выбранной геометрии фильеры являются участки, где направление движения экструдированного материала меняется на 90° . В этих областях достигнуты максимальные значения деформаций и напряжений: 2,25 и 200 МПа соответственно.

Полученные данные позволили проанализировать особенности процесса. Они хорошо согласуются с реальными режимами прессования. По распределению максимальных деформаций (см. рис. 4) отчетливо видно, что на выходе из фильеры за счет разных значений деформаций стержень изгибается. Данные, полученные в результате математического моделирования, были использованы для оптимизации геометрии составной пресс-формы при проведении РКУП с тремя каналами.

Заключение

Проведено математическое моделирование условий пластического течения применительно к низкотемпературным термоэлектрическим материалам в оснастке для РКУП с тремя каналами. Установлены критические точки, где происходит максимальное накопление запасенной энергии без нарушения сплошности материала. Расчет скорости течения в плоскостях, перпендикулярной и параллельной оси деформации, показал наличие небольшой разницы в скорости течения материала в плоскости сечения, параллельной оси деформации. Эта разница значений вызывает изгиб с большим радиусом кривизны, но не приводит к растрескиванию материала. Расчет деформаций вдоль оси течения позволил выявить неоднородность деформаций. Такая неоднородность обуславливает появление небольших растягивающих напряжений в продольном сечении третьего канала. Выявленные путем моделирования неоднородности пластической деформации могут быть устранены конструктивно с помощью увеличения длины выходного канала оснастки. Математическое моделирование показало пригодность нетрадиционной конструкции оснастки РКУП применительно к твердым растворам на основе халькогенидов висмута.

Библиографический список

1. **Zebarjadi, M.** Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications / M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5, iss. 1. – P. 5147–5162. DOI: 10.1039/C1EE02497C
2. **Lan, Y. C.** Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach / Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen, Z. Ren // *Adv. Functional Mater.* – 2010. – V. 20, iss. 3. – P. 357–376. DOI: 10.1002/adfm.200901512
3. **Martín-González, M.** Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field / M. Martín-González, O. Caballero-Calero, P. Díaz-Chao // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2013. – V. 24. – P. 288–305. DOI: 10.1016/j.rser.2013.03.008
4. **Snyder, G. J.** Complex thermoelectric materials / G. J. Snyder, E. S. Toberer // *Nature materials.* – 2008. – V. 7. – P. 105–114. DOI: 10.1038/nmat2090
5. **Lim, C. H.** Equal channel angular extruded $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectric compound / C. H. Lim, K. T. Kim, Y. H. Kim, C. H. Lee, C. H. Lee // *Materials Transactions.* – 2008. – V. 49, N 4. – P. 889–891. DOI: 10.2320/matertrans.MEP2007297
6. **Fan, X. A.** Preferential orientation and thermoelectric properties of p -type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ system alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion / X. A. Fan, J. Y. Yang, W. Zhu, S. Q. Bao, X. K. Duan, C. J. Xiao // *J. Alloys and Compounds.* – 2008. – V. 461, iss. 1–2. – P. 9–13. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.07.007
7. **Im, J.-T.** Microstructural refinement of cast p -type Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 by equal channel angular extrusion / J.-T. Im, K. T. Hartwig, J. Sharp // *Acta Materialia.* – 2004. – V. 52, iss. 1. – P. 49–55. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.08.025
8. **Sun, Z. M.** Effect of rotary-die equal channel angular pressing on the thermoelectric properties of a $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ alloy / Z. M. Sun, H. Hashimoto, N. Keawprak, A. B. Ma, L. F. Li, M. W. Barsoum // *J. Mater. Res.* – 2005. – V. 20, iss. 4. – P. 895–903. DOI: 10.1557/JMR.2005.0120
9. **Ceresara, S.** Influence of processing parameters on the thermoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$ sintered by ECAE / S. Ceresara, C. Fanciulli, F. Passaretti, D. Vasilevskiy // *AIP Conf. Proc.* – 2012. – V. 1449, iss. 1. – P. 111–116. DOI: 10.1007/s11664-015-4110-0
10. **Ceresara, S.** Warm ECAE: a novel deformation process for optimising mechanical and thermoelectric properties of chalcogenides / S. Ceresara, G. Giunchi, G. Ripamonti // *25th Internat. Conf. on Thermoelectrics.* – 2006. – P. 231.
11. **Fan, X. A.** Preferential orientation and thermoelectric properties of n -type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion / X. A. Fan, J. Y. Yang, W. Zhu, S. Q. Bao, X. K. Duan, C. J. Xiao, K. Li // *J. Physics D: Appl. Phys.* – 2007. – V. 18, N 18. – P. 5727–5732. DOI: 10.1088/0022-3727/40/18/033
12. **Srinivasan, R.** Microstructure and crystallographic texture evolution during hot deformation of the n -type bismuth telluride $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ / R. Srinivasan // *Mater. Sci. Technol.* – 2013. – V. 29, iss. 6. – P. 733–737.
13. **Yang, J.** Microstructure control and thermoelectric properties improvement to n -type bismuth telluride based materials by hot extrusion // J. Yang, R. Chen, X. Fan, W. Zhu, S. Bao, X. Duan // *J. Alloys and Compounds.* – 2007. – V. 429, iss. 1–2. – P. 156–162. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.04.030
14. **Лаврентьев, М. Г.** Расчетно-экспериментальное исследование формирования структуры термоэлектрического материала на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом горячей экструзии / М. Г. Лаврентьев, В. Б. Освенский, М. В. Меженный, А. И. Простомолотов, В. Т. Бублик, Н. Ю. Табачкова // *Термоэлектричество.* – 2012. – № 4. – С. 36–42.
15. **Меженный, М. В.** Моделирование пластического состояния термоэлектрического материала на основе теллурида висмута в процессе горячей экструзии / М. В. Меженный, М. Г. Лаврентьев, В. Б. Освенский, М. В. Воронов, А. И. Простомолотов // *Вестн. ТГУ. Сер. Естественные и технические науки.* – 2013. – Т. 18, № 4–2. – С. 1976–1977.
16. **Егер, Дж. К.** Упругость, прочность и текучесть / Дж. К. Егер. – М.: Машгиз, 1961. – 170 с.
17. **Horrobin, D. J.** Die entry pressure drops in paste extrusion. / D. J. Horrobin, R. M. Nedderman // *Chem. Eng. Sci.* – 1998. – V. 53, iss. 18. – P. 3215–3225. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00105-5
18. **Tiernan, P.** Modelling of cold extrusion with experimental verification. / P. Tiernan, M. T. Hillery, B. Graganescu, M. Gheorghie // *J. Mater. Proc. Technol.* – 2005. – V. 168, iss. 2. – P. 360–366. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.02.249

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-02-01794а.

Mathematical plastic flow modeling for equal-channel angular pressing of bismuth chalcogenide base solid solution

D. I. Bogomolov^{1,2}, V. T. Bublik¹, M. V. Mezhenii³, A. I. Prostomolotov⁴, N. Yu. Tabachkova¹

¹ National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

² Ferrotec Nord Corp., 3 Peschanyi Kar'er Str., Moscow 109383, Russia

³ JSC Optron, 53 Shcherbakovskaya Str., Moscow 105187, Russia

⁴ Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, 101–1 Prospekt Vernadskogo, Moscow 119526, Russia

Abstract. In this work, mathematical modeling was used to optimize the geometry of the composite mold for developing the technology of equal-channel angular pressing with three channels for thermoelectric materials. To obtain the maximum degree of deformation in this work, we used a three-channel scheme. Taking into consideration the material characteristics (low resistance to tensile stresses), we proposed a tapering profile (along the length) of the third channel. To analyze the plastic flow in the proposed scheme of equal-channel angular pressing with three channels, we performed mathematical modeling of plastic flow, stress and deformation rates along the rod, deformation homogeneity along the cross-section and absence of stagnant zones in the extruder. The methodical approach is based on the combined use of the elastic and plastic solid state approximations according to the fundamentals of the elasticity and plasticity theory. Critical points are identified having the maximum stored energy accumulation without discontinuity of the material. Calculation of the flow velocity in planes perpendicular and parallel to the deformation axis showed a slight difference in the flow rate of the material for the section plane parallel to the deformation axis. This produces a bend with a large curvature radius but does not cause cracking of the material. Calculation of deformations along the flow axis allowed us to detect deformation inhomogeneity. This resulted in the appearance of small tensile stresses in the longitudinal section of the third channel. We show that the plastic deformation inhomogeneity revealed by modeling can be eliminated by using an equipment design with a greater output channel length. Mathematical modeling shows the suitability of the suggested unconventional design of equal-channel angular pressing equipment for bismuth chalcogenide base solid solutions.

Keywords: equal channel angular pressing, thermoelectric materials, the Peltier effect, plastic deformation, bismuth chalcogenides, mathematical model

References

1. Zebarjadi M., Esfarjani K., Dresselhaus M. S., Ren Z. F., Chen G. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, no. 1, pp. 5147–5162. DOI: 10.1039/C1EE02497C
2. Lan Y. C., Minnich A. J., Chen G., Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*, 2010, vol. 20, no. 3, pp. 357–376. DOI: 10.1002/adfm.200901512
3. Martín-González M., Caballero-Calero O., Díaz-Chao P. Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, vol. 24, pp. 288–305. DOI: 10.1016/j.rser.2013.03.008
4. Snyder G. J., Toberer E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 2008, vol. 7, pp. 105–114. DOI: 10.1038/nmat2090
5. Lim C. H., Kim K. T., Kim Y. H., Lee C. H., Lee C. H. Equal channel angular extruded Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ thermoelectric compound. *Ma-*

terials Transactions, 2008, vol. 49, no. 4, pp. 889–891. DOI: 10.2320/matertrans.MEP2007297

6. Fan X. A., Yang J. Y., Zhu W., Bao S. Q., Duan X. K., Xiao C. J., Li K. Preferential orientation and thermoelectric properties of *p*-type Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ system alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion. *J. Alloys and Compounds*, 2008, vol. 461, no. 1–2, pp. 9–13. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.07.007

7. Im J.-T., Hartwig K. T., Sharp J. Microstructural refinement of cast *p*-type Bi₂Te₃–Sb₂Te₃ by equal channel angular extrusion. *Acta Materialia*, 2004, vol. 52, no. 1, pp. 49–55. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.08.025

8. Sun Z. M., Hashimoto H., Keawprak N., Ma A. B., Li L. F., Barsoum M. W. Effect of rotary-die equal channel angular pressing on the thermoelectric properties of a (Bi,Sb)₂Te₃ alloy. *J. Mater. Res.*, 2005, vol. 20, no. 4, pp. 895–903. DOI: 10.1557/JMR.2005.0120

9. Ceresara S., Fanciulli C., Passaretti F., Vasilevskiy D. Influence of processing parameters on the thermoelectric properties of (Bi_{0.2}Sb_{0.8})₂Te₃ sintered by ECAE. *AIP Conf. Proc.*, 2012, vol. 1449, no. 1, pp. 111–116. DOI: 10.1007/s11664-015-4110-0

10. Ceresara S., Giunchi G., Ripamonti G. Warm ECAE: a novel deformation process for optimising mechanical and thermoelectric properties of chalcogenides. *25th International Conference on Thermoelectrics*, 2006. P. 231.

11. Fan X. A., Yang J. Y., Zhu W., Bao S. Q., Duan X. K., Xiao C. J., Li K. Preferential orientation and thermoelectric properties of *n*-type Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion. *J. Physics D: Appl. Phys.*, 2007, vol. 18, no. 18, pp. 5727–5732. DOI: 10.1088/0022-3727/40/18/033

12. Srinivasan R. Microstructure and crystallographic texture evolution during hot deformation of the *n*-type bismuth telluride Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7}. *Materials Science and Technology*, 2013, vol. 29, no. 6, pp. 733–737.

13. Yang J., Chen R., Fan X., Zhu W., Bao S., Duan X. Microstructure control and thermoelectric properties improvement to *n*-type bismuth telluride based materials by hot extrusion. *J. Alloys and Compounds*, 2007, vol. 429, no. 1–2, pp. 156–162. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.04.030

14. Lavrentyev M. G., Osvenskiy V. B., Mezhenii M. V., Prostomolotov A. I., Bublik V. T., Tabachkova N. Yu. Experiment-calculated study on structure formation of thermoelectric material based on solid solutions of bismuth and antimony chalcogenides prepared by hot extrusion method. *Journal of Thermoelectricity*, 2012, no. 4, pp. 33–38.

15. Mezhenii M. V., Lavrentyev M. G., Osvenskiy V. B., Voronov M. V., Prostomolotov A. I. Simulation of plastic state of thermoelectric bismuth telluride-based material during hot extrusion. *Vestnik tambovskogo universiteta. Seriya: estestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2013, vol. 18, no. 4–2, pp. 1976–1977. (In Russ.)

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

17. Horrobin D. J., Nedderman R. M. Die entry pressure drops in paste extrusion. *Chemical Engineering Science*, 1998, vol. 53, no. 18, pp. 3215–3225. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00105-5

18. Tiernan P., Hillery M. T., Graganescu B., Gheorghe M. Modelling of cold extrusion with experimental verification. *J. Materials Processing Technology*, 2005, vol. 168, no. 2, pp. 360–366. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.02.249

Acknowledgements. This work was performed with financial support under Russian Basic Research Fund Grant No. 15-02-01794a.

Information about authors:

Denis I. Bogomolov^{1,2} — Cand. Sci. (Eng.), Assistant (1), Leading Specialist R&D (2) (bogden@misiss.ru); **Vladimir T. Bublik**¹ — Professor, Dr. Sci. (Phys.–Math.) (ublik_vt@rambler.ru); **Mikhail V. Mezhenii**³ — Head of Laboratory (mvmez@yandex.ru); **Anatoly I. Prostomolotov**⁴ — Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher (prosto@ipmnet.ru); **Natalia Yu. Tabachkova** — Associate Professor, Cand. Sci. (Phys.–Math.) (ntabachkova@gmail.com)

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 4. С. 249–253.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-4-249-253

УДК 620.22–022.532

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ БОРОУГЛЕРОДНЫХ НАНОСЛОЕВ ТИПА BC_3

© 2016 г. С. В. Борознин, И. В. Запороцкова

Волгоградский государственный университет,
Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Россия

Исследования ионной проводимости и структуры, в которых она может реализоваться, очень важны для развития современных элементов питания. Использование новых материалов позволит избавиться от таких недостатков, как малое время жизни, малая энергоёмкость и возможность утечек из батареи. Исследованы особенности ионной проводимости бороуглеродных нанослоев типа BC_3 , различающихся взаимным расположением входящих в их состав атомов бора и углерода. Для этой цели смоделированы три вида нанослоев с различными вариантами атомного упорядочения бора и углерода в них. Эти слои содержали вакансию (V -дефект). Миграцию вакансии, вызывающую перераспределение электронной плотности в слое, интерпретировали как движение ионов, или ионную проводимость. Исследованы механизмы миграции вакансии и определены основные электронно-энергетические характеристики этих процессов. Определен наиболее предпочтительный для реализации ионной проводимости вариант бороуглеродного нанослоя.

Ключевые слова: бороуглеродные нанотрубки, вакансии, транспортные свойства, ионная проводимость.

Введение

Жидкие проводники, используемые в батареях и аккумуляторах, обладают очевидными недостатками, а именно: коротким циклом жизни, низкой энергоёмкостью и склонностью к утечкам. Твердотельные структуры с ионной проводимостью могут существенно продлить жизненный цикл батарей, поскольку они могут одновременно выступать как в роли электролитов, так и в качестве электродов.

Для создания нового класса твердотельных структур с ионной проводимостью необходимы новые материалы с искомыми свойствами, которые могут быть получены путем модифицирования известных систем. Ранее было показано, что углеродные и бороуглеродные нанотрубки могут быть успешно использованы в качестве материалов с ионной проводимостью [1, 2]. Кроме того, боросодержащие наноструктуры с различными модификациями также демонстрируют уникальные свойства, в том числе полупроводниковые [3–8],

и могут быть использованы при проектировании и изготовлении электронных наноустройств.

Однако нанотубулярные формы не могут рассматриваться как единственный способ формирования наноструктурированных материалов, обладающих ионной проводимостью. В работах [9–14] описано формирование планарных наноструктур карбида бора. Авторы работ [9–14] пришли к выводу, что наиболее вероятное соотношение атомов бора и углерода в структурах типа BC_n составляет 1 : 3. Таким образом, получают систему типа BC_3 с гексагональным расположением атомов бора и углерода, на которых сосредоточены положительные и отрицательные заряды. Фактически в нанослое присутствуют ионы, которые могут обеспечить возникновение ионной проводимости. Ниже представлены результаты компьютерного моделирования ионной проводимости для трех вариантов BC_3 -нанослоев с различной взаимной ориентацией атомов углерода и бора в них с использованием метода MNDO [15] в

Запороцкова Ирина Владимировна¹ — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий, e-mail: irinazaporoskova@gmail.com; **Борознин Сергей Владимирович**¹ — кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения, e-mail: boroznin@volsu.ru.

рамках модели молекулярного и ионно–встроенного ковалентно–циклического кластера.

Транспортные свойства вакансий и ионная проводимость нанослоев различных вариантов упорядочения

В работах [1, 2, 9] рассмотрены механизмы возникновения ионной проводимости в нанотрубках при создании в них вакансионных дефектов, которые, перемещаясь по поверхности нанотруб, фактически приводят к перемещению ионов, или ионной проводимости. Мы предположили, что этот же механизм может обеспечивать возникновение ионной проводимости и в слоевой гексагональной наносистеме карбида бора типа BC_3 . На рис. 1 представлены варианты слоев, различающиеся взаимным расположением атомов бора и углерода, которые можно назвать слоями типа А, В и С [16]. Были исследованы механизмы миграции дефекта по поверхности BC_3 нанослоев и определены основные характеристики этого процесса.

Для моделирования процесса перемещения вакансии по поверхности бороуглеродного нанослоя выбрали три способа движения вакансии вдоль трех химических связей между соседними атомами:

- I — вакансия расположена на месте углерода и движется к соседнему атому углерода;
- II — вакансия расположена на месте углерода и движется к соседнему атому бора;
- III — вакансия расположена на месте бора и движется к соседнему атому углерода.

Перемещение вакансий по описанным выше путям моделировали, используя пошаговое приближение соседнего атома вдоль С–В– или В–В–связи к месту локализации вакансии. Перемещающийся атом имел две степени свободы, что позволяло ему двигаться по поверхности нанослоя и свободно отклоняться от нее. Геометрические параметры двух

других ближайших к вакансии атомов бора и углерода оптимизировали в процессе расчетов. Поэтому казалось, что вакансия перемещается в направлении, обратном направлению движения атома.

Используемый метод позволил построить энергетические кривые процессов перемещения вакансий (рис. 2) и определить энергии активации. Анализ полученных кривых (см. рис. 2) показал, что они качественно похожи: на всех имеется максимум (потенциальный барьер, отождествляемый с энергией активации), приходящийся на середину связи между местом локализации вакансии и соседним атомом. Расчеты показали, что есть только один энергетически выгодный и, как следствие, наиболее вероятный путь миграции вакансий для каждого типа нанослоев. Это второй путь для нанослоев типов А и В и третий — для нанослоя типа С. Высота энергетических барьеров составляет 1,5, 1,7 и 2,7 эВ соответственно (таблица). Относительно небольшие значения высоты потенциальных барьеров позволяют сделать вывод, что механизм ионной проводимости в BC_3 –нанослоях является вероятным с энергетической точки зрения. Причем с большей вероятностью этот процесс осуществляется в бороуглеродных нанослоях типа А.

Анализ геометрии показал, что в случае миграции вакансии по поверхности нанослоев типов А и В наблюдается формирование топологических

Энергии активации дефекта E_a и ширина запрещенной зоны ΔE_g в бороуглеродных нанослоях

[Defect activation energy E_a
and band gap ΔE_g in boron carbon nanolayers]

Тип слоя	E_a , эВ	ΔE_g , эВ	ΔE_g в нанослое с дефектом, эВ
А	1,5	0,15	0,03
В	1,7	0,66	0,6
С	2,7	0,65	0,04

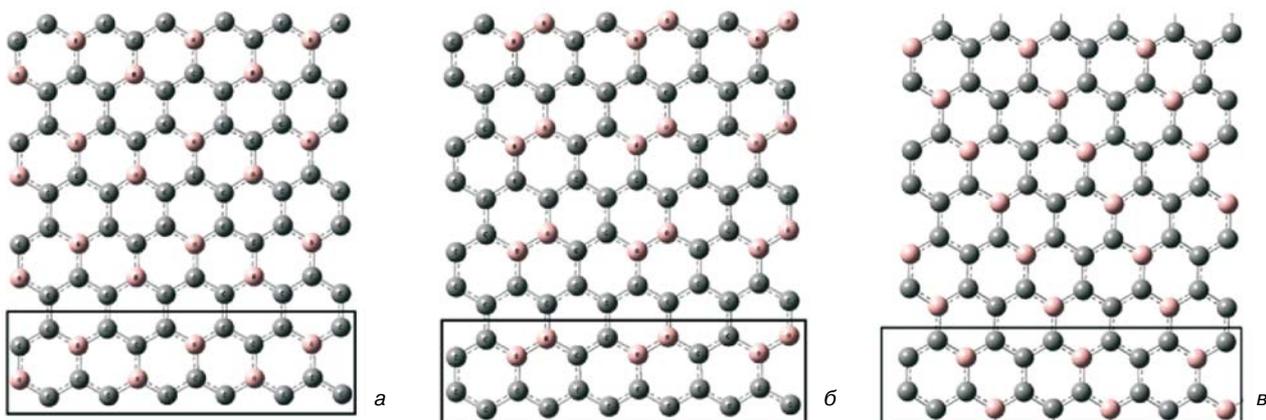


Рис. 1. Расширенная элементарная ячейка квазипланарного гексагонального карбида бора для взаимных вариантов ориентации атомов бора и углерода:

а — тип А; б — тип В; в — тип С.

Прямоугольником выделена элементарная ячейка

Fig. 1. Expanded unit cell of quasiplanar hexagonal boron carbide for boron and carbon Mutual Orientations: (a) type A, (б) type B and (в) type C. The rectangle selections mark the unit cell

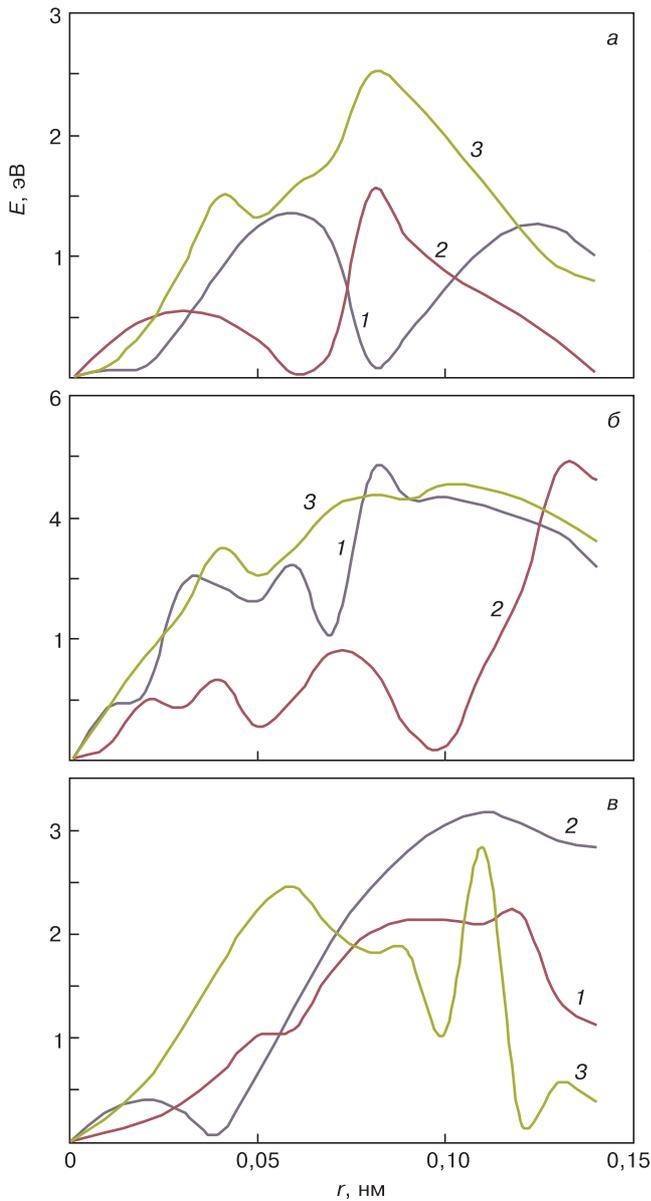


Рис. 2. Энергетические кривые процесса переноса вакансии в BC_3 -нанослоях:
 а — тип А; б — тип В; в — тип С;
 1 — вакансия расположена месте углерода и движется к соседнему атому углерода; 2 — вакансия расположена на месте углерода и движется к соседнему атому бора; 3 — вакансия расположена на месте бора и движется к соседнему атому углерода

Fig. 2. Energy curves of vacancy migration in BC_3 nanolayers:
 (a) type A, (б) type B and (в) type C

В результате анализа одноэлектронных спектров исследуемых объектов (рис. 3) установлено, что боросодержащие нанослои практически не меняют свою проводимость при введении вакансионного дефекта. Единственным исключением является вариант ориентации атомов в нанослое типа С. Здесь происходит уменьшение ширины запрещенной зоны более чем на 0,5 эВ. Это может быть объяснено тем, что при таком варианте атомного упорядочения оказалось энергетически более выгодно удаление атома бора, а не углерода, как в других рассмотренных вариантах.

Установленные значения энергии активации позволяют исследовать зависимость ионной проводимости от температуры по известной формуле [17, 18]

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура. Следует отметить, что эта формула справедлива для низких температур: $kT \ll E_a$. Построенные температурные зависимости для трех различных вариантов перемещения вакансий в трех видах бороуглеродных нанослоев качественно подобны (рис. 4).

Заключение

Исследован механизм миграции вакансии в бороуглеродных BC_3 -нанослоях типов А, В и С, различающихся взаимным расположением атомов бора и углерода, по трем различным путям, не являющимся

дефектов в форме пятиугольников. Пока один ион движется к месту локализации вакансии, другие два могут образовывать химические связи.

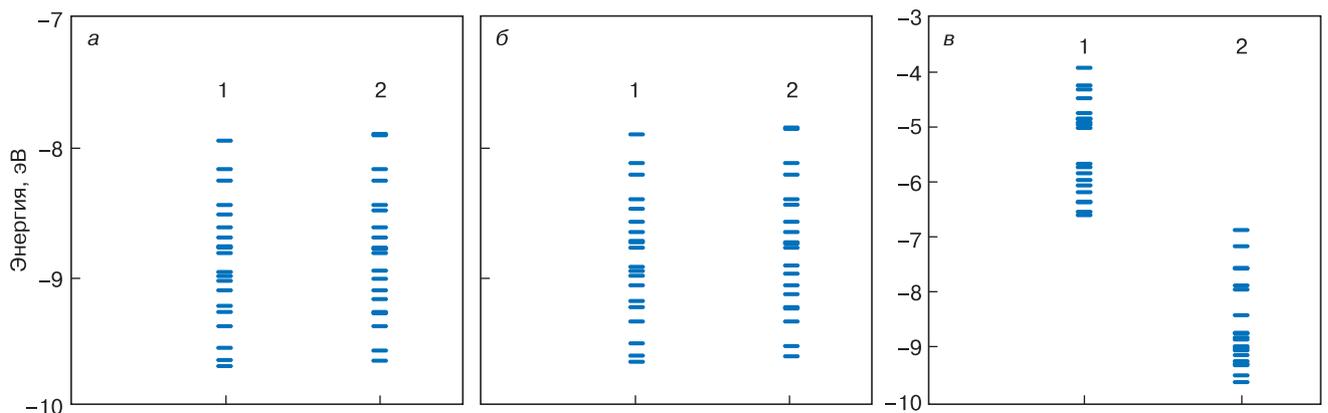


Рис. 3. Одноэлектронные спектры бороуглеродных нанослоев типа А (а), В (б) и С (в) соответственно:
 1 — бездефектный нанослой; 2 — нанослой, содержащий вакансионный дефект

Fig. 3. Single-electron spectra of boron carbon nanolayer types (a) A, (б) B and (в) C, respectively:
 (1) Defect-free nanolayer and (2) vacancy defect containing nanolayer

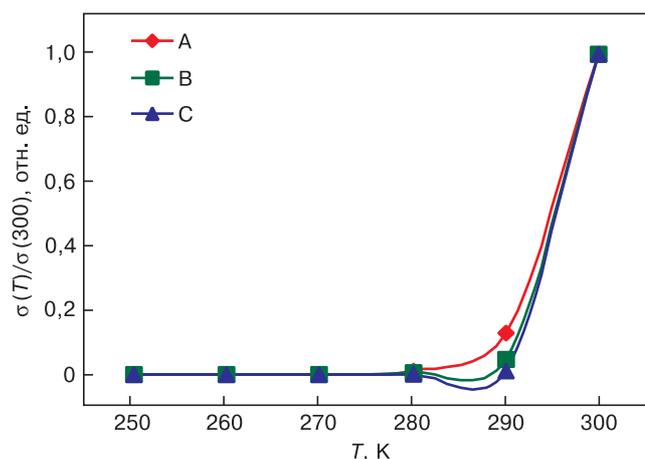


Рис. 4. Ионная проводимость квазипланарных BC_3 -слоев как функция температуры

Fig. 4. Ionic conductivity of quasiplanar BC_3 nanolayers as a function of temperature

эквивалентными в силу окружения места локализации дефекта. Анализ значений энергий активации установил, что перемещение вакансии по поверхности нанослоев типов А и В наиболее вероятно в случае, когда вакансия, расположенная на месте углерода, движется к соседнему атому бора (рассмотренный путь II), а для нанослоя типа С — в случае, когда вакансия, расположенная на месте атома бора, движется к соседнему атому углерода. Выяснено, что введение вакансии в структуру бороуглеродных нанослоев не изменяет ширину запрещенной зоны для наноструктуры типа В и приводит к ее уменьшению для типов А и С. Процесс переноса вакансионного дефекта фактически представляет собой прыжки ионов углерода или бора между стабильными состояниями на поверхности нанослоя. Рассчитанные энергии активации позволяют выявить температурную зависимость ионной проводимости бороуглеродных нанослоев.

Библиографический список

1. Kumar, P. P. Ionic conduction in the solid state / P. P. Kumar, S. Yashonath // *J. Chem. Sci.* – 2006. – V. 118, iss. 1. – P. 135–154. DOI: 10.1007/BF02708775
2. Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства / И. В. Запороцкова. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.
3. Xue, Yafang. Excellent electrical conductivity of the exfoliated and fluorinated hexagonal boron nitride nanosheets / Yafang Xue, Qian Liu, Guanjie He, Kaibing Xu, Lin Jiang, Xianghua Hu, Junqing Hu // *Nanoscale Research Letters.* – 2013. – V. 8. – Art. no. 49(1–7). DOI: 10.1186/1556-276X-8-49
4. Islam, M. M. The ionic conductivity in lithium–boron oxide materials and its relation to structural, electronic and defect properties: insights from theory / M. M. Islam, T. Bredow, P. Heitjans // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2012. – V. 24, N 20. – P. 203201. DOI: 10.1088/0953-8984/24/20/203201
5. Roll, M. F. Ionic borohydride clusters for the next generation of boron thin-films: Nano-building blocks for electrochemical and refractory materials / M. F. Roll // *J. Mater. Res.* – 2016. – V. 31, iss. 18. – P. 2736–2748. DOI: 10.1557/jmr.2016.261
6. Maier, J. Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems / J. Maier // *Nature Materials.* – 2005. – V. 4. – P. 805–815. DOI: 10.1038/nmat1513
7. Cohen, M. L. The physics of boron nitride nanotubes / M. L. Cohen, A. Zettl // *Physics Today.* – 2010. – V. 63, iss. 11. – P. 34–38. DOI: 10.1063/1.3518210
8. Bezugly, V. Highly conductive boron nanotubes: Transport properties, work functions, and structural stabilities / V. Bezugly, J. Kunstmann, B. Grundkötter–Stock, T. Frauenheim, T. Niehaus, G. Cuniberti // *ACS Nano.* – 2011. – V. 5, iss. 6. – P. 4997–5005. DOI: 10.1021/nn201099a
9. Fuentes, G. G. Formation and electronic properties of BC_3 single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes / G. G. Fuentes, E. Borowiak–Palen, M. Knupfer, T. Pichler, J. Fink, L. Wirtz, A. Rubio // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69, iss. 24. – P. 245403. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.245403
10. Miyamoto, Y. Electronic properties of tubule forms of hexagonal BC_3 / Y. Miyamoto, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50, iss. 24. – P. 18360–18366. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.18360
11. Jana, D. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes / D. Jana, C.–L. Sun, L.–C. Chen, K.–H. Chen // *Prog. Mater. Sci.* – 2013. – V. 58, iss. 5. – P. 565–635. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.01.003
12. Wang, R. Boron-doped carbon nanotubes serving as a novel chemical sensor for formaldehyde / R. Wang, D. Zhang, Y. Zhang, Ch. Liu // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, iss. 37. – P. 18267–18271. DOI: 10.1021/jp061766+
13. Li, Y.–T. Effect of B/N co-doping on the stability and electronic structure of single-walled carbon nanotubes by first-principles theory / Y.–T. Li, T.–Ch. Chen // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20, N 37. – P. 375705. DOI: 10.1088/0957-4484/20/37/375705
14. Zeng, Haibo. «White graphenes»: Boron nitride nanoribbons via boron nitride nanotube unwrapping / Haibo Zeng, Chunyi Zhi, Zhuhua Zhang, Xianlong Wei, Xuebin Wang, Wanlin Guo, Yoshio Bando, D. Golberg // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10, iss. 12. – P. 5049–5055. DOI: 10.1021/nl103251m
15. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99, N 15. – P. 4899–4907. DOI: 10.1021/ja00457a004
16. Борознин, С. В. Электронное строение и характеристики некоторых видов борсодержащих нанотруб / С. В. Борознин, Е. В. Первалова, И. В. Запороцкова, Д. И. Поликарпов // *Вестник ВолГУ. Сер. 10. Инновационная деятельность.* – 2012. – Вып. 6. – С. 81–86.
17. Павлов, П. В. Физика твердого тела / П. В. Павлов, Хохлов А. Ф. – М.: Высшая школа, 2000. – 494 с.
18. Ивановский, А. Л. Квантовая химия в материаловедении: Нанотубулярные формы вещества / А. Л. Ивановский. – Екатеринбург: Ин-т химии твердого тела УрО РАН, 1999. – 176 с.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ № МК–8945.2016.8.

Study of vacancy migration as a function of boron substitution in carbon nanolayers

I. V. Zaporotskova¹, S. V. Boroznin¹¹Volgograd State University, 100 Universitetskii Prospekt, Volgograd 400062, Russia

Abstract. Studies of ionic conductivity and structures in which it can be achieved are of great importance for the development of modern batteries. The use of new materials will allow avoiding such typical disadvantages of batteries as short service life, low capacity and leaks. In this article we present the results of our study of the ionic conductivity in boron carbon nanolayers. We have simulated three types of boron carbon nanolayers containing different amounts of boron. The studies have been carried out using the MNDO method within the framework of the molecular cluster model and the DFT method with the B3LYP functional and the 6–31G basis. To study the ion conduction process we have simulated vacancy formation for each type of the nanolayers and studied the energy and electronic characteristics of these processes. We show that 25 % boron substitution is the most energetically favorable for vacancy formation. We have also simulated vacancy migration and determined the thermal conductivity as a function of temperature.

Keywords: boron–carbon nanotubes, vacancy, transport properties, ionic conductivity.

References

1. Kumar P. P., Yashonath S. Ionic conduction in the solid state. *J. Chem. Sci.*, 2006, vol. 118, no. 1, pp. 135–154. DOI: 10.1007/BF02708775
2. Zaporotskova I. V. *Uglerodnye i neuglerodnye nanomaterialy i kompozitnye struktury na ikh osnove: stroenie i elektronnye svoystva* [Carbon and uncarbon nanomaterials and composite structures on their base: structure and electronic properties]. Volgograd: VolGU, 2009. 490 p. (In Russ.)
3. Yafang Xue, Qian Liu, Guanjie He, Kaibing Xu, Lin Jiang, Xianghua Hu, Junqing Hu. Excellent electrical conductivity of the exfoliated and fluorinated hexagonal boron nitride nanosheets. *Nanoscale Research Letters*, 2013, vol. 8, p. 49(1–7). DOI: 10.1186/1556-276X-8-49
4. Islam M. M., Bredow T., Heitjans P. The ionic conductivity in lithium–boron oxide materials and its relation to structural, electronic and defect properties: insights from theory. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2012, vol. 24, no. 20, p. 203201. DOI: 10.1088/0953-8984/24/20/203201
5. Roll M. F. Ionic borohydride clusters for the next generation of boron thin–films: Nano–building blocks for electrochemical and refractory materials. *J. Mater. Res.*, 2016, vol. 31, no. 18, pp. 2736–2748. DOI: 10.1557/jmr.2016.261
6. Maier J. Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems. *Nature Materials*, 2005, vol. 4, pp. 805–815. DOI: 10.1038/nmat1513
7. Cohen M. L., Zettl A. The physics of boron nitride nanotubes. *Physics Today*, 2010, vol. 63, no. 11, pp. 34–38. DOI: 10.1063/1.3518210
8. Bezugly V., Kunstmann J., Grundkötter–Stock B., Fraunheim T., Niehaus T., Cuniberti G. Highly conductive boron nanotubes: Transport properties, work functions, and structural stabilities. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, iss. 6, pp. 4997–5005. DOI: 10.1021/nn201099a
9. Fuentes G. G., Borowiak–Palen E., Knupfer M., Pichler T., Fink J., Wirtz L., Rubio A. Formation and electronic properties of BC₃ single–wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 69, no. 24, p. 245403. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.245403
10. Miyamoto Y., Rubio A., Louie S. G., Cohen M. L. Electronic properties of tubule forms of hexagonal BC₃. *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 50, no. 24, pp. 18360–18366. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.18360
11. Jana D., Sun C.–L., Chen L.–C., Chen K.–H. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes. *Progress in Materials Science*, 2013, vol. 58, no. 5, pp. 565–635. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.01.003
12. Wang R., Zhang D., Zhang Y., Liu Ch. Boron–doped carbon nanotubes serving as a novel chemical sensor for formaldehyde. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, no. 37, pp. 18267–18271. DOI: 10.1021/jp061766+
13. Yung–Ta Li, Tei–Chen Chen. Effect of B/N co–doping on the stability and electronic structure of single–walled carbon nanotubes by first–principles theory. *Nanotechnology*, 2009, vol. 20, no. 37, p. 375705. DOI: 10.1088/0957-4484/20/37/375705
14. Zeng H., Zhi C., Zhang Z., Wei X., Wang X., Guo W., Bando Y., Golberg D. «White graphenes»: Boron nitride nanoribbons via boron nitride nanotube unwrapping. *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, no. 12, pp. 5049–5055. DOI: 10.1021/nl103251m
15. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, vol. 99, no. 15, pp. 4899–4907. DOI: 10.1021/ja00457a004
16. Boroznin S. V., Perevalova E. V., Zaporotskova I. V., Polikarpov D. I. Electronic structure and characteristics of some types of boron containing nanotubes. *Vestnik VolGU. Seriya 10: Innovatsionnaya deyatel'nost' = Science Journal of Volgograd State University. Technology and innovations*, 2012, no. 6, pp. 81–86. (In Russ.)
17. Pavlov P. V., Hohlov A. F. *Fizika tverdogo tela* [Solid state physics]. Moscow: Vysshaya shkola, 2000. 494 p. (In Russ.)
18. Ivanovskii A. L. *Kvantovaya khimiya v materialovedenii: Nanotubulyarnye formy veshchestva* [Quantum chemistry in materials. Nanotubular forms of matter]. Ekaterinburg: Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 1999. 176 p. (In Russ.)

Information about authors:

Irina V. Zaporotskova¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies (irinazaporotskova@gmail.com); **Sergey V. Boroznin**¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (boroznin@volsu.ru)

Acknowledgements. The work was performed within Grant of the President of the Russian Federation No. MK–8945.2016.8.

УДК 620.22-022.532

ОБРАЗОВАНИЕ ИЕРАРХИЧЕСКИХ СТРУКТУР ИЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В РАСТВОРЕ С АЭРОСИЛОМ

© 2016 г. А. П. Кузьменко, Тет Пьо Наинг, А. Е. Кузько, А. В. Кочура, Мьо Мин Тан, Ней Вин Аунг
Юго–Западный государственный университет,
ул. 50 лет Октября, д. 94, Курск, 305040, Россия

Введение

В последние годы появляются все новые методы синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) как в виде одностенных (ОУНТ), так и многостенных (МУНТ) УНТ. Также УНТ обладают уникальными физико–химическими свойствами:

- механическая прочность составляет до 45 ГПа;
- теплопроводность — до 6000 Вт/(м · К);
- плотность тока — 1 ГА/см² при очень низком напряжении автоэмиссии — 1–3 В/мкм;
- высокая химическая и механическая стабильность.

Свойства УНТ в значительной степени обусловлены аномально высоким аспектным соотношением $l/d = 10^6$ [1, 2]. Эти свойства, а также обилие и доступность методов и способов синтеза УНТ в виде как ОУНТ, так и МУНТ должны способствовать их большой востребованности в наиболее быстроразвивающихся областях техники [3]. В частности, в нано-

электронике их можно использовать в качестве холодных полевых эмиттеров, работа которых основана на эмиссионном механизме Фаулера—Нордгейма. Введение 15 % МУНТ в полистириновую матрицу обеспечивает достижение при напряжении 2,2 В/мкм плотности тока 100 мА/см² [4]. Подобные ОУНТ и МУНТ применяют при разработке наноэлектронных устройств типа одноэлектронных и полевых транзисторов, логических элементов и устройств памяти [5]. Особое значение при этом приобретает адгезия, которая для вертикально ориентированных УНТ на подложке усиливается в 2 раза до 1,43 ГПа при воздействии электрического поля [6]. Построение на таких одномерных углеродных структурах нанопроводов, обладающих естественными преимуществами, характеризуется отсутствием джоулевых потерь и оптимальными размерами для наноэлектроники. Физическим ограничением, препятствующим более широкому применению ОУНТ и МУНТ, является выполнимость

Изучены особенности и закономерности процессов самосборки и самоорганизации в диффузионно–ограниченных условиях (методом из капли) водных (деионизированная вода) коллоидных растворов многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с аэросилом под воздействием постоянных электрических полей, варьируемых по величине от 15 до 25 В. В ходе испарения капли в однородном электрическом поле изучены процессы иерархического структурирования и обнаружено формирование линейно–кусочных образований размером 40–120 нм, фрактальных структур — 25–45 нм, а также диффузных структур — 250 нм из «МУНТ — СООН + аэросил + Н₂О_{д.в.}». Проведены исследования структур методами конфокальной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния, атомно–силовой микроскопии, ИК–спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что размеры наблюдаемых микро– и наноструктур уменьшаются по гиперболической зависимости $d = 1/U$ в приближении $d \rightarrow 2R$, а скорость их роста возрастает как U^2 . Доказано, что интенсивное ультразвуковое диспергирование функционализированных «МУНТ — СООН + аэросил + Н₂О_{д.в.}» в коллоидном растворе вызывает появление внутри одностенных углеродных нанотрубок с центрально–осевым расположением так называемых дыхательных мод. Это подтверждается возбуждением линий КРС в коротковолновой области, и обуславливает как существование смешанных типов sp^2 –гибридизации с π – и σ –углеродными связями, так и металлической и полупроводниковой проводимостей, что указывает на большое практическое значение такого структурирования для развития наноэлектроники.

Ключевые слова: самоорганизация и самосборка, стабилизированные многостенные углеродные нанотрубки, sp^2 –гибридизация, π – и σ –углеродные связи, управляемое упорядочение углеродных нанотрубок.

Кузьменко Александр Павлович — доктор физ.–мат. наук, профессор, директор Регионального центра нанотехнологий, e-mail: ark3527@mail.ru; **Тет Пьо Наинг** — аспирант кафедры нанотехнологии и инженерной физики, e-mail: thetphyonaing.pkuthar@gmail.com; **Кузько Андрей Евгеньевич** — канд. физ.–мат. наук, доцент, заведующий кафедрой «Нанотехнологии и инженерная физика», e-mail: kuzko@mail.ru; **Кочура Алексей Вячеславович** — канд. физ.–мат. наук, доцент, заместитель директора Регионального центра нанотехнологий, e-mail: akochura@mail.ru; **Мьо Мин Тан** — стажер кафедры «Нанотехнологии и инженерная физика», e-mail: tawywarthar@yandex.ru; **Ней Вин Аунг** — студент кафедры «Нанотехнологии и инженерная физика», e-mail: naywinaung1990few@gmail.com

принципа минимума свободной энергии, который вызывает их неуправляемое структурирование в виде жгутов, клубков, глобул и т. д. [7, 8]. Проблемы неупорядоченного агрегирования [9] решают путем включения ОУНТ и МУНТ в полимерные или металлические матрицы [9] или функционализацией УНТ карбоксильными группами —COOH [10], когда за счет повышения стабильности существования коллоидных растворов УНТ удается реализовать явления самосборки и самоорганизации [11—13].

Ниже приведены результаты исследования влияния электрических полей на процессы самоорганизации МУНТ — COOH + аэросил + H₂O_{д.в.} с разными концентрациями в коллоидных растворах в деионизированной воде (ДВ) с добавлением аэросила.

Образцы и методы исследований

Образцами являлись МУНТ (производство Nanocyl, Бельгия), синтезированные CCVD-методом (Catalytic Chemical Vapor Deposition) с нанокатализаторами на основе CoO. На вставке к рис. 1 представлено изображение исследованных МУНТ, полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) (JEOL JSM LV6610, пространственное разрешение 3 нм). Минимальный диаметр таких МУНТ составил не более 20 нм, МУНТ характеризовались высокой чистотой (до 90 %) и аспектным отношением $l/d = 10^3$.

Функционализация МУНТ включала следующие операции: перемешивание в течение 5 ч в ультразвуковой ванне в кислотной среде (H₂SO₄ и HNO₃ в соотношении 3 : 1), сопровождаемое разогревом до 42 °С. После охлаждения в раствор в равновесном соотношении добавляли ДВ, проводили фильтрование, промывку и последующую сушку [12, 13].

Уровень функционализации МУНТ как в исходном, так и в обработанном состоянии определяли по данным ИК-Фурье-спектроскопии (см. рис. 1).

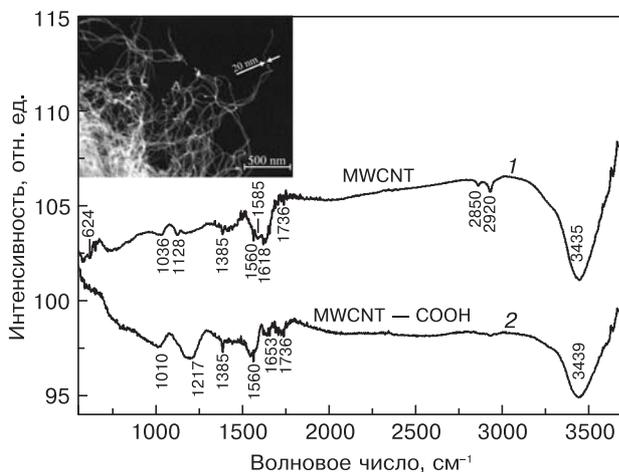


Рис. 1. ИК-Фурье исходных (1) и функционализированных (2) МУНТ. Вставка — СЭМ-изображение исходных МУНТ (диаметр 20 нм)

Fig. 1. IR Fourier spectra of (1) source and (2) functionalized multi-walled carbon nanotubes. Inset: SEM image of source 20 nm diam. multi-walled carbon nanotubes

Съемку образцов выполняли на ИК-спектрометре Nicolet iS50 (фирмы Thermo Fisher Scientific, США), спектральное разрешение до 0,125 см⁻¹. После функционализации отмечено изменение на порядок интенсивности всех линий в диапазоне измерений от 624 до 3435 см⁻¹. Возникал также сдвиг отдельных линий валентных колебаний для линии 3435 см⁻¹ сдвиг составил 4 см⁻¹ (O—H, —OH); для 1618 см⁻¹ — 37 см⁻¹; для 1585 см⁻¹ — 25 см⁻¹ (ароматического кольца —C=C— и —C—C соответственно), а также для 1036 см⁻¹ — 8 см⁻¹ (растягивающие вибрационные C—O). Наблюдали исчезновение колебаний на линиях 2920, 2850, 1128 и 624 см⁻¹, а также возникновение новых колебаний 1385 см⁻¹ (симметричных в COO⁻) и 1217 см⁻¹ (растягивающих вибрационных C—O). Обнаруженные изменения в ИК-Фурье-спектрах указывали на функционализацию МУНТ [1] с образованием комплексов МУНТ — COOH, вызывающих повышение стабильности коллоидных растворов (КР) МУНТ в несколько раз по сравнению с данными работы [10].

Спектры комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС) измеряли на рамановском микроспектрометре Omega Scope™ (длина волны 532 нм, спектральное разрешение 0,8 см⁻¹). В спектрах КРС наблюдали линии D = 1336+1353 см⁻¹ и G = 1567+1600 см⁻¹, с интенсивностями, характерными для МУНТ (I_D > I_G). Интенсивность I_D линии D для МУНТ — COOH по сравнению с ее первоначальным значением для МУНТ возросла, тогда как интенсивность I_G линии G не изменилась. После функционализации дефектность структур, характеризуемая отношением I_D/I_G, составила ~1,4, а для МУНТ в исходном состоянии ~1,2.

Из комплексов МУНТ — COOH путем последовательно проводимых ультразвукового перемешивания и диспергирования создавали КР, включающий МУНТ — COOH + аэросил + H₂O_{д.в.} Перемешивание и диспергирование выполняли на ультразвуковом технологическом аппарате серии «Волна» УЗТА-0,4/22-ОМ (частота ультразвуковых колебаний 22 кГц, мощность — не более 20 Вт, время воздействия — до 55 мин с интервалом через 5 мин непрерывной обработки). Подготовленный по описанной методике КР сохранял стабильность как в процессе измерений, так и до настоящего времени (почти 2 года), тогда как обычно это время не превышает нескольких месяцев.

Методом из капли КР наносили в межэлектродный промежуток (100, 500, 1000 и 1500 мкм) печатной платы, изготовленной фотолитографией на подложке из ситалла с магнетронной пленкой из меди, хрома или золота (рис. 2, а) [10—12]. На электроды от источника питания подавали постоянное напряжение (варьируемое от 15 до 25 В). На микрофотографиях (рис. 2, б и в) видны катод и анод с расстоянием между ними 1500 мкм, обозначенные «+» и «-» соответственно.

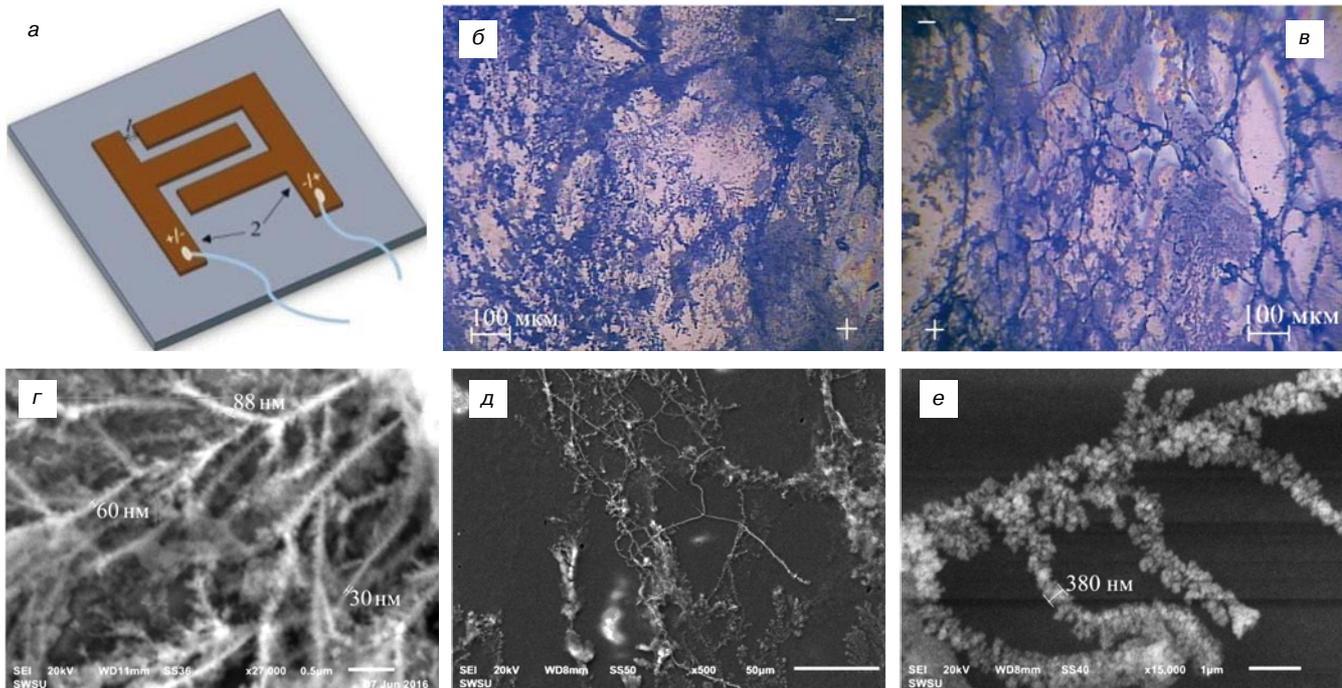


Рис. 2. Изображения микросхемы (а) и КМ– (б, в) и СЭМ–изображения (г–е) в осадке из КР (МУНТ — СООН + аэросил + $H_2O_{D_1}$) на ситале (б–е): б, в — образование ЛКО, ФС и ДС при $U = 19$ В и 19,5 В соответственно; г — ФС и ЛКО при $U = 19$ В; д, е — ЛКО и ДС при $U = 19,5$ В

Fig. 2. (a) integrated circuit image, (b and b') confocal microscopy image and (г–e) SEM image of MWCNT — COOH + aerosil + $H_2O_{D_1}$ colloidal solution residue on sital (б–е): (b and b') development of piecewise linear formations, fractal structures and diffuse structures at $U = 19$ and 19.5 V, respectively; (г) fractal structures and piecewise linear formations at $U = 19$ V; (д and e) piecewise linear formations and diffuse structures at $U = 19.5$ V

Перестройку на микро- и наноструктурном уровнях, возникающую в электрическом поле при испарении капли КР, изучали с помощью конфокальной микроскопии (КМ) с числовой апертурой 0,46, атомно-силового микроскопа (АСМ) AIST-NT, интегрированного в рамановский микроспектрометр OmegaScore и СЭМ. По отдельным видеофраймам изучена динамика частиц (частота следования кадров 30 Гц, разрешение 704×576 пкс). Установлено, что движение частиц в КР направлено от отрицательного электрода к положительному, по аналогии с результатами работ [11–14].

Результаты и их обсуждение

Возникающие в электрическом поле образования были условно систематизированы на фрактальные структуры (ФС), диффузные структуры (ДС) и линейно-кусочные образования (ЛКО), типичные изображения которых представлены на рис. 2, б и в. Четких границ формирования тех или иных структур нельзя выявить. По данным СЭМ, отмечено одновременное формирование ФС и ЛКО из КР при напряжении $U = 19$ В (см. рис. 2, г–е). Однако из этого же раствора при $U = 19,5$ В (см. рис. 2, д и е) наряду с ЛКО уже наблюдали образование ДС и ЛКО (см. рис. 2, б и в). На рис. 2, б представлено КМ–изображение ФС дендритного вида, возникающее из КР при $U = 19$ В. Образование ЛКО проиллюстрировано СЭМ–изображением для КР

при $U = 19$ В (см. рис. 2, г). Анализ рис. 2, г показал, что минимальный диаметр отдельных структур, образующих ЛКО из КР, составлял порядка $D = 30$ нм. Если предположить, что ЛКО сформированы из отдельных МУНТ — СООН с минимальным диаметром МУНТ $d = 20$ нм (см. рис. 1, вставка), то общее число МУНТ в составе ЛКО по толщине могло достигать $S/s \sim D^2/d^2 \sim 12$ (где S, s — площади кластера и наночастицы соответственно), т. е. ЛКО представляет собой «типичный жгут» в соответствии с терминологией работы [7].

Разнообразие структурных образований из МУНТ — СООН иллюстрирует рис. 3. АСМ–изображения фрагментов ЛКО из КР при $U = 19$ В (см. рис. 3, а) и $U = 19,5$ В (см. рис. 3, б) демонстрируют, что они выстроены из МУНТ — СООН размером от 40 до 120 нм (см. рис. 3, в), обладают заметной частичной изогнутостью и построены только из отдельных агломератов. Диаметр каждого такого агломерата был одинаковым и лежал в диапазоне от 25 до 45 нм (см. рис. 3, д, вставка). Такие объединения были отнесены к ЛКО с длиной до 450 нм, т. е. совпадали с преобладающей длиной ЛКО, согласно СЭМ–изображению (см. рис. 2, г). Отметим, что ранее уже наблюдались ЛКО из МУНТ — СООН в КР серной и азотной кислот, но без электрического поля, когда их диаметр достигал $d = 550$ нм, а длина была кратной d и достигала нескольких микрометров [12, 13]. Наряду с областями с ЛКО, с помощью АСМ обнаружено формирование кластеров сферической

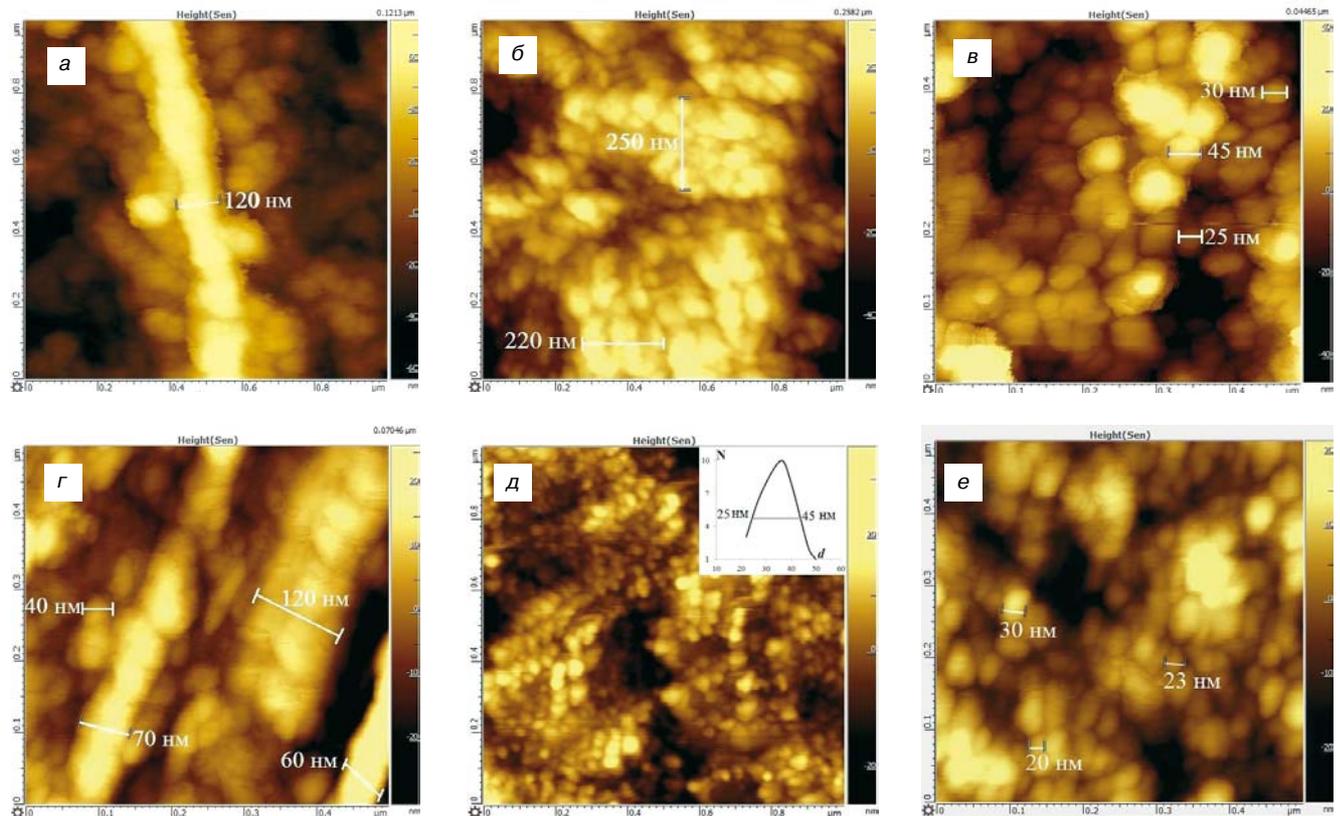


Рис. 3. АСМ-изображения структурных образований из МУНТ — СООН при $U = 19$ В: а–в — из КР ЛКО, ДС и ФС соответственно; г–е — при $U = 19,5$ В ЛКО, ЛКО и ФС, ДС соответственно. Вставка — гранулометрическое распределение

Fig. 3. AFM images of large MWCNT — COOH formations: (а–в) colloidal solution of piecewise linear formations, diffuse structures and fractal structures, respectively, at $U = 19$ V; (г–е) piecewise linear formations, piecewise linear formations + diffuse structures and fractal structures, respectively, at $U = 19.5$ V

формы диаметром порядка 220 нм (см. рис. 3, б и е), которые состоят из отдельных МУНТ — СООН. Такие структуры могут быть отнесены к «клубкам» из запутанных углеродных трубок [7].

Перестройка химической структуры в описываемых ФС, ДС и ЛКО по изменениям в спектре КРС, наблюдаемым в осадках КР, была изучена с помощью микроспектрометра с пространственным разрешением 500 нм. Формирование той или иной структуры в условиях равновесия между атомами углерода с sp^2 -гибридизацией сопровождается ростом либо π -связанных углеродных протяженных кластеров (размером до нескольких десятков мкм), либо

σ -связанных графитовых структур, как это показано в работах [11–13]. Возникновение в спектрах КРС линий $D = 1336 \div 1353 \text{ см}^{-1}$ («дефектная мода» с симметрией А-типа) и $G = 1567 \div 1600 \text{ см}^{-1}$ (тангенциальные колебания) подтверждало их принадлежность МУНТ — СООН (рис. 4). Для исследуемых МУНТ характерен повышенный уровень дефектности, так как I_D и $I_{2D} > I_G$, а ширина линий $> 50 \text{ см}^{-1}$ [15].

Наибольшая интенсивность характерных линий (I_D и I_G) наблюдалась у ФС: в области ДС она оказалась в 4 раза ниже, а в области ЛКО интенсивность этих линий снижалась на порядок (см. рис. 4). В целом значение отношения I_D/I_G , определяющее уровень дефектности комплексов «МУНТ — СООН + аэросил + $\text{H}_2\text{O}_{\text{д.в}}$ », оказалось наименьшим у ЛКО (1,17), а для ФС и ДС оно возрастало до 1,18 и 1,15 соответственно (таблица). На это же указывали отношение I_{2D}/I_G (I_{2D} — линия двухфотонного неупругого рассеяния), а также ширина полос по уровню 0,5 для I_D , I_G и I_{2D} , которые связаны с остаточными поверхностными напряжениями в комплексах «МУНТ — СООН» (см. таблицу). Повышение дефектности в них, по сравнению с ЛКО, заметно сокращало область гомогенности: $L = 4,4(I_G/I_D)$. Ее величина составила для: ЛКО ~ 3,76 нм, ФС ~ 3,73 нм, ДС ~ 3,82 нм, тогда как диаметр исследуемых МУНТ — 20 нм. Эти данные по гомогенности L совпали с расчетами областей

Уровень дефектности и остаточных поверхностных напряжений при электрическом воздействии в ЛКО, ДС, ФС по данным КРС [Defect concentration and residual surface stress in biased piecewise linear formations, diffuse structures and fractal structures as per Raman spectroscopy data]

Образец	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	$\Delta I_{D,0.5}$	$\Delta I_{G,0.5}$	$\Delta I_{2D,0.5}$	$L, \text{ нм}$
ЛКО	1,17	0,88	50	51	62	3,76
ДС	1,15	0,63	50	51	62	3,82
ФС	1,18	0,76	50	62	62	3,73

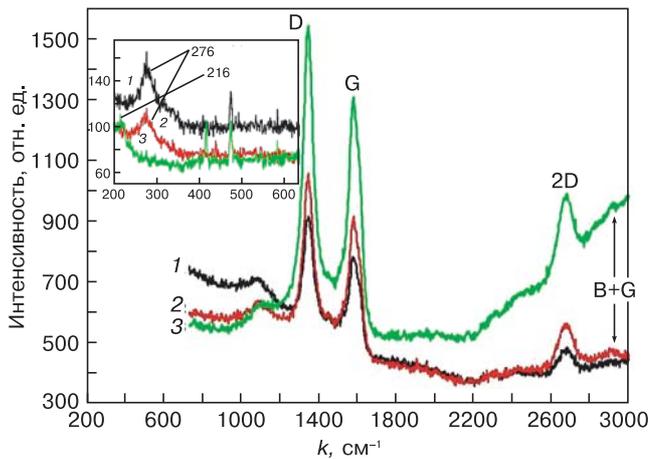


Рис. 4. Спектры КРС–структур ЛКО (1), ДС (2) и ФС (3), образованных из МУНТ — СООН + аэросил + H₂O_{д.в.}. Вставка — область РДМ

Fig. 4. Raman spectra of (1) piecewise linear formations, (2) diffuse structures and (3) fractal structures from MWCNT — СООН + aerosil + H₂O_{Dl}. Inset: radial breathing mode zone

когерентного рассеяния (ОКР) по рентгеновским дифрактограммам (GBC ЕММА, ускоряющее напряжение — 60 кВ, ток — 80 мА, диапазон углов сканирования 2θ = 20±120°, CuK_α-излучение). Оценки ОКР

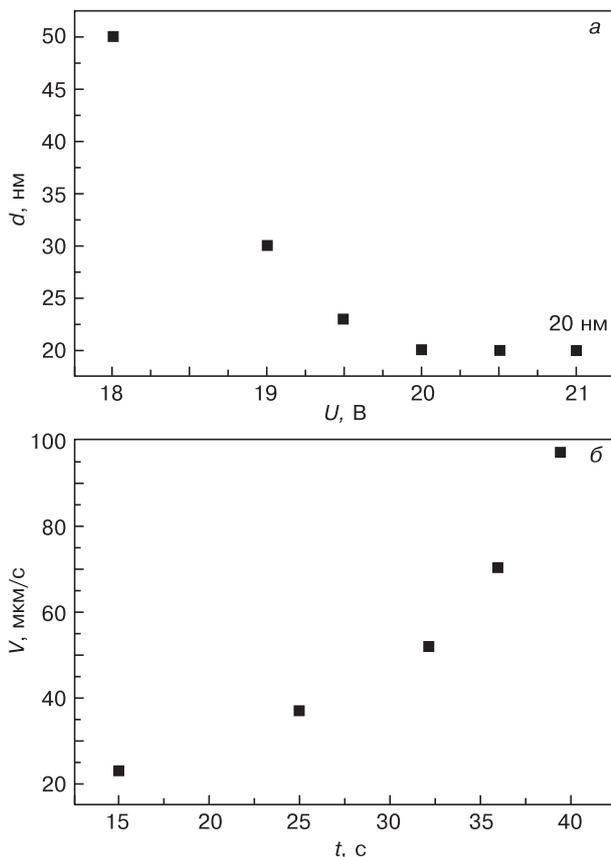


Рис. 5. Зависимости размера (а) и скорости роста (б) наноструктур от амплитуды постоянного напряжения по АСМ–изображениям и данным видеоконтроля при U = 19,5 В соответственно

Fig. 5. (a) size and (б) growth rate of nanostructures as a function of direct voltage as per AFM imaging and video control data at U = 19.5 V, respectively

с учетом условия Дебая—Шерпера ($L = 0,9\lambda/(\beta\cos\theta)$) для МУНТ и «МУНТ — СООН» составили 3,12 и 3,5 нм соответственно. Здесь $\lambda = 0,1541$ нм — длина волны рентгеновского CuK_α-излучения; β — интенсивность пика на половине его высоты; θ — нулевое положение пика.

Возникновение G–линии, отвечающей за нарушения симметрии сворачивания графенового листа в виде вырождений колебаний в зависимости от их ориентации вдоль (G⁺ — LO) и перпендикулярно (G⁻ — TO) оси трубки, присуще только для ОУНТ, что проявилось для ДС и ЛКО (см. рис. 4). Их интенсивности отвечали условию $I_{G^-} > I_{G^+}$, которое указывало на наличие изгибов в МУНТ, подтвержденное данными АСМ (см. рис. 3, а).

В низкочастотной области, в которой для ОУНТ характерны возбуждения радиальных «дыхательных» мод (РДМ) в диапазоне от 100 до 600 см⁻¹, для всех изучаемых структур из МУНТ (ФС, ДС и ЛКО) были обнаружены возбуждения, которые для них нетипичны (см. рис. 4, вставка).

Анализ полученных АСМ–изображений, подобных представленным на рис. 3, показал, что с ростом электрического напряжения размеры структур (d), образующих ФС, ДС и ЛКО, уменьшались (рис. 5, а). В то же время скорости движения частиц (V), по данным видеоконтроля, возрастали с повышением амплитуды постоянного напряжения при U = 19,5 В (см. рис. 5, б). Зависимости d_s(U) и V(U) носили явно нелинейный характер. Однако для каждого значения U в промежутке между электродами скорость образования ЛКС изменялась скачком, сохраняя постоянство (см. рис. 5, а) в течение некоторого времени.

Фактически в рассматриваемых условиях комплексы «МУНТ — СООН + аэросил + H₂O_{д.в.} между электродами под действием электрического поля поляризуются [16]. Согласно работам [11, 17], уравнение динамики, описывающее движение этих комплексов в капле, дополненное электрической силой, действующей на поляризованные комплексы КР с одинаковым зарядом ($q_i = q_j = q$), в электрическом поле — $F_q = qE$ принимает вид

$$m \frac{dv_i}{dt} = m \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{v}(\nabla \mathbf{V}) \right) - \sum_{i \neq j}^N \nabla U(R_{ij}) + \mathbf{F}_s(R_s) + \mathbf{F}_L(R_L) - 6\pi\eta(\mathbf{v}_i - \mathbf{V}) + \mathbf{F}_B + \mathbf{F}_q. \quad (1)$$

Здесь $m[(\partial \mathbf{V}/\partial t) + \mathbf{v}(\nabla \mathbf{V})]$ — силы взаимодействия, учитывающие изменение объема капли (V); $U(R_{ij})$ — потенциал межчастичного взаимодействия (q_i, q_j на расстоянии R_{ij}) в соответствии с теоретической моделью Дерягина—Ландау—Фервея—Овербика; $F_L(R_L), F_s(R_s)$ — силы взаимодействия с подложкой и межфазной границей «жидкость—воздух» соответственно; $6\pi\eta(\mathbf{v}_i - \mathbf{V})$ — стоксова сила вязкого

трения; F_B — случайная сила броуновского движения гауссова вида.

Сравнительный анализ влияния всех представленных в уравнении (1) сил затрудняет аналитическое решение, которое в работе [17] было проведено только численно. В соответствии с данными рис. 5, при анализе процессов формирования ФС, ДС и ЛКО уравнение (1) может быть сведено к учету только самой значимой силы F_q . Наряду с ней, за счет межчастичного взаимодействия поляризованных частиц КР, следует учесть кулоновскую силу $F_C = q_i q_j / (4\pi\epsilon_1\epsilon_0 R^2)$. Именно за счет нее в электрическом поле поляризованные комплексы КР объединяются (коагулируют) в устойчивые структуры, как это видно из рис. 3. Для описания движения таких образований в электрическом поле воспользуемся выводами работы [13]. Согласно работе [13], в этом случае на них действует электрофоретическая сила:

$$F_{ЭФС} = 2\pi\epsilon_1 \text{Re}\{K(\omega)\} R^3 \nabla E^2, \quad (2)$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — диэлектрическая проницаемость среды ($\epsilon_1 = \epsilon_{H_2O} = 81$) и частиц, соответственно; σ_1 , σ_2 — диэлектрическая проводимость среды и частиц соответственно; ω — частота переменного электрического поля; $\text{Re}\{K(\omega)\} = [(\epsilon_2 - \epsilon_1)/(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)] + \{3(\epsilon_1\sigma_2 - \epsilon_2\sigma_1)/[\tau_{MW}(\sigma_2 + 2\sigma_1)^2(1 + \omega^2\tau_{MW}^2)]\}$ — реальная часть функции Клаузиуса—Моссотти; E — напряженности электрического поля; R — радиус частицы; $\tau_{MW} = (\epsilon_2 + 2\epsilon_1)/(\sigma_2 + 2\sigma_1)$ — время перезарядки частиц (релаксации зарядов Максвелла—Вагнера) в переменных электрических полях. В постоянных электрических полях ($\omega = 0$) $K(\omega) = 1$, и уравнение (1) упрощается:

$$F_{ЭФ} = 2\pi\epsilon_1 R^3 \nabla E^2. \quad (3)$$

Для равновесности состояния наноструктур в виде ЛКО или ФС при их формировании из КР в электрическом поле, по-видимому, должно выполняться равенство

$$F_{ЭФ} = F_q = q^2 / (4\pi\epsilon_1\epsilon_0 R^2) = qE.$$

Для заполнения N комплексами КР с радиусом R промежутка между электродами (Z) будет выполнено равенство $Z = 2NR$. Изменение размеров комплексов «МУНТ — СООН» в зависимости от прикладываемого напряжения $d = f(U)$ с учетом того, что $E = U/Z$, может быть получено из уравнения (3). Изменения $\max(\nabla E^2)$ при $d \rightarrow 2R$ будет подчиняться гиперболической зависимости $d = 1/U$, что соответствует экспериментальным данным (см. рис. 5, а). Минимальный размер структур (см. рис. 2 и 3) приближается к диаметру МУНТ $d = 2R = 20$ нм (см. на рис. 1, вставка).

Если исходить из того, что движение частиц происходит преимущественно под действием электро-

форетической силы (2), то из уравнения движения $F_{ЭФ} = m dv/dt$ при постоянной напряженности поля можно получить эмпирическую зависимость

$$V(U) = \frac{3}{2}(\rho)^{-1}\epsilon_1 E^2 \int dt = v_0 + BE^2, \quad (4)$$

где v_0 — начальная скорость, зависящая от диффузии и конвекции частиц в изучаемом КР; ρ — плотность углеродных частиц; B — постоянная, учитывающая ρ ; ϵ_1 — диэлектрическая проницаемость жидкой фазы КР; Z — межэлектродное расстояние, которое составляло 100, 500, 1000 или 1500 мкм; t — время испарения капли раствора (3,5 мин).

В геометрии перпендикулярного падения и рассеяния излучения в спектре КРС были обнаружены линии в области РДМ, характерные только для ОУНТ на ЛКО и ДС — 276 см⁻¹, на ФС — 216 см⁻¹ (см. рис. 4, вставка). Это соответствовало наличию ОУНТ внутри МУНТ, которые должны были ориентироваться только перпендикулярно к подложке. Таким образом, вся конструкция из МУНТ с вложенной ОУНТ должна была быть вертикальной к подложке. Ранее внутри МУНТ были зарегистрированы ОУНТ методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [18] и КРС [19, 20]. Они обладали очень малым диаметром (0,4 нм), были ориентированы только вдоль оси многостенной трубки и расположены на ее конце. Расчетные оценки диаметров наблюдаемых нами ОУНТ по возникающим линиям на основании соотношения $d \sim 285 \text{ см}^{-1}/\omega$ [21] для ЛКО и ДС составили ~1 нм, а для ФС — ~1,4 нм.

При энергии возбуждения 2,33 эВ (532 нм), с учетом таблицы Катауры [22] и данных КРС в РДМ-области (см. рис. 4, вставка), линия 276 см⁻¹ отвечает ОУНТ с хиральностью (10, 1) с углом $0 < \theta < 30^\circ$. Таким образом, ЛКО (см. рис. 3, а и г) и ДС (см. рис. 3, б и е) обладают смешанной проводимостью: 1/3 — металлическая и 2/3 — полупроводниковая. Об этом также свидетельствует возникновение изгибов в ЛКО (рис. 3, а), которому соответствуют смешанные типы sp^2 -гибридизации с π -связанными углеродными протяженными кластерами (размером до нескольких десятков мкм в виде ЛКО) или с σ -связанными ДС-структурами. Возбуждение колебаний в ФС (см. рис. 3, в и д) на линии 216 см⁻¹, согласно этой классификации, характеризуется хиральностью (9,7).

Заключение

В очищенных и функционализированных «МУНТ — СООН + аэросил + H₂O_{д.в.}» в результате самосборки и/или самоорганизации отмечено формирование в виде ДС, ФС или ЛКО, размеры которых уменьшаются как $1/U$, а скорость их роста возрастает как U^2 . Установлено, что «МУНТ — СООН + аэросил + H₂O_{д.в.}» в электрическом поле управляемо ориентируются. Показано, что интенсивное ультразвуковое диспергирование комплексов в виде «МУНТ

— $\text{COOH} + \text{аэросил} + \text{H}_2\text{O}_{\text{д.в}}$ » вызывает появление внутри ОУНТ с центрально-осевым расположением, что подтверждено возбуждениями КРС в коротковолновой области — РДМ. Многообразие возникающих структур в постоянном электрическом поле обусловлено как существованием смешанных типов sp^2 -гибридизации с π - и σ -углеродными связями, так и металлической и полупроводниковой проводимостями, что, само по себе, указывает на большое практическое значение такого структурирования с учетом перспектив развития наноэлектроники.

Библиографический список

1. **Lehman, J. H.** Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes / J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier // *Carbon*. – 2011. – V. 49, iss. 8. – P. 2581–2602. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.028
2. **Prasek, J.** Methods for carbon nanotubes synthesis — review / J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 15872–15884. DOI: 10.1039/C1JM12254A
3. **De Volder, M. F. L.** Carbon nanotubes: Present and future commercial applications / M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart // *Science*. – 2013. – V. 339, iss. 6119. – P. 535–539. DOI: 10.1126/science.1222453
4. **Sameera, I.** High emission currents and low threshold fields in multi-wall carbon nanotube–polymer composites in the vertical configuration / I. Sameera, R. Bhatia, V. Prasad, R. Menon // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111, iss. 4 – P. 044307(5). DOI: 10.1063/1.3685754
5. **Yuchi Che.** Review of carbon nanotube nanoelectronics and macroelectronics / Yuchi Che, Haitian Chen, Hui Gui, Jia Liu, Bilu Liu, Chongwu Zhou // *Semicond. Sci. Technol.* – 2014. V. 29, N 7. – P. 073001(17). DOI: 10.1088/0268-1242/29/7/073001
6. **Агеев, О. А.** Исследование адгезии вертикально ориентированных углеродных нанотрубок к подложке методом атомно-силовой микроскопии / О. А. Агеев, Ю. Ф. Блинов, М. В. Ильина, О. И. Ильин, В. А. Смирнов, О. Г. Цуканова // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58, вып. 2. – P. 301–306.
7. **Сергеев, Г. Б.** Размерные эффекты в нанохимии / Г. Б. Сергеев // *Российский химический журнал*. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 22–29.
8. **Воробьева, А. И.** Аппаратура и методы исследования углеродных нанотрубок / А. И. Воробьева // *УФН*. – 2010. – Т. 180, № 3. – С. 265–288. DOI: 10.3367/UFNr.0180.201003d.0265
9. **Reinert, L.** Dispersion analysis of carbon nanotubes, carbon onions, and nanodiamonds for their application as reinforcement phase in nickel metal matrix composites / L. Reinert, M. Zeiger, S. Suárez, V. Presser, F. Mücklich // *Royal Society of Chemistry Adv.* – 2015. – V. 5, iss. 115. – P. 95149–95159. DOI: 10.1039/c5ra14310a
10. **Van Thu Le.** Surface modification and functionalization of carbon nanotube with some organic compounds / Van Thu Le, Cao

Long Ngo, Quoc Trung Le, Trinh Tung Ngo, Duc Nghia Nguyen, Minh Thanh Vu // *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* – 2013. – V. 4, N 3. – P. 035017(5pp). DOI: 10.1088/2043–6262/4/3/035017

11. **Kuz'menko, A. P.** 3D fractalization over natural colloidal microinclusions / A. P. Kuz'menko, Ch. N. Aung, V. V. Rodionov // *Tech. Phys.* – 2015. – V. 60, iss. 6. – P. 903–910. DOI: 10.1134/S1063784215060146

12. **Кузьменко, А. П.** Процессы самоорганизации в углерод-содержащих коллоидных системах / А. П. Кузьменко, Тет Пью Наинг, Мью Мин Тан, М. Б. Добромислов, Чан Ньен Аунг // *Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Сер. Техника и технологии*. – 2015. – № 3(16). – С. 38–50.

13. **Kuzmenko, A. P.** Self-assembly and self-organization processes of carbon nanotubes in the colloidal systems / A. P. Kuzmenko, Thet Phyto Naing, Myo Min Than, Chan Nyein Aung, M. B. Dobromyslov, S. G. Emelyanov, L. M. Chervyakov // *J. Nano- and Electron. Phys.* – 2015. – V. 7, N 4. – P. 04014(3p).

14. **Velev, O. D.** On-chip micromanipulation and assembly of colloidal particles by electric fields / O. D. Velev, K. H. Bhatt // *Soft Matter*. – 2006. – V. 2, iss. 9. – P. 738–750. DOI: 10.1039/b605052b

15. **Krupke, R.** Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes / R. Krupke, F. Hennrich, H. von Löhneysen, M. M. Kappes // *Science*. – 2003. – V. 301, iss. 5631. – P. 344–347. DOI: 10.1126/science.1086534

16. **Ma Shao-Jie.** Mechanism of carbon nanotubes aligning along applied electric field / Ma Shao-Jie, Guo Wan-Lin // *Chinese Phys. Lett.* – 2008. – V. 25, N 1. – P. 270–273. DOI: 10.1088/0256-307X/25/1/073

17. **Andreeva, L. V.** Driving forces of the solute self-organization in an evaporating liquid microdroplet / L. V. Andreeva, A. V. Koshkin, P. V. Lebedev-Stepanov, A. N. Petrov, M. V. Alfimov // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2007. – V. 300, iss. 3. – P. 300–306. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.02.001

18. **Qin, L.-C.** The smallest carbon nanotubes / Lu-Chang Qin, Xinluo Zhao, Kaori Hirahara, Yoshiyuki Miyamoto, Yoshinori Ando, Sumio Iijima // *Nature*. – 2000. – V. 408, iss. 6808. – P. 50. DOI: 10.1038/35040699

19. **Dresselhaus, M. S.** Perspectives on carbon nanotubes and grapheme Raman spectroscopy / M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10, N 3. – P. 751–758. DOI: 10.1021/nl904286r

20. **Zhao, X.** Characteristic Raman spectra of multiwalled carbon nanotubes / X. Zhao, Y. Ando, L.-C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa, R. Saito // *Physica B: Condensed Matter*. – 2002. – Vol. 323, iss. 1. – P. 265–266. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00986-9

21. **Thomsen, C.** Raman scattering in carbon nanotubes / C. Thomsen, S. Reich // *Light Scattering in Solid IX. Topics in Applied Physics*. V. 108. – Berlin ; Heidelberg : Springer-Verlag, 2006. P. 115–234. DOI: 10.1007/978-3-540-34436-0_3

22. **Maultzsch, J.** Radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes: Optical transition energies and chiral-index assignment / J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich, C. Thomsen // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V. 72, iss. 20. – P. 205438(1)–205438(16). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.205438

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания №16.2814.2017/ПЧ (Проект № 39.13) и соглашения № 14.577.21.0181 (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0181).

Hierarchical structures of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aerosol solution

A. P. Kuzmenko¹, Thet Phyo Naing¹, A. E. Kuzko¹, A. V. Kochura¹, Myo Min Than¹, Nay Win Aung¹¹Southwest State University, 94 50 let Oktyabrya Str., Kursk 305040, Russia

Abstract. The features and regularities of self-assembly and self-organization processes in the diffusion-limited conditions (method of drops) of aqueous (deionized water) colloidal solutions of multi-walled carbon nanotubes with aerosol under the influence of constant electric fields with a value varying of direct current voltage from 15 to 25 V have been studied. During droplet evaporation in an electric field, the processes of hierarchical structuring have been studied and the formation of linear piecewise with the sizes of 40–120 nm, fractal structures 25–45 nm and diffusion structures 250 nm from MWCNT – COOH + aerosol + H₂O_D have been observed. These structures have been analyzed by methods of confocal microscopy, X-ray powder diffraction, Raman scattering, atomic force microscopy, FT-IR spectroscopy and scanning electron microscopy. The size of micro- and nanostructures in hyperbolic dependence of $d = 1/U$ in the approximation $d \rightarrow 2R$, and their growth rate increases as U^2 have been observed. Intensive ultrasonic dispersion proves to produce a centrally-axial arrangement located SWCNT after ultrasonic dispersing of functionalized MWCNT – COOH + aerosol + H₂O_D colloidal solution, as confirmed by excitation of Raman lines in the low-wavelength region, the so-called breathing mode, resulting in the existence of mixed types sp^2 -hybridization with π - and σ -carbon bonds, as well as metallic and semiconducting conductivity, which indicates great practical importance of this structuring for the development of nanoelectronics.

Keywords: self-organization and self-assembly, stabilized multi-walled carbon nanotubes, sp^2 -hybridization, π - and σ -carbon bonds, controlled ordering of carbon nanotubes

References

- Lehman J. H., Terrones M., Mansfield E., Hurst K. E., Meunier V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 2011, vol. 49, no. 8, pp. 2581–2602. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.028
- Prasek J., Drbohlovova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V., Kizek R. Methods for carbon nanotubes synthesis — review. *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, pp. 15872–15884. DOI: 10.1039/C1JM12254A
- De Volder M. F. L., Tawfik S. H., Baughman R. H., Hart A. J. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. *Science*, 2013, vol. 339, no. 6119, pp. 535–539. DOI: 10.1126/science.1222453
- Sameera I., Bhatia R., Prasad V., Menon R. High emission currents and low threshold fields in multi-wall carbon nanotube-polymer composites in the vertical configuration. *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 111, no. 4, p. 044307(5). DOI: 10.1063/1.3685754
- Yuchi Che, Haitian Chen, Hui Gui, Jia Liu, Bilu Liu and Chongwu Zhou. Review of carbon nanotube nanoelectronics and macroelectronics. *Semicond. Sci. Technol.*, 2014, vol. 29, no. 7, p. 073001(17). DOI: 10.1088/0268-1242/29/7/073001
- Ageev O. A., Blinov Y. F., Il'ina M. V., Il'in O. I., Smirnov V. A., Tsukanova O. G. Study of adhesion of vertically aligned carbon nanotubes to a substrate by atomic-force microscopy. *Phys. Solid State*, 2016, vol. 58, no. 2, pp. 309–314. DOI: 10.1134/S1063783416020037
- Sergeev G. B. Dimensional effects in nanochemistry. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal = Russian Journal of General Chemistry*, 2002, vol. XLVI, no. 5, pp. 22–29. (In Russ.)
- Vorob'eva A. I. Equipment and techniques for carbon nanotube research. *Phys. Usp.*, 2010, vol. 53, no. 3, pp. 257–277. DOI: 10.3367/UFNe.0180.201003d.0265
- Reinert L., Zeiger M., Suárez S., Presser V., Mücklich F. Dispersion analysis of carbon nanotubes, carbon onions, and nanodiamonds for their application as reinforcement phase in nickel metal matrix composites. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, no. 115, pp. 95149–95159. DOI: 10.1039/c5ra14310a
- Van Thu Le, Cao Long Ngo, Quoc Trung Le, Trinh Tung Ngo, Duc Nghia Nguyen, Minh Thanh Vu. Surface modification and functionalization of carbon nanotube with some organic compounds. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 2013, vol. 4, no. 3, p. 035017 (5pp). DOI: 10.1088/2043-6262/4/3/035017
- Kuz'menko A. P., Aung Ch. N., Rodionov V. V. 3D fractalization over natural colloidal microinclusions. *Tech. Phys.*, 2015, vol. 60, no. 6, pp. 903–910. DOI: 10.1134/S1063784215060146
- Kuzmenko A. P., Thet Phyo Naing, Myo Min Than, Dovolamislov M. B., Chan Nyein Aung. Process of self-organization in carbon containing colloidal solution. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Technics and Technologies*, 2015, no. 3, pp. 38–50. (In Russ.)
- Kuzmenko A. P., Thet Phyo Naing, Myo Min Than, Chan Nyein Aung, Dobromyslov M. B., Emelyanov S. G., Chervyakov L. M. Self-assembly and self-organization processes of carbon nanotubes in the colloidal systems. *J. Nano-Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 4, p. 04014(3pp).
- Velev O. D., Bhatt K. H. On-chip micromanipulation and assembly of colloidal particles by electric fields. *Soft Matter*, 2006, vol. 2, no. 9, pp. 738–750. DOI: 10.1039/b605052b
- Krupke R., Hennrich F., von Löhneysen H., Kappes M. M. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2003, vol. 301, no. 5631, pp. 344–347. DOI: 10.1126/science.1086534
- Ma Shao-Jie, Guo Wan-Lin. Mechanism of carbon nanotubes aligning along applied electric field. *Chinese Phys. Lett.*, 2008, vol. 25, no. 1, pp. 270–273. DOI: 10.1088/0256-307X/25/1/073
- Andreeva L. V., Koshkin A. V., Lebedev-Stepanov P. V., Petrov A. N., Alfimov M. V. Driving forces of the solute self-organization in an evaporating liquid microdroplet. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 2007, vol. 300, no. 3, pp. 300–306. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.02.001
- Lu-Chang Qin, Xinluo Zhao, Kaori Hirahara, Yoshiyuki Miyamoto, Yoshinori Ando, Sumio Iijima. The smallest carbon nanotubes. *Nature*, 2000, vol. 408, no. 6808, p. 50. DOI: 10.1038/35040699
- Dresselhaus M. S., Jorio A., Hofmann M., Dresselhaus G., Saito R. Perspectives on carbon nanotubes and grapheme Raman spectroscopy. *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 751–758. DOI: 10.1021/nl904286r
- Zhao X., Ando Y., Qin L.-C., Kataura H., Maniwa Y., Saito R. Characteristic Raman spectra of multiwalled carbon nanotubes. *Physica B: Condensed Matter*, 2002, vol. 323, no. 1, pp. 265–266. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00986-9
- Thomsen C., Reich S. Raman Scattering in Carbon Nanotubes. In: *Light Scattering in Solid IX. Topics in Applied Physics*, vol. 108. Berlin; Heidelberg: Springer, 2006. Pp. 115–234. DOI: 10.1007/978-3-540-34436-0_3
- Maultzsch J., Telg H., Reich S., Thomsen C. Radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes: Optical transition energies and chiral-index assignment. *Phys. Rev. B.*, 2005, vol. 72, no. 20, pp. 205438(1)–205438(16). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.205438

Information about authors:

Alexander P. Kuzmenko¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of Department of Engineering Physics and Nanotechnology (apk3527@mail.ru); **Thet Phyo Naing¹** — PostGraduated Student (thetphyonaing.pkuthar@gmail.com); **Andrey E. Kuzko¹** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Chief Department of Engineering Physics and Nanotechnology (kuzko@mail.ru); **Alexey V. Kochura** — Ph. D., A. P., Vice-Director of the Regional center of nanotechnology, (akochura@mail.ru); **Myo Min Than** — Researcher (tawywarthar@yandex.ru); **Nay Win Aung** — Student (naywinaung1990few@gmail.com)

Acknowledgements. The work was performed with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the basic part of State Assignment No. 16.2814.2017/PCh (Project No. 39.13) and Agreement No. 14.577.21.0181 (unique ID RFMEFI57715X0181).

УДК 621.315.592

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦИНКОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ В Si(001) И ПОСЛЕДУЮЩИМ ТЕРМИЧЕСКИМ ОТЖИГОМ

© 2016 г. К. Б. Эйдельман¹, Н. Ю. Табачкова¹,
К. Д. Щербачев¹, Ю. Н. Пархоменко¹,
В. В. Привезенцев², Д. М. Мигунов³

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

²Физико-технологический институт РАН,
Нахимовский просп., д. 34, Москва, 117218, Россия

³Национальный исследовательский технический университет «МИЭТ»,
пл. Шокина, д. 1, Москва, Зеленоград, 124498, Россия

Введение

Кремний — это основной материал полупроводниковой электроники. Одно из последних направлений исследования и развития наноэлектроники связано с формированием гетероструктур на основе кремния. Оксид цинка ZnO и силикат цинка Zn₂SiO₄ являются широкозонными полупроводниками, которые можно легировать и создавать на их основе *p–n*-переход как сам по себе, так и внутри любой матрицы. Поэтому фазообразование цинкосодержащих наночастиц в кремнии является актуальным направлением исследований для дальнейшего создания устройств на основе гетеропереходов.

Цинкосодержащие наночастицы, такие как ZnO и Zn₂SiO₄,

имеют большие потенциальные возможности для практического применения. Так, наноструктуры на основе ZnO вызывают большой интерес в связи с их возможным применением в оптоэлектронике в качестве светоизлучающих диодов [1], случайных лазеров [2] и самоорганизованных резонаторных лазерных структур [3]. Силикат цинка обладает высокоэффективной люминесценцией, высокой химической и термической устойчивостью, а также высокой устойчивостью к ядерной радиации. Этот материал был широко исследован для создания сцинтилляторов [4, 5]. Сцинтиллятор на основе Zn₂SiO₄ показал многообещающие результаты в области радиационного контроля. Из-за химической и термической стабильности силикаты цинка

Исследованы структурные превращения в приповерхностных слоях кремния после ионного синтеза цинкосодержащих наночастиц. Рассмотрены процессы фазообразования после имплантации ионов Zn⁺ и двухстадийной последовательной имплантации ионами O⁺ и Zn⁺ с последующим термическим отжигом в атмосфере сухого кислорода. Для предотвращения аморфизации в процессе имплантации мишень подогревали до температуры 350 °С. После имплантации образцы подвергали термообработке в течение 1 ч в атмосфере сухого кислорода при температуре 800 °С. Структура поверхностных слоев кремния исследована методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что в результате имплантации ионов Zn⁺ с энергией 50 кэВ в подложку монокристаллического кремния на поверхности образуется нарушенный слой с большой концентрацией радиационных дефектов. В приповерхностном слое кремния на глубине 40 нм формируются наночастицы металлического Zn размером порядка 25 нм. Последующий отжиг при температуре 800 °С в атмосфере сухого кислорода обуславливает структурные изменения в дефектном слое и образование в приповерхностном слое кремния на глубине 25 нм частиц Zn₂SiO₄ со средним размером 3 нм, а также окисление уже имеющихся частиц Zn с формированием фазы Zn₂SiO₄. Окисление наночастиц Zn начинается с поверхности и приводит к образованию частиц со структурой типа «ядро—оболочка». Исследование фазового состава приповерхностного слоя кремния после последовательной имплантации ионами O⁺ и Zn⁺ показало, что при таком способе имплантации сразу образуются частицы двух фаз: Zn и Zn₂SiO₄. Последующий отжиг при температуре 800 °С в атмосфере сухого кислорода приводит к увеличению размеров частиц, но не изменяет фазового состава поверхностного слоя кремния. При данных условиях эксперимента в результате ионного синтеза не наблюдали образования частиц ZnO.

Ключевые слова: ионная имплантация, цинкосодержащие наночастицы, наночастицы «ядро—оболочка», виллемит

Эйдельман Ксения Борисовна¹ — ассистент кафедры «Материаловедение полупроводников и диэлектриков», e-mail: eidelman@live.ru; **Табачкова Наталья Юрьевна**¹ — кандидат физ.-мат. наук, доцент, e-mail: ntabachkova@gmail.com; **Щербачев Кирилл Дмитриевич**¹ — кандидат физ.-мат. наук, ведущий инженер ЦКП «Материаловедение и металлургия», chterb@gmail.com; **Пархоменко Юрий Николаевич**¹ — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой «Материаловедение полупроводников и диэлектриков», e-mail: parkh@rambler.ru; **Привезенцев Владимир Владимирович**² — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: v.privezentsev@mail.ru; **Мигунов Денис Михайлович**³ — кандидат техн. наук, ведущий инженер ЦКП «Микросистемная техника и электронная компонентная база», e-mail: climbden@gmail.com

также могут быть использованы в агрессивных, горячих и интенсивных условиях радиации [5]. Еще один из вариантов применения силиката цинка — датчик влажности [6]. Тонкая пленка Zn_2SiO_4 обладает свойством высокой чувствительности к влажности, высокой производительностью и долговечностью. Помимо этого, Zn_2SiO_4 , легированный Mn, является хорошо известным люминесцентным материалом [7]. В зависимости от особенностей синтеза наночастицы легированного силиката цинка состоят из разного количества зарядовых ловушек, которые могут быть заполнены при возбуждении УФ-излучения. Это приводит к фосфоресценции, если ловушки мелкие (неглубокие), или к фотостимулированной люминесценции, если ловушки расположены глубже и фотостимулированы [8, 9]. Преимуществом таких люминофоров будет фон, свободный для обнаружения за счет отсутствия флуоресценции образцов под инфракрасным или красным излучением [10].

Существуют различные методы синтеза цинко-содержащих наноструктур:

- золь–гель–технология [9];
- гидротермальное осаждение [10—11];
- молекулярно–лучевая эпитаксия [12—13];
- ионная имплантация [14—20].

Золь–гель–технология является самым простым методом получения наночастиц, но обладает существенным недостатком — сложностью воспроизведения результатов и осаждения на поверхность. Наряду с золь–гель–методом очень перспективны методы, включающие в себя одновременное получение и осаждение материалов. Гидротермальное осаждение и молекулярно–лучевая эпитаксия подходят для применения в полупроводниковых технологиях, однако с их помощью можно создавать, как правило, поверхностные слои. В случае необходимости создания структуры непосредственно в полупроводниковой матрице, идеальным методом является ионная имплантация. Этим методом можно получать наночастицы различного состава и размеров на заданной глубине от поверхности подложки [15]. Формирование наноструктуры ZnO с использованием ионной имплантации и термического окисления изучено во многих работах. Большинство экспериментов было направлено на имплантацию ионов Zn в диэлектрическую матрицу (SiO_2) с последующим термическим отжигом в кислородной среде [21—24]. При таких технологических параметрах эксперименты приводили к образованию фаз ZnO и Zn_2SiO_4 . Несмотря на присутствие кислорода в аморфной матрице, атмосфера и температура отжига существенно влияли на фазообразование. При температурах отжига 600—700 °C формировался оксид цинка, при температурах 800—1000 °C — силикат цинка. Существуют также исследования фазообразования наночастиц при внедрении оксида цинка и кислорода одновременно

методом двухлучевой имплантации в кремниевую матрицу [21]. Подобные эксперименты также подтверждают образование силикатов и оксидов цинка при тех же температурах.

Ниже представлены результаты исследования структурных превращений в приповерхностных слоях кремния после ионного синтеза цинко-содержащих наночастиц. Рассмотрены процессы фазообразования после имплантации ионов Zn^+ и двухстадийной последовательной имплантации ионами O^+ и Zn^+ с последующим термическим отжигом в атмосфере сухого кислорода.

Образцы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали два фрагмента пластины монокристаллического кремния *n*-типа проводимости, легированного фосфором, с ориентацией подложки (001). Одна пластина была имплантирована ионами цинка $^{64}Zn^+$ с дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией 50 кэВ, а вторая была последовательно имплантирована ионами O^+ (35 кэВ, $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и Zn^+ (120 кэВ, $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Пучок ионов Zn^+ и O^+ диаметром 2 мм сканировал поверхность пластины под углом 7°. Плотность ионного тока составляла $j \leq 50 \text{ нА} \cdot \text{см}^{-2}$, так что перегрев пластин по сравнению с комнатной температурой не превышал 50 °C. Чтобы избежать аморфизации в процессе имплантации мишень подогревали до температуры 350 °C. Расчет средней проекционной длины пробега ионов *R_p* проводили с помощью программы SRIM [25]. Значение *R_p* для образца, имплантированного только ионами Zn^+ с энергией 50 кэВ, составило 40 нм. Для образца, последовательно имплантированного ионами Zn^+ и O^+ , энергии ионов были выбраны таким образом, чтобы проекционная длина для ионов Zn^+ и O^+ совпадала и составляла 115 нм. После имплантации образцы были подвергнуты термообработке в течение 1 ч в атмосфере сухого кислорода при температуре 800 °C [26].

Структуру образцов исследовали с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифрактометрии в ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС». Рентгенодифракционные измерения выполняли на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker AXS). Источник излучения — рентгеновская трубка мощностью 1,6 кВт с медным анодом ($\lambda_{CuK\alpha} = 0,15406 \text{ нм}$). Дифрактограммы были получены в параллельной геометрии первичного пучка методом 2θ -сканирования (развертка детектором) при неподвижном положении образца. Угол падения рентгеновского луча составлял 0,3°. Исследования методом ПЭМ проводили на приборе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Подготовку образцов для ПЭМ выполняли с помощью дуолучевой системы Quanta 3D FEG компании FEI (ЦКП «МСТ и ЭКБ» МИЭТ).

Результаты и их обсуждение

Формирование наночастиц при имплантации Zn^{+} и последующей термообработке. На рис. 1 приведены дифрактограммы от поверхности пластины кремния после имплантации ионов Zn^{+} и отжига в сухом кислороде при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. По данным рентгеновской дифрактометрии, после имплантации в образце присутствует фаза металлического цинка (см. рис. 1, а). Наличие на дифрактограмме только отражений от плоскостей цинка (101) говорит об определенном ориентационном соотношении кремниевой матрицы и фазы цинка. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для цинка, определенный по уширению дифракционной линии, составляет $\sim 20\text{ нм}$. После отжига при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере сухого кислорода (см. рис. 1, б) в поверхностном слое кремния присутствовали две фазы: Zn и Zn_2SiO_4 . Таким образом, при проведении процесса ионного синтеза в два этапа (ионная имплантация и постимплантационный отжиг) результатом ионного синтеза является формирование новой кристаллической фазы.

Для более детального исследования тонкой структуры поверхностных слоев кремния после им-

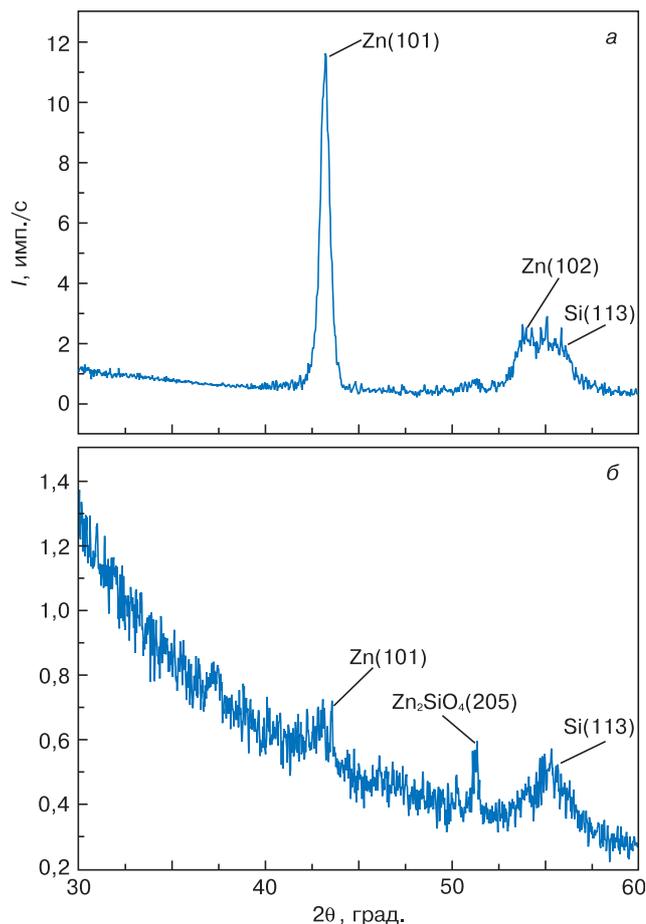


Рис. 1. Дифрактограммы от поверхностного слоя кремния после имплантации ионов Zn^{+} (а) и последующего отжига при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

Fig. 1. Surface silicon layer diffraction patterns after (а) Zn^{+} implantation and (б) subsequent anneal at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

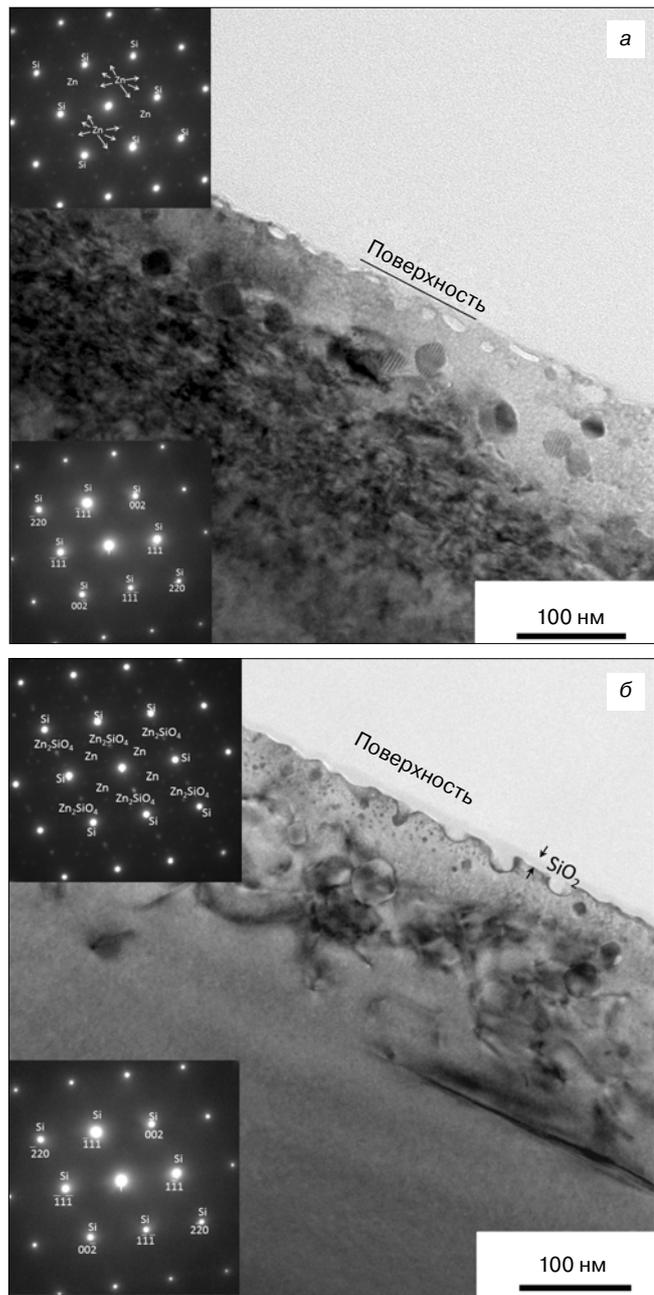


Рис. 2. ПЭМ–изображения поверхностного слоя кремния после имплантации ионов Zn^{+} (а) и последующего отжига в атмосфере сухого кислорода при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б). Вставки — дифракционные картины от соответствующих областей поверхностного слоя кремния

Fig. 2. Surface silicon layer TEM images after (а) Zn^{+} implantation and (б) subsequent anneal at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ in dry air atmosphere. Insets: diffraction pattern of respective surface silicon layer areas

плантации Zn^{+} и последующего отжига использовали метод ПЭМ. На рис. 2 представлены изображения поперечного сечения кремния и электронограммы для образца после имплантации (а) и после отжига в атмосфере сухого кислорода при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б).

В образце после имплантации хорошо виден нарушенный поверхностный слой кремния толщиной порядка 200 нм с большой концентрацией радиационных дефектов. Идентификация этих дефектов

затруднена ввиду отсутствия резкого контраста на изображении. В поверхностном слое кремния образовались частицы Zn на глубине порядка 40 нм, что соответствует значению проекционной длины пробега ионов. На дифракционной картине, приведенной на рис. 2, а, видно, что частицы цинка имеют определенное ориентационное соотношение с подложкой кремния. Средний размер частиц Zn составляет ~20 нм. На поверхности кремния и в приповерхностном слое на глубине ~20 нм видны поры. Форма пор анизотропная, поры вытянуты вдоль поверхности кремния. Размер пор составляет в длину 10—20 нм, а в перпендикулярном направлении — 5—10 нм. Согласно результатам моделирования с помощью программы SRIM, максимальная концентрация смещен-

ных атомов (вакансий Si) находится на глубине 20 нм при рассмотренных условиях имплантации. Поэтому причиной возникновения пор, вероятно, является вызванная радиационной диффузией агломерация вакансий в приповерхностном слое [27].

Отжиг при температуре 800 °С приводит к структурным изменениям в дефектном слое (см. рис. 2, б). После отжига толщина дефектного слоя не изменилась и осталась ~200 нм, но появились линейные дефекты: дислокации и дислокационные петли. Поры в результате отжига аннигилировали, что привело к образованию шероховатой поверхности. Также отжиг в кислороде обусловил образование поверхностного слоя оксида кремния толщиной ~3 нм. В приповерхностном слое кремния на глубине ~25 нм появились

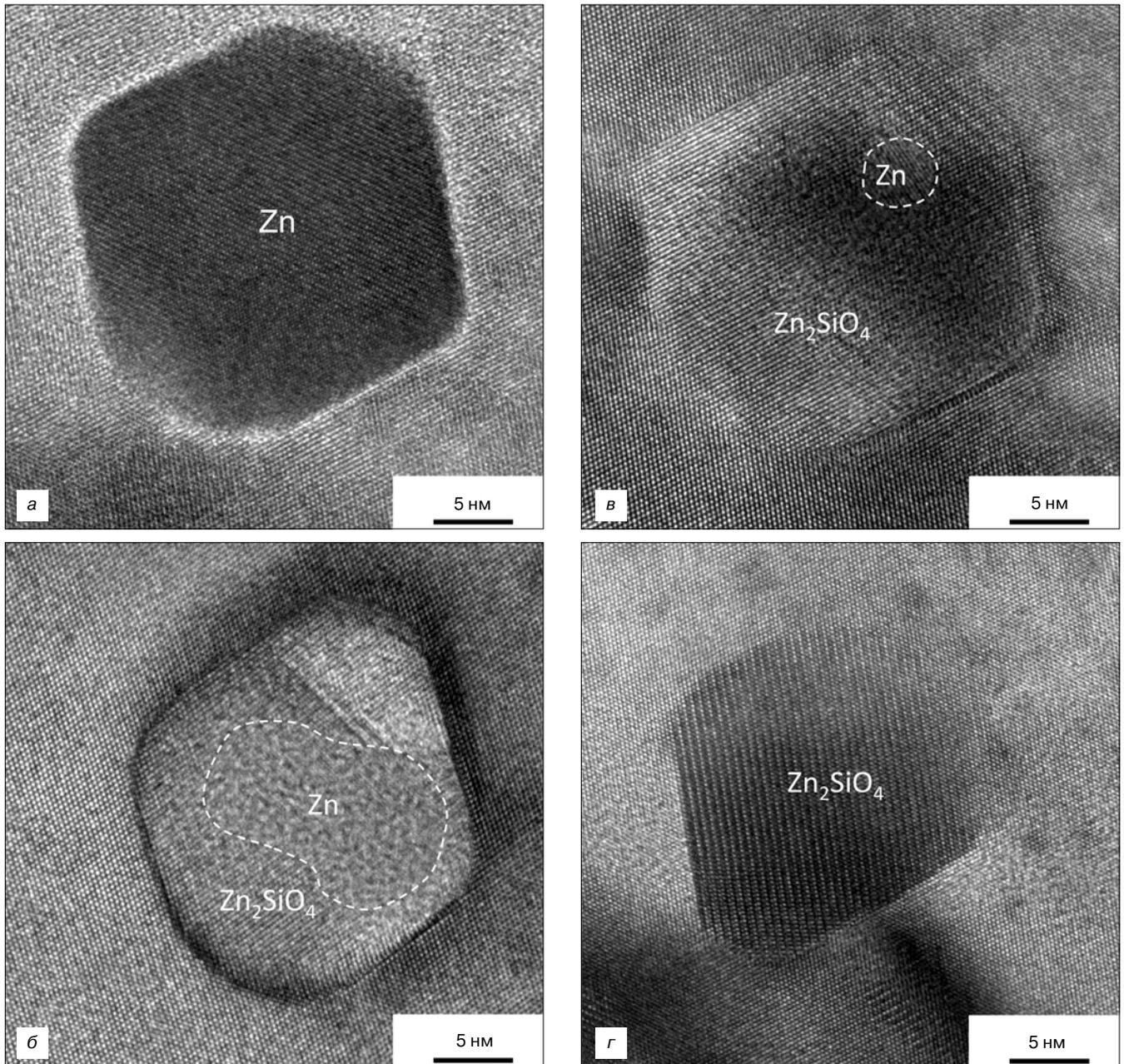


Рис. 3. Эволюция фазового состава наночастиц:
 а — Zn; б, в — частицы Zn—Zn₂SiO₄ со структурой «ядро—оболочка»; г — Zn₂SiO₄

Fig. 3. Nanoparticle phase composition evolution: (a) Zn, (б, в) Core–Shell Zn–Zn₂SiO₄ particles and (г) Zn₂SiO₄

дополнительные мелкие частицы размером 2—5 нм. Анализ изображений ПЭМ высокого разрешения показал, что эти частицы относятся к фазе Zn_2SiO_4 . Для крупных частиц Zn, расположенных в поверхностном слое кремния на глубине ~40 нм, после отжига в кислороде при температуре 800 °C наблюдали частичное окисление Zn с образованием фазы Zn_2SiO_4 (рис. 3). На рис. 3, а представлено изображение высокого разрешения отдельной частицы Zn. Межплоскостные расстояния, наблюдаемые в частице, соответствуют межплоскостным расстояниям для фазы Zn. Ось зоны <0001> для Zn совпадает с осью зоны <110> для Si. На рис. 3, б и в межплоскостные расстояния, соответствующие фазе Zn, наблюдаются только в центральной области частицы, на поверхности частицы различаются плоскости с межплоскостным расстоянием 0,315 нм, которые соответствуют расстоянию между плоскостями (131) для фазы Zn_2SiO_4 . На рис. 3, г в частице видны только межплоскостные расстояния, соответствующие фазе Zn_2SiO_4 . Таким образом, было замечено, что окисление наночастиц начинается с поверхности (см. рис. 3, б и в) [25] и приводит к образованию частиц со структурой типа «ядро—оболочка». После отжига в поверхностном слое кремния наблюдали частицы Zn, частицы со структурой ядро—оболочка Zn— Zn_2SiO_4 и полностью окисленные частицы, принадлежащие фазе Zn_2SiO_4 (см. рис. 3).

Формирование наночастиц в кремнии при последовательной имплантации ионами O^+ и Zn^+ . Исследование фазового состава приповерхностного слоя кремния после последовательной имплантации ионами O^+ и Zn^+ методом рентгеновской дифрактометрии показало, что при таком способе имплантации сразу образуются частицы двух фаз: Zn и Zn_2SiO_4 (рис. 4, а). Размер ОКР, определенный по ширине дифракционного максимума (101) Zn, составил ~12 нм. Отжиг в атмосфере сухого кислорода не привел к изменению фазового состава. После отжига в поверхностном слое кремния по-прежнему присутствовали частицы двух фаз (см. рис. 4, б). Но так как ширина дифракционных пиков после отжига уменьшилась, можно предположить, что частицы и Zn, и Zn_2SiO_4 стали крупнее. Размер ОКР для частиц Zn после отжига составил ~20 нм.

На рис. 5 приведены изображения ПЭМ поверхностных слоев кремния после последовательной имплантации ионов O^+ и Zn^+ (а) и после отжига в сухом кислороде при температуре 800 °C (б). После имплантации аморфизованный слой на поверхности образца не наблюдали. Толщина нарушенного после имплантации приповерхностного слоя кремния с большой концентрацией радиационных дефектов составляла ~250 нм. На глубине порядка 110—120 нм от поверхности наблюдали частицы размером от 5 до 15 нм. Расположение рефлексов на дифракционной картине, полученной от этой области, соответствует фазе Zn. Частицы Zn когерентны с матрицей Si. Ось зоны

[0001] Zn совпадает с осью зоны [110] Si. На глубине порядка 35 нм наблюдали частицы размером ~5 нм, фазовый состав которых отличался от более крупных частиц Zn, расположенных на глубине порядка 115 нм. По данным ПЭМ высокого разрешения, частицы, наблюдаемые на глубине ~35 нм, соответствовали фазе Zn_2SiO_4 . Таким образом, после последовательной имплантации ионов O^+ и Zn^+ в поверхностном слое кремния сразу образуются частицы двух фаз: Zn и Zn_2SiO_4 . Частицы разных фаз расположены на разной глубине от поверхности кремния: частицы Zn — на глубине Rp 115 нм, а частицы Zn_2SiO_4 — на глубине ~35 нм. Это соответствует, согласно результатам SRIM, области максимума распределения концентрации смещенных атомов. Можно предположить, что частицы Zn_2SiO_4 образуются в приповерхностной области образца, обогащенной вакансиями кремния. Также частицы разных фаз отличались и по размерам. Средний размер частиц Zn составлял 10 нм, а частиц Zn_2SiO_4 — 5 нм.

После отжига в сухом кислороде при температуре 800 °C в течение 1 ч изменилась структура дефектного поверхностного слоя кремния. Отжиг способствовал формированию линейных дефектов, что

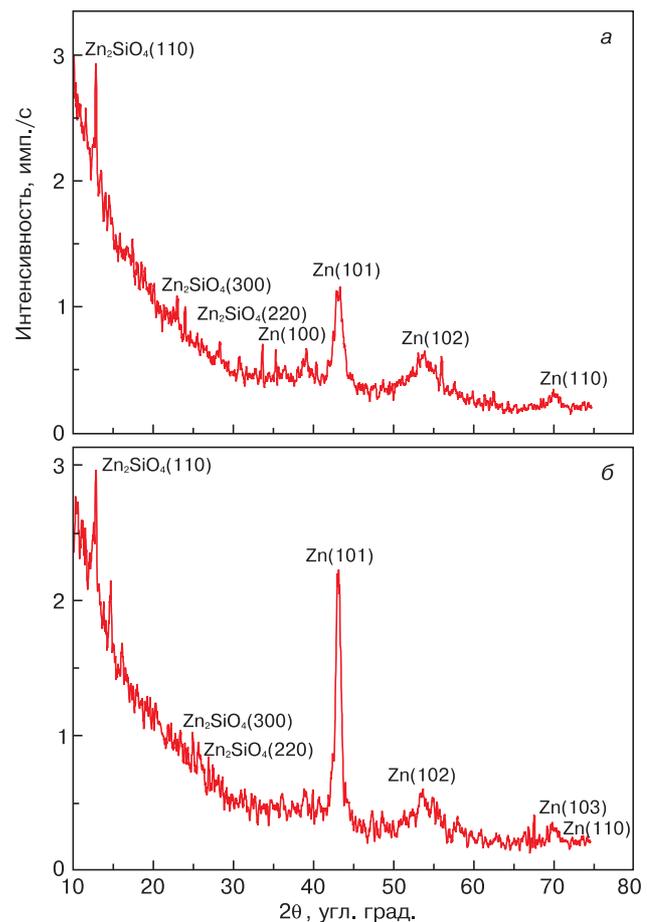


Рис. 4. Дифрактограммы от поверхностного слоя кремния после последовательной имплантации ионами O^+ и Zn^+ (а) и последующего отжига при температуре 800 °C (б)

Fig. 4. Surface silicon layer diffraction patterns after (a) sequential O^+ and Zn^+ implantation and (б) subsequent anneal at 800 °C

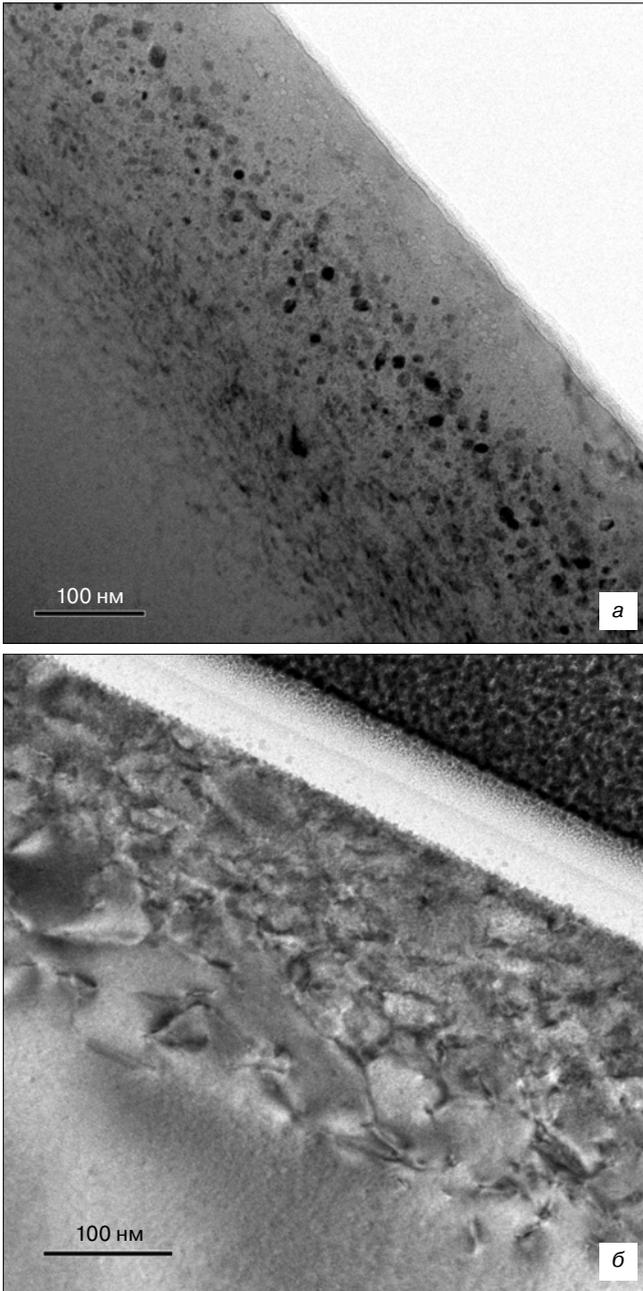


Рис. 5. ПЭМ–изображения поверхностного слоя кремния после последовательной имплантации ионами O^+ и Zn^+ (а) и последующего отжига в атмосфере сухого кислорода при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (б). Вставки — дифракционные картины от соответствующих областей поверхностного слоя кремния

Fig. 5. Surface silicon layer TEM images after (a) sequential O^+ and Zn^+ implantation and (б) subsequent anneal at $800\text{ }^\circ\text{C}$ in dry air atmosphere. Insets: diffraction pattern of respective surface silicon layer areas

хорошо видно на рис. 5, б. На поверхности кремния образовался аморфный слой SiO_2 толщиной $\sim 30\text{ нм}$, в котором наблюдали аморфные частицы цинка. Образование аморфных частиц цинка в слое оксида кремния связано с диффузией цинка к поверхности кремния [28] при отжиге.

В поверхностном слое кремния после отжига наблюдали частицы Zn и Zn_2SiO_4 , распределение частиц по глубине поверхностного слоя кремния было

достаточно равномерное. После отжига размеры частиц Zn и Zn_2SiO_4 составляли от 10 до 30 нм. На рис. 6 приведены изображения ПЭМ высокого разрешения отдельных частиц после последовательной имплантации ионов O^+ и Zn^+ в кремний (а) и после отжига в сухом кислороде при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ (б). Частицы со структурой «ядро—оболочка» ($Zn-Zn_2SiO_4$) наблюдали непосредственно после последовательной имплантации (см. рис. 6, а) и отжига (см. рис. 6, б). После последовательной имплантации ионов O^+ и Zn^+ в кремний и отжига в сухом кислороде в поверхност-

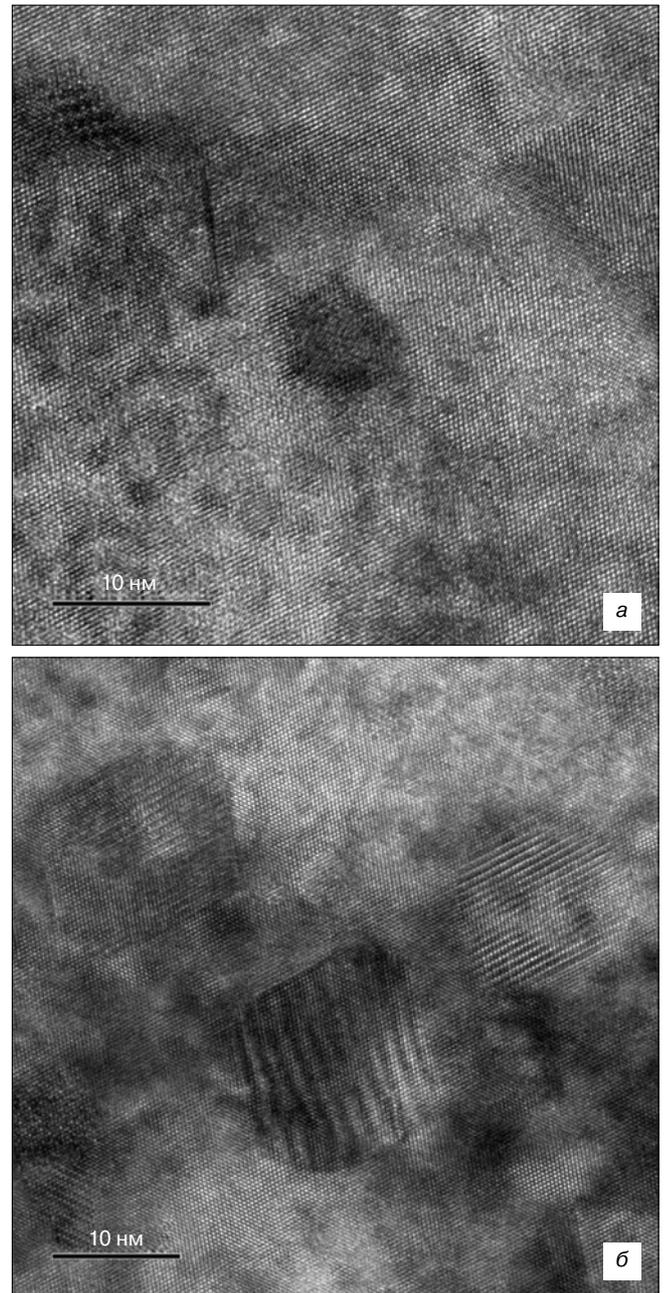
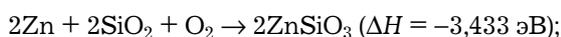
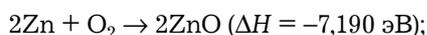


Рис. 6. Изображения, полученные методом ПЭМ высокого разрешения, частиц в поверхностном слое кремния после последовательной имплантации ионами O^+ и Zn^+ (а) и последующего отжига в атмосфере сухого кислорода при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (б)

Fig. 6. High resolution TEM images of particles in surface silicon layer after (a) sequential O^+ and Zn^+ implantation and (б) subsequent anneal at $800\text{ }^\circ\text{C}$ in dry air atmosphere

ном слое кремния осталось достаточно большое количество частиц металлического цинка. В то же время в поверхностных слоях кремния после имплантации ионов Zn^{2+} и последующей термообработки в сухом кислороде практически все частицы окислились до фазы Zn_2SiO_4 . Возможно, это связано с тем, что диффузионная подвижность кислорода позволяет обеспечить полное окисление частиц Zn на глубине ~40 нм. При последовательной имплантации ионов O^{2-} и Zn^{2+} частицы металлического цинка формируются на глубине ~115 нм от поверхности. Последующий отжиг приводит к частичному окислению частиц Zn до фазы Zn_2SiO_4 . По-видимому, используемого потока кислорода не достаточно для полного окисления частиц цинка, находящихся на глубине ~115 нм. Следует отметить, что ни при имплантации ионов Zn^{2+} и последующей термообработки в сухом кислороде, ни при последовательной имплантации ионов O^{2-} и Zn^{2+} в кремний не было обнаружено частиц ZnO.

Согласно работам [29, 30], в системе Si/Zn/O возможны следующие реакции образования фаз:



Так как реакция образования силиката цинка является экзотермической ($\Delta H < 0$), то эта фаза более стабильна, чем оксид цинка. Химические реакции протекают в твердой фазе (кристаллической матрице) в условиях значительных упругих напряжений (от 1 до 10 ГПа) и высоких концентраций радиационных дефектов, что может оказывать влияние на направление протекания реакций. Термодинамическая реакция протекает в условиях высоких температур (1000—1300 °C) [28]. В случае фазообразования в результате процесса ионной имплантации или после последующей термической диффузии кислорода с поверхности радиационные дефекты создают локальные напряжения, обуславливающие процесс синтеза наночастиц. Таким образом, фазообразование Zn_2SiO_4 при 800 °C — это результат термического окисления с поверхности частиц.

Заключение

Установлено, что в результате имплантации ионов Zn^{2+} с дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией 50 кэВ в подложку монокристаллического кремния (001), подогретую до 350 °C, в поверхностном слое кремния на глубине 40 нм формируются наночастицы металлического Zn размером ~20 нм. Последующий отжиг

при температуре 800 °C в атмосфере сухого кислорода приводит к образованию в приповерхностном слое кремния на глубине 25 нм частиц Zn_2SiO_4 со средним размером ~3 нм и окислению уже имеющихся частиц Zn с образованием фазы Zn_2SiO_4 . Показано, что окисление наночастиц Zn начинается с поверхности и обуславливает образование частиц со структурой типа «ядро—оболочка».

В случае последовательной имплантации ионов O^{2-} и Zn^{2+} в кремниевую матрицу сразу после имплантации формируются два типа наночастиц: Zn и Zn_2SiO_4 . В приповерхностном слое кремния на глубине ~35 нм образуются частицы Zn_2SiO_4 размером ~5 нм, а на глубине ~115 нм — частицы Zn со средним размером 10 нм. Можно предположить, что формированию частиц Zn_2SiO_4 способствуют вакансии кремния, находящиеся в приповерхностной области образца. Отжиг при температуре 800 °C в атмосфере сухого кислорода приводит к увеличению размеров частиц.

Установлено, что в поверхностном слое кремния после имплантации ионов Zn^{2+} и последующей термообработки в сухом кислороде практически все частицы Zn окислились до фазы Zn_2SiO_4 . А после двухстадийной имплантации ионов O^{2-} и Zn^{2+} и последующего отжига наночастицы металлического Zn в поверхностном слое кремния сохраняются. При рассмотренных условиях эксперимента в результате ионного синтеза образование частиц ZnO не наблюдалось.

Библиографический список

1. Aoki, T. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping / T. Aoki, Y. Hatanaka, D. C. Look // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 76, iss. 22. – P. 3257. DOI: 10.1063/1.126599
2. Cao, H. Random laser action in semiconductor powder / H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, R. P. H. Chang // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V. 82, iss. 11–15. – P. 2278. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.2278
3. Kawasaki, M. Excitonic ultraviolet laser emission at room temperature from naturally made cavity in ZnO nanocrystal thin films / M. Kawasaki, A. Ohtomo, I. Ohkubo, H. Koinuma, Z. K. Tang, P. Yu, G. K. L. Wong, B. P. Zhang, Y. Segawa // Materials Science and Engineering: B. – 1998. – V. 56, iss. 2–3. – P. 239–245. DOI: 10.1016/S0921-5107(98)00248-7
4. Karazhanov, S. Zh. Electronic structure and optical properties of $ZnSiO_3$ and Zn_2SiO_4 / S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvåg, B. G. Svensson // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 106, iss. 12. – P. 123701. DOI: 10.1063/1.3268445
5. Yongning He. Characterizations of an X-ray detector based on a Zn_2SiO_4 film / Yongning He, Xiaolong Zhao, Xuyang Wang, Liang Chen, Wenbo Peng, Xiaoping Ouyang // Sensors and Actuators A. – 2015. – V. 236. – P. 98–103. DOI: 10.1016/j.sna.2015.08.022
6. Wen Chuang Wang. Capacitive humidity-sensing properties of Zn_2SiO_4 film grown on silicon nanoporous pillar array / Wen Chuang Wang, Yong Tao Tian, Kun Li, Er Yang Lu, Dong Shang Gong, Xin Jian Li // Appl. Surface Sci. – 2013. – V. 273. – P. 372–376. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.02.045
7. Yen, W. M. Phosphor Handbook / W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 1080 p.
8. Chang, I. F. Energy storage effect and retrieval in manganese doped zinc silicate / I. F. Chang, G. A. Sai-Halasz, M. W. Shafer // J. Luminescence. – 1980. – V. 21, iss. 3. – P. 323–327. DOI: 10.1016/0022-2313(80)90011-3
9. Kong, D. Y. Sol-gel synthesis and characterization of Zn_2SiO_4 : Mn_2SiO_4 spherical core-shell particles / D. Y. Kong, M. Yu, C. K. Lin, X. M. Liu, J. Lin, J. Fang // J. Electrochem. Soc. – 2005. – V. 152, iss. 9. – P. H146–H151. DOI: 10.1149/1.1990612

10. **Osvet, A.** Photoluminescent and storage properties of photostimulable core/shell type silicate nanoparticles / A. Osvet, M. Batentschuk, M. Milde, N. Lundt, C. Gellermann, S. Dembski, A. Winnacker, Ch. J. Brabec // *Phys. Status Solidi C*. – 2013. – V. 10, iss. 2 – P. 180–184. DOI: 10.1002/pssc.201200515
11. **Pal, U.** Controlling the morphology of ZnO nanostructures in a low-temperature hydrothermal process / U. Pal, P. Santiago // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109, iss. 32. – P. 15317–15321. DOI: 10.1021/jp052496i
12. **Cheng, A.-J.** Thermal chemical vapor deposition growth of zinc oxide nanostructures for dye-sensitized solar cell fabrication / An-Jen Cheng, Yonhua Tzeng, Yi Zhou, Minseo Park, Tsung-Hsueh Wu, Curtis Shannon, Dake Wang, Wonwoo Lee // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92, iss. 9. – P. 092113. DOI: 10.1063/1.2889502
13. **Sun, H.** Position and density control in hydrothermal growth of ZnO nanorod arrays through pre-formed micro/nanodots / Haikuo Sun, Ming Luo, Wenjian Weng, Kui Cheng, Piya Du, Ge Shen and Gaorong Han // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19, iss. 39. – P. 395602. DOI: 10.1088/0957-4484/19/39/395602
14. **Amekura, H.** Luminescence from ZnO nanoparticles/SiO₂ fabricated by ion implantation and thermal oxidation / H. Amekura, Y. Sakuma, K. Kono, Y. Takeda, N. Kishimoto, Ch. Buchal // *Physica B: Condensed Matter*. – 2006. – V. 376–377. – P. 760–763. DOI: 10.1016/j.physb.2005.12.190
15. **Amekura, H.** Zn and ZnO nanoparticles fabricated by ion implantation combined with thermal oxidation, and the defect-free luminescence / H. Amekura, N. Umeda, Y. Sakuma, O. A. Plaksin, Y. Takeda, N. Kishimoto // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88, iss. 15. – P. 153119. DOI: 10.1063/1.2193327
16. **Pandey, B.** Formation of ZnO Nanoparticles by ZnO- and O- dual beam ion implantation and thermal annealing / B. Pandey, P. R. Poudel, D. L. Weathers // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 51, iss. 11S. – P. 11PG03. DOI: 10.1143/JJAP.51.11PG03
17. **Amekura, H.** Embedment of ZnO nanoparticles in SiO₂ by ion implantation and low-temperature oxidation / H. Amekura, N. Umeda, H. Boldyryeva, N. Kishimoto, Ch. Buchal, S. Mantl // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90, iss. 083102. – P. 083102. DOI: 10.1063/1.2709509
18. **Kuiri, P. K.** Effects of annealing atmosphere on ZnO⁻ ions-implanted silica glass: synthesis of Zn and ZnO nanoparticles / P. K. Kuiri, D. P. Mahapatra // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – V. 43, iss. 39. – P. 395404. DOI: 10.1088/0022-3727/43/39/395404
19. **Muntele, I.** ZnO nanocluster formation in SiO₂ by low energy ion implantation / I. Muntele, C. Muntele, P. Thevenard, D. Ila // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 201, iss. 19–20. – P. 8557–8559. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.01.086
20. **Lee, J. K.** Synthesis of ZnO nanocrystals by subsequent implantation of Zn and O species / J. K. Lee, C. R. Tewell, R. K. Schulze, M. Nastasi, D. W. Hamby, D. A. Lucca, H. S. Jung, K. S. Hong // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86, iss. 18. – P. 183111. DOI: 10.1063/1.1906304
21. **Pandey, B.** Temperature dependent formation of ZnO and Zn₂SiO₄ nanoparticles by ion implantation and thermal annealing / B. Pandey, D. L. Weathers // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2014. – V. 332 – P. 359–363. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.02.096
22. **Edelstein, A. S.** *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* / A. S. Edelstein, R. C. Cammarata. – New York; London: Taylor and Francis, 1996. – 598 p.
23. **Jagadish, C.** *Zinc oxide bulk, Thin films and nanostructures: processing, properties and applications* / C. Jagadish, S. J. Pearton. – Oxford: Elsevier, 2006. – 600 p. DOI: 10.1016/B978-008044722-3/50000-2
24. **Colvin, V. L.** Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer / V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos // *Nature*. – 1994. – V. 370. – P. 354–357. DOI: 10.1038/370354a0
25. Interactions of ions with matter. URL: <http://www.srim.org>
26. **Эйдельман, К. Б.** Формирование цинкодержащих наночастиц в Si(001) методом ионной имплантации и последующим отжигом / К. Б. Эйдельман, К. Д. Щербачев, Н. Ю. Табачкова, В. В. Привезенцев // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2016. – №. 6. – С. 31–36. DOI: 10.7868/S020735281606007X
27. **Parsons, J. R.** Displacement spike crystallization of amorphous germanium during irradiation / J. R. Parsons, R. W. Balluffi // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1964. – V. 25, iss. 3. – P. 263–272. DOI: 10.1016/0022-3697(64)90106-4
28. **Milnes, A. G.** *Deep impurities in semiconductors* / A. G. Milnes. – New York: Wiley, 1973. – 544 p.
29. The Materials Project. URL: <https://materialsproject.org>
30. **Kubaschewski, O.** *Materials thermochemistry* / O. Kubaschewski, C. Alcock, P. Spencer. – Oxford; New York: Pergamon Press, 1993. – 363 p.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «МСТ и ЭКБ» МИЭТ при поддержке Минобрнауки РФ (ГК № 14.578.21.0188, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57816X0188).

Авторы выражают благодарность Роману Боеттгер (Научно-исследовательский Центр им. Гельмгольца Дрезден-Россендорф (HZDR), Германия) за помощь в проведении двухстадийной имплантации.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2016, vol. 19, no. 4, pp. 262–270.

Structural formation aspects of Zn-containing nanoparticles synthesized by ion implantation in Si (001) followed by thermal annealing

K. B. Eidelman¹, N. Yu. Tabachkova¹, K. D. Shcherbachev¹, Yu. N. Parkhomenko¹, V. V. Privesentsev², D. M. Migunov³

¹ *National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

² *Physical and Technological Institute of the Russian Academy of Sciences, 34 Nakhimovskiy Prospekt, Moscow 117218, Russia*

³ *National Research University of Electronic Technology (MIET), 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russia*

Abstract. This work deals with structural transformations in the near-surface layers of silicon after ion beam synthesis of zinc-containing nanoparticles. Phase formation after Zn⁺ ion implantation and two-stage O⁺ and Zn⁺ ion implantation followed by thermal annealing in a dry oxygen atmosphere was studied. To avoid amorphization, we heated the substrate to 350 °C during the implantation. After implantation, we annealed the samples for 1 h in a dry oxygen atmosphere at 800 °C.

The structure of the surface silicon layers was examined by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. We show that a disturbed near surface layer with a large concentration of radiation induced defects appears as a result of 50 keV Zn⁺ ion implantation. In the as-implanted specimens, metallic Zn nanoparticles about 25 nm in size formed at a depth of 40 nm inside the damaged silicon layer. Subsequent annealing at 800 °C in a dry oxygen

atmosphere produced structural changes in the defect layer, formed Zn_2SiO_4 nanoparticles at a depth of 25 nm with an average size of 3 nm and oxidized the existing Zn particles to form the Zn_2SiO_4 phase. The oxidation of the metallic Zn nanoparticles starts from the surface of the particles and leads to the formation of particles with a “core–shell” structure. Analysis of the phase composition of the silicon layer after O^+ and Zn^+ ion two–stage implantation showed that Zn and Zn_2SiO_4 particles formed in the as–implanted state. Subsequent annealing at 800 °C in a dry oxygen atmosphere increases the particle size but does not change the phase composition of the near surface layer. ZnO nanoparticles were not observed under the experimental ion beam synthesis conditions.

Keywords: ion implantation, zinc–containing nanoparticles, core–shell nanoparticles, willemite

References

- Aoki T., Hatanaka Y., Look D. C. ZnO diode fabricated by excimer–laser doping. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 76, no. 22, pp. 3257. DOI: 10.1063/1.126599
- Cao H., Zhao Y. G., Ho S. T., Seelig E. W., Wang Q. H., Chang R. P. H. Random laser action in semiconductor powder. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, vol. 82, no. 11–15, pp. 2278. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.2278
- Kawasaki M., Ohtomo A., Ohkubo I., Koinuma H., Tang Z. K., Yu P., Wong G. K. L., Zhang B. P., Segawa Y. Excitonic ultraviolet laser emission at room temperature from naturally made cavity in ZnO nanocrystal thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 1998, vol. 56, no. 2–3, pp. 239–245. DOI: 10.1016/S0921-5107(98)00248-7
- Karazhanov S. Zh., Ravindran P., Fjellvåg H., Svensson B. G. Electronic structure and optical properties of $ZnSiO_3$ and Zn_2SiO_4 . *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 106, no. 12, pp. 123701. DOI: 10.1063/1.3268445
- Yongning He, Xiaolong Zhao, Xuyang Wang, Liang Chen, Wenbo Peng, Xiaoping Ouyang. Characterizations of an X–ray detector based on a Zn_2SiO_4 film. *Sensors and Actuators A*, 2015, vol. 236, pp. 98–103. DOI: 10.1016/j.sna.2015.08.022
- Wen Chuang Wang, Yong Tao Tian, Kun Li, Er Yang Lu, Dong Shang Gong, Xin Jian Li. Capacitive humidity–sensing properties of Zn_2SiO_4 film grown on silicon nanoporous pillar array. *Appl. Surface Sci.*, 2013, vol. 273, pp. 372–376. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.02.045
- Yen W. M., Shionoya S., Yamamoto H. Phosphor Handbook. Boca Raton: CRC Press, 2006. 1080 p.
- Chang I. F., Sai–Halasz G. A., Shafer M. W. Energy storage effect and retrieval in manganese doped zinc silicate. *J. Luminescence*, 1980, vol. 21, no. 3, pp. 323–327. DOI: 10.1016/0022-2313(80)90011-3
- Kong D. Y., Yu M., Lin C. K., Liu X. M., Lin J., Fang J. Sol–gel synthesis and characterization of $Zn_2SiO_4:Mn_2SiO_2$ spherical core–shell particles. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 9, pp. H146–H151. DOI: 10.1149/1.1990612
- Osvet A., Batentschuk M., Milde M., Lundt N., Gellermann C., Dembski S., Winnacker A., Brabec Ch. J. Photoluminescent and storage properties of photostimulable core/shell type silicate nanoparticles. *Phys. Status Solidi C*, 2013, vol. 10, no. 2, pp. 180–184. DOI: 10.1002/pssc.201200515
- Pal U., Santiago P. Controlling the morphology of ZnO nanostructures in a low–temperature hydrothermal process. *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, no. 32, pp. 15317–15321. DOI: 10.1021/jp052496i
- An–Jen Cheng, Yonhua Tzeng, Yi Zhou, Minseo Park, Tsung–Hsueh Wu, Curtis Shannon, Dake Wang, Wonwoo Lee. Thermal chemical vapor deposition growth of zinc oxide nanostructures for dye–sensitized solar cell fabrication. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, no. 9, pp. 092113. DOI: 10.1063/1.2889502
- Haikuo Sun, Ming Luo, Wenjian Weng, Kui Cheng, Piya Du, Ge Shen, Gaorong Han. Position and density control in hydrothermal growth of ZnO nanorod arrays through pre–formed micro/nanodots. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, no. 39, pp. 395602. DOI: 10.1088/0957-4484/19/39/395602
- Amekura H., Sakuma Y., Kono K., Takeda Y., Kishimoto N., Buchal Ch. Luminescence from ZnO nanoparticles/ SiO_2 fabricated by ion implantation and thermal oxidation. *Physica B: Condensed Matter*, 2006, vol. 376–377, pp. 760–763. DOI: 10.1016/j.physb.2005.12.190
- Amekura H., Umeda N., Sakuma Y., Plaksin O. A., Takeda Y., Kishimoto N. Zn and ZnO nanoparticles fabricated by ion implantation combined with thermal oxidation, and the defect–free luminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 88, no. 15, pp. 153119. DOI: 10.1063/1.2193327
- Pandey B., Poudel P. R., Weathers D. L. Formation of ZnO Nanoparticles by ZnO– and O–dual beam ion implantation and thermal annealing. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 51, no. 11S, pp. 11PG03. DOI: 10.1143/JJAP.51.11PG03
- Amekura H., Umeda N., Boldryryeva H., Kishimoto N., Buchal Ch., Mantl S. Embedment of ZnO nanoparticles in SiO_2 by ion implantation and low–temperature oxidation. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 90, no. 083102, pp. 083102. DOI: 10.1063/1.2709509
- Kuiri P. K., Mahapatra D. P. Effects of annealing atmosphere on ZnO^- ions–implanted silica glass: synthesis of Zn and ZnO nanoparticles. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, vol. 43, no. 39, pp. 395404. DOI: 10.1088/0022-3727/43/39/395404
- Muntele I., Muntele C., Thevenard P., Ila D. ZnO nanocluster formation in SiO_2 by low energy ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 201, no. 19–20, pp. 8557–8559. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.01.086
- Lee J. K., Tewell C. R., Schulze R. K., Nastasi M., Hamby D. W., Lucca D. A., Jung H. S., Hong K. S. Synthesis of ZnO nanocrystals by subsequent implantation of Zn and O species. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 86, no. 18, pp. 183111. DOI: 10.1063/1.1906304
- Pandey B., Weathers D. L. Temperature dependent formation of ZnO and Zn_2SiO_4 nanoparticles by ion implantation and thermal annealing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2014, vol. 332, pp. 359–363. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.02.096
- Edelstein A. S., Cammarata R. C. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. New York; London: Taylor and Francis, 1996. 598 p.
- Jagadish C., Pearson S. J. *Zinc oxide bulk, Thin films and nanostructures: processing, properties and applications*. Oxford: Elsevier, 2006. 600 p. DOI: 10.1016/B978-008044722-3/50000-2
- Colvin V. L., Schlamp M. C., Alivisatos A. P. Light–emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 1994, vol. 370, pp. 354–357. DOI: 10.1038/370354a0
- Interactions of ions with matter. URL: <http://www.srim.org>
- Eidelman K. B., Shcherbachev K. D., Tabachkova N. Y., Privezentsev V. V. Formation of nanoparticles containing zinc in $Si(001)$ by ion–beam implantation and subsequent annealing. *Journal of Surface Investigation: X–Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2016, vol. 10, no. 3, pp. 597–602. DOI: 10.1134/S102745101603023X
- Parsons J. R., Balluffi R. W. Displacement spike crystallization of amorphous germanium during irradiation. *J. Phys. Chem. Solids*, 1964, vol. 25, no. 3, pp. 263–272. DOI: 10.1016/0022-3697(64)90106-4
- Milnes A. G. *Deep impurities in semiconductors*. New York: Wiley, 1973. 544 p.
- The Materials Project. URL: <https://materialsproject.org>
- Kubaschewski O., Alcock C., Spencer P. *Materials thermochemistry*. Oxford; New York: Pergamon Press, 1993. 363 p.

Acknowledgements. The work was accomplished using the equipment of the Joint Use Center for Microsystem Engineering and Electronics Components of the National Research University of Electronic Technology with support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Grant No. 14.578.21.0188, Agreement Identifier No. RFME-FI57816–0188).

The Authors wish to thank Roman Boettger of the Helmholtz Dresden–Rossendorf Research Center (HZSR), Germany, for help with two–stage implantation.

Information about authors:

Ksenia B. Eidelman¹ — Assistant (eidelman@live.ru); **Nataliya Yu Tabachkova**¹ — Cand. Sci (Phys.–Math.), Associate Professor (ntabachkova@gmail.com); **Kirill D. Scherbachev**¹ — Cand. Sci (Phys.–Math.), Lead Engineer (chtrb@gmail.com); **Yuri N. Parkhomenko**¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics (e–mail parkh@rambler.ru); **Vladimir V. Privezentsev**² — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (v.privezentsev@mail.ru); **Denis M. Migunov**³ — Cand. Sci (Eng.), Lead Engineer, (climbden@gmail.com)

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 4. С.271—278.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-4-271-278

УДК 621.315.592

ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ К ГЕТЕРОСТРУКТУРАМ AlGaAs/GaAs С ДВУМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ГАЗОМ

© 2016 г. С. П. Курочка¹, М. В. Степушкин^{1,2}, В. И. Борисов²

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

²ФИРЭ им. В. А. Котельникова РАН,
пл. Введенского, д. 1, Фрязино, Московская обл., 141120, Россия

Проведен анализ литературы, посвященной особенностям создания омических контактов к гетероструктурам AlGaAs/GaAs с двумерным электронным газом с высокой подвижностью носителей заряда. Рассмотрен процесс вжигания контактов на основе системы Ni/Au/Ge. Приведены рекомендуемые в литературе параметры напыляемых слоев и режимы их вжигания, которые позволяют получить омические контакты, обладающие низким электрическим сопротивлением до температур ниже 4 К. Рассмотрено несколько механизмов, которые могут приводить к экспериментально наблюдаемой зависимости характеристик контактов от их кристаллографической ориентации. Описан метод создания контактов с использованием металлизации Au/Ge/Pd, при котором формирование контакта происходит за счет взаимной диффузии и взаимодействия металлов и полупроводника в твердой фазе при температурах менее 200 °С. Это обеспечивает большую однородность контакта по составу, гладкую границу раздела металл—полупроводник и может привести к снижению влияния эффектов ориентации на электрические характеристики контакта.

Ключевые слова: двумерный электронный газ, омический контакт, GaAs, гетероструктура, кристаллографическая ориентация.

Введение

Селективно–легируемые полупроводниковые гетероструктуры (СЛГС) AlGaAs/GaAs с двумерным электронным газом (ДЭГ) с высокой подвижностью электронов являются в настоящее время основой для создания современных транзисторов, в том числе полевых транзисторов с высокой подвижностью электронов (*high electron mobility transistor*, **HEMT**), приборов для систем телекоммуникаций, СВЧ– и оптоэлектроники, а также высокочувствительных миниатюрных датчиков для систем управления и контроля [1, 2]. По мере увеличения плотности и быстродействия полупроводниковых приборов размеры их активных областей уменьшаются до десятков и даже единиц нанометров. При этом корпускулярные свойства электрона, на которые опираются при разработке классических транзисторов, уступают

место волновым. Это открывает возможности создания новых классов полупроводниковых приборов и требует более глубокого изучения квантовых эффектов. Таким образом, формирование и исследование структур, характерные размеры активных областей которых составляют десятки и единицы нанометров, в настоящее время является одним из важнейших направлений фундаментальных и прикладных исследований в физике и технологии твердого тела. Наиболее совершенные полупроводниковые наноструктуры, позволяющие исследовать особенности квантового транспорта электронов, также создаются на основе гетероструктур AlGaAs/GaAs с двумерным электронным газом с высокой подвижностью электронов [3].

При создании полупроводниковых приборов одной из основных и критических технологических операций является формирование

Курочка Сергей Петрович¹ — канд. техн. наук, доцент; **Степушкин Михаил Владимирович**^{1,2} — аспирант (1), старший инженер (2), e-mail: cokpoweheu@yandex.ru; **Борисов Виталий Иванович**² — канд. физ.–мат. наук, зав. лабораторией.

низкоомных омических контактов к проводящему каналу. В этих целях в основном используют вплавляемые контакты на основе системы Ni/Au/Ge. Эти контакты и режимы их формирования хорошо отработаны для приборов на основе n -GaAs и достаточно подробно освещены в литературе [4–7]. Однако, если для создания контакта к объемному n -GaAs достаточно легирования небольшой приконтактной области, то в случае СЛГС необходимо обеспечить проводимость всего слоя полупроводника от границы металла до проводящего слоя и при этом не нарушить его проводимость внесением дефектов.

Образцы и методы исследования

Обычно СЛГС AlGaAs/GaAs создаются методами молекулярно–лучевой эпитаксии или эпитаксии из металлоорганических соединений. Такие гетероструктуры состоят из полуизолирующей подложки, на которую нанесены буферный слой нелегированного GaAs, нелегированный слой AlGaAs (спейсер), легированный слой AlGaAs и защитный слой GaAs. Легирование слоя AlGaAs может быть или объемным, когда примесь распределена по всей толщине, или тонким (δ -слой). Зонные диаграммы таких структур приведены на рис. 1.

Наличие спейсера обусловлено необходимостью сохранения высокой подвижности электронов в двумерном канале, которая могла быть снижена из-за наличия атомов легирующей примеси. Защитный слой служит для защиты более химически активного слоя AlGaAs от воздействия внешней среды.

Электрическое сопротивление контактов к ДЭГ традиционно измеряют при помощи метода передающей линии (*transmission line method*, **TLM**) [8, 9], который был разработан для исследования планар-

ных тонкопленочных структур. Он заключается в изготовлении специального образца с несколькими одинаковыми контактами, расположенными на разных расстояниях друг от друга, в измерении электрических сопротивлений между ними и последующем расчете электрического сопротивления одного контакта. Применение этого метода основано на предположении, что контакты не меняют характеристик полупроводника или меняют их на расстоянии, много меньшем расстояния между контактами. Как будет показано далее, это предположение не всегда верно.

Процесс изготовления образцов для исследования качества омических контактов к ДЭГ в гетероструктурах AlGaAs/GaAs описан в работах [10, 11] и включает в себя те же основные этапы, из которых состоит процесс изготовления контактов к объемному GaAs. Например, в работе [11] предложена следующая схема.

1. Химическая обработка исходных гетероструктур, включающая обработку в органических растворителях (по 3 мин в ацетоне и изопропиловом спирте), промывку в деионизованной воде и сушку в потоке азота.

2. Формирование мезы путем травления с использованием фоторезистивной маски и травителя (например, $H_2O : H_2O_2 : H_2SO_4 = 100 : 3 : 3$ или $H_2O_2 : H_3PO_4 : H_2O = 1 : 3 : 40$).

3. Удаление фоторезиста и подготовка поверхности ко второй фотолитографии.

4. Создание фоторезистивной маски для последующего напыления металлизации контактов. Вследствие высокой чувствительности структур с ДЭГ к механическим повреждениям поверхности применяют маску с обратным клином [5].

5. Очистка поверхности гетероструктуры в окнах маски путем удаления остатков фоторезиста в кислородной плазме с последующим, непосредственно перед помещением образца в вакуумную камеру, снятием оксида в растворе HCl (авторы работы [12] рекомендуют травление в течение 5 с при концентрации 30 %). Затем следуют промывка в воде и сушка в потоке азота.

6. Напыление слоев металлизации.

7. Удаление фоторезиста и напыленного на него металла.

8. Вжигание контактов в атмосфере инертного или форми́нг-газа.

Состав и толщины напыляемых слоев металлизации, а также режим вжигания зависят от параметров конкретной структуры и будут рассмотрены ниже.

Выбор состава металлизации

Как уже указывалось выше, при создании приборов на основе СЛГС AlGaAs/GaAs наиболее широко используют вплавляемые контакты на основе

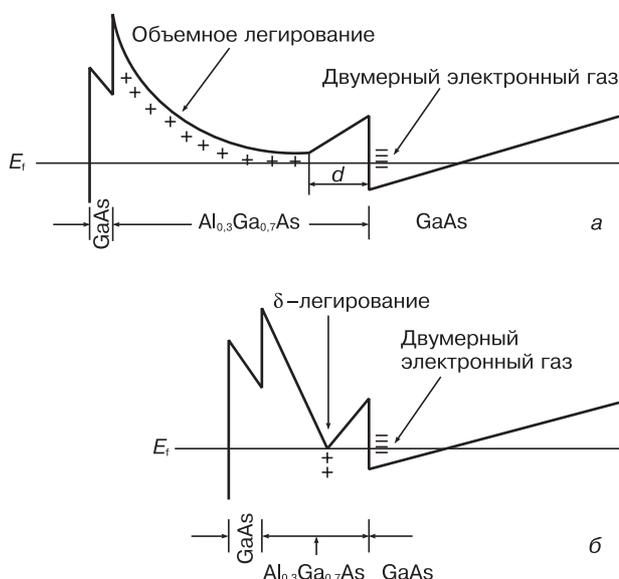


Рис. 1. Зонные диаграммы гетероструктур AlGaAs/GaAs с объемным (а) и δ -легированием (б) [10]

Fig. 1. Band diagrams of AlGaAs/GaAs for (a) bulk and (b) δ -doping [10]

системы Ni/Au/Ge. Они обладают низким электрическим сопротивлением, отличаются надежностью и применимы в широком диапазоне уровня легирования GaAs [7]. Однако им присущи и существенные недостатки: ограниченная стабильность при повышенных температурах, неоднородность поверхности и неровный край контакта, ограничивающие применение для создания контактов малой площади.

В работах [13—15] предложен контакт Au/Ge/Pd, лишенный этих недостатков. Схема его формирования показана на рис. 2. При реакции палладия с GaAs образуется соединение Pd₄GaAs, которое при взаимодействии с германием переходит в PdGe и GaAs, легированный германием. При этом поверхности, фронт рекристаллизации и край остаются гладкими, а более низкая температура формирования контакта снижает термические напряжения в структуре.

Как показали исследования, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), толщина рекристаллизованной области составила 10—20 нм, что меньше глубины залегания проводящего слоя в СЛГС. Более подробно механизм проводимости такого контакта рассмотрен в работе [15]. Исследования проводили на следующей структуре:

- полуизолирующая подложка;
- слой AlGaAs толщиной 250 нм;
- буферный слой GaAs толщиной 800 нм;
- слой InGaAs толщиной 11 нм;
- спейсер AlGaAs толщиной 4,5 нм;
- слой AlGaAs толщиной 37 нм с концентрацией легирующей примеси $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$;
- защитный слой GaAs толщиной 55 нм с концентрацией примеси $3,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, на который были последовательно нанесены слои Pd, Ge и Au толщиной 50, 125 и 300 нм соответственно.

После нанесения, контакты вжигали при температуре 320 °С в течение 1 мин. Таким образом, глубины диффузии металлов недостаточно для обеспечения контакта непосредственно со слоем двумерного газа. Вместо этого контакт образуется с защитным слоем GaAs, а дальнейшее прохождение тока обеспечивается большой площадью контакта, высокой концентрацией носителей заряда в полупроводнике и туннелированием через барьеры гетероструктуры. Следовательно, область применения контактов такого типа ограничена структурами с сильным легированием и малой толщиной спейсера, используемыми, например, в малощумящих и охлаждаемых НЕМТ. Далее будут рассмотрены более универсальные контакты Ni/Au/Ge.

Результаты исследований таких контактов, а также контактов на основе Ti/AuGe и Cr/AuGe, не содержащих

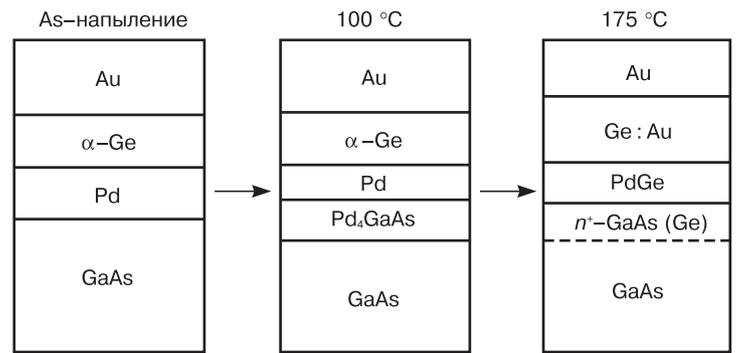


Рис. 2. Механизм образования контакта Au/Ge/Pd [13]
Fig. 2. Au/Ge/Pd contact formation mechanism [13]

ферромагнитных металлов, приведены в работе [16]. Авторы работы [16] сравнивали электрические сопротивления и морфологию контактов с различным соотношением компонентов, а также магнитные свойства, обусловленные наличием металлического никеля. Наиболее низкое электрическое сопротивление показали контакты с весовым соотношением Au : Ge в сплаве 88 : 12 и толщиной никеля, равной четверти толщины AuGe, однако оно не оптимально с точки зрения морфологии. Меньшей шероховатостью обладают структуры с меньшей концентрацией германия в сплаве AuGe (97,3 : 2,7) и большим количеством никеля (30 % толщины AuGe). Однако они обладали высоким электрическим сопротивлением. Таким образом, соотношение толщин слоев выбирают, исходя из требуемой однородности контакта и его электрического сопротивления. Контакты на основе систем Ti/AuGe, Cr/AuGe и Au/AuGe по сравнению с традиционными не обладали ни лучшей проводимостью, ни морфологией.

В работе [10] предложены толщины слоев Ni, Ge, Au и Ni, равные 10, 60, 120, 10 нм соответственно. Кроме того, в работе [10] показано, что дополнительное напыление слоев Pt и Au толщиной 50 и 100 нм соответственно значительно снижает неровность поверхности и края контакта. Эти контакты были исследованы для структур с глубиной залегания ДЭГ от 20 до 145 нм. Вжигание проводили в течение 1 мин при температурах от 400 до 500 °С в зависимости от образца.

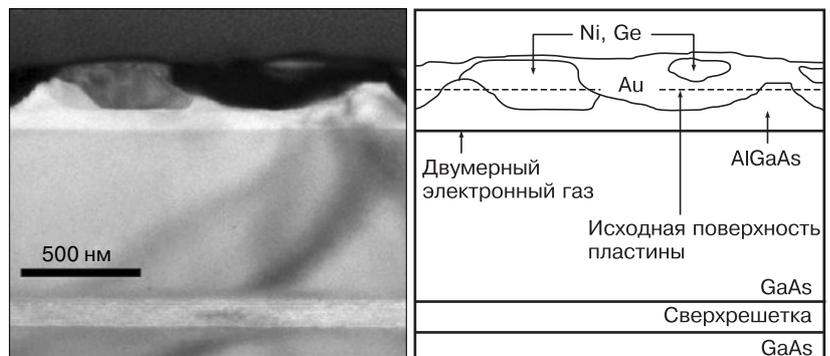


Рис. 3. ПЭМ–изображение контакта, вжигавшегося в течение 5 мин при температуре 450 °С [18]
Fig. 3. SEM image of contact burnt-in for 5 min at 450 °С [18]

Авторы работы [12] на основании своего эмпирического опыта предложили рассчитывать толщину слоев металлизации более точно, исходя из глубины залегания ДЭГ. При глубине менее 80 нм использовать толщины слоев Ni, Ge и Au, равные 40, 52,8 и 107,2 нм соответственно. Для структур с большей глубиной рекомендуется применять масштабный коэффициент

$$s = \frac{D + 30 \text{ нм}}{110 \text{ нм}},$$

где D — глубина залегания двумерного электронного газа.

Механизм образования контакта

В работе [17] приведено несколько наиболее распространенных способов создания контактов к объемному полупроводнику:

- подбор металла с работой выхода электрона, близкой к средству к электрону у полупроводника;
- уменьшение ширины барьера металл—полупроводник за счет увеличения концентрации примеси, что делает его туннельно—прозрачным;
- уменьшение высоты барьера за счет создания узкозонной приконтактной области полупроводника.

Контакты к гетероструктурам подобны контактам к объемному полупроводнику, однако обладают рядом особенностей. Например, согласно работе [10], для объемного GaAs предпочтительным является вжигание при минимальном времени и температуре не более 500 °С, тогда как для рассматриваемых СЛГС время и температура вжигания зависят от параметров структуры и требуют более точного

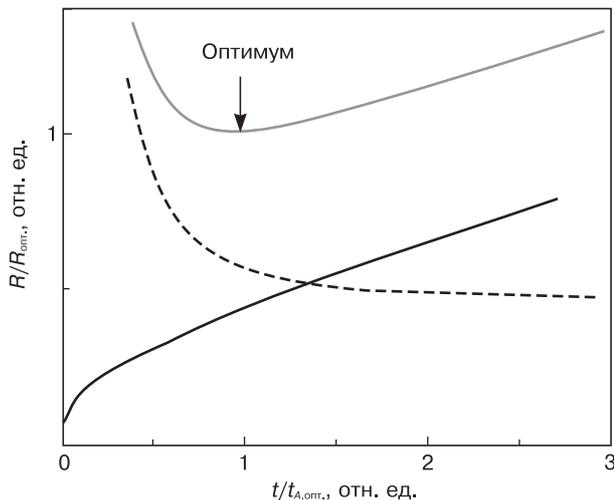


Рис. 4. Зависимости электрического сопротивления слоя полупроводника от времени вжигания [18]: черная линия — вклад боковой диффузии золота; пунктирная — диффузии германия; серая — полное электрическое сопротивление

Fig. 4. Electrical resistance of semiconductor layer as a function of burning-in time [18]: black curve: lateral gold diffusion contribution; dashed curve: germanium diffusion; grey curve: total electrical resistance

контроля. Это послужило причиной исследования внутренней структуры контактов при помощи ПЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии [18]. Авторы работы [18] обнаружили, что при вжигании образуются области, преимущественно состоящие из никеля или золота. Причем в первых оказалась высокой концентрация германия. Эти области проникали в гетероструктуру не ровным фронтом, а отдельными зернами, причем для получения оптимального контакта они не должны достигать слоя ДЭГ. Германий, диффундируя за пределы никелевого зерна, легирует слой полупроводника между металлом и двумерным газом, как показано на рис. 3. Однако даже увеличение времени вжигания, обуславливающее значительный рост электрического сопротивления контакта, не приводит к проникновению зерен металлизации через двумерный слой.

Авторы работы [18] провели математическое моделирование этого процесса, учитывая два механизма: диффузия германия в глубь полупроводника и диффузия золота вдоль поверхности зерен никеля. Электрическое сопротивление слоя AlGaAs обратно пропорционально концентрации легирующей примеси. Таким образом, вклад первого процесса можно описать следующей формулой:

$$R_{Ge} \propto \int \frac{1}{C(z)/C_0} dz,$$

где $C(z)/C_0$ — концентрация германия на глубине z ; интеграл рассчитывается от глубины залегания зерен никеля и золота до двумерного газа. На рис. 4 изображена зависимость электрического сопротивления полупроводника от времени (штриховая линия).

Увеличение электрического сопротивления при дальнейшем вжигании может быть связано с боковой диффузией золота, уменьшающей площадь соприкосновения зерен никеля с легированным полупроводником. В качестве модели было выбрано квадратное зерно площадью $A_{Ni} = L_{Ni}^2$. Зависимость расстояния боковой диффузии от времени можно описать следующей формулой:

$$L_{Ni} = L_0 - 2\sqrt{4D_{Au}t},$$

где L_0 — исходный размер зерна; D_{Au} — коэффициент диффузии золота, $D_{Au} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таким образом, вклад этого процесса в общее электрическое сопротивление можно описать как

$$R_{if} \propto \frac{1}{(L_0 - 2\sqrt{4D_{Au}t})^2}.$$

В широком диапазоне значений эта составляющая электрического сопротивления растет линейно от времени (см. рис. 4, черная кривая).

Складывая эти две составляющие, можно получить зависимость удельного электрического сопротивления контакта от времени вжигания. Эта

зависимость изображена серой линией на рис. 4, и из нее следует, что для каждой структуры существует оптимальное время вжигания, при котором электрическое сопротивление контакта оказывается минимальным.

Численное моделирование показало, что это время можно аппроксимировать следующей формулой: $t = d/v$, где d — глубина залегания двумерного газа. Зависимость величины v от температуры также была получена численным моделированием:

$$v(T) = v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где E_a — энергия активации, принимаемая равной 0,6 эВ для обоих процессов; значение v_0 принимали равным $7,6 \cdot 10^{-5}$ м/с. Это грубая модель, но она способна дать приближенное значение времени вжигания, которое впоследствии может быть более точно определено экспериментально. Дальнейшие исследования [19] показали, что при использовании установки импульсного вжигания (*rapid thermal annealing*) требования к точности выдерживания временных интервалов могут быть значительно снижены: при изменении времени от 20 до 350 с удельное электрическое сопротивление контактов менялось от 0,08 до 0,5 Ом · мм соответственно. Однако причина такого сильного влияния скорости изменения температуры на чувствительность ко времени вжигания пока не выяснена.

Влияние ориентации на электрическое сопротивление

При определении электрического сопротивления контактов методом ТЛМ было сделано предположение, что влияние контакта на электрическое сопротивление полупроводника распространяется на пренебрежимо малое расстояние. Однако, как показано в работе [12], это не всегда верно. При исследовании контактов различных размеров и с разной кристаллографической ориентацией было установлено, что электрическое сопротивление контакта зависит не столько от его площади, сколько от длины его границы с полупроводником. Кроме того, обнаружено, что контакты с разной ориентацией обладают разным электрическим сопротивлением и даже разной его зависимостью от расстояния между соседними контактами.

Контакты, расположенные вдоль направления [011], обладают линейной зависимостью электрического сопротивления от расстояния, т. е. могут быть измерены методом ТЛМ. Исследования образцов с различной шириной мезы показало, что удельное электрическое сопротивление контактов практически не меняется, т. е. влияние ее границы невелико. В то же время контакты, расположенные вдоль направления [01 $\bar{1}$], продемонстрировали увеличение электрического сопротивления при уменьше-

нии длины зазора (рис. 5). Кроме того, обнаружили большой разброс электрических сопротивлений контактов, сильную зависимость от ширины мезы и плохую воспроизводимость. С целью минимизации этого эффекта при изготовлении образцов для измерения эффекта Холла была дана рекомендация применять контакты с краем в форме меандра с длинными участками, перпендикулярными к направлению [011].

Подобный эффект зависимости электрического сопротивления контакта от его ориентации был рассмотрен и в работе [20]. На рис. 6 изображена зависимость электрического сопротивлений контактов

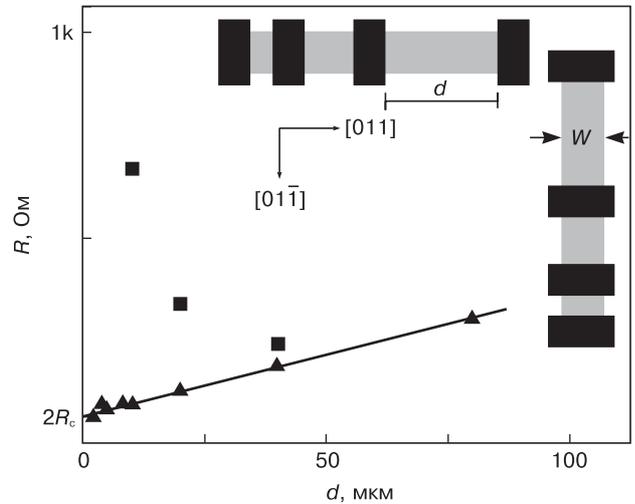


Рис. 5. Зависимость электрического сопротивления зазоров от ориентации и длины [12]: Треугольные маркеры — направление протекания тока [011]; квадратные — [01 $\bar{1}$]. Ширина мезы $w = 10$ мкм

Fig. 5. Electrical resistance of gaps as a function of orientation and length [12]: triangles: [011] current flow direction; squares: [01 $\bar{1}$]. Gap width $w = 10 \mu\text{m}$

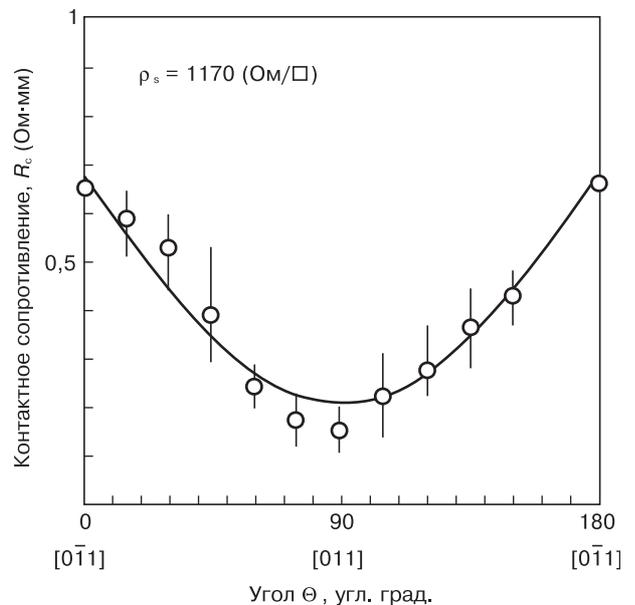


Рис. 6. Зависимость электрического сопротивления контактов от их ориентации [20]

Fig. 6. Electrical resistance of contacts as a function of orientation [20]

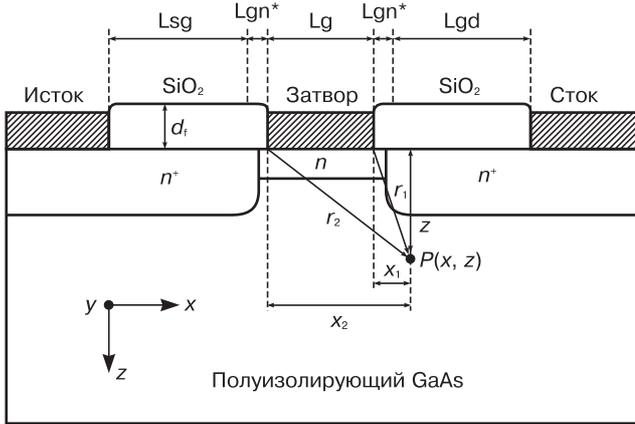


Рис. 7. Исследуемая структура транзистора [23]
Fig. 7. Test transistor structure [23]

от их ориентации. Для объяснения этой зависимости были предложены три механизма: анизотропия диффузии металла, взаимодействие кристаллических решеток металла и полупроводника и пьезоэффект. Первый механизм самый простой, и его результаты изображены на рис. 6 сплошной линией. В качестве модели было принято, что длина, на которую проникла металлизация, составила 0,41 мкм, что намного больше, чем реальная длина боковой диффузии.

Согласно работе [21], зерна NiGeAs имеют прямоугольную форму и ориентируются вдоль направлений [011] и [01 $\bar{1}$]. В этом случае структура и площадь контакта зерна и полупроводника будут зависеть от ориентации.

Наличие на поверхности полупроводника слоев металлов и диэлектриков, формируемых при высоких температурах, а также отличие их коэффициентов термического расширения, приводит к возникновению механических напряжений. Одними из первых на этот эффект обратили внимание авторы работы [22], рассмотревшие пьезоэффект, вызванный таким напряжением на границе объемного GaAs и подзатворного диэлектрика Si₃N₄ в полевых

транзисторах с различной кристаллографической ориентацией и длиной канала до 10 мкм. Более подробно транзисторы с коротким каналом рассмотрены в работе [23]. Схема такого транзистора изображена на рис. 7. Пьезоэффект, возникающий на границе диэлектрика, приводил к изменению плотности зарядов, описываемому следующей формулой:

$$N_{pz} = \gamma_b \sigma_f d_f \left[\frac{x_1 z (x_1^2 - \beta z^2)}{r_1^6} - \frac{x_2 z (x_2^2 - \beta z^2)}{r_2^6} \right],$$

где $\gamma_b = 2d_{14}(4 - \nu)/\pi$; ν — коэффициент Пуассона, для GaAs $\nu = 0,23$; d_{14} — пьезокоэффициент, для GaAs $d_{14} = 2,69 \cdot 10^{-17}$ Кл/дин (1 дин = 10^{-5} Н); d_f — толщина диэлектрика; $\beta = (2 + \nu)/(4 - \nu) = 0,59$; σ_f — механическое напряжение. Эта формула соответствует направлению [011], для направления [01 $\bar{1}$] необходимо изменить знак d_{14} , а для других направлений — воспользоваться поворотом тензора пьезокоэффициентов. Рассмотрим полевые транзисторы с коротким затвором, на которых пьезоэффект наиболее заметен. В качестве изолятора был применен SiO₂, приводящий к возникновению напряжения порядка 10^9 дин/см². Длина затвора менялась от 0,5 до 5 мкм, расстояние от затвора до стока и истока составляло 0,75 мкм.

Расчеты двумерного случая методом конечных элементов позволили сделать вывод, что в транзисторах с коротким каналом пьезоэффект оказался существенным фактором, который накладывает определенные ограничения на минимальную длину канала, поскольку, как видно из приведенной выше формулы, с уменьшением длины канала значение пьезоэффекта возрастает. Также, согласно этой формуле, пьезозаряды при ориентациях [011] и [01 $\bar{1}$] имеют противоположные значения. Для сравнения рассмотрим модель транзистора с ориентацией [001], в котором из-за симметрии кристалла пьезоэффект наблюдаться не будет. Зависимости токов стока

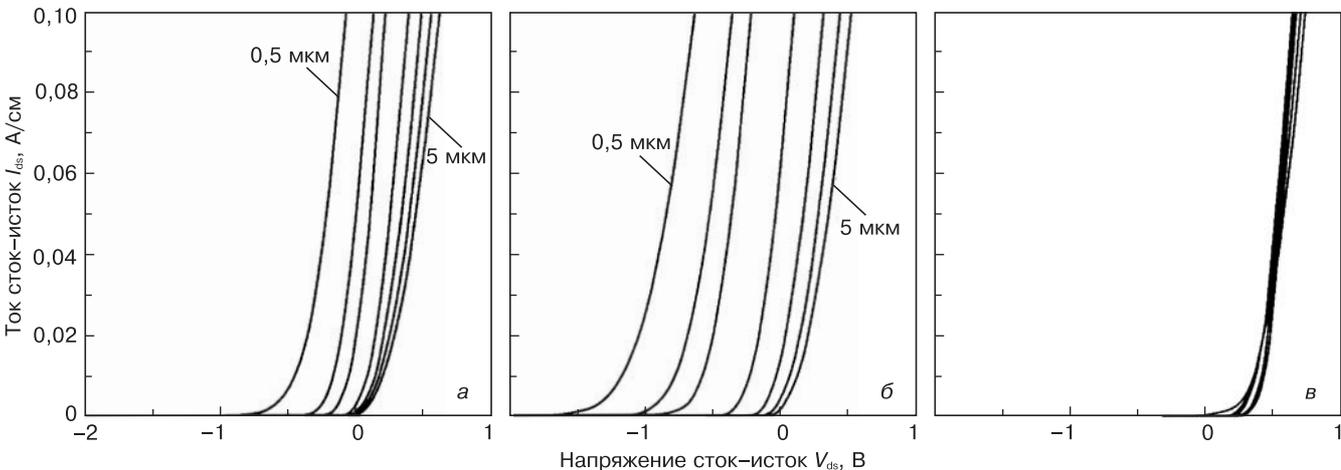


Рис. 8. Зависимости тока сток–исток от напряжения на затворе для различных ориентаций [23]:
а — [001]; б — [011]; в — [01 $\bar{1}$].
Длина канала составляет 0,5, 0,75, 1, 2, 3, 4 и 5 мкм; $d_f = 1200$ нм

Fig. 8. Source-drain current as a function of gate voltage for different orientations [23]:
а — [001]; б — [011]; в — [01 $\bar{1}$]. Channel length 0.5, 0.75, 1, 2, 3, 4 and 5 μ m and $d_f = 1200$ nm

от напряжений на затворе приведены на рис. 8, а. Из рис. 8 видно влияние длины канала: при увеличении длины более 2 мкм пороговое напряжение перестает изменяться. Для транзисторов с ориентациями [011] и [01 $\bar{1}$], графики зависимостей которых приведены на рис. 8, б и в соответственно, ситуация иная. В случае ориентации [011] влияние длины канала значительно сильнее. Напротив, при ориентации [01 $\bar{1}$] пороговое напряжение почти не зависит от длины канала, т. е. пьезоэффект компенсирует его влияние.

Помимо необходимости учета пьезоэффекта при проектировании полупроводниковых приборов, он может быть использован для управления потенциальным профилем в плоскости двумерного электронного газа. Например, в работе [24] предложен способ формирования планарной сверхрешетки путем нанесения металлических затворов на поверхность полупроводника.

Заключение

Наиболее распространенным методом создания контактов к селективно-легированным гетероструктурам на основе AlGaAs/GaAs является нанесение металлизации Ni/Au/Ge с последующим вплавлением. Такие контакты обеспечивают большую глубину легирования, однако обладают неровными краем, поверхностью и границей раздела металл—полупроводник. Для достижения оптимального соотношения электрического сопротивления контакта и его морфологии выбирают соотношение толщин слоев и режим вжигания. Обычно вжигание проводят при температуре от 400 до 500 °С в течение 1—5 мин в зависимости от конкретной структуры. Качество поверхности может быть существенно улучшено добавлением слоев металлизации, например Au/Pt.

Значительно большей однородностью при сравнимом электрическом сопротивлении обладают контакты к сильнолегированным гетероструктурам с тонким спейсером, формируемые методом твердофазной рекристаллизации из нанесенных слоев Au/Ge/Pd.

В определенных ситуациях контакты к таким структурам проявляют анизотропию электрических характеристик, и наблюдается влияние на них соседних контактов, расположенных на расстоянии в десятки микрометров и даже больше, что может накладывать существенные ограничения на топологию структур. Наиболее вероятное объяснение этого явления — влияние пьезоэлектрического эффекта, возникающего вследствие механических напряжений, вносимых контактами.

Библиографический список

1. Алфёров, Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур / Ж. И. Алфёров // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, вып. 1. – С. 3—18.

2. Шука, А. А. Нанoeлектроника / А. А. Шука. – М.: Физмат-книга, 2007. – 464 с.

3. Beenakker, C. W. J. Quantum transport in semiconductor nanostructures / C. W. J. Beenakker, H. van Houten // Solid State Physics. – 1991. – V. 44. – P. 1—228. DOI: 10.1016/S0081-1947(08)60091-0

4. Contacts to Semiconductors: Fundamentals and Technology / Ed. By L. J. Brillson. – Park Ridge (NJ) : Noyes Publication, 1993. – 680 p. DOI: 10.1002/adma.19950070123

5. Ghandhi, S. K. VLSI Fabrication Principles / S. K. Ghandhi. – New York : Wiley and sons, 1994. – 837 p.

6. Braslau, N. Metal–semiconductor contacts for GaAs bulk effect devices / N. Braslau, J. B. Gunn, J. L. Staples // Solid-State Electronics. – 1967. – V. 10, iss. 5. – P. 381—383. DOI: 10.1016/0038-1101(67)90037-8

7. Baca, A. G. A survey of ohmic contacts to III–V compound semiconductors / A. G. Baca, F. Ren, J. C. Zolper, R. D. Briggs, S. J. Pearton // Thin Solid Films. – 1997. – V. 308–309. – P. 599—606. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00439-2

8. Reeves, G. K. Obtaining the specific contact resistance from transmission line measurements / G. K. Reeves, H. B. Harrison // IEEE Electron. Device. Lett. – 1982. – V. 3, N 5. – P. 111. DOI: 10.1109/EDL.1982.25502

9. Heiblum, M. Characteristics of AuGeNi ohmic contacts to GaAs / M. Heiblum, M. I. Nathan, C. A. Chang // Solid-St. Electron. – 1982. – V. 25. – P. 185. DOI: 10.1016/0038-1101(82)90106-X

10. Jin, Y. Ohmic contact to *n*-type bulk and δ doped Al_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs MODFET type heterostructures and its applications / Y. Jin // Solid-State Electronics. – 1991. – V. 34, N 2, P. 117—121. DOI: 10.1016/0038-1101(91)90076-B

11. Baer, S. Transport Spectroscopy of Confined Fractional Quantum Hall Systems. Springer Series in Solid-State Sciences. V. 183 / S. Baer, K. Ensslin. – Springer International Publishing, 2015. – 308 p. DOI 10.1007/978-3-319-21051-3

12. Göktaş, O. Alloyed ohmic contacts to two-dimensional electron system in AlGaAs/GaAs heterostructures down to submicron length scale / O. Göktaş, J. Weber, K. von Klitzing // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2008. – V. 40, iss. 5. – P. 1579—1581. DOI: 10.1016/j.physe.2007.09.115

13. Wang, L. C. Ohmic contact formation mechanism of the Au/Ge/Pd/*n*-GaAs system formed below 200 °C / L. C. Wang, P. H. Hao, J. Y. Cheng, F. Deng, S. S. Lau // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79, iss. 8. – P. 4211. DOI: 10.1063/1.361789

14. Wang, L. C. Low-resistance nonspiking ohmic contact for AlGaAs/GaAs high electron mobility transistors using the Ge/Pd scheme / L. C. Wang, S. S. Lau, E. K. Hsieh, J. R. Velebir // Appl. Phys. Lett. – 1989. – V. 54, iss. 26. – P. 2677—2679. DOI: 10.1063/1.101032

15. Morozov, S. V. Electrical properties of PdGe ohmic contacts to GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterostructures at liquid helium temperature / S. V. Morozov, Yu. V. Dubrovskii, V. N. Abrosimova, J. Würfl // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 72, N 22. – P. 2882—2884. DOI: 10.1063/1.121489

16. Abhilash, T. S. Magnetic, electrical and surface morphological characterization of AuGe/Ni/Au Ohmic contact metallization on GaAs/AlGaAs multilayer structures / T. S. Abhilash, Ch. Ravi Kumar, G. Rajaram // J. Nano-Electron. Phys. – 2011. – V. 3, N 1. – P. 396—403.

17. Бланк, Т. В. Механизмы протекания тока в омических контактах металл–полупроводник / Т. В. Бланк, Ю. А. Гольдберг // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, вып. 11. – С. 1281—1308.

18. Кооп, Е. J. On the annealing mechanism of AuGe/Ni/Au ohmic contacts to a two-dimensional electron gas in GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterostructures / E. J. Koop, M. J. Iqbal, F. Limbach, M. Boute, B. J. van Wees, D. Reuter, A. D. Wieck, B. J. Kooi, C. H. van der Wal // Semicond. Sci. Technol. – 2013. – V. 28, N 2. – P. 025006. DOI: 10.1088/0268-1242/28/2/025006

19. Iqbal, M. J. Robust recipe for low-resistance ohmic contacts to a two-dimensional electron gas in a GaAs/AlGaAs heterostructure / M. J. Iqbal, D. Reuter, A. D. Wieck, C. H. van der Wal // arXiv:1407.4781v1 [cond-mat.mes-hall]. – 2014. URL: <https://arxiv.org/abs/1407.4781>

20. Kamada, M. Investigation of orientation effect on contact resistance in selectively doped AlGaAs/GaAs heterostructures / M. Kamada, T. Suzuki, F. Nakamura, Y. Mori, M. Arai // Appl. Phys. Lett. – 1986. – V. 49. – P. 1263. DOI: 10.1063/1.97381

21. Christou, A. Solid phase formation in Au : Ge/Ni, Ag/In/Ge, In/Au : Ge GaAs ohmic contact systems / A. Christou // Solid State Electron. – 1979. – V. 22. – P. 141. DOI: 10.1016/0038-1101(79)90106-0

22. **Asbeck, P. M.** Piezoelectric effects in GaAs FET's and their role in orientation-dependent device characteristics / P. M. Asbeck, Ch.-P. Lee, M.-Ch. F. Chang // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1984. – V. 31, N 10. – P. 1377–1380. DOI: 10.1109/T-ED.1984.21719

23. **Shin-Shien Lo.** Two-dimensional simulation of orientation effects in self-aligned GaAs MESFET's / Shin-Shien Lo, Chien-

Ping Lee // IEEE Trans. on Electron Devices. – 1990. – V. 37, N 10. – P. 2130–2140. DOI: 10.1109/16.59901

24. **Larkin, I. A.** Theory of potential modulation in lateral surface superlattices. II. Piezoelectric effect // I. A. Larkin, J. H. Davies, A. R. Long, R. Cuscó / Physical Rev. B. – 1997. – V. 56, N 23. – P. 15242–15251. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.15242

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2016, vol. 19, no. 4, pp. 271–278.

Specifics of fabrication of Ohmic contacts to AlGaAs/GaAs heterostructures with a 2D electron gas

S. P. Kurochka¹, M. V. Stepushkin^{1,2}, V. I. Borisov²

¹National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

²Kotel'nikov' Institute of Radio Engineering and Electronics RAS,
1 Vvedenskogo Sq., Fryazino, Moscow Reg. 141190, Russia

Abstract. This paper reviews the literature concerning the specifics of creating Ohmic contacts to AlGaAs/GaAs heterostructures with a 2D electron gas with high electron mobility. The process of annealing the contacts based of the Ni/Au/Ge system is considered, and the recommended parameters of the metalization layers are borrowed from the literature. This process allows reproducible fabrication of Ohmic contacts with a low electrical resistance to temperatures below 4K. Several mechanisms are analyzed which could result in the experimentally observed dependence of the contact parameters on crystallographic orientation. A method of contact fabrication with Au/Ge/Pd metallization is described for which the contact is formed by mutual diffusion and interaction of the metals and the semiconductor in the solid phase at temperatures below 200 °C. This provides for high composition homogeneity of the contacts, a smooth metal/semiconductor boundary and can reduce the effect of orientation on the electric characteristics of the contact.

Keywords: two-dimensional electron gas (2DEG), Ohmic contact, GaAs, heterostructure, crystallographic orientation

References

1. Alferov Zh. I. The history and future of semiconductor. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*, 1998, vol. 32, no. 1, pp. 3–18. (In Russ.)
2. Shchuka A. A. *Nanoelektronika* [Nanoelectronics]. Moscow: Fizmatkniga, 2007. 464 p. (In Russ.)
3. Beenakker C. W. J., van Houten H. Quantum transport in semiconductor nanostructures. *Solid State Physics*. 1991, vol. 44, pp. 1–228. DOI: 10.1016/S0081-1947(08)60091-0
4. Contacts to Semiconductors: Fundamentals and Technology / Ed. By L. J. Brillson. Park Ridge (NJ) : Noyes Publication, 1993. 680 p. DOI: 10.1002/adma.19950070123
5. Ghandhi S. K. VLSI Fabrication Principles. New York : Wiley and sons, 1994. 837 p.
6. Braslau N., Gunn J. B., Staples J. L. Metal-semiconductor contacts for GaAs bulk effect devices. *Solid-State Electronics*, 1967, vol.10, no. 5, pp. 381–383. DOI: 10.1016/0038-1101(67)90037-8
7. Baca A. G., Ren F., Zolper J. C., Briggs R. D., Pearton S. J. A survey of ohmic contacts to III–V compound semiconductors. *Thin Solid Films*, 1997, vol. 308–309, pp. 599–606. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00439-2
8. Reeves G. K., Harrison H. B. Obtaining the specific contact resistance from transmission line measurements. *IEEE Electron. Device. Lett.*, 1982, vol. 3, no. 5, p. 111. DOI: 10.1109/EDL.1982.25502
9. Heiblum M., Nathan M. I., Chang C. A. Characteristics of AuGeNi ohmic contacts to GaAs. *Solid-St. Electron.*, 1982, vol. 25, p. 185. DOI: 10.1016/0038-1101(82)90106-X
10. Jin Y. Ohmic contact to n-type bulk and δ doped Al_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs MODFET type heterostructures and its applications. *Solid-State Electronics*, 1991, vol. 34, no. 2, pp. 117–121. DOI: 10.1016/0038-1101(91)90076-B

Information about authors:

Sergey P. Kurochka¹ — Cand. Sci (Eng.), Associate Professor; **Mikhail V. Stepushkin**^{1,2} — PostGraduate Student(1), Senior Engineer(2) (cokpoweheu@yandex.ru); **Vitaly I. Borisov**² — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory.

11. Baer S., Ensslin K. Transport Spectroscopy of Confined Fractional Quantum Hall Systems. Springer Series in Solid-State Sciences. V. 183. Springer International Publishing, 2015. 308 p. DOI: 10.1007/978-3-319-21051-3
12. Göktaş O., Weber J., Weis J., von Klitzing K. Alloyed ohmic contacts to two-dimensional electron system in AlGaAs/GaAs heterostructures down to submicron length scale. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2008, vol. 40, no. 5, pp. 1579–1581. DOI: 10.1016/j.physe.2007.09.115
13. Wang L. C., Hao P. H., Cheng J. Y., Deng F., Lau S. S. Ohmic contact formation mechanism of the Au/Ge/Pd/n-GaAs system formed below 200 °C. *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, no. 8, pp. 4211. DOI: 10.1063/1.361789
14. Wang L. C., Lau S. S., Hsieh E. K., Velebir J. R. Low-resistance nonspiking ohmic contact for AlGaAs/GaAs high electron mobility transistors using the Ge/Pd scheme. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, vol. 54, no. 26, pp. 2677–2679. DOI: 10.1063/1.101032
15. Morozov S. V., Dubrovskii Yu. V., Abrosimova V. N., Würfl J. Electrical properties of PdGe ohmic contacts to GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterostructures at liquid helium temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 72, no. 22, pp. 2882–2884. DOI: 10.1063/1.121489
16. Abhilash T. S., Kumar Ch. R., Rajaram G. Magnetic, electrical and surface morphological characterization of AuGe/Ni/Au Ohmic contact metallization on GaAs/AlGaAs multilayer structures. *J. Nano-Electron. Phys.*, 2011, vol. 3, no. 1, pp. 396–403.
17. Blank T. V. Mechanisms of current flow in ohmic metal-semiconductor contacts. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*, 2007, vol. 41, no. 11, pp. 1281–1308. (In Russ.)
18. Koop E. J., Iqbal M. J., Limbach F., Boute M., van Wees B. J., Reuter D., Wieck A. D., Kooi B. J., van der Wal C. H. On the annealing mechanism of AuGe/Ni/Au ohmic contacts to a two-dimensional electron gas in GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterostructures. *Semicond. Sci. Technol.*, 2013, vol. 28, no. 2, p. 025006. DOI: 10.1088/0268-1242/28/2/025006
19. Iqbal M. J., Reuter D., Wieck A. D., van der Wal C. H. Robust recipe for low-resistance ohmic contacts to a two-dimensional electron gas in a GaAs/AlGaAs heterostructure. URL: <https://arxiv.org/abs/1407.4781>
20. Kamada M., Suzuki T., Nakamura F., Mori Y., Arai M. Investigation of orientation effect on contact resistance in selectively doped AlGaAs/GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, vol. 49, p. 1263. DOI: 10.1063/1.97381
21. Christou A. Solid phase formation in Au : Ge/Ni, Ag/In/Ge, In/Au : Ge GaAs ohmic contact systems. *Solid State Electron.*, 1979, vol. 22, p. 141. DOI: 10.1016/0038-1101(79)90106-0
22. Asbeck P. M., Lee Ch.-P., Chang M.-Ch. F. Piezoelectric effects in GaAs FET's and their role in orientation-dependent device characteristics. *IEEE Transactions on electron devices*, 1984, vol. 31, no. 10, pp. 1377–1380. DOI: 10.1109/T-ED.1984.21719
23. Shin-Shien Lo, Chien-Ping Lee. Two-dimensional simulation of orientation effects in self-aligned GaAs MESFET's. *IEEE Trans. on Electron Devices*, 1990, vol. 37, no. 10, pp. 2130–2140. DOI: 10.1109/16.59901
24. Larkin I. A., Davies J. H., Long A. R., Cuscó R. Theory of potential modulation in lateral surface superlattices. II. Piezoelectric effect. *Physical Rev. B.*, 1997, vol. 56, no. 23, pp. 15242–15251. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.15242

УДК 621.315.61

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОСТЕЙШИХ И СМЕШАННО–СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ ВИСМУТА

© 2016 г. В. Г. Осипян

Смоленская государственная сельскохозяйственная академия,
Большая Советская ул., д. 10/2, Смоленск, 214000, Россия

Семейство висмутсодержащих сегнетоэлектриков со слоистой структурой уже более полувека вызывает устойчивый интерес исследователей как с теоретической, так и с практической точки зрения. Теоретический интерес обусловлен своеобразной структурой соединений, имеющих высокую температуру размытого сегнетоэлектрического перехода, практический — возможностью получения многофункциональных материалов. Дан кристаллохимический анализ наименее изученных разновидностей семейства, а именно: простейшим составом типа « Bi_2O_3 — второй оксид» и сложным структурам прорастания — соединениям с так называемым смешанно–слоистым строением решеток. Для описания составов рассмотренных типов структур предложены кристаллохимические формулы, которые должны способствовать более целенаправленному синтезу новых соединений семейства. Показано, что образование смешанно–слоистых структур срастания (прорастания) определяется условиями синтеза и не представляет исключительного явления. Вопрос об устойчивости (степени неустойчивости) таких сложных структурных образований остается открытым. Существование подобных соединений вызывает интерес, который обусловлен очевидной возможностью синтеза новых составов семейства с многофункциональными свойствами. Кроме того, подобные системы представляют интерес и для физики твердого тела в целом как объекты исследования и получения дополнительной информации, касающейся размытых фазовых переходов.

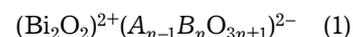
Ключевые слова: сегнетоэлектрики, висмутсодержащие слоистые соединения, кристаллохимическая формула, перовскитоподобные слои.

Во многих устройствах, используемых в электротехнической и электронной отраслях, применяются диэлектрически активные материалы (кристаллы, поликристаллы, пленки), к которым относятся и сегнетоэлектрики. Изучение известных сегнетоэлектриков сопровождается поиском новых материалов с уникальными функциональными свойствами. Особый интерес по понятным причинам вызывают многофункциональные материалы.

Одними из таких материалов являются соединения с общей кристаллохимической формулой $\text{Bi}_2A_{n-1}B_n\text{O}_{3n+3}$. Интерес к этому семейству сегнетоэлектриков обусловлен также перспективностью их применения в качестве материалов для конденсаторов, варисторов, элементов оперативной памяти с малым рабочим напряжением и высокой скоростью чтения–записи, а также высокой выносливостью к многократному переключению поляризации.

Рассматриваемые сегнетоэлектрики представляют также большой теоретический интерес. Применение низких частот при исследовании подобных структур позволяет более детально их изучить и получить дополнительную информацию, касающуюся фундаментального аспекта физики размытых переходов [1].

Висмутсодержащие соединения имеют формулу



со слоистой перовскитоподобной структурой (**ВСПС**), где A — большие катионы перовскитоподобного слоя $(A_{n-1}B_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, расположенные в пустотах между октаэдрами VO_6 малых B –катионов; n — число таких октаэдров между слоями висмута $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, перпендикулярными кристаллографическому направлению $(001)C_n$, которые впервые были описаны в работе [2]. Многочисленными исследованиями, рассмотренными в работе [3] и подтвержденными множеством более поздних работ, (например, [4–17]), установлено, что ВСПС являются сегнетоэлектриками с высокими температурами сегнетоэлектрического фазового перехода T_c . Они могут применяться для изготовления конденсаторов, пьезоэлектрических преобразователей, фильтров, гидроакустических устройств, пироприемников, т. е. в традиционных для сегнето–пьезоэлектриков областях. При заполнении катионных позиций A и B парамагнитными металлами вероятно появление электромагнитного взаимодействия и, следовательно, материал становится

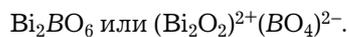
многофункциональным. Это было подтверждено поздними исследованиями этих соединений и обусловило неослабевающий интерес к ним. Интерес этот проявляется как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Автором проведен анализ структур двух типов соединений семейства, отличающихся своеобразием структурных особенностей и электрофизических свойств.

Среди ВСПС менее изучены простейшие составы с $n = 1$ в системах двойных оксидов Bi_2O_3 — второй оксид, например $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, и сложные смешанно-слоистые соединения, например $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ и $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{21}$ (ВСПС).

Соединение $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (BV) было рассмотрено в работах [3, 5]. Авторы работ [3, 5] полагали, что формульной единицей $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ является состав $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ с вдвое меньшими концентрационными индексами, и соединение относится к ВСПС с $n = 1$ и элементарной ячейкой с параметрами элементарной ячейки: $a = 0,5531$ нм, $b = 0,5610$ нм, $c = 1,5252$ нм. Ранее приводились втрое большие параметры ромбоэдрического основания a_0 и b_0 , но отмечалось существование сверхрешетки с параметрами $a = a_0/3$ и $b = b_0/3$, совпадающими в пределах ошибки эксперимента с приведенными в работах [3, 5]. Число формульных единиц Z $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ в элементарной ячейке равно, как и для всех изученных ВСПС, четырем, против $Z = 12$ (при втрое больших параметрах), что маловероятно. Теоретическая плотность составляет $7,814$ г/см³, что находится в хорошем соответствии с экспериментальной плотностью керамики BV $7,1$ г/см³.

Простейшие по составу ВСПС с $n = 1$, каким является BV, представляют интересную разновидность семейства: они отличаются своеобразием кристаллической структуры и, следовательно, свойств. При $n = 1$ катионная А-подрешетка отсутствует, и формула (1) принимает вид



Условие, связанное с сохранением электронейтральности формульной единицы,

$$X_A V_A + X_B V_B = 6n \quad (2)$$

(где X — концентрация иона; V — его валентность), которое, согласно уравнению (1), можно записать в виде

$$(n - 1)V_A + nV_B = 6n,$$

при $n = 1$ сводится к $V_B = 6$. Следовательно, ВСПС с перовскитоподобным слоем в один октаэдр образуются катионами V^{6+} соответствующего размера. Число 6 в условиях (2) обусловлено октаэдрическим структурным мотивом VO_6 , характеризующим ВСПС. Действительно, известны сегнетоэлектрики

Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 ($R_W^{6+} = R_{\text{Mo}}^{6+} = 0,065$ нм), отвечающие условию $V_B = 6$. Известные составы $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ и $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$ также характеризуются октаэдрическим O—F-окружением, но условие $V_B = 6$ для них не выполняется ввиду гетеровалентного замещения O^{2-} F^{1-} с понижением положительного заряда В-катиона. Так, в соединениях $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$, $\text{Bi}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{Cu}(\text{Pd},\text{Pt})\text{O}_4$ В-позиция занята катионами V^{5+} , $\text{Si}(\text{Ge})^{4+}$, $\text{Cu}(\text{Pd},\text{Pt})^{2+}$ с ионными радиусами от 0,04 (V^{5+}) до 0,08 (Cu^{2+}) нм. Следует предположить, что в каждом из этих составов катион В образует полиэдр, соответствующий его валентному состоянию. При этом образующийся полиэдр должен «вписываться» в ромбическую (ниже T_R) и тетрагональную (выше T_R) симметрию решеток. Для описания таких соединений удобно пользоваться предложенной нами кристаллохимической формулой $\text{Bi}_2\text{VO}_{3+V_B/2}$. Примечательно также, что период идентичности по кристаллографическому направлению $(001)C_n$ для соединений этого типа уменьшается с понижением валентности катиона В (V_B), что следует связать с уменьшением размеров соответствующих полиэдров вследствие понижения заряда иона В от «6⁺» до «2⁺».

Микроструктура керамики состава BV характерна для составов семейства (1) с $n = 1$ (рис. 1).

О сегнетоэлектрических свойствах керамики BV сообщалось в ряде работ [3, 5, 13, 17]. Нами высказано предположение о наличии у соединения сегнетоэластических свойств. Последнее требует своего подтверждения.

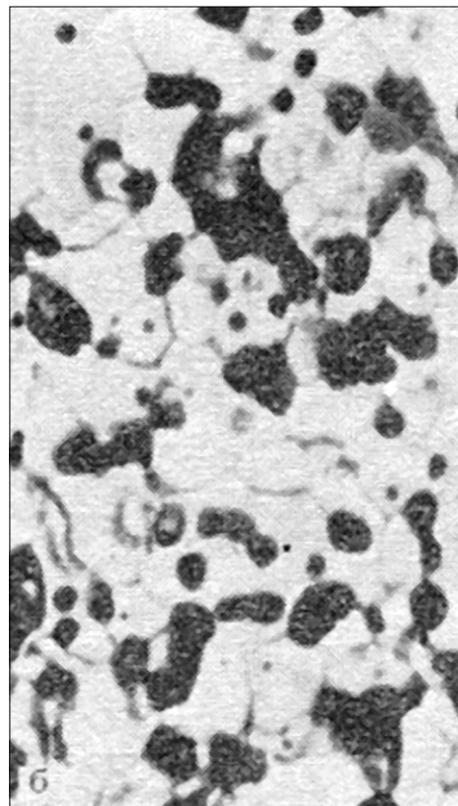
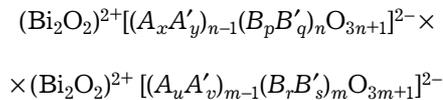


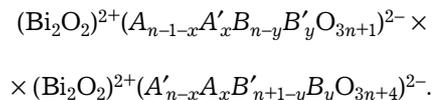
Рис. 1. Микроструктура керамики BV, (режим «Compo», $\times 1290$)
Fig. 1. BV ceramic microstructure (Compo mode, $\times 1290$)

Второй интересной разновидностью ВСПС, обуславливающей дополнительную возможность поиска новых (сложных) членов семейства, являются смешанно-слоистые ВСПС — ВСПС (структуры срастания или прорастания), представляющие собой одно из проявлений политипии. ВСПС с кристаллохимическим параметром $n > 5$ характеризуются микросинтактическим прорастанием (на уровне элементарной ячейки), обусловленным близкими значениями длин связей катион—кислород в фазах с $n > 5$, и с этой точки зрения все ВСПС с $n > 5$ имеют смешанно-слоистую структуру.

Кристаллохимическая формула срастания перовскитоподобных слоев различной толщины $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ ($m \neq n$) представляется некорректной, так как отражает не индивидуальную однофазную структуру прорастания, а механическую смесь двух ВСПС ($n + m$). Следует предположить, что прорастание элементарных ячеек, обусловленное близкими значениями длин связей положительно и отрицательно заряженных узлов решеток, должно означать, что часть A' - и B' -катионов статистически равновероятно занимают кристаллографически эквивалентные A - и B -позиции и, следовательно, такое же число A - и B -ионов занимают A' - и B' -позиции. Тогда ВСПС в общем случае можно выразить формулой

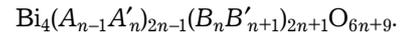


с условием $x + y = n - 1$, $p + q = n$, $u + v = m - 1$, $r + s = m$, где $u = y$, $r = q$. В работе [14] отмечалось, что срастание наблюдается только для структур типа n , $n + 1$ ($m = n + 1$), так как в случае $n - m > 1$ структура образующегося соединения оказывается более простой. Следует добавить предположение, что прорастание «соседних» структур выгоднее энергетически. При этом условие $m + n$ — число нечетное становится тривиальным; $m + n = n + 1 + n = 2n + 1$ — всегда число нечетное. С учетом $m = n + 1$ формула для ВСПС упрощается и принимает вид



При изовалентном замещении, например $A = \text{Na}^+$, $A' = \text{K}^+$, $B = \text{Ta}^{5+}$, $B' = \text{Nb}^{5+}$, следует предположить статистически равновероятное распределение изовалентных катионов по соответствующим A + A' - и B + B' -подрешеткам. При гетеровалентном «обмене», например $A = \text{Na}^+$, $A' = \text{Pb}^{2+}$, $B = \text{Ti}^{4+}$, $B' = \text{W}^{6+}$, должна обеспечиваться электронейтральность структурных минералов, составляющих смешанно-слоистое соединение, или сохранность заряда «2-» каждого из сращенных перовскитоподобных слоев. Таким об-

разом, при наличии гетеровалентных замещений по $A \leftrightarrow A'$ - и (или) $B \leftrightarrow B'$ -подрешеткам должна существовать зависимость $x = f(y)$ или $y = F(x)$, где f и F — взаимно обратные функции, $F = f^{-1}$. Эта зависимость определяется требованием сохранения электронейтральности формульной единицы, которую в общем виде для ВСПС можно представить как



Условие сохранения электронейтральности для сращенной структуры можно записать в виде

$$X_A V_A + X_{A'} V_{A'} + X_B V_B + X_{B'} V_{B'} = 6(2n + 1)$$

Результаты рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии показали, что период идентичности ВСПС по оси (001) $C_{n,n+1}$ близок к сумме $C_n + C_{n+1}$. С учетом значений экспериментальной плотности керамики различных составов ВСПС это означает, что число формульных единиц Z в элементарной ячейке ВСПС равно четырем, как и для ВСПС. Ошибочное ранее предположение $C_{n,n+1} \sim (C_n + C_{n+1})/2$ (и тогда $Z = 2$), по-видимому, вызвано тем, что, в отличие от ВСПС, ВСПС содержат два иона висмута. Наблюдаемые в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ — Bi_2WO_6 фазы прорастания с $C \sim 18$ нм позволяют предположить возможность образования сложных ВСПС типа $n(n + 1)(n + 2)(n + 3)(n + 2) \times (n + 1)n \dots (n = 1)$, в которых $C_n + C_{n+1} + C_{n+2} + C_{n+3} + C_{n+2} + C_{n+1} \sim 18,0$ нм [7, 14, 16].

На рис. 2 приведена очень характерная микроструктура керамики сращенной структуры состава $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{21}$. Форма зерен керамики $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{21}$ с большим периодом идентичности решетки вдоль



Рис. 2. Микроструктура керамики $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{21}$ ($\times 2400$)
Fig. 2. $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{21}$ ceramic microstructure ($\times 2400$)

оси (001) $C_{2,3}$, как и следовало ожидать, протяженная, и среднее отношение длины к ширине кристаллитов, пропорциональное отношению осей $C_{2,3}/C_a$ (или $C_{2,3}/C_b$) соответствует составам со значением большей оси 0,5–0,6 нм. Это подтверждает, что у ВСМПС $C_{n,m} \sim C_n + C_m$ (так как $m = n + 1$, $C_{n,n+1} \sim C_n + C_{n+1}$). Например, для $Bi_7Ti_{4,5}W_{0,5}O_{21}$ $C_{2,3} \sim C_2 + C_3 \sim 2,5$ нм + 3,2 нм $\sim 5,7$ нм.

Заключение

Показано, что образование смешанно-слоистых структур срастания (прораствания) определяется условиями синтеза и не представляет исключительного явления. Вопрос об устойчивости (степени неустойчивости) таких сложных структурных образований остается открытым. Существование подобных соединений вызывает интерес, который обусловлен очевидной возможностью синтеза новых составов семейства с многофункциональными свойствами. Кроме того, подобные системы представляют интерес и для физики твердого тела в целом, как объекты исследования и получения дополнительной информации, касающейся размытых фазовых переходов.

Библиографический список

1. Кочергин, Ю. В. Диэлектрические свойства Bi-содержащих слоистых сегнетоэлектриков / Ю. В. Кочергин // Автореферат дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – Астрахань: Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, 2010.
2. Aurivillius, B. Mixed bismuth oxides with layer lattices / B. Aurivillius // Arkiv för Kemi. – 1949. – V. 1, N 54. – P. 463–480.
3. Осипян, В. Г. Висмут-ванадатные сегнетоэлектрики со слоистой структурой / В. Г. Осипян, Л. М. Савченко, В. Л. Элбакян, П. В. Авакян // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23, № 3. – С. 523–525.
4. Kodama, H. New members of a family of layered bismuth compounds / Kodama H., Izumi F., Watanabe A. // J. Solid State Chem. – 1981. – V. 36, N 3. – P. 349–355. DOI: 10.1016/0022-4596(81)90446-1
5. Борисов, В. Н. Фазовые переходы в ванадате висмута $Bi_4V_2O_{11}$ / В. Н. Борисов, Ю. М. Поплавко, П. В. Авакян, В. Г. Осипян // ФТТ. – 1988. – Т. 30, вып. 5. – С. 1560–1562.
6. Shantha, K. Preparation and characterization of nanocrystalline powders of bismuth vanadate / K. Shantha, K. B. R. Varma // Materials Science and Engineering: B. – 1999. – V. 60, iss. 1. – P. 66–75. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00021-5
7. Luo, S. Rietveld analysis and dielectric properties of Bi_2WO_6 – $Bi_4Ti_3O_{12}$ ferroelectric system / S. Luo, Y. Noguchi, M. Miyayama, T. Kudo // Materials Research Bulletin. – 2001. – V. 36, iss. 3–4. – P. 531–540. DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00516-5
8. Buyanova, E. S. Synthesis and electrical properties of solid solutions based on bismuth vanadates / E. S. Buyanova, V. M. Zhukovskii, E. S. Lopatina, V. V. Ivanovskaya, E. A. Raitenko // Inorganic Materials. – 2002. – V. 38, N 3. – P. 256–260. DOI: 10.1023/A:1014722800626
9. Mairesse, G. Crystal structure determination of α , β and γ - $Bi_4V_2O_{11}$ polymorphs. Pt I: γ and β - $Bi_4V_2O_{11}$ / G. Mairesse, P. Rousset, R. N. Vannier, M. Anne, C. Pirovano, G. Nowogrocki // Solid State Sciences. – 2003. – V. 5, N 6. – P. 851–859. DOI: 10.1016/S1293-2558(03)00015-3
10. Freney Joy, K. M. High pressure and high temperature phase transition in nanocrystalline Aurivillius oxide / K. M. Freney Joy, T. K. Jaya Arun, N. V. Jaya, A. Castro // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2004. – V. 23, N 1–2. – P. 188–192. DOI: 10.1016/j.physe.2004.03.018
11. Emel'yanova, Yu. V. Synthesis and properties of $Bi_4V_{2-x}M_{2x}O_{11-2x}$ ($M = Y, In$) solid solutions / Yu. V. Emel'yanova, Zh. V. Salimgareeva, E. S. Buyanova, V. M. Zhukovskii // Inorganic Materials. – 2005. – V. 41, N 10. – P. 1107–1113. DOI: 10.1007/s10789-005-0268-9
12. Зырянов, В. В. Механохимический синтез, структура и проводимость метастабильных твердых растворов $Bi_2M_{0,1}V_{0,9}O_{5,5-x}$ ($M = V, Zn, Sc, Sb, In$) и $Bi_{1,8}Pb_{0,2}VO_{5,4-x}$ / В. В. Зырянов, Н. Ф. Уваров // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 341–347.
13. Воронкова, В. И. Суперионные проводники в системе Bi_2WO_6 – $Bi_2VO_{5,5}$ / В. И. Воронкова, В. К. Яновский, Е. П. Харитоновна, О. Г. Рудницкая // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 7. – С. 866–870.
14. Tellier, J. The crystal structure of the mixed-layer Aurivillius phase $Bi_5Ti_{1,5}W_{1,5}O_{15}$ / J. Tellier, Ph. Boullay, N. Créon, D. Mercurio // Solid State Sciences. – 2005. – V. 7, iss. 9. – P. 1025–1034. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.01.025
15. Kumari, N. Dielectric, impedance and ferroelectric characteristics of c-oriented bismuth vanadate films grown by pulsed laser deposition / N. Kumari, S. B. Krupanidhi, K. B. R. Varma // Materials Science and Engineering: B. – 2007. – V. 138, N 1. – P. 22–30. DOI: 10.1016/j.mseb.2006.12.010
16. Харитоновна, Е. П. Синтез и электрофизические свойства смешанослойных фаз Ауривиллиуса / Е. П. Харитоновна, В. И. Воронкова // Неорганические материалы. 2007. – Т. 43, № 12. – С. 1488–1493.
17. Борисов, В. Н. Диэлектрические спектры ванадата висмута $Bi_4V_2O_{11}$ / В. Н. Борисов, В. М. Пашков, Ю. М. Поплавко, П. В. Авакян, В. Г. Осипян // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1990. – Т. 54, № 6. – С. 1221–1224.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2016, vol. 19, no. 4, pp. 279–283.

Crystallochemical features of simplest and mixed-layered bismuth oxides

V. G. Osipyan¹

¹Smolensk State Agrarian Academy, 10/2 Bol'shaya Sovetskaya Str., Smolensk 214000, Russia

Abstract. The family of bismuth ferroelectrics with a layered structure have for more than half a century caused great interest of researchers from theoretical and practical viewpoints. Theoretical interest is due to the specific structure of the compounds with high-temperature blurred ferroelectric transition, while practical one stems from the possibility of obtaining multifunctional materials. This work deals with the crystallochemical analysis of the least-studied species of the family, i.e., the simplest compositions of the “ Bi_2O_3 – second oxide” type and complex precipitation structures, i.e., compounds with the so-called mixed-layered lattice structure.

We suggest crystallochemical formulae to describe the compositions of the abovementioned structure types. We expect these formulae to provide for a more focused synthesis of new compounds of the family.

Keywords: ferroelectrics, bismuth layered compounds, crystallochemical formula, perovskite-like layers, octahedrons, multifunctional materials, crystallographic directions, cations, sublattice, unit cell of the structure

References

1. Kochergin Yu. V. Dielektricheskie svoystva Bi-soderzhashchikh sloistykh segnetoelektrikov [Dielectric properties of Bi-containing layered ferroelectrics]. Avtoreferat dissertatsii na soisk. uch.

Information about authors:

Valentin G. Osipyan¹ — Cand. Sci. (Eng.) (Gora-mik@yandex.ru)

step. k. f–m. n. Astrakhan: Institute of Architecture and Civil Engineering of Volgograd State Technical University, 2010. (In Russ.)

2. Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices. *Arkiv för Kemi*, 1949, vol. 1, no. 54, pp. 463–480.

3. Osipyan V. G., Savchenko L. M., Elbakyan V. L., Avakyan P. B. Bismuth–vanadate ferroelectrics with a layered structure. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. = Inorganic materials*, 1987, vol. 23, no. 3, pp. 523–525. (In Russ.)

4. Kodama H., Izumi F., Watanabe A. New members of a family of layered bismuth compounds. *J. Solid State Chem.*, 1981, vol. 36, no. 3, pp. 349–355. DOI: 10.1016/0022-4596(81)90446-1

5. Borisov V. N., Poplavko Yu. M., Avakyan P. V., Osipyan V. G. Phase transformations in bismuth vanadate $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 1988, vol. 30, no. 5, pp. 1560–1562. (In Russ.)

6. Shantha K., Varma K. B. R. Preparation and characterization of nanocrystalline powders of bismuth vanadate. *Materials Science and Engineering: B*, 1999, vol. 60, no. 1, pp. 66–75. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00021-5

7. Luo S., Noguchi Y., Miyayama M., Kudo T. Rietveld analysis and dielectric properties of Bi_2WO_6 – $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric system. *Materials Research Bulletin*, 2001, vol. 36, no. 3–4, pp. 531–540. DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00516-5

8. Buyanova E. S., Zhukovskii V. M., Lopatina E. S., Ivanovskaya V. V., Raitenko E. A. Synthesis and electrical properties of solid solutions based on bismuth vanadates. *Inorganic Materials*, 2002, vol. 38, no. 3, pp. 256–260. DOI: 10.1023/A:1014722800626

9. Mairesse G., Roussel P., Vannier R. N., Anne M., Pirovano C., Nowogrocki G. Crystal structure determination of α , β and γ – $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorphs. Part I: γ and β – $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. *Solid State Sciences*, 2003, vol. 5, no. 6, pp. 851–859. DOI: 10.1016/S1293-2558(03)00015-3

10. Frey Joy K. M., Jaya Arun T. K., Jaya N. V., Castro A. High pressure and high temperature phase transition in nanocryst-

alline Aurivillius oxide. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2004, vol. 23, no. 1–2, pp. 188–192. DOI: 10.1016/j.physe.2004.03.018

11. Emel'yanova Yu. V., Salimgareeva Zh. V., Buyanova E. S., Zhukovskii V. M. Synthesis and properties of $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_2\text{O}_{11-2x}$ ($M = \text{Y, In}$) solid solutions. *Inorganic Materials*, 2005, vol. 41, no. 10, pp. 1107–1113. DOI: 10.1007/s10789-005-0268-9

12. Zyryanov V. V., Uvarov N. F. Mechanochemical synthesis, crystal structure, and electrical conductivity of $\text{Bi}_2\text{M}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.5-x}$ ($M = \text{V, Zn, Sc, Sb, In}$) and $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{VO}_{5.4-x}$ metastable solid solutions. *Inorganic materials*, 2005, vol. 41, no. 3, pp. 281–287. DOI: 10.1007/s10789-005-0124-y

13. Voronkova V. I., Yanovskii V. K., Kharitonova E. P., Rudnitskaya O. G. Superionic conductors in the Bi_2WO_6 – $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ system. *Inorganic materials*, 2005, vol. 41, no. 7, pp. 760–765. DOI: 10.1007/s10789-005-0205-y

14. Tellier J., Boullay Ph., Créon N., Mercurio D. The crystal structure of the mixed-layer Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{15}$. *Solid State Sciences*, 2005, vol. 7, no. 9, pp. 1025–1034. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.01.025

15. Kumari N., Krupanidhi S. B., Varma K. B. R. Dielectric, impedance and ferroelectric characteristics of c-oriented bismuth vanadate films grown by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering: B*, 2007, vol. 138, no. 1, pp. 22–30. DOI: 10.1016/j.mseb.2006.12.010

16. Kharitonova E. P., Voronkova V. I. Synthesis and electrical properties of mixed-layer Aurivillius phases. *Inorganic materials*, 2007, vol. 43, no. 12, pp. 1340–1344. DOI: 10.1134/S0020168507120175

17. Borisov V. N., Pashkov V. M., Poplavko Yu. M., Avakyan P. B., Osipyan V. G. Dielectric spectra of bismuth vanadate $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, 1990, vol. 54, no. 6, pp. 1221–1224. (In Russ.)

* * *

XI КОНФЕРЕНЦИЯ И X ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ ПО АКТУАЛЬНЫМ ПРОБЛЕМАМ ФИЗИКИ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ, ТЕХНОЛОГИИ И ДИАГНОСТИКИ КРЕМНИЯ, НАНОМЕТРОВЫХ СТРУКТУР И ПРИБОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ КРЕМНИЙ–2016 (12–15 сентября 2016 г., Новосибирск)

С 12 по 15 сентября 2016 года в Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН прошла конференция «Кремний–2016».

Конференция является продолжением серии научных конференций, посвященных кремнию. Свою историю она ведет с общероссийского совещания по кремнию, проведенного в МИСиС в 1999 году. С 2000 года параллельно с конференцией проводится Школа для молодых ученых и специалистов.

За эти годы мероприятие превратилось в основной форум, где ученые, представляющие академическое сообщество, вузы и промышленность России и стран зарубежья, обсуждают актуальные проблемы по всему кругу вопросов, включающему в себя получение металлургического и поликристаллического кремния, рост и материаловедение объемных кристаллов и тонких пленок кремния и родственных материалов, а также физику, технологию и диагностику наноструктур на их основе.

В рамках Школы для молодых ученых и студентов были прочитаны лекции, призванные ознакомить будущих ученых с наиболее важными и интерес-

ными проблемами в области получения кремния и создания современных приборов на его основе.

На конференции были представлены приглашенные доклады ведущих ученых, работающих в области материаловедения кремния и его применений, а также устные и стендовые доклады.

Конференция прошла в курорт–отеле «Сосновка», расположенном в семи километрах от Новосибирского Академгородка, на берегу Бердского залива в живописном сосновом бору.

Организаторами конференции стали:

- Сибирское отделение РАН;
- Федеральное агентство научных организаций;
- Российский фонд фундаментальных исследований;
- Национальный исследовательский новосибирский государственный университет;
- Новосибирский государственный технический университет.

Основные направления:

- Материаловедение кристаллического кремния: получение и очистка металлургического кремния, процессы роста из расплавов, химического осаждения из газовой фазы, аппаратура для роста.
- Получение кремния солнечного качества и проблемы солнечной энергетики.
- Атомные процессы на поверхности, граница раздела и в объеме кремния: дефекты, примесные атомы, тонкие пленки.
- Тонкие пленки в кремниевой микроэлектронике: эпитаксиальные слои, кремний–на–изоляторе, напряженные структуры и low и high- k диэлектрик.



- Физика кремниевых квантово–размерных структур для нано– и оптоэлектроники, фотоники, спинтроники и логических элементов для квантовых вычислений.

- Нанотехнологии кремниевой электроники, включая, ионную имплантацию, литографию, технологии создания квантовых структур, диагностику.

- Моделирование процессов роста кремния и структур на его основе, включая разработку алгоритмов и программного обеспечения.

- Кремниевая электронная компонентная база для наноэлектроники, оптоэлектроники, силовой электроники, светоизлучающих структур, фотоприемников, микромеханики и сенсорики.

«КРЕМНИЙ–2016»: УЧЕНЫЕ ОБСУДИЛИ БУДУЩЕЕ ЭЛЕКТРОНИКИ

На прошедшей в Новосибирске конференции «Кремний–2016» ведущие ученые России и ближнего зарубежья рассмотрели актуальные проблемы физики, материаловедения, свойств наноразмерных структур и состояния разработок в промышленности.

«Конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе проводится с 1999 года по инициативе Московского института стали и сплавов, а с 2000 года в рамках форума проходит Школа для молодых ученых и специалистов. С периодичностью в два года мероприятие проходит в Москве, Новосибирске, Иркутске, Красноярске, Нижнем Новгороде, Черноголовке.

— Среди научных интересов собравшихся на конференции специалистов — получение металлургического и поликристаллического кремния, рост и материаловедение его объемных кристаллов и тонких пленок, а также физика, технология и диагностика наноструктур на их основе, — отметил со–председатель конференции директор Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН член–корреспондент РАН Александр Васильевич Латышев. — Все эти направления исключительно важны для развития микро– и наноэлектроники, где наша страна имеет все шансы стать мировым лидером.

Заместитель директора Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН член–корреспондент РАН Анатолий Васильевич Двуреченский подчеркнул, что за годы мероприятие стало основным форумом, где академическое сообщество, вузы и промышленность России и зарубежных стран обсуждают основной круг вопросов по кремниевым технологиям.

— В конференции приняли участие 146 ученых из ведущих организаций России, Казахстана, Белоруссии, Украины и Бразилии, а также представителей производственной отрасли — в частности, зеленоградского завода «Микрон», — сказал Анатолий Васильевич. — Наше сотрудничество не ослабевает с годами и позволяет надеяться, что со временем все больше новых технологий в области

кремния и наноструктур будет востребовано российскими предприятиями — это поспособствует возрождению отечественной электронной промышленности.

Необходимость развивать эту сферу выделяет и начальник лаборатории радиационных методов, технологий и анализа Московского института электронной техники доктор физико–математических наук Николай Николаевич Герасименко. В числе наиболее перспективных отраслей — создание приборных структур на основе новых материалов, а также развитие рентгеновской аппаратуры для анализа технологических процессов в микроэлектронике — этим направлением занимаются ученые МИЭТ совместно с коллегами из Физического института им. П.Н. Лебедева РАН.



Александр Васильевич Латышев

Как отмечают исследователи из России и ближнего зарубежья, сейчас одна из самых перспективных сфер прикладной науки — это солнечные батареи, и важнейшая задача — повысить их эффективность во время работы в космосе. По словам директора Физико–технического института (Казахстан) Каира Хамзаевича Нусупова, в его организации могут создавать кремниевые элементы с многослойной структурой — вырабатываемая ими мощность приблизительно в полтора раза больше, чем у традиционных. В ближайшем будущем специалисты планируют усовершенствовать технологию и испытать ее на орбитальных аппаратах.



Анатолий Васильевич
Двуреченский

– *Общая мощность солнечных батарей в мире удваивается каждые два года и уже сейчас превышает 200 гигаватт,* — отметил директор Института физики твердого тела РАН член–корреспондент РАН Виталий Владимирович Кведер. — *Через 40–50 лет половина человечества будет использовать энергию Солнца. Сейчас наша основная цель — снизить себестоимость батарей, сохранить их качество и коэффициент полезного действия.*

Пока что основным способом удешевления солнечных элементов является использование менее качественного мультикристаллического кремния. Главный минус такого материала — наличие примесей, например, железа, кобальта или никеля, которые снижают КПД. Для того, чтобы устранить эти негативные последствия, ученые занимаются инженерией дефектов, делая их электрически неактивными. По мнению Виталия Кведера, это одно из направлений, которое будет интенсивно развиваться в ближайшее время.

Заместитель директора Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН кандидат

физико–математических наук Александр Владимирович Каламейцев обратил внимание на интенсивное развитие исследований и разработок по совмещению существующих кремниевых и оптических технологий в едином оптоэлектронном устройстве, что обещает существенное увеличение быстродействия процессоров.

Собравшиеся на форум ученые отметили высокий уровень представленных разработок, включая достижения организаторов — Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН и Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Неизбежно возникает вопрос о внедрении фундаментальных разработок в практику. Старший научный сотрудник Государственного научно–исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности «Гиредмет» Аркадий Валерьевич Наумов полагает: несмотря на наличие передовых технологий, Россия упускает большие экономические возможности, потому что индустрия в ряде случаев просто не успевает за международной конъюнктурой. Так, несколько лет назад РФ не смогла встроиться в мировой рынок поликремния, который является базовым сырьем для электроники. Отечественный завод по его производству вышел на опытную стадию слишком поздно — фактически, когда в мире уже наблюдался переизбыток этого материала. Специалисты полагают: если в нашей стране будут быстрее принимать решения о создании инновационных предприятий и со столь же высокой скоростью вести их строительство, то наши разработки ждет несомненный успех на международной арене.

Павел Красин

Источник: Обсуждая будущее электроники
Наука в Сибири (sbras.info), 21/09/2016
<http://www.sib-science.info/ru/conferences/obsuzhdaya-buduschee-elek-21092016>

* * *

Список статей, опубликованных в 2016 г.

- К. И. Таперо**
Эффекты низкоинтенсивного облучения в приборах и интегральных схемах на базе кремния 1 5—21
- А. Я. Поляков, Jin-Nyeon Yun, А. С. Усиков, Е. Б. Якимов, Н. Б. Смирнов, К. Д. Щербачев, Н. Helava, Y. N. Makarov, С. Ю. Курин, Н. М. Шмидт, О. И. Рабинович, С. И. Диденко, С. А. Тарелкин, Б. П. Папченко, In-Hwan Lee**
Структурные, электрические и люминесцентные характеристики ультрафиолетовых светодиодов, выращенных методом хлорид–гидридной эпитаксии 2 75—86
- М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, И. А. Свито, А. Л. Желудкевич, Н. А. Соболев**
Магниторезистивный эффект в наноразмерном ферромолибдате стронция с диэлектрическими прослойками 3 149—155
- А. С. Быков, М. Д. Малинкович, И. В. Кубасов, А. М. Кислюк, Д. М. Киселев, С. В. Ксенич, Р. Н. Жуков, А. А. Темиров, М. В. Чичков, А. А. Полисан, Ю. Н. Пархоменко**
Применение радиоактивных изотопов для создания бета–вольтаических генераторов 4 221—234
- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ**
- И. В. Тарасова, В. Т. Бублик**
Влияние температуры экструзии на формирование структуры $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ p -типа проводимости 1 22—27
- М. П. Зыкова, В. Ю. Кролевецкая, Е. Н. Можевитина, Е. М. Гаврищук, И. Х. Аветисов**
Исследование фазовых равновесий тройной системы Zn—Se—Fe для лазерных технологий 2 87—94
- Е. П. Маянов, С. Н. Князев, А. В. Наумов**
Рынок монокристаллов GaAs — тенденции развития 3 156—162
- А. А. Иванов, В. Б. Освенский, А. И. Сорокин, В. П. Панченко, Л. П. Булат, Р. Х. Акчурин**
Получение материала на основе селенида меди методами порошковой металлургии 3 163—169
- М. Б. Гришечкин, Е. Н. Можевитина, А. В. Хомяков, М. П. Зыкова, Р. И. Аветисов, И. Х. Аветисов**
Глубокая очистка теллура для производства материалов электроники и фотоники 4 235—240
- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ**
- А. Р. Велиханов**
О совместном действии температуры и электрического тока на пластичность монокристаллов кремния 1 28—33
- И. В. Кубасов, А. В. Попов, А. С. Быков, А. А. Темиров, А. М. Кислюк, Р. Н. Жуков, Д. А. Киселев, М. В. Чичков, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко**
Анизотропия деформации пластин монокристаллов ниобата лития $\text{Y} + 128^\circ$ -среза с бидоменной структурой 2 95—102
- М. А. Борик, В. Р. Боричевский, В. Т. Бублик, Т. В. Волкова, А. В. Кулебякин, Е. Е. Ломонова, Ф. О. Милович, В. А. Мызина, П. А. Рябочкина, С. В. Серяков, Н. Ю. Табачкова**
Анизотропия механических свойств и механизмы упрочнения в кристаллах твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ 3 170—178
- МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ**
- А. И. Простомолотов, М. В. Меженный, Н. А. Везуб, М. Г. Лаврентьев, В. Б. Освенский**
Влияние параметров пластического формования на структурные характеристики термоэлектрического материала в процессе горячей экструзии 1 34—42
- К. К. Абгарян, В. А. Харченко**
Типовая модель гетероструктуры для СВЧ-устройств 1 43—49
- Л. Васкес, С. Хименес, А. Б. Шварцбург**
Волновое уравнение: от эйконального к неэйкональному приближению 2 103—107
- К. К. Абгарян**
Задачи оптимизации наноразмерных полупроводниковых гетероструктур 2 108—114
- В. В. Крапухин, В. Г. Косушкин, Л. В. Кожитов, В. Г. Костишин, Д. Г. Муратов, А. В. Попкова**
Эволюция системы моделей и алгоритмов для расчетов параметров технологических процессов получения материалов микро– и наноэлектроники 3 179—188
- В. А. Харченко**
Буферные слои в гетероструктурах 3 189—194
- Д. И. Богомолов, В. Т. Бублик, М. В. Меженный, А. И. Простомолотов, Н. Ю. Табачкова**
Математическое моделирование пластического течения при равноканальном угловом прессовании твердого раствора на основе халькогенидов висмута 4 241—248
- ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ**
- А. П. Кузьменко, Нау Динт, А. Е. Кузько, Мьо Мин Тан, Тант Син Вин, А. И. Колпаков**
Наноразмерная характеристика металлических магнетронных нанопленочных мультислоев из Cr, Cu, Al, Ni на ситалле 3 195—203
- НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ**
- Н. П. Борознина, И. В. Запороцкова**
О сенсорной активности углеродных нанотрубок, модифицированных карбоксильной, аминной и нитрогруппами, в отношении щелочных металлов 3 204—209
- С. В. Борознин, И. В. Запороцкова**
Ионная проводимость бороуглеродных нанослоев типа BC_3 4 249—253

А. П. Кузьменко, Тет Пью Наинг, А. Е. Кузько, А. В. Кочура, Мьо Мин Тан, Ней Вин Аунг
Образование иерархических структур из функционализированных многостенных углеродных нанотрубок в растворе с аэросилом 4 254—261

К. Б. Эйдельман, Н. Ю. Табачкова, К. Д. Щербачев, Ю. Н. Пархоменко, В. В. Привезенцев, Д. М. Мигунов
Структурные особенности формирования цинкосодержащих наночастиц, полученных методом ионной имплантации в Si(001) и последующим термическим отжигом 4 262—270

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

К. Л. Енишерлова, В. Г. Горячев, В. В. Сарайкин, С. А. Капилин
Нестабильность емкости ВФ–характеристик при измерении гетероструктур AlGaIn/GaN и HEMT–транзисторов на их основе 2 115—123

С. И. Валянский, Е. К. Наими, Л. В. Кожитов
Функциональные 2D–наноматериалы для оптоэлектронной техники на основе ленточных пленок бактериородопсина 2 124—132

И. М. Анфимов, С. П. Кобелева, А. В. Пыльнев, И. В. Щемеров, Д. С. Егоров, С. Ю. Юрчук
К вопросу об определении объемного времени жизни по спаду фотопроводимости на неспассивированных образцах монокристаллического кремния 3 210—216

С. П. Курочка, М. В. Степушкин, В. И. Борисов
Особенности создания омических контактов к гетероструктурам AlGaAs/GaAs с двумерным электронным газом 4 271—278

В. Г. Осипян
Кристаллохимические особенности простейших и смешанно–слоистых оксидов висмута 4 279—283

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

С. Ю. Турищев, Е. В. Парина, Д. А. Коюда, Д. Е. Спирин, Д. Н. Нестеров, Р. В. Романцов, Ю. А. Федотова, Е. А. Стрельцов, Н. В. Малащенко, А. К. Федотов
Микроскопические и рентгеноспектральные исследования массивов столбиков никеля в матрице диоксида кремния 1 50—58

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

В. С. Минаев, Н. М. Парфёнов, С. П. Тимошенко, В. П. Васильев, В. В. Калугин, Д. Ж. Мукимов
А не пора ли вернуться к Tg Таммана? 2 133—143

Е. П. Маянов, А. А. Гасанов, А. В. Наумов
Метод Чохральского — история и развитие 1 59—70

«Гиредмету» — 85 лет 3 2 и 4 стр. обложки

XI Конференция и X Школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ–2016» (12—15 сентября 2016 г., Новосибирск) 4 284

Александр Александрович Орликовский (1938–2016) 2 144