

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 22
2/19

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.
2019. Т. 22, № 2(86).*

Журнал основан в 1998 г.
Издаётся 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 18.11.2019.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 10897. Бумага офсетная.
Печ. л. 9,5. Тираж 150. Цена свободная.

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

Редактор М. И. Воронова
Корректор А. В. Шемерова
Верстка А. А. Космынина

Главный редактор

ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,
д-р физ.-мат. наук, проф. (АО «Гиредмет» ГНЦ РФ, Москва, Россия)

Заместители главного редактора

КИСЕЛЕВ Дмитрий Александрович, канд. физ.-мат. наук,
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 А. Л., акад. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия)
Барберо А., д-р биологии (Институт ядерных исследований, Мехико, Мексика)
Бдикин И. К., д-р физ.-мат. наук (Университет Авейро, Авейро, Португалия)
Бублик В. Т., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Васкес Л., проф., д-р физики (Университет Комплутенс, Мадрид, Испания)
Вуль А. Я., д-р физ.-мат. наук, проф. (ФТИ им. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия)
Гуляев Ю. В., акад. РАН (ИРЭ РАН, Москва, Россия)
Двуреченский А. В., проф., член-корр. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия)
Казанский А. Г., д-р физ.-мат. наук (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия)
Калошкин С. Д., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Кобелева С. П., канд. физ.-мат. наук, доц. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
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)
Ломонова Е. Е., д-р техн. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия)
Мансуров З. А., д-р хим. наук, проф. (Институт проблем горения, Алматы, Казахстан)
Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания)
Пенг Х. Х., проф. (Чжэцзянский университет, Ханчжоу, Китай)
Петров А. В., канд. физ.-мат. наук (НПЦ НАНБ по материаловедению, Минск, Беларусь)
Сафаралиев Г. К., проф., член-корр. РАН (ДГУ, Махачкала, Россия)
Соболев Н. А., проф. (Университет Авейро, Авейро, Португалия)
Солнышкин А. В., д-р физ.-мат. наук, проф. (ТГУ, Тверь, Россия)
Табачкова Н. Ю., канд. физ.-мат. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия)
Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф. (ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия)
Федотов А. К., проф. (БГУ, Минск, Беларусь)
Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания)
Чаплыгин Ю. А., проф., член-корр. РАН (МИЭТ, Москва, Россия)
Шварцбург А. Б., д-р физ.-мат. наук (ОИВТ РАН, Москва, Россия)
Щербачев К. Д., канд. физ.-мат. наук (XRD Eigenmann GmbH, Шнайттах, Германия)

*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

Materials of Electronics Engineering

Vol. 22

2/19



Founders:

National University of Science
and Technology «MISIS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2019, vol. 22, no. 2**

*The journal 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 journal
«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 A. V. Shchemerova

Editor-in-Chief

Yuri N. Parkhomenko, Prof., Dr. Sci. (Phys.–Math.),
Scientific Chief of the State Scientific–Research and Design Institute of Rare–Metal Industry «Giredmet» JSC

Deputy Editor-in-Chief

Dmitry A. Kiselev, PhD, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics 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*
- I. K. Bdkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Aveiro Institute of
Nanotechnology (AIN), University of Aveiro, Aveiro,
Portugal*
- 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*
- A. V. Dvurechenskii**, Corresponding Member of the
Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS,
Novosibirsk, Russia*
- A. K. Fedotov**, Prof., *Belarusian State University,
Department of Energy Physics, Minsk, Belarus*
- Yu. V. Gulyaev**, Academician of the Russian Academy
of Sciences (RAS), *Kotelnikov Institute of Radio
Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia*
- A. Heredia–Barbero**, PhD, Dr. (Biol.), *Instituto de
Ciencias Nucleares de la UNAM, Mexico City, Mexico*
- B. Hernando**, Prof., *Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain*
- S. D. Kaloshkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- A. G. Kazanskii**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Lomonosov
Moscow State University, Moscow, Russia*
- S. P. Kobeleva**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. 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*
- E. E. Lomonova**, Dr. Sci. (Eng.), A.M. Prokhorov General
Physics Institute, *Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*
- Z. A. Mansurov**, Dr. Sci. (Chim.), Prof., *Al Farabi Kazakh
National University, Institute of Combustion Problems,
Almaty, Kazakhstan*
- D. J. Mapps**, Prof., *University of Plymouth, Plymouth,
United Kingdom*
- H.–X. Peng**, *Zhejiang University, Hangzhou, China*
- A. V. Petrov**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), *Scientific Practical
Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk,
Belarus*
- G. K. Safaraliev**, Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Dagestan State University, Makhachkala,
Russia*
- K. D. Shcherbachev**, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
XRD Eigenmann GmbH, Schnaittach, Germany
- A. B. Shvartsburg**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Joint Institute
for High Temperatures Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*
- N. A. Sobolev**, Prof., *Aveiro University, Aveiro, Portugal*
- A. V. Solnyshkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Tver State
University, Tver, Russia*
- N. Yu. Tabachkova**, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
*A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian
Academy of Sciences, Moscow, Russia*
- P. A. Todua**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Research
Center for Surface and Vacuum, Moscow, Russia*
- L. Vazquez**, Ph. D., Prof., *Universidad Complutense
de Madrid, Madrid, Spain*
- A. Ya. Vul'**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Ioffe Physico–
Technical Institute, Saint Petersburg, Russia*

*In accordance with a resolution of the Higher Attestation Committee at the Ministry of Education of the Russian Federation,
the Journal 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. К. Федотов, С. Л. Прищепа, А. С. Федотов, В. Э. Гуменник, И. В. Комиссаров, А. О. Конаков, С. А. Воробьева, О. А. Ивашкевич, А. А. Харченко Влияние осаждения частиц кобальта на квантовые поправки к проводимости Друде в твистированном CVD графене	73
НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ	
И. В. Талызин, В. М. Самсонов О перспективе создания элементов памяти на основе наночастиц кремния	84
Е. В. Якушко, Л. В. Кожитов, Д. Г. Муратов, Д. Ю. Карпенков, А. В. Попкова Управление магнитными свойствами нанокompозитов NiCo/C	92
М. С. Галков, Н. П. Степина, М. Р. Предтеченский, А. Е. Безродный, В. В. Кириенко, А. В. Двуреченский Транспортные свойства ориентированной и изотропной бумаги из одностенных углеродных нанотрубок	104
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	
Ю. О. Куланчиков, П. С. Вергелес, Е. Б. Якимов Влияние облучения пучком низкоэнергетических электронов на вольт–фарадные характеристики структуры Al/SiO ₂ /Si	112
В. В. Сиксин Пилотная установка по очистке «теплой жидкости» тетраметилсилана и проведения «неускорительных экспериментов»	118
И. Н. Ганиев, А. П. Абулаков, Дж. Х. Джайлоев, Ф. А. Алиев, А. Р. Рашидов Коррозионно–электрохимическое поведение алюминиевого проводников сплава E–AlMgSi (алдрей) с оловом в среде электролита NaCl	128
АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	
Е. Артюх, Г. Суханек Оценка степени кристаллографического упорядочения магнитоактивных ионов в Sr ₂ FeMoO _{6-δ} с помощью интенсивности рентгеновского пика (101)	135
МОРДКОВИЧ ВИКТОР НАУМОВИЧ (1936–2019)	143
К сведению авторов	144

На обложке — Микрофотография поверхности образца смешанной композиции 15CW, полученная методом сканирующей электронной микроскопии
(предоставлено авторами статьи «Структура и газочувствительные свойства оксидных композиций WO₃—In₂O₃ и WO₃—CO₃O₄» (Ю. С. Гайдук, А. А. Хорт, М. А. Моховиков, А. А. Савицкий), см. ИВУЗ.МЭТ. Т. 22. № 1. С. 53—66).

CONTENTS

A. K. Fedotov, S. L. Prishchepa, A. S. Fedotov, V. E. Gumennik, I. V. Komissarov,

A. O. Konakov, S. A. Vorobyova, O. A. Ivashkevich, A. A. Kharchenko

Influence of deposition of cobalt particles on quantum corrections to Droude conductivity

in twisted CVD graphene..... 73—83

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

I. V. Talyzin, V. M. Samsonov

On the prospect of creating memory elements based on silicon nanoparticles 84—91

E. V. Yakushko, L. V. Kozhitov, D. G. Muratov, D. Yu. Karpenkov, A. V. Popkova

The controllable magnetic properties of Nico/C nanocomposites..... 92—103

M. S. Galkov, N. P. Stepina, M. R. Predtechenskiy,

A. E. Bezrodny, V. V. Kirienko, A. V. Dvurechenskii

Preparation and transport properties of oriented buckypapers

with single walled carbon nanotubes..... 104—111

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Yu. O. Kulanchikov, P. S. Vergeles, E. B. Yakimov

Low-energy electron beam irradiation effect

on Al/SiO₂/Si structure voltage–farad characteristics 112—117

V. V. Saksin

Pilot installation for the purification of the «warm liquid» of tetramethylsilane

and conducting «non-accelerating experiments» 118—127

I. N. Ganiev, A. P. Abulakov, J. H. Jayloev, F. A. Aliev, A. R. Rashidov

Corrosion–electrochemical behavior of an aluminum conductive E–AlMgSi alloy (aldrey)

with tin in the environment of NaCl electrolyte..... 128—134

ATOMIC STRUCTURES AND STRUCTURAL STUDY METHODS

E. Artsiukh, G. Suchaneck

Estimation of the degree of crystallographic ordering of magnetoactive ions in Sr₂FeMoO_{6-δ}

by means of the intensity of the X-ray peak (101)..... 135—142

VICTOR N. MORDKOVICH (1936—2019) 143

Authors guidelines 144

УДК 621.315

Влияние осаждения частиц кобальта на квантовые поправки к проводимости Друде в твистированном CVD графене

© 2019 г. А. К. Федотов¹, С. Л. Прищепа^{2,3}, А. С. Федотов⁴, В. Э. Гуменник^{1,4},
И. В. Комиссаров^{2,3}, А. О. Конаков⁵, С. А. Воробьева⁵,
О. А. Ивашкевич⁵, А. А. Харченко^{1,§}

¹ Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем»
Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Беларусь

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, д. 6, Минск, 220013, Беларусь

³ Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ),
Каширское ш., д. 31, Москва, 115409, Россия

⁴ Белорусский государственный университет,
просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Беларусь

⁵ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»
Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская, д. 14, Минск, 220006, Беларусь

Аннотация. Использование графена в электронике требует как экспериментального исследования процесса формирования высококачественных низкоомных контактов, так и углубления понимания механизмов электронного переноса в окрестности контакта металл/графен. В работе исследован транспорт носителей заряда в твистированном CVD графене, который декорирован электрохимически осажденными частицами Со, образующими омический контакт с графеновым слоем. Сопоставляются температурные и магнетопольные зависимости слоевого сопротивления $R_{\square}(T, B)$ исходного и декорированного твистированного графена на подложке из оксида кремния. Показано сосуществование отрицательного (при индукции магнитного поля ниже 1 Тл) и положительного (индукция выше 1 Тл) вкладов в магнеторезистивный эффект в обоих типах образцов. Зависимости $R_{\square}(T, B)$ анализируются на основе теории двумерных интерференционных квантовых поправок к проводимости Друде с учетом конкуренции вклада от прыжкового механизма проводимости. Показано, что в изученной области температур (2—300 К) и магнитных полей (до 8 Тл) при описании транспорта носителей заряда в исследованном графене необходимо учитывать не менее трех интерференционных вкладов в проводимость: от слабой локализации, междолинного рассеяния и нарушения хиральности псевдоспина, а также короблением графена вследствие тепловых флуктуаций.

Ключевые слова: графен, структуры графен/металл, электротранспорт, магнетосопротивление

Введение

В последнее десятилетие графен широко изучается благодаря таким его необычным физическим

свойствам как высокая электро- и теплопроводность, развитая удельная поверхность, высокая механическая прочность, гибкость и т. д. Согласно дорожной карте развития графеновой электроники [1],

Федотов Александр Кириллович¹ — доктор физ.-мат. наук, профессор, главный научный сотрудник, лаборатория физики перспективных материалов, e-mail: fedotov@bsu.by; **Прищепа Сергей Леонидович**^{2,3} — доктор физ.-мат. наук, профессор, кафедра защиты информации (2), профессор, кафедра физики конденсированных сред (3), e-mail: prischepa@bsuir.by; **Федотов Александр Сергеевич**⁴ — канд. физ.-мат. наук, старший преподаватель кафедры компьютерного моделирования физического факультета, e-mail: fedotov.alexandro@gmail.com; **Гуменник Владислав Эдмундович**^{1,4} — студент (1), стажер младшего научного сотрудника, лаборатория физики перспективных материалов (4), e-mail: vladgumennik@gmail.com; **Комиссаров Иван Владимирович**^{2,3} — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник (2), доцент кафедры физики конденсированных сред (3), e-mail: komissarov@bsuir.by; **Конаков Артем Олегович**⁵ — младший научный сотрудник, e-mail: artjom7777@gmail.com; **Воробьева Светлана Александровна**⁵ — канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: vorobyova@bsu.by; **Ивашкевич Олег Анатольевич**⁵ — академик НАН Беларуси, доктор хим. наук, главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред, e-mail: ivashkevich@bsu.by; **Харченко Андрей Андреевич**^{1,§} — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов, e-mail: XaaTM@mail.ru

§ Автор для переписки

сочетание этих свойств позволяет рассчитывать на возможность создания гибридных наноструктур (например, металл/графен) для изготовления новых типов датчиков, преобразователей, мемристоров, спинтронных приборов, а также для применения в накопителях энергии, для магнитной визуализации биообъектов и т. д. [1—3]. Один из наиболее многообещающих подходов к синтезу таких композиционных структур является осаждение частиц различных магнитных и немагнитных металлов на поверхность графеновых слоев [4—6]. При этом, однако, одной из ключевых проблем использования графена в электронных устройствах остается сложность формирования низкоомных электрических контактов, которые не вносят искажений в кристаллическую решетку графена. Экспериментально показано, что омические электрические контакты проще получить на многослойном графене [2, 3, 7, 8]. Тем не менее, вопрос формирования качественных электрических контактов остается серьезной проблемой как с фундаментальной, так и с технологической точек зрения, что делает особенно важным необходимость понимания механизмов движения носителей заряда вблизи и через область контакта металл/графен.

Транспорт носителей заряда в наноструктурах типа металл/графен зависит от многих факторов. К их числу, во-первых, относятся метод синтеза (механическое отщепление, CVD, эпитаксия и т. д.) и тип графена (однослойный, многослойный, твистированный). Во-вторых, важную роль играет вид диэлектрической подложки (кварц, стекло, оксид кремния и др.), на которую графен осаждается либо переносится. И наконец, в-третьих, существенную роль играют тип, концентрация и распределение возможных дефектов в графеном слое, в том числе связанных с его поликристаллическостью, а также свойствами интерфейса на границе графена с электрическими контактами. Последние определяются, главным образом, типом осаждаемого металла и технологией его осаждения [1—3, 9]. Несмотря на большое количество структурных исследований, о CVD графене, к настоящему моменту, опубликовано относительно мало данных об электронных и гальваномагнитных свойствах образцов, представляющих собой островки металла на графене. Например, в работах [6, 9, 10, 11, 13, 14] исследовалось влияние электрохимического осаждения наночастиц кобальта на свойства твистированного графена. В частности, методами фотоэлектронной спектроскопии и магнитометрии показано, что осаждаемые частицы кобальта характеризуются заметным поверхностным окислением и склонны к формированию структуры типа «ядро Co — оболочка CoO». Тем не менее, электрохимическое осаждение позволяет сформировать омический электрический контакт [14].

Существует еще одна проблема, связанная с выявлением основных механизмов электротранспорта

в графене, несмотря на то, что на сегодняшний день исследованию гальваномагнитных свойств графеновых слоев и гибридных структур графен—металл посвящено достаточно много исследований. Дело в том, что подавляющее большинство таких исследований выполнено на образцах графена микронных размеров, полученных либо отщеплением от графита [12, 15—18] либо вырезанных из отдельных зерен поликристаллического графена [19—21]. Исследование же электротранспорта в магнитном поле для крупноразмерных образцов (доли и единицы миллиметра) проводилось в относительно небольшом количестве работ [22—26]. Очевидно, что в таких образцах существенную роль в электротранспорте начинают играть границы зерен и другие крупномасштабные дефекты (разрывы, коробление и др.).

В литературе, при описании низкотемпературного электротранспорта и магнетотранспорта в чистом графене, как правило, учитывают интерференционный механизм в рамках теории квантовых поправок к проводимости Друде в условиях слабой локализации [16—18, 27]. В случае сильной локализации, учитывается прыжковый механизм проводимости в рамках моделей Мотта [28] или Шкловского—Эфроса в нулевом магнитном поле [29], либо моделей Микошибы [30] и Альтшулера—Аронова—Хмельницкого [27] для электропереноса во внешнем магнитном поле. В промежуточном (между слабой и сильной локализацией) случае необходимо учитывать как интерференционные, так и прыжковые механизмы [19—21]. В композиционных структурах в виде графенового слоя, на который осажжены частицы (островки) металла, последние могут представлять собой пространственно-распределенный (дефрагментированный) металлический шунт [14, 31], который при приложении поперечного магнитного поля может искажать токовые пути в графеновом слое (из-за действия силы Лоренца) и делает возможным вклад в магнетотранспорт в виде экстраординарного магниторезистивного эффекта [32]. Очевидно, что сочетание перечисленных механизмов транспорта в структурах металл/графен должно определяться как дефектностью, так и способом получения исходного графена, а также состоянием границы раздела между металлом и графеновым слоем.

Цель работы — исследование влияния частиц кобальта на механизмы магнетотранспорта в композиционных структурах металл/графен, полученных электрохимическим осаждением частиц кобальта на твистированный CVD графен.

Методики получения образцов и эксперимента

В качестве рабочего слоя для осаждения частиц Co был выбран твистированный графен, поскольку он менее подвержен влиянию подложки по сравне-

нию с однослойным графеном [31, 33]. Кроме того, как отмечено выше, вероятность образования омического контакта металла с двуслойным графеном обычно выше, чем с однослойным [2, 3, 7, 8].

Экспериментальные условия выращивания исследуемых слоев графена детально описаны в работах [14, 31, 33, 34]. Синтез осуществлялся методом химического осаждения из паровой фазы при атмосферном давлении на медную фольгу толщиной 25 мкм (чистота Alfa Aesar 99,8 %) из n -декана $C_{10}H_{22}$ как прекурсора с азотом в качестве газа-носителя. Электрохимическое осаждение частиц Co на поверхность графенового слоя на медной фольге проводилось при постоянном токе с плотностью 2,5 мА/см² в течение 30 с при комнатной температуре. Использованный электролит содержал 0,96 г/л сульфата кобальта и 0,064 г/л хлорида натрия, растворенного в дистиллированной воде. Полученные образцы графена на медной фольге с электрохимически осажденными частицами Co были тщательно промыты дистиллированной водой и высушены при комнатной температуре. Для измерения электрических свойств до и после осаждения частиц Co слой графена переносился с медной фольги на подложки из оксидированного кремния. Перенос осуществлялся после растворения фольги меди в 1 М FeCl₃ и промывки в дистиллированной воде.

Морфологию поверхности образцов как на медной фольге, так и на подложках SiO₂/Si изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi S4800. Последний был оборудован энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Bruker QUANTAX 200 (EDXS), что давало возможность определения карты элементного состава материала. Качество графенового слоя также оценивалось с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на приборе микрорамановского рассеяния Confotec NR500 с длиной волны возбуждения 473 нм и спектральным разрешением около 3 см⁻¹ [14, 33—36]. Мы дополнительно исследовали толщину графена, перенесенного на стекло, путем измерения пропускания света в диапазоне длин волн 400—800 нм (спектрометр PROSCAN MC-121). Значение коэффициента пропускания было более 94 % (при 550 нм), что позволяет сделать вывод о том, что среднее количество графеновых слоев равно двум.

Температурные и магнитополевые зависимости электросопротивления $R_{\square}(T, B)$ измерялись четырехзондовым методом на бескриогенной измерительной системе БИС (Cryogenics Ltd) на базе рефрижератора замкнутого цикла. Зависимости $R_{\square}(T, B)$ измерялись в температурном диапазоне 2 < T < 300 К и в поперечном магнитном поле с индукцией B до 8 Т. Измерения проводились на образцах, расположенных на контактной площадке, показанной на рис. 1, а, с использованием 4-х ин-

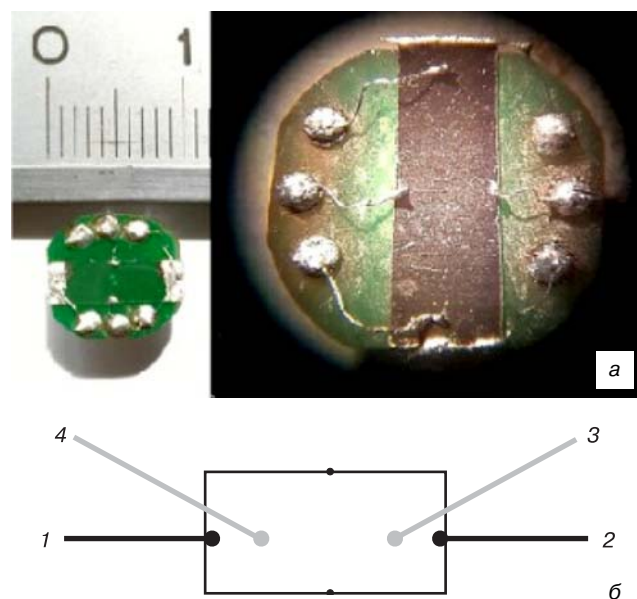


Рис. 1. Фотография образца на контактной площадке (а) и схема расположения измерительных контактов (б): 1, 2 — токовые контакты; 3, 4 — потенциальные контакты
Fig. 1. Photograph of the sample on the contact pad (a) and the arrangement of the measuring contacts (b): (1, 2) current contacts, (3, 4) potential contacts

диевых (In) электрических контактов, в которые были впаяны медные микропроволоки диаметром 50 мкм. Измерительная ячейка с образцом на контактной площадке помещалась в специальный измерительный зонд, который находился в атмосфере газообразного гелия под низким давлением и включал термометры и датчики магнитного поля, а также нагреватели, тепловые экраны. Зонд вставлялся в канал сверхпроводящего соленоида внутри криостата в БИС. Ток через образец задавался и измерялся с помощью прибора Keithley 6430, который позволял определять электрическое сопротивление образцов в диапазоне от 100 мкОм до 10 ГОм с точностью не хуже 0,1 %. Температуру образцов контролировали диодами LakeShore, откалиброванными с точностью 0,005 К и воспроизводимостью 0,01 К. Температура стабилизировалась и измерялась с помощью контроллера LakeShore 331.

Слоевая проводимость определялась следующим образом: как

$$\sigma_{\square}(T) = \sigma(T) \left(\frac{L}{W} \right), \quad (1)$$

где $\sigma(T)$ — проводимость образца; W — ширина токопроводящего канала (графенового слоя); L — расстояние между потенциальными контактами 3 и 4 на рис. 1, б. Относительное магнитосопротивление определяется как

$$MR = 100 \frac{R(B) - R(0)}{R(0)}, \quad (2)$$

где $R(B)$ и $R(0)$ — сопротивление в магнитном поле с индукцией B и в отсутствие магнитного поля

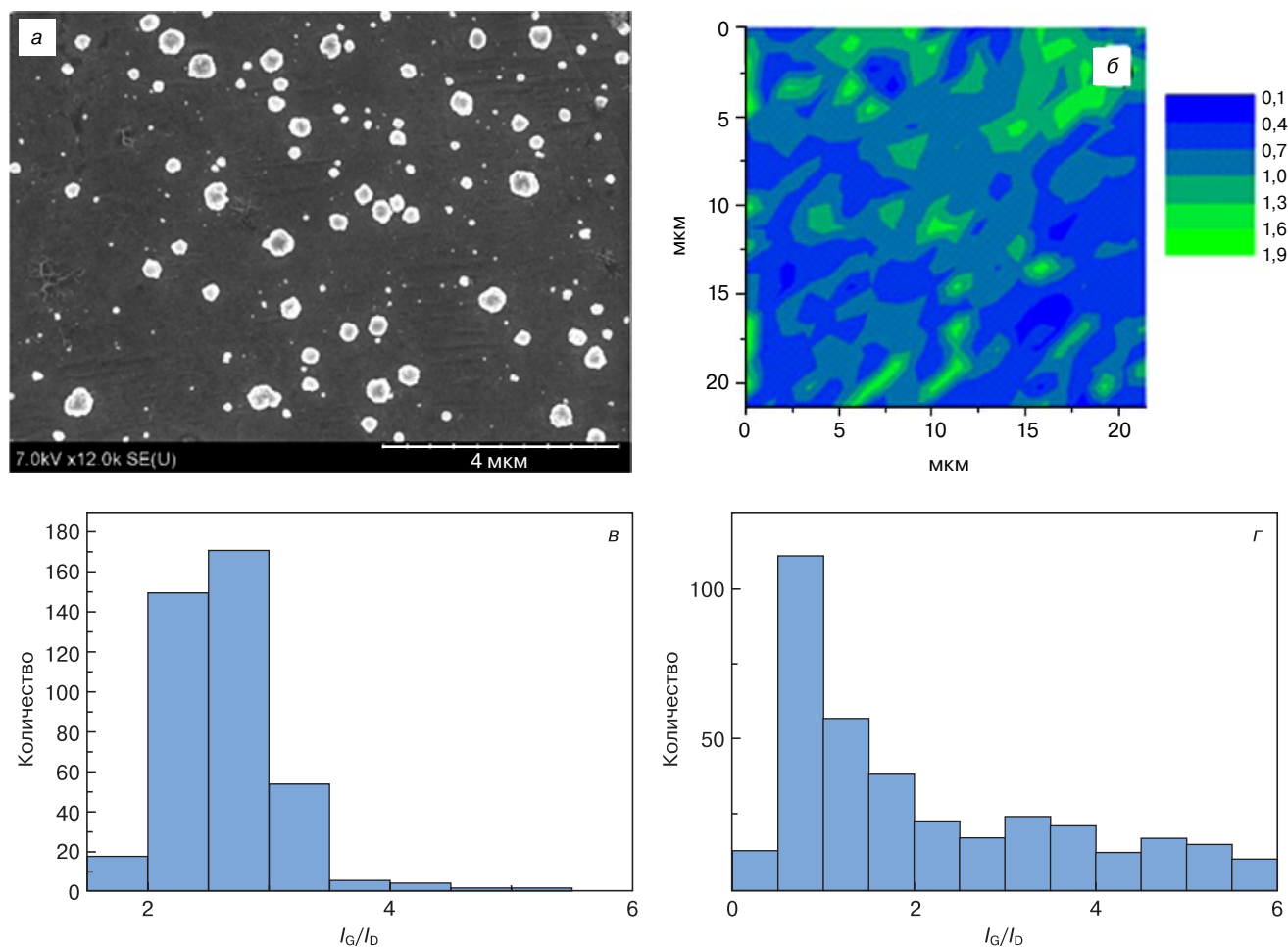


Рис. 2. Пример СЭМ изображения (а) и карта соотношения интенсивностей линий I_G/I_D (б) для образца $Co-G/SiO_2$, а также гистограммы отношения интенсивности пиков I_G/I_D рамановских спектров для G/SiO_2 (в) и $Co-G/SiO_2$ (г)

Fig. 2. An example of an SEM image (a) and a map of the intensities of the I_G/I_D lines (b) for the $Co-G/SiO_2$ sample, as well as histograms of the ratio of the intensities of the I_G/I_D peaks of the Raman spectra for G/SiO_2 (v) and $Co-G/SiO_2$ (r)

соответственно. Погрешность определения MR и $\sigma_{\square}(T)$ не превышала 5 % и была обусловлена, преимущественно, погрешностью измерения геометрических параметров образца и электрических контактов.

Результаты и их обсуждение

Типичные изображения СЭМ образцов графена, изображенное на рис. 2, а, с осажденными частицами Co ($Co-Gr/SiO_2$) показывают, что средний диаметр $\langle d \rangle$ частиц был близок к 200 нм. Кроме того, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия образца $Co-Gr/SiO_2$ показала, что металлические частицы на нем обладают структурой «кобальтовое ядро/оксидная оболочка CoO » [33, 34].

Исследование структуры исходного твистированного графена (G/SiO_2) и образца $Co-G/SiO_2$, на который были осаждены частицы Co , проводилось методом микрорамановской спектроскопии. Детальный анализ рамановских спектров образцов описан в работах [14, 33—36]. Пространственное распределение соотношения интенсивности пиков I_G/I_D

для образца $Co-G/SiO_2$ представлено на рис. 2, б. Гистограммы отношения интенсивности пиков I_G/I_D , приведенные на рис. 2, в и г указывают на повышение дефектности твистированного графена после осаждения кобальта по сравнению с исходным образцом G/SiO_2 .

На рис. 3 представлены температурные зависимости слоевой проводимости $\sigma_{\square}(T)$ образцов G/SiO_2 (кривая 1) и $Co-G/SiO_2$ (кривая 2) в нулевом магнитном поле. Ход кривых 1 и 2 в виде роста проводимости при повышении температуры свидетельствует об активационном характере механизма электропереноса. Кроме того, наблюдается линейаризация зависимостей $\sigma_{\square}(T)$ в полулогарифмическом масштабе в области температур ниже 150—200 К.

Наличие таких линейных участков в координатах $\sigma_{\square}(\log[T])$ обычно приписывают интерференционному вкладу в проводимость Друде в условиях слабой локализации [12, 15—18, 27, 37—40].

На рис. 3 наблюдаются признаки перехода к насыщению проводимости при температурах ниже 5—6 К. Последнее можно связать с тем, что в поликристаллическом CVD графене при понижении

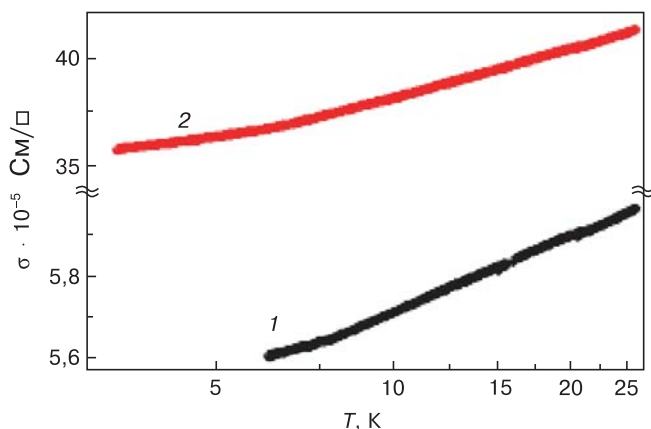


Рис. 3. Температурные зависимости слоевой проводимости $\sigma_{\square}(T)$ в полулогарифмическом масштабе для образцов G/SiO_2 (1) и $Co-G/SiO_2$ (2)

Fig. 3. Temperature dependences of the layer conductivity $\sigma_{\square}(T)$ on a semilogarithmic scale for samples G/SiO_2 (1) and $Co-G/SiO_2$ (2)

температуры длина свободного пробега стремится к размерам зерен [41]. Последнее может приводить к независимости проводимости от температуры из-за рассеяния носителей на границах зерен. Кроме того, как показано нами ранее в [14], сильная дефектность твистированного графена приводит к необходимости учета вклада от моттовского двумерного прыжкового механизма при температурах выше 10 К.

Как следует из результатов спектроскопии комбинационного рассеяния и СЭМ, осаждение частиц Co на слой твистированного графена усиливает дефектность образца $Co-G/SiO_2$, по сравнению с исходным G/SiO_2 . Однако, несмотря на это, сравнение зависимостей 1 и 2 на рис. 3 указывает на явное уменьшение сопротивления после осаждения частиц Co . Это свидетельствует о формировании хорошего электрического контакта (без каких-либо барьеров) между частицами Co и графеновым слоем. Таким образом, как было отмечено в [14, 31], металлические кластеры шунтируют находящиеся под

ними границы зерен, имеющиеся в исходном поликристаллическом слое твистированного графена. Это означает, что фиксируемая с помощью РФЭС оболочка CoO присутствует только в верхней части частиц кобальта и отсутствует на интерфейсе кобальт/графен.

Естественно предположить, что осаждение частиц кобальта будет также сильно влиять на длину сбоя фазы носителей, когда они пересекают границу раздела между графеном и частицами Co . Согласно [14], время сбоя фазы, определенное в образце $Co-G/SiO_2$ из температурных зависимостей $\sigma_{\square}(T)$, возросло на порядок по сравнению с исходным образцом G/SiO_2 . Однако, в указанной работе был проанализирован только вклад от интерференционных поправок к проводимости Друде, обусловленных лишь слабой локализацией [38, 40].

Для выявления роли других возможных вкладов в магнетотранспорт были проанализированы магнетопольные зависимости относительного магнето-сопротивления $MR(B, T)$, представленные на рис. 4. Отметим три следующие важные особенности указанных зависимостей $MR(B, T)$. Во-первых, при низких температурах для обоих видов образцов наблюдается конкуренция отрицательного (**ОМРЭ**) и положительного (**ПМРЭ**) магниторезистивного эффектов. Во-вторых, при температурах ниже 50 К вклад ОМРЭ преобладает только в магнитных полях менее 1 Тл. Кроме того, осаждение частиц Co приводит к уменьшению ОМРЭ, что следует из сравнения кривых 1—4 на рис. 4, а и б. В третьих, вклад ПМРЭ в $MR(B, T)$ увеличивается с ростом как магнитной индукции B , так и температуры. В результате при $T > 100$ —120 К ОМРЭ полностью подавляется и наблюдается только положительный магниторезистивный эффект. При этом $MR(B)$ для образцов $Co-G/SiO_2$ (зависимости 5—7 на рис. 3, а) возрастают с температурой и магнитным полем значительно быстрее, чем в исходном образце G/SiO_2 .

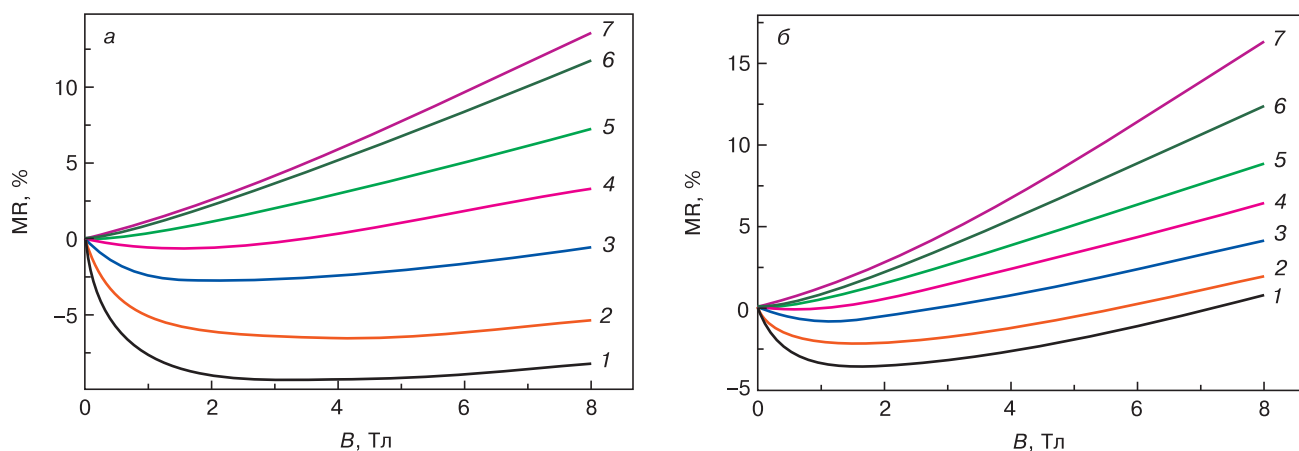


Рис. 4. Зависимости относительного магнетосопротивления MR в образцах G/SiO_2 (а) и $Co-G/SiO_2$ (б) от индукции магнитного поля B при температурах $T = 5$ К (1), 10 К (2), 25 К (3), 50 К (4), 100 К (5), 200 К (6), 300 К (7)

Fig. 4. Dependences of the relative magnetoresistance MR in samples G/SiO_2 (a) and $Co-G/SiO_2$ (б) on the induction of magnetic field B at temperatures $T = 5$ К (1), 10 К (2), 25 К (3), 50 К (4), 100 К (5), 200 К (6), 300 К (7)

Указанные особенности поведения $MR(B, T)$ в области температур 2—300 К свидетельствует о возможном существовании в изученных образцах графена не только поправок, обусловленных слабой локализацией (они дают ОМРЭ в полях менее 1 Тл [38, 40]), но и других вкладов в интерференционные квантовые поправки к проводимости, приводящих к ПМРЭ. Согласно [18], в области ПМРЭ в графене основную роль начинают играть поправки, связанные с междолинным рассеянием и нарушением хиральности псевдоспина, а также короблением графена [38—40]. Указанные вклады (вместе с локализационной поправкой) в зависимость проводимости графена от магнитного поля $\Delta\sigma(B) = [\sigma(0) - \sigma(B)]$ обычно описываются соотношениями типа

$$\Delta\sigma_{\square} = \frac{e^2}{\pi h} \left[F\left(\frac{B}{B_{\phi}}\right) - F\left(\frac{B}{B_{\phi} + 2B_i}\right) - 2F\left(\frac{B}{B_{\phi} + B_{\square}}\right) \right], \quad (3)$$

где $F(x) = \ln(x) + \psi(0,5 + x^{-1})$, а ψ является дигамма-функцией. Здесь параметр $x = B/B_{\phi,i,*}$ определяется отношением индукции внешнего магнитного поля B к некоторому характеристическому полю $B_{\phi,i,*}$ процесса рассеяния. Характеристические поля $B_{\phi,i,*}$ определяют времена сбоя фазы $\tau_{\phi,i,*}$ носителей заряда для соответствующего процесса упругого или квазиупругого рассеяния. Эти времена определяются из соотношения

$$\tau_{\phi,i,*} = \frac{\hbar c}{4eD} B_{\phi,i,*}^{-1}, \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии электронов.

Первое слагаемое в выражении (3) с индексом ϕ соответствует рассеянию на низкоэнергетичных фононах, второе слагаемое с индексом i — междолинному рассеянию, третье с индексом «*» соответствует нарушению хиральности и наличию «ряби» (коробления) графена вследствие тепловых флуктуаций.

Для оценки характерных времен процессов, приводящих к появлению квантовых поправок к проводимости Друде, (см. соотношение (4)), необходимо определение коэффициента диффузии D носителей заряда. В работе Ф. В. Тихоненко [38] для оценки коэффициента диффузии D в графене предлагается выражение:

$$D = v_F \frac{l}{2}, \quad (5)$$

где v_F — фермиевская скорость носителей заряда;

l — длина свободного пробега равная $l = \frac{\hbar}{2e^2 k_F n}$;

k_F — фермиевский импульс, n — концентрация носителей заряда. При этом считается, что в проводимости участвуют лишь те носители заряда, которые

находятся на поверхности Ферми. Таким образом, для бездефектного графена данный подход наиболее корректен в области низких температур.

Поскольку в изученных слоях графена квантовые поправки наблюдаются также при температурах существенно выше 25 К [26], мы предлагаем более общий подход для расчета D , который можно использовать и для высоких температур.

Представим проводящий образец как однородную среду, пренебрегая вкладом крупномасштабных дефектов, например, границ зерен. Будем полагать, что распределение носителей заряда по энергиям описывается функцией Ферми—Дирака

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}.$$

Тогда концентрация носителей заряда может быть описана соотношением

$$n = \int f(E)g(E)dE, \quad (6)$$

где $g(E)$ — зонная плотность состояний. Воспользуемся выражением

$$\sigma = e^2 D \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T, \quad (7)$$

из работы [43] для связи проводимости и коэффициента диффузии. В этой формуле величина $\left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T$

характеризует носители заряда, участвующие в переносе заряда. Поскольку химический потенциал μ не входит в плотность состояний $g(E)$, соотношение (7) может быть переписано в виде:

$$\begin{aligned} \sigma &= e^2 D \int_{-\infty}^{+\infty} g(E) \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} \right) dE = \\ &= \frac{e^2 D}{kT} \int_0^{\infty} g(E) \left(\frac{e^{\frac{E-\mu}{kT}}}{\left(e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1 \right)^2} \right) dE = \\ &= \frac{e^2 D}{kT} \int_0^{\infty} g(E) f(E) (1 - f(E)) dE. \end{aligned} \quad (8)$$

Из последнего выражения и следует соотношение для коэффициента диффузии

$$D = \frac{\sigma kT}{e^2} \int_0^{\infty} f(E, \mu) [1 - f(E, \mu)] g(E) dE. \quad (9)$$

С помощью равенства (9) становится возможным оценивать средний (эффективный) коэффициент диффузии носителей заряда.

Предложенный метод расчета коэффициента диффузии дает следующие важные преимущества: а) возможность оценивать D путем изменения плотности состояний $g(E)$ не только для однослойного графена, но и для двуслойного; б) возможность учитывать распределение носителей заряда по энергиям при температурах существенно выше гелиевых; в) возможность учета смещение уровня Ферми (химического потенциала) μ при приложении к образцу внешнего электрического поля (например, при измерениях с третьим электродом).

Основным ограничением использования данного метода является то, что связь (8) между σ и D корректна только тогда, когда мы имеем дело с диффузионной (дрейфовой) проводимостью. При низких же температурах экспериментально измеренная проводимость σ может включать также вклад от прыжкового механизма переноса. Поэтому, при оценке коэффициента диффузии D необходимо убедиться, что в образце не наблюдается значительный вклад прыжковой проводимости, либо имеет-

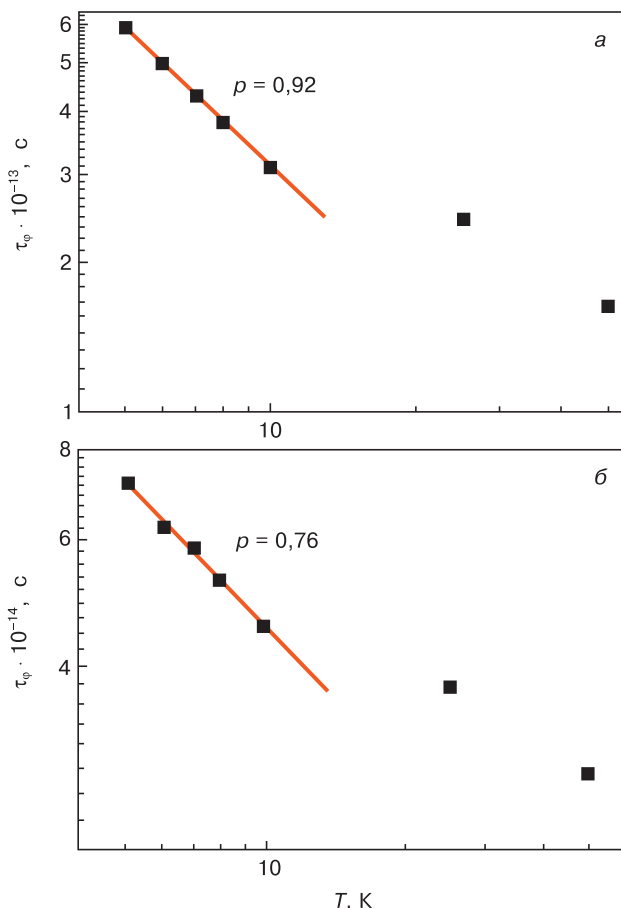


Рис. 5. Температурные зависимости времен сбоя фазы $\tau_\phi(T)$ для вклада в квантовые поправки от слабой локализации в образцах G/SiO_2 (а) и $Co-G/SiO_2$ (б). Точки — расчеты из экспериментальных зависимостей $\Delta\sigma(B)$, прямые — линейная аппроксимация

Fig. 5. Temperature dependences of phase failure times $\tau_\phi(T)$ for the contribution to quantum corrections from weak localization in (a) G/SiO_2 and (b) $Co-G/SiO_2$ samples. Points is calculations from experimental dependences $\Delta\sigma(B)$, straight lines is linear approximation

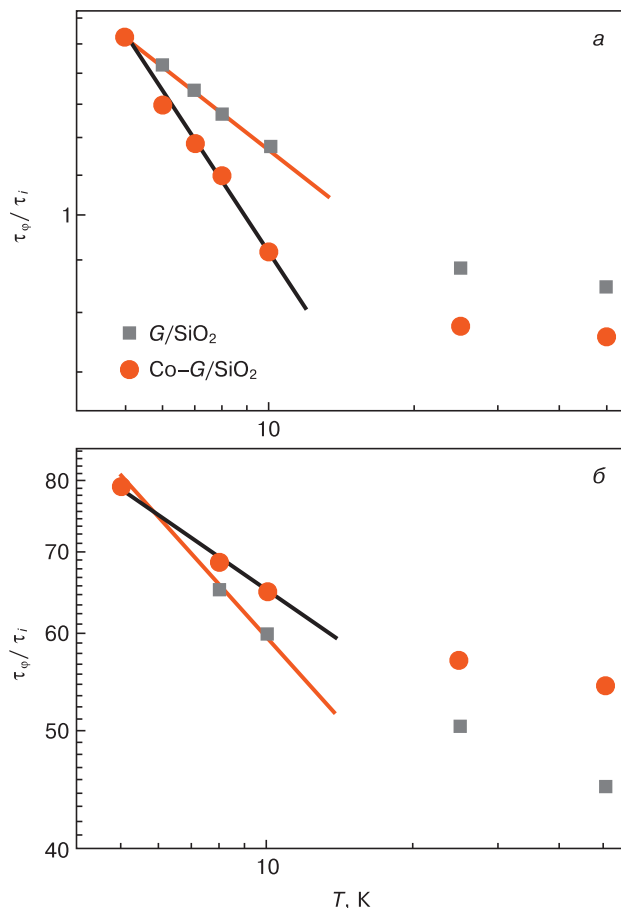


Рис. 6. Температурные зависимости отношения времен сбоя фазы τ_ϕ при рассеянии на низкоэнергетичных фононах ко временам сбоя фазы для процессов междолинного рассеяния τ_i (а) и рассеяния, обусловленного нарушением хиральности τ_c (б) для G/SiO_2 и $Co-G/SiO_2$. Точки — расчеты из экспериментальных зависимостей $\Delta\sigma(B)$, прямые — линейная аппроксимация

Fig. 6. Temperature dependences of the ratio of phase failure times τ_ϕ during scattering by low-energy phonons to phase failure times for intervalley scattering τ_i (a) and scattering due to chirality violation τ_c (б) for G/SiO_2 and $Co-G/SiO_2$. Points is calculations from experimental dependences $\Delta\sigma(B)$, straight lines is linear approximation

ся возможность разделить вклады прыжковой и дрейф-диффузионной проводимости.

Из магнетопольных зависимостей ОМРЭ в соответствии с формулами (3) и (4) можно определить температурный ход времени сбоя фазы $\tau_\phi(T)$, обусловленного слабой локализацией [15—18, 39]. В формуле (4) величина D с помощью соотношения (8) была оценена как $0,018 \text{ м}^2/\text{с}$ для образца G/SiO_2 и $0,025 \text{ м}^2/\text{с}$ для $Co-G/SiO_2$. Представленные на рис. 5 зависимости указывают, что ниже 10 К ход кривых $\tau_\phi(T)$ в соответствии с теорией квантовых поправок может быть описан степенной зависимостью типа $\tau_\phi(T) \sim T^{-p}$, с показателем $p \approx 0,92$ для образца G/SiO_2 и $p \approx 0,76$ для образца $Co-G/SiO_2$. Близость показателя степени к теоретическому значению $p = 1$ в исходном графене G/SiO_2 подтверждает, что сбой фазы в области ОМЭ обусловлен, в основном, упругим рассеянием электронов на низкоэнергетичных фононах [37, 39]. Уменьшение показателя p

и времени сбоя фазы τ_ϕ в результате осаждения частиц кобальта, по-видимому, обусловлено их шунтированием границ зерен.

К сожалению, извлечение характеристических времен для других процессов рассеяния, которые определяют положительные вклады в квантовые поправки в области ПМРЭ [39, 40], сопряжено с трудностями. В частности входящие в эти члены характеристические магнитные поля включают суммы $(B_\phi + 2B_i)$ и $(B_\phi + B_*)$ от двух процессов, а обратное время рассеяния τ_*^{-1} , учитывающее тепловые флуктуации в графене и входящее в характеристическое поле B_* , является суммой обратных времен, обусловленных как нарушением хиральности, так и междолинным рассеянием ($\tau_*^{-1} = \tau_w^{-1} + \tau_i^{-1}$). Поэтому на рис. 6 представлены температурные зависимости отношений времени сбоя фазы τ_ϕ (оно определено выше) к соответствующим временам для процессов междолинного рассеяния τ_i и рассеяния, обусловленного нарушением хиральности и «рябью» τ_* . Как видно, характерные времена сбоя фазы для процессов междолинного рассеяния τ_i для графена без Со примерно в два раза ниже времени сбоя фазы τ_ϕ для слабой локализации. В то же время, характеристические времена сбоя фазы обусловленные нарушением хиральности τ_* уменьшаются почти на два порядка, по сравнению с τ_ϕ . Кроме того, по сравнению с исходным графеном, осаждение частиц кобальта приводит к снижению как τ_i , так и τ_* .

Заметим, что температурный ход этих отношений также имеет степенной вид $\tau_i, \tau_* \sim T^{-p}$ в диапазоне температур 2—10 К, что следует из линеаризации кривых в двойных логарифмических координатах. При этом, наклон прямой после осаждения кобальта увеличивается для τ_* (с $p \approx 0,38$ до $p \approx 0,77$) и уменьшается для τ_i (с $p \approx 0,42$ до $p \approx 0,29$). Описанное поведение совпадает с результатами, описанными для однослойного графена в работах [42].

Заключение

Показано, что в структурах G/SiO_2 и $\text{Co}-G/\text{SiO}_2$ при низких температурах наблюдается конкуренция отрицательного (ОМРЭ) и положительного (ПМРЭ) магниторезистивного эффекта. При этом обнаружено, что ОМРЭ подавляется полностью уже слабым магнитным полем (с индукцией $B \leq 1$ Тл), а осаждение частиц Со на графеновый слой снижает вклад от ОМРЭ. Выявлено, что низкотемпературный электроперенос и магнетотранспорт в области ОМРЭ обусловлен главным образом локализационной квантовой поправкой к проводимости Друде. В магнитных полях выше 1 Тл (в области ПМРЭ) преобладают вклады в квантовые поправки, учитывающие междолинное рассеяние, нарушение хиральности и коробление графена. Обнаружено, что осаждение частиц кобальта приводит к некоторому увеличению

времени сбоя фазы τ_ϕ за счет слабой локализации, тогда как характеристические времена сбоя фазы за счет междолинного рассеяния τ_i и нарушения хиральности τ_* , наоборот, сильно уменьшаются.

Библиографический список

1. Ferrari A. C., Bonaccorso F., Fal'ko V., Novoselov K. S., Roche S., Boggild P. et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems // *Nanoscale*. 2015. V. 7, N 11. P. 4598—4810. DOI: 10.1039/c4nr01600a
2. Liu Y., Liu Z., Lew W. S., Wang Q. J. Temperature dependence of the electrical transport properties in few-layer graphene interconnects // *Nanoscale Res. Lett.* 2013. V. 8. P. 335—340. DOI: 10.1186/1556-276X-8-335
3. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of graphene // *Rev. Mod. Phys.* 2009. V. 81, N 1. P. 109—115. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109
4. Asshoff P. U., Sambricio J. L., Rooney A. P., Slizovskiy S., Mishchenko A., Rakowski A. M., Hill E. W., Geim A. K., Haigh S. J., Fal'ko V. I., Vera-Marun I. J., Grigorieva I. V. Magnetoresistance of vertical Co-graphene-NiFe junctions controlled by charge transfer and proximity-induced spin splitting in graphene // *2D Mater.* 2017. V. 4, N 3. P. 031004. DOI: 10.1088/2053-1583/aa7452
5. Iqbal M. Z., Iqbal M. W., Lee J. H., Kim Y. S., Chun S.-H., Eom J. Spin valve effect of NiFe/graphene/NiFe junctions // *Nano Research*. 2013. V. 6. P. 373—380. DOI: 10.1007/s12274-013-0314-x
6. De Franco V. C., Castro G. M. B., Corredor J., Mendes D., Schmidt J. E. In-situ magnetization measurements and ex-situ morphological analysis of electrodeposited cobalt onto chemical vapor deposition graphene/SiO₂/Si // *Carbon Lett.* 2017. V. 21. P. 16—22. DOI: 10.5714/CL.2017.21.016
7. Khatami Y., Li H., Xu C., Banerjee K. Metal-to-multilayer-graphene contact. Part I: Contact resistance modeling // *IEEE Trans. Electron. Devices*. 2012. V. 59, Iss. 9. P. 2444—2452. DOI: 10.1109/TED.2012.2205256
8. Ruhl G., Wittmann S., Koenig M., Neumaier D. The integration of graphene into microelectronic devices // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. V. 8. P. 1056—1064. DOI: 10.3762/bjnano.8.107
9. Bayev V. G., Fedotova J. A., Kasiuk J. V., Vorobyova S. A., Sohar A. A., Komissarov I. V., Kovalchuk N. G., Prischepa S. L., Kargin N. I., Andrulevicius M., Przewoznik J., Kapusta Cz., Ivashkevich O. A., Tyutyunnikov S. I., Kolobylina N. N., Guryeva P. V. CVD graphene sheets electrochemically decorated with «core-shell» Co/CoO nanoparticles // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 440. P. 1252—1260. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.245
10. Tuček J., Sofer Z., Bouša D., Pumera M., Holá K., Malá A., Poláková K., Havrdová M., Čépe K., Tomanec O., Zbořil R. Air-stable superparamagnetic metal nanoparticles entrapped in graphene oxide matrix // *Nature Commun.* 2016. V. 7. P. 12879. DOI: 10.1038/ncomms12879
11. Zhidkov I. S., Skorikov N. A., Korolev A. V., Kukharencov A. I., Kurmaev E. Z., Fedorov V. E., Cholakh S. O. Electronic structure and magnetic properties of graphene/Co composite // *Carbon*. 2015. V. 91. P. 298—303. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.04.086
12. Sokolik A. A., Zabolotskiy A. D., Lozovik Yu. E. Many-body effects of Coulomb interaction on Landau levels in graphene // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 95, Iss. 12. P. 125402—1—4. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.125402
13. Majumder C., Bhattacharya S., Saha S. K. Anomalous large negative magnetoresistance in transition-metal decorated graphene: Evidence for electron-hole puddles // *Phys. Rev. B*. 2019. V. 99, Iss. 4. P. 045408—1—13. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.045408
14. Fedotov A. K., Prischepa S. L., Fedotova J. A., Bayev V. G., Ronassi A. A., Komissarov I. V., Kovalchuk N. G., Vorobyova S. A., Ivashkevich O. A. Electrical conductivity and magnetoresistance in twisted graphene electrochemically decorated with Co particles // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2020. V. 117. P. 113790. DOI: 10.1016/j.physe.2019.113790
15. Jobst J., Waldmann D., Gornyi I. V., Mirlin A. D., Weber H. B. Electron-electron interaction in the magnetoresistance of graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108, Iss. 10. P. 106601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.106601
16. Morozov S. V., Novoselov K. S., Katsnelson M. I., Schedin F., Ponomarenko L. A., Jiang D., Geim A. K. Strong suppression of weak localization in graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97, Iss. 1. P. 016801—1—4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.016801

17. Gorbachev R. V., Tikhonenko F. V., Mayorov A. S., Horsell D. W., Savchenko A. K. Weak localization in bilayer graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98, Iss. 17. P. 176805–1–4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.176805
18. Kechedzhi K., McCann E., Fal'ko V. I., Suzuura H., Ando T., Altshuler B. L. Weak localization in monolayer and bilayer graphene // *Eur. Phys. J. Spec.* 2007. V. 148. P. 39–54. DOI: 10.1140/epjst/e2007-00224-6
19. Shlimak I., Butenko A. V., Zion E., Richter V., Kaganovskii Yu., Wolfson L., Sharoni A., Haran A., Naveh D., Kogan E., Kaveh D. Structure and electron transport in irradiated monolayer graphene / In: *Future Trends in Electronics: Journey into Unknown*. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken (New Jersey), 2016. P. 217–231. DOI: 10.1002/9781119069225.ch2-9
20. Shlimak I., Haran A., Zion E., Havdala T., Kaganovskii Yu., Butenko A. V., Wolfson L., Richter V., Naveh D., Sharoni A., Kogan E., Kaveh M. Raman scattering and electrical resistance of highly disordered graphene // *Phys. Rev.* 2015. V. 91, Iss. 4. P. 045414–1–4. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.045414
21. Shlimak I., Zion E., Butenko A. V., Wolfson L., Richter V., Kaganovskii Yu., Sharoni A., Haran A., Naveh D., Kogan E., Kaveh M. Hopping magnetoresistance in ion irradiated monolayer graphene // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2016. V. 76. P. 158–163. DOI: 10.1016/j.physe.2015.10.025
22. Isacsson A., Cummings A. W., Colombo L., Colombo L., Kinaret J. M., Roche S. Scaling properties of polycrystalline graphene: a review // *2D Mater.* 2017. V. 4, Iss. 1. P. 012002–1–13. DOI: 10.1088/2053-1583/aa5147
23. Huang P. Y., Ruiz-Vargas C. S., van der Zande A. M., Whitney W. S., Levendorf M. P., Kevek J. W., Garg S., Alden J. S., Hustedt C. J., Zhu Y., Park J., McEuen P. L., Muller D. A. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts // *Nature*. 2011. V. 469. P. 389–392. DOI: 10.1038/nature09718
24. Wang C., Wang J., Barber A. H. Stress concentrations in nanoscale defective graphene // *AIP Advance*. 2017. V. 7, Iss. 11. P. 115001. DOI: 10.1063/1.4996387
25. Lebedev A. A., Agrinskaya N. V., Lebedev S. P., Mynbaeva M. G., Petrov V. N., Smirnov A. N., Strel'chuk A. M., Titkov A. N., Shamshur D. V. Low-temperature transport properties of multigraphene films grown on the SiC surface by sublimation // *Semiconductors*. 2011. V. 45. P. 623–627. DOI: 10.1134/S1063782611050186
26. Ramnani P., Neupane M. R., Ge S., Balandin A. A., Lake R. K., Mulchandani A. Raman spectra of twisted CVD bilayer graphene // *Carbon*. 2017. V. 123. P. 302–306. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.07.064
27. Altshuler B. L., Aronov A. G., Khmelnitsky D. E. Effects of electron-electron collisions with small energy transfers on quantum localisation // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1982. V. 15, N 36. P. 7367–7386. DOI: 10.1088/0022-3719/15/36/018
28. Shklovskii B. I., Efros A. L. *Electronic properties of doped semiconductors*. Springer Series in Solid-State Sciences. V. 45. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. 388 p. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4
29. Shklovskii B. I. Hopping conductivity of semiconductors in strong magnetic fields // *JETP*. 1972. V. 34, N 5. P. 1084–1088. URL: http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_034_05_1084.pdf
30. Mikoshiba N. Weak-field magnetoresistance of hopping conduction in simple semiconductors // *J. Phys. Chem. Solids*. 1963. V. 24, Iss. 3. P. 341–346. DOI: 10.1016/0022-3697(63)90192-6
31. Bayev V., Fedotova J., Humennik U., Vorobyova S., Konakow A., Fedotov A., Svito I., Rybin M., Obratsova E. Modification of electric transport properties of CVD graphene by electrochemical deposition of cobalt nanoparticles // *Intern. J. Nanoscience*. 2019. V. 18, N 03n04. P. 1940041–1–4. DOI: 10.1142/S0219581X19400416
32. Solin S. A., Tineke Thio, Hines D. R., Heremans J. J. Enhanced room-temperature geometric magnetoresistance in inhomogeneous narrow-gap semiconductors // *Science*. 2000. V. 289, Iss. 5484. P. 1530–1532. DOI: 10.1126/science.289.5484.1530
33. Komissarov I. V., Kovalchuk N. G., Labunov V. A., Girel K. V., Korolik O. V., Tivanov M. S., Lazauskas A., Andrulevičius M., Tamulevičius T., Grigaliūnas V., Meškinis Š., Tamulevičius S., Prischepa S. L. Nitrogen-doped twisted graphene grown on copper by atmospheric pressure CVD from a decane precursor // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. V. 8. P. 145–158. DOI: 10.3762/bjnano.8.15
34. Kovalchuk N. G., Nigirish K. A., Mikhalik M. M., Kargin N. I., Komissarov I. V., Prischepa S. L. Possibility of determining the graphene doping level using Raman spectra // *J. Appl. Spectrosc.* 2018. V. 84. P. 995–998. DOI: 10.1007/s10812-018-0576-x
35. Chung T.-F., Xu Y., Chen Y. P. Transport measurements in twisted bilayer graphene: Electron-phonon coupling and Landau level crossing // *Phys. Rev. B*. 2018. V. 98, Iss. 3. P. 035425. DOI: 10.1103/PhysRevB.98.035425
36. Shih C.-J., Vijayaraghavan A., Krishnan R., Sharma R., Han J.-H., Ham M.-H., Jin Z., Lin S., Paulus G. L. C., Reuel N. F., Wang Q. H., Blankschtein D., Strano M. S. Bi- and trilayer graphene solutions // *Nat. Nanotechnol.* 2011. V. 6, Iss. 7. P. 439–445. DOI: 10.1038/nnano.2011.94
37. Pudalov V. M. Metallic conduction, apparent metal-insulator transition and related phenomena in two-dimensional electron liquid / In: *Proceedings of the International School of Physics «Enrico Fermi»*. V. 157: The Electron Liquid Paradigm in Condensed Matter Physics. IOS Press, 2004. P. 335–356. DOI: 10.3254/978-1-61499-013-0-335
38. Tikhonenko F. V., Horsell D. W., Gorbachev R. V., Savchenko A. K. Weak localization in graphene flakes // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100, Iss. 5. P. 056802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.056802
39. McCann E., Kechedzhi K., Fal'ko V. I., Suzuura H., Ando T., Altshuler B. L. Weak-localization magnetoresistance and valley symmetry in graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97, Iss. 14. P. 146805. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.146805
40. Kechedzhi K., Fal'ko V. I., McCann E., Altshuler B. L. Influence of trigonal warping on interference effects in bilayer graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98, Iss. 17. P. 176806. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.176806
41. Tikhonenko F. V., Kozikov A. A., Savchenko A. K., Gorbachev R. V. Transition between electron localization and antilocalization in graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103, Iss. 22. P. 226801–1–4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.226801
42. Araujo E. N. D., Brant J. C., Archanjo B. S., Medeiros-Ribeiro G., Alves E. S. Quantum corrections to conductivity in graphene with vacancies // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018. V. 100. P. 40–44. DOI: 10.1016/j.physe.2018.02.025
43. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. *Физика полупроводников*. М.: Наука, 1977. 672 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (задание 3.3.01), Государственного комитета по науке и технике Республики Беларусь (проект БРФФИ F18PLSHG-005), и контракта № 08626319/182161170-74 с ОИЯИ (Российская Федерация). С. Л. Прищепина и И. В. Комиссаров признательны за финансовую поддержку «Программы повышения конкурентоспособности» Национального исследовательского ядерного университета МИФИ. Авторы выражают благодарность канд. физ.-мат. наук И. А. Свито (БГУ) за проведение измерений электрических свойств и аспиранту А. В. Пашкевича (ИЯФ БГУ) за помощь при подготовке статьи.

Статья поступила в редакцию 3 ноября 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 2, pp. 73—83.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-73-83

Influence of deposition of cobalt particles on quantum corrections to Drude conductivity in twisted CVD graphene

A. K. Fedotov¹, S. L. Prishchepa^{2,3}, A. S. Fedotov⁴, V. E. Gumennik^{1,4}, I. V. Komissarov^{2,3},
A. O. Konakov⁵, S. A. Vorobyova⁵, O. A. Ivashkevich⁵, A. A. Kharchenko^{1,§}

¹ *Research Scientific Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220030, Belarus*

² *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovka Str., Minsk 220013, Belarus*

³ *National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Shosse, Moscow 115409, Russia*

⁴ *Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., Minsk 220030, Belarus*

⁵ *Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
14 Leningradskaya Str., Minsk 220006, Belarus*

Abstract. The use of graphene in electronics requires both an experimental study of the formation of high-quality low-resistance contacts and a deeper understanding of the mechanisms of electron carrier transport in graphene sheets and in the vicinity of metal / graphene interface. In this work, we studied the charge carrier transport in twisted CVD graphene, which was decorated with electrochemically deposited Co particles forming an ohmic contact with the graphene sheet. The temperature and magnetic field dependences of the sheet resistance $R_{\square}(T, B)$ in the pristine and decorated twisted graphene on silicon oxide substrate are compared. The coexistence of the negative (at magnetic fields with induction B below 1 T) and positive (B higher than 1 T) contributions to the magnetoresistive effect in both types of samples is shown. The $R_{\square}(T, B)$ dependences are analyzed in framework of the theory of two-dimensional interference quantum corrections to Drude conductivity, taking into account the competition of the contribution from the hopping conduction mechanism. It has been shown that in the studied temperatures range (2—300 K) and magnetic fields (up to 8 T), when describing the transport of charge carriers in the studied samples, it is necessary to take into account at least three interference contributions to the conductivity: from weak localization, intervalley scattering, and breaking of pseudospin chirality, as well as warping of graphene due to thermal fluctuations.

Keywords: graphene, graphene/metal structures, electric transport, magnetoresistance

References

1. Ferrari A. C., Bonaccorso F., Fal'ko V., Novoselov K. S., Roche S., Bøggild P. et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no. 11, pp. 4598—4810. DOI: 10.1039/c4nr01600a
2. Liu Y., Liu Z., Lew W. S., Wang Q. J. Temperature dependence of the electrical transport properties in few-layer graphene interconnects. *Nanoscale Res. Lett.*, 2013, vol. 8, pp. 335—340. DOI: 10.1186/1556-276X-8-335
3. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 2009, vol. 81, no. 1, pp. 109—115. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109
4. Asshoff P. U., Sambricio J. L., Rooney A. P., Slizovskiy S., Mishchenko A., Rakowski A. M., Hill E. W., Geim A. K., Haigh S. J., Fal'ko V. I., Vera-Marun I. J., Grigorieva I. V. Magnetoresistance of vertical Co-graphene-NiFe junctions controlled by charge transfer and proximity-induced spin splitting in graphene. *2D Mater.*, 2017, vol. 4, no. 3, p. 031004. DOI: 10.1088/2053-1583/aa7452
5. Iqbal M. Z., Iqbal M. W., Lee J. H., Kim Y. S., Chun S.-H., Eom J. Spin valve effect of NiFe/graphene/NiFe junctions. *Nano Research*, 2013, vol. 6, pp. 373—380. DOI: 10.1007/s12274-013-0314-x
6. De Franco V. C., Castro G. M. B., Corredor J., Mendes D., Schmidt J. E. In-situ magnetization measurements and ex-situ mor-

phological analysis of electrodeposited cobalt onto chemical vapor deposition graphene/SiO₂/Si. *Carbon Lett.*, 2017, vol. 21, pp. 16—22. DOI: 10.5714/CL.2017.21.016

7. Khatami Y., Li H., Xu C., Banerjee K. Metal-to-multilayer-graphene contact. Part I: Contact resistance modeling. *IEEE Trans. Electron. Devices*, 2012, vol. 59, no. 9, pp. 2444—2452. DOI: 10.1109/TED.2012.2205256

8. Ruhl G., Wittmann S., Koenig M., Neumaier D. The integration of graphene into microelectronic devices. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2017, vol. 8, pp. 1056—1064. DOI: 10.3762/bjnano.8.107

9. Bayev V. G., Fedotova J. A., Kasiuk J. V., Vorobyova S. A., Sohor A. A., Komissarov I. V., Kovalchuk N. G., Prishchepa S. L., Kargin N. I., Andrulevičius M., Przewoznik J., Kapusta Cz., Ivashkevich O. A., Tyutyunnikov S. I., Kolobylina N. N., Guryeva P. V. CVD graphene sheets electrochemically decorated with «core-shell» Co/CoO nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 440, pp. 1252—1260. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.245

10. Tuček J., Sofer Z., Bouša D., Pumera M., Holá K., Malá A., Poláková K., Havrdová M., Čépe K., Tomanec O., Zbořil R. Air-stable superparamagnetic metal nanoparticles entrapped in graphene oxide matrix. *Nature Commun.*, 2016, vol. 7, p. 12879. DOI: 10.1038/ncomms12879

11. Zhidkov I. S., Skorikov N. A., Korolev A. V., Kukharenko A. I., Kurmaev E. Z., Fedorov V. E., Cholakhs S. O. Electronic

Information about authors:

Fedotov Alexander Kirillovich¹: Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Chief Researcher Laboratory of Physics of Prospective Materials (fedotov@bsu.by); **Sergey L. Prishchepa^{2,3}**: Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Professor of the Information Security Department (2), Professor of the Condensed Matter Physics Department (3) (prishchepa@bsuir.by); **Alexander S. Fedotov⁴**: Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Lecturer, Department of Computer Simulations (fedotov.alexandro@gmail.com); **Vladislav E. Gumennik^{1,4}**: Student (1), Researcher Laboratory of Physics of Prospective Materials (4) (vladgumennik@gmail.com); **Ivan V. Komissarov^{2,3}**: Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Scientist of the Research Department (2), Associated Professor of the Condensed Matter Physics Department (3) (komissarov@bsuir.by); **Artem O. Konakov⁵**: Junior Researcher (artjom7777@gmail.com); **Svetlana A. Vorobyova⁵**: Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher (vorobyova@bsu.by); **Oleg A. Ivashkevich⁵**: Academician of the NASB, Dr. Sci. (Chem.), Chief Researcher (ivashkevicho@bsu.by); **Andrei A. Kharchenko^{1,§}**: Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of Physics of Prospective Materials (XaaTM@mail.ru)

§ Corresponding author

- structure and magnetic properties of graphene/Co composite. *Carbon*, 2015, vol. 91, pp. 298—303. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.04.086
12. Sokolik A. A., Zabolotskiy A. D., Lozovik Yu. E. Many-body effects of Coulomb interaction on Landau levels in graphene. *Phys. Rev. B*, 2017, vol. 95, no. 12, pp. 125402—1—4. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.125402
 13. Majumder C., Bhattacharya S., Saha S. K. Anomalous large negative magnetoresistance in transition-metal decorated graphene: Evidence for electron-hole puddles. *Phys. Rev. B*, 2019, vol. 99, no. 4, pp. 045408—1—13. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.045408
 14. Fedotov A. K., Prischepa S. L., Fedotova J. A., Bayev V. G., Ronassi A. A., Komissarov I. V., Kovalchuk N. G., Vorobyova S. A., Ivashkevich O. A. Electrical conductivity and magnetoresistance in twisted graphene electrochemically decorated with Co particles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2020, vol. 117, p. 113790. DOI: 10.1016/j.physe.2019.113790
 15. Jobst J., Waldmann D., Gornyi I. V., Mirlin A. D., Weber H. B. Electron-electron interaction in the magnetoresistance of graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, vol. 108, no. 10, p. 106601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.106601
 16. Morozov S. V., Novoselov K. S., Katsnelson M. I., Schedin F., Ponomarenko L. A., Jiang D., Geim A. K. Strong suppression of weak localization in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 97, no. 1, pp. 016801—1—4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.016801
 17. Gorbachev R. V., Tikhonenko F. V., Mayorov A. S., Horsell D. W., Savchenko A. K. Weak localization in bilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, vol. 98, no. 17, pp. 176805—1—4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.176805
 18. Kechedzhi K., McCann E., Fal'ko V. I., Suzuura H., Ando T., Altshuler B. L. Weak localization in monolayer and bilayer graphene. *Eur. Phys. J. Spec.*, 2007, vol. 148, pp. 39—54. DOI: 10.1140/epjst/e2007-00224-6
 19. Shlimak I., Butenko A. V., Zion E., Richter V., Kaganovskii Yu., Wolfson L., Sharoni A., Haran A., Naveh D., Kogan E., Kaveh D. Structure and electron transport in irradiated monolayer graphene. In: *Future Trends in Electronics: Journey into Unknown*. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken (New Jersey), 2016, pp. 217—231. DOI: 10.1002/9781119069225.ch2-9
 20. Shlimak I., Haran A., Zion E., Havdala T., Kaganovskii Yu., Butenko A. V., Wolfson L., Richter V., Naveh D., Sharoni A., Kogan E., Kaveh M. Raman scattering and electrical resistance of highly disordered graphene. *Phys. Rev.*, 2015, vol. 91, no. 4, pp. 045414—1—4. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.045414
 21. Shlimak I., Zion E., Butenko A. V., Wolfson L., Richter V., Kaganovskii Yu., Sharoni A., Haran A., Naveh D., Kogan E., Kaveh M. Hopping magnetoresistance in ion irradiated monolayer graphene. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2016, vol. 76, pp. 158—163. DOI: 10.1016/j.physe.2015.10.025
 22. Isacsson A., Cummings A. W., Colombo L., Colombo L., Kinaret J. M., Roche S. Scaling properties of polycrystalline graphene: a review. *2D Mater.*, 2017, vol. 4, no. 1, pp. 012002—1—13. DOI: 10.1088/2053-1583/aa5147
 23. Huang P. Y., Ruiz-Vargas C. S., van der Zande A. M., Whitney W. S., Levendoff M. P., Kevek J. W., Garg S., Alden J. S., Hustedt C. J., Zhu Y., Park J., McEuen P. L., Muller D. A. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature*, 2011, vol. 469, pp. 389—392. DOI: 10.1038/nature09718
 24. Wang C., Wang J., Barber A. H. Stress concentrations in nanoscale defective graphene. *AIP Advance*, 2017, vol. 7, no. 11, p. 115001. DOI: 10.1063/1.4996387
 25. Lebedev A. A., Agrinskaya N. V., Lebedev S. P., Mynbaeva M. G., Petrov V. N., Smirnov A. N., Strel'chuk A. M., Titkov A. N., Shamshur D. V. Low-temperature transport properties of multigraphene films grown on the SiC surface by sublimation. *Semiconductors*, 2011, vol. 45, pp. 623—627. DOI: 10.1134/S1063782611050186
 26. Ramnani P., Neupane M. R., Ge S., Balandin A. A., Lake R. K., Mulchandani A. Raman spectra of twisted CVD bilayer graphene. *Carbon*, 2017, vol. 123, pp. 302—306. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.07.064
 27. Altshuler B. L., Aronov A. G., Khmelnitsky D. E. Effects of electron-electron collisions with small energy transfers on quantum localisation. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1982, vol. 15, no. 36, pp. 7367—7386. DOI: 10.1088/0022-3719/15/36/018
 28. Shklovskii B. I., Efros A. L. Electronic properties of doped semiconductors. Springer Series in Solid-State Sciences. Vol. 45. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. 388 p. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4
 29. Shklovskii B. I. Hopping conductivity of semiconductors in strong magnetic fields. *JETP*, 1972, vol. 34, no. 5, pp. 1084—1088. URL: http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_034_05_1084.pdf
 30. Mikoshiba N. Weak-field magnetoresistance of hopping conduction in simple semiconductors. *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, vol. 24, no. 3, pp. 341—346. DOI: 10.1016/0022-3697(63)90192-6
 31. Bayev V., Fedotova J., Humennik U., Vorobyova S., Konakow A., Fedotov A., Svito I., Rybin M., Obratsova E. Modification of electric transport properties of CVD graphene by electrochemical deposition of cobalt nanoparticles. *Intern. J. Nanoscience*, 2019, vol. 18, no. 03n04, pp. 1940041—1—4. DOI: 10.1142/S0219581X19400416
 32. Solin S. A., Tineke Thio, Hines D. R., Heremans J. J. Enhanced room-temperature geometric magnetoresistance in inhomogeneous narrow-gap semiconductors. *Science*, 2000, vol. 289, no. 5484, pp. 1530—1532. DOI: 10.1126/science.289.5484.1530
 33. Komissarov I. V., Kovalchuk N. G., Labunov V. A., Girel K. V., Korolik O. V., Tivanov M. S., Lazauskas A., Andrulevičius M., Tamulevičius T., Grigaliūnas V., Meškinis Š., Tamulevičius S., Prischepa S. L. Nitrogen-doped twisted graphene grown on copper by atmospheric pressure CVD from a decane precursor. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2017, vol. 8, pp. 145—158. DOI: 10.3762/bjnano.8.15
 34. Kovalchuk N. G., Nigerish K. A., Mikhaliuk M. M., Kargin N. I., Komissarov I. V., Prischepa S. L. Possibility of determining the graphene doping level using Raman spectra. *J. Appl. Spectrosc.*, 2018, vol. 84, pp. 995—998. DOI: 10.1007/s10812-018-0576-x
 35. Chung T.-F., Xu Y., Chen Y. P. Transport measurements in twisted bilayer graphene: Electron-phonon coupling and Landau level crossing. *Phys. Rev. B*, 2018, vol. 98, no. 3, p. 035425. DOI: 10.1103/PhysRevB.98.035425
 36. Shih C.-J., Vijayaraghavan A., Krishnan R., Sharma R., Han J.-H., Ham M.-H., Jin Z., Lin S., Paulus G. L. C., Reuel N. F., Wang Q. H., Blankschtein D., Strano M. S. Bi- and trilayer graphene solutions. *Nat. Nanotechnol.*, 2011, vol. 6, no. 7, pp. 439—445. DOI: 10.1038/nnano.2011.94
 37. Pudalov V. M. Metallic conduction, apparent metal-insulator transition and related phenomena in two-dimensional electron liquid. In: *Proceedings of the International School of Physics «Enrico Fermi»*. Vol. 157: The Electron Liquid Paradigm in Condensed Matter Physics. IOS Press, 2004, pp. 335—356. DOI: 10.3254/978-1-61499-013-0-335
 38. Tikhonenko F. V., Horsell D. W., Gorbachev R. V., Savchenko A. K. Weak localization in graphene flakes. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, vol. 100, no. 5, p. 056802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.056802
 39. McCann E., Kechedzhi K., Fal'ko V. I., Suzuura H., Ando T., Altshuler B. L. Weak-localization magnetoresistance and valley symmetry in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 97, no. 14, p. 146805. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.146805
 40. Kechedzhi K., Fal'ko V. I., McCann E., Altshuler B. L. Influence of trigonal warping on interference effects in bilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, vol. 98, no. 17, p. 176806. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.176806
 41. Tikhonenko F. V., Kozikov A. A., Savchenko A. K., Gorbachev R. V. Transition between electron localization and antilocalization in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, vol. 103, no. 22, pp. 226801—1—4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.226801
 42. Araujo E. N. D., Brant J. C., Archanjo B. S., Medeiros-Ribeiro G., Alves E. S. Quantum corrections to conductivity in graphene with vacancies. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2018, vol. 100, pp. 40—44. DOI: 10.1016/j.physe.2018.02.025
 43. Bonch-Bruевич V. L., Kalashnikov S. G. Semiconductor physics. Moscow: Nauka, 1977. 674 p. (In Russ.)

Acknowledgement.

This work was financially supported by the State Program «Photonics, Optoelectronics and Microelectronics» (assignment 3.3.01), the State Committee for Science and Technology of the Republic of Belarus (project BRFFR F18PLSHG-005), and contract No. 08626319/182161170.-74 with JINR (Russian Federation). S. L. Prishchepa and I. V. Komissars are grateful for the financial support of the «Competitiveness Enhancement Program» of the National Research Nuclear University MEPhI. The authors are grateful to Ph.D. I. A. Svito (BSU) for taking measurements of electrical properties and graduate student A. V. Pashkevich (INP BSU) for help in preparing the article.

Received November 3, 2019

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 2. С.84—91.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-84-91

УДК 621.315.592

О перспективе создания элементов памяти на основе наночастиц кремния

© 2019 г. И. В. Талызин[§], В. М. Самсонов

*Тверской государственный университет,
ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия*

Аннотация. Память, связанная с изменением фазового состояния (*phase-change memory*), основана на изменении оптических, электрических или иных свойств вещества при фазовом переходе, например переходе из аморфного состояния в кристаллическое. На сегодняшний день уже реализованные и потенциальные применения такой памяти связаны в первую очередь с использованием многокомпонентных сплавов на основе химических элементов, относящихся к металлам и полупроводникам. Однако однокомпонентные наночастицы, включая наночастицы Si, также представляют интерес в качестве перспективных наноразмерных элементов памяти. В частности, возможность создания таких элементов памяти подтверждается тем, что у объемной фазы аморфного кремния значение коэффициента оптического поглощения на порядок больше, чем у кристаллического. Разумеется, этот эффект затруднительно реализовать для отдельной наночастицы, размер которой не превышает длину волны света. В данной работе с использованием молекулярной динамики (МД) и потенциала Стиллинджера—Вебера исследованы закономерности плавления и условия кристаллизации наночастиц кремния, содержащих до 10^5 атомов. Показано, что при охлаждении наночастицы кремния со скоростью 0,2 ТК/с и выше имеет место их переход в аморфное состояние, тогда как однокомпонентные металлические наночастицы кристаллизуются в МД-экспериментах даже при скоростях охлаждения 1 ТК/с. При последующем нагреве аморфных наночастиц кремния, содержащих более $5 \cdot 10^4$ атомов, происходит их кристаллизация в определенном температурном интервале от 1300 до 1400 К. Сделан вывод о принципиальной возможности создания элементов памяти, основанных на данных фазовых переходах. Переход наночастицы в аморфное состояние достигается путем ее плавления и последующего охлаждения до комнатной температуры со скоростью 0,2 ТК/с, а переключение в кристаллическое состояние — путем ее нагрева до 1300—1400 К со скоростью 0,2 ТК/с и последующего охлаждения. На основе результатов МД-экспериментов сделан вывод о существовании минимального размера наночастиц кремния, ниже которого при заданной скорости изменения температуры создание элементов памяти, основанных на изменении фазового состояния, становится принципиально невозможным. Установлено, что для скорости изменения температуры 0,2 ТК/с такой минимальный размер составляет 12,4 нм (число атомов — порядка $5 \cdot 10^4$ атомов).

Ключевые слова: молекулярная динамика, потенциал Стиллинджера—Вебера, наночастицы кремния, элементы памяти на основе фазового перехода

Введение

Кристаллический и аморфный кремний являются основными материалами современной электроники, и переход от объемных фаз к наноразмерным объектам существенно расширяет перспективы применения кремния в электронике [1]. Так, на сегодняшний день актуальна проблема создания и применения элементов оперативной и долговременной памяти, функционирование которых основано на

изменении фазового состояния наночастиц кремния. (Следуя работе [1], будем в дальнейшем использовать обозначения c-Si и a-Si для кристаллического и аморфного кремния, а также nc-Si и na-Si для

Талызин Игорь Владимирович [§] — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» e-mail: talyzin_igor@mail.ru; **Самсонов Владимир Михайлович** — доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры общей физики, e-mail: samsonoff@inbox.ru

[§] Автор для переписки

кристаллических и аморфных наночастиц Si соответственно.) Память, основанная на изменении фазового состояния (*phase-change memory*), давно уже используется в CD-RW и DVD-RW, т. е. в качестве внешней долговременной памяти. Практическое применение такого вида памяти связано с изменением отражательной способности металлического сплава серебра, индия, сурьмы и теллура при переходе из кристаллического состояния в аморфное [2]. Вместе с тем, перспективы практического применения памяти, связанной с изменением фазового состояния вещества, этим не исчерпываются. Использование рассматриваемого типа памяти может основываться на изменении не только оптических, но и электрических свойств материала при нагревании [3] или некоторых процессов возбуждения иной природы [4–7]. Так, особое внимание уделяется перспективам применения сплава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) [8]. Например, переход GST из аморфной фазы в метастабильную кубическую кристаллическую фазу сопровождается не только увеличением коэффициента отражения в видимой части спектра [9, 10], но и изменением электрического сопротивления на три порядка величины [11].

В настоящее время практически все исследования в рассматриваемой области науки связаны с теми или иными многокомпонентными сплавами. Однако в работах [12, 13] выдвинута и подтверждена, правда на уровне молекулярно-динамического (МД) эксперимента, гипотеза о возможности создания элементов памяти с использованием изменения и последующего сохранения фазового состояния наночастиц Ag. Согласно полученным результатам МД-эксперимента [12, 13], очень быстрое (со скоростью порядка 20 ТК/с) охлаждение жидкой металлической наночастицы до комнатной температуры переводит ее в аморфное состояние, тогда как относительно низкая скорость охлаждения (порядка 1 ТК/с и менее) — в кристаллическое. Однако в работах [12, 13] не приведено соображений о том, как на практике обеспечить столь различную скорость охлаждения наночастиц, расположенных всего лишь в нескольких нанометрах друг от друга. Кроме того, для обеспечения столь высоких скоростей охлаждения металлические наноклапты должны быть расположены на металлической подложке, которая при контакте с наноклаптами может приводить к ее кристаллизации даже при комнатной температуре в течение нескольких секунд или минут. Это накладывает серьезные ограничения на возможность реализации такой долговременной памяти.

Мы предлагаем использовать в качестве элементов памяти наночастицы кремния, для которых критическая скорость аморфообразования на несколько порядков ниже, чем для частиц металлов. Наночастицы кремния могут быть размещены, на-

пример, на подложке из аморфного углерода или на металлической подложке, кристаллическая структура которой (например ГЦК) сильно отличается от кристаллической структуры кремния (структуры алмаза), что, возможно, не будет инициировать кристаллизацию nc-Si .

Поскольку речь идет о памяти, основанной на изменении фазового состояния наночастиц кремния, предварительно провели МД-исследование размерной зависимости температуры плавления наночастиц Si, содержащих от 1015 до 100153 атомов, т. е. в довольно широком диапазоне размеров от 3,2 до 15,6 нм. Эти исследования отвечают уточнению результатов, представленных в работах [14, 15]. Первоначально при выполнении этих исследований планировалось также изучение размерной зависимости температуры кристаллизации. Однако выяснилось, что, в отличие от металлических нанокластеров, наночастицы Si не кристаллизуются при их охлаждении, даже с минимальными скоростями, воспроизводимыми в МД-экспериментах. Вместе с тем, для объемных фаз и тонких пленок известны и альтернативные способы кристаллизации. Так, в экспериментальных работах [16, 17] кристаллизация аморфных пленок кремния [16], а также наночастиц кремния в матрице [17] достигалась их нагревом с использованием импульсного фемтосекундного лазера. Очевидно, такой тип кристаллизации может быть положен в основу функционирования элементов памяти на основе массивов наночастиц кремния. Ниже такая возможность обосновывается с использованием компьютерного МД-моделирования.

К проблеме структурных превращений в наночастицах Si так же, как и к прикладной проблеме получения nc-Si проявляется заметный интерес уже с 90-х годов XX в. В работе [1], вслед за авторами работы [18], выделены два пути получения нанокристаллов Si: «сверху вниз» (измельчением макроскопических монокристаллов) и «снизу вверх» (путем самосборки из отдельных атомов или нанокластеров меньшего размера). В монографии [19] отмечены следующие способы получения:

- электрохимический процесс;
- образование nc-Si в матрице из a-Si ;
- получение nc-Si из пористого c-Si ;
- получение нанокристаллов Si в SiO_2 методом ионной имплантации.

Среди сравнительно недавних публикаций можно отметить работу [20], где nc-Si и na-Si получали разложением монооксида кремния SiO. Кристаллизация na-Si как способ получения nc-Si , очевидно, не предлагалась, хотя сама возможность кристаллизации na-Si , разумеется, обсуждалась. Так, в работе [21] методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что отжиг аморфных частиц Si в течение 1 ч при температурах от 573 до 873 К не приводил к образованию нанокристаллов,

тогда как при температуре $T = 1173$ К аморфные частицы почти полностью кристаллизовались. Однако возможность и вероятность (воспроизводимость) такого перехода в условиях быстрого (импульсного) нагрева остаются не ясными.

Ниже рассмотрена сама возможность осуществления указанных выше структурных превращений в наночастицах Si за малые характерные времена (до 100 нс), доступные для воспроизведения в МД экспериментах, а также изучены закономерности и механизмы таких переходов, включая роль выявленных в процессе исследования управляющих параметров. Кроме того, проанализированы достаточно общие ограничения снизу, накладываемые на размер как наночастиц Si, так и металлических наночастиц, пригодных для применения в качестве элементов памяти, основывающейся на изменении фазового состояния.

Молекулярно–динамическое моделирование плавления и кристаллизации наночастиц Si

Для МД–моделирования плавления и кристаллизации наночастиц Si использовали известную компьютерную программу LAMMPS [22] и потенциал Стиллинджера—Вебера [23]. Этот хорошо апробированный потенциал ориентирован на воспроизведение структуры алмаза, которая, как отмечается в работе [1], наиболее вероятна для наночастиц Si, содержащих более 100 атомов. Разумеется, этот потенциал может воспроизвести явление реконструкции поверхности лишь в некотором грубом приближении. Термостатирование осуществляли по методу Нозе—Гувера [24]. Для моделирования структурных переходов в наночастице ее начальную конфигурацию выбирали в виде сферы, вырезанной из соответствующего монокристалла. Частицу помещали в ячейку моделирования при исходной температуре $T = 300$ К. Далее воспроизводили цикл постепенного нагрева и охлаждения частицы. Начало нагревания сопровождалось релаксацией исходной кристаллической структуры, причем нагревание проводили до заранее заданной температуры $T = 2300$ К, заведомо превышающей макроскопическую температуру плавления $T_0 = 1688$ К [25], но, тем не менее, не настолько высокой, чтобы вызвать заметное испарение частицы и ее дестабилизацию. При последующем охлаждении конечное состояние частицы отвечало исходной температуре $T = 300$ К, заведомо более низкой, чем макроскопическая температура плавления. При определенных условиях нагрева переходу аморфной частицы в жидкое состояние предшествовал температурный интервал, отвечающий кристаллическому состоянию частицы. Как и в более ранних работах [26—28], температуру плавления (рис. 1) определяли по скачку на температурной зависимости потенциальной (когезионной)

части и удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии (рис. 2). Применительно к металлическим наночастицам наблюдали также скачок при охлаждении частицы, отвечающий температуре кристаллизации $T_c < T_m$. Иными словами, для металлических нанокластеров наблюдалась петля гистерезиса плавления–кристаллизации. Однако для нанокластеров Si, даже при скорости охлаждения $\dot{T} = 0,2$ ТК/с, на порядок меньшей скорости изменения температуры, которая обычно используется при моделировании плавления и кристаллизации металлических нанокластеров, капли Si не кристаллизуются, а переходят в аморфное состояние.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена размерная зависимость температуры плавления кремния, полученная с использованием МД–моделирования, а на рис. 2 — кривые нагрева и охлаждения наночастиц Si, содержащих 100153 атома. Эти кривые отвечают скоростям нагрева и охлаждения $0,2$ ТК/с. В процессе нагрева исходной кристаллической наночастицы Si ее плавление происходит при температуре $T = 1640$ К. При охлаждении же расплавленной наноклапты кристаллизации не происходит (см. рис. 2, а). При последующем нагреве аморфной наночастицы Si в интервале температур $T = 1200\div1400$ К происходит ее кристаллизация (см. рис. 2, б), а при более высоких температурах — переход в жидкое состояние. При нагреве аморфных наночастиц Si, состоящих из $1000\text{—}5000$ атомов, кристаллизация не обнаружена. Кристаллизацию наблюдали в отдельных МД–экспериментах для наночастиц, состоящих из $(10\text{—}30) \cdot 10^4$ атомов, и во всех проведенных МД–экспериментах для наночастиц, состоящих из $5 \cdot 10^4$ атомов и более.

Примечательно, что значение $T = 1200$ К практически совпадает с температурой 1173 К, при которой, согласно экспериментальной работе [21], отжиг nc-Si приводит к почти полной кристаллизации. Данные МД–моделирования, свидетельствующие о том, что увеличение размера аморфных наночастиц Si способствует их кристаллизации, согласуются с термодинамическими результатами, полученными в работе [29]. В работе [29] был сделан вывод о том, что существует порог стабильности nc-Si , составляющий примерно 3 нм. При меньших размерах (диаметр $D < 3$ нм, число атомов $N < 700$) nc-Si переходит в nc-Si . Однако эти оценки, сделаны в рамках равновесной термодинамики и, следовательно, относятся к некоторому гипотетическому равновесному состоянию. Неравновесные условия импульсного нагрева должны увеличивать порог стабильности, который, в соответствии с полученными в ходе МД–эксперимента результатами, зависит от скорости нагрева. Так, при нагреве частиц nc-Si со

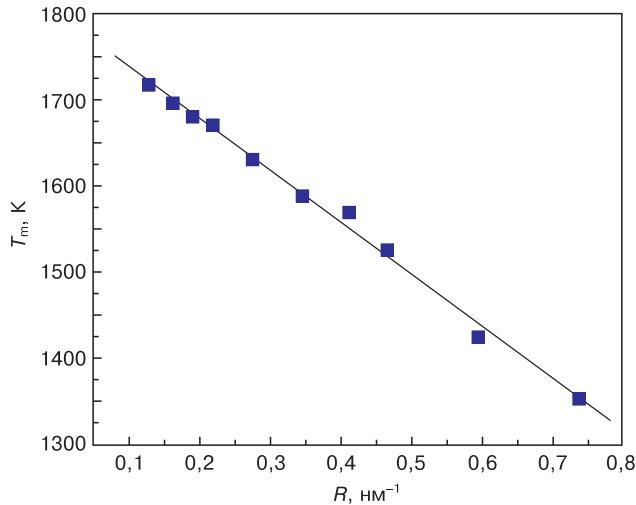


Рис. 1. Размерная зависимость температуры плавления T_m наночастиц Si, полученная на основе результатов МД-экспериментов

Fig. 1. Size dependence of Si nanoparticle melting point T_m obtained from molecular dynamics experiments

скоростью 0,2 ТК/с порог стабильности кристаллических наночастиц составляет $5 \cdot 10^4$ атомов, а при уменьшении скорости нагрева порог стабильности также уменьшается на порядок, т. е. до 5000 атомов. Разумеется, даже интерпретации понятия порога стабильности в нашей работе и в работе [29] различаются. Соответственно, речь может идти только о качественном сравнении.

Следует отметить, что в отличие от ситуации, представленной на рис. 2, а, для металлических наночастиц петля гистерезиса замыкается, т. е. при охлаждении со скоростями, меньшими 10—20 ТК/с металлические частицы всегда кристаллизуются. Этот результат согласуется с хорошо известным экспериментальным фактом, что объемные однокомпонентные металлы и островковые металлические пленки трудно перевести в аморфное состояние [30—32]. С наночастицами Si ситуация противоположная: нагрев наночастиц Si, состоящих из 10^5 атомов до температуры 1800—1900 К и последующее охлаждение со скоростью 0,2 ТК/с до 300 К переводит их в аморфное состояние, а кристаллизация аморфных частиц наблюдается при нагревании до определенной температуры. Температурная зависимость степени кристалличности x , точнее, — степени аморфности $(1 - x)$ частиц кремния данного размера, отвечающей указанной выше скорости нагрева, представлена на рис. 3. На практике такой нагрев наночастиц до заданной температуры можно осуществить с помощью импульсного лазера.

Как отмечается в работах [12, 13], традиционно используемые в настоящее время виды памяти, основанные на сохранении электрического заряда, имеют квантово-механические ограничения на размер используемых транзисторов. Если размеры элементов памяти становятся сопоставимы с половиной длины волны де Бройля (в случае крем-

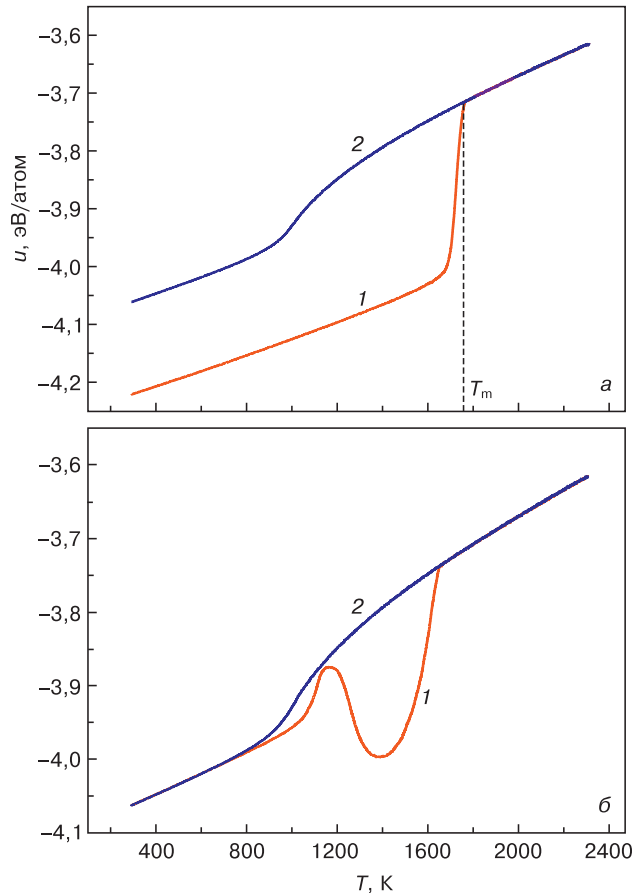


Рис. 2. Кривые нагрева (1) и охлаждения (2) наночастицы Si, состоящей из 100153 атомов:

а — первый цикл нагрева—охлаждения; б — последующие циклы нагрева—охлаждения.

Температуре плавления T_m отвечает скачок на кривой 1

Fig. 2. (1) Heating and (2) cooling curves of Si nanoparticles consisting of 100153 atoms: (a) first heating and cooling cycle and (b) further heating and cooling cycles. Melting point T_m is marked by a discontinuity in Curve 1

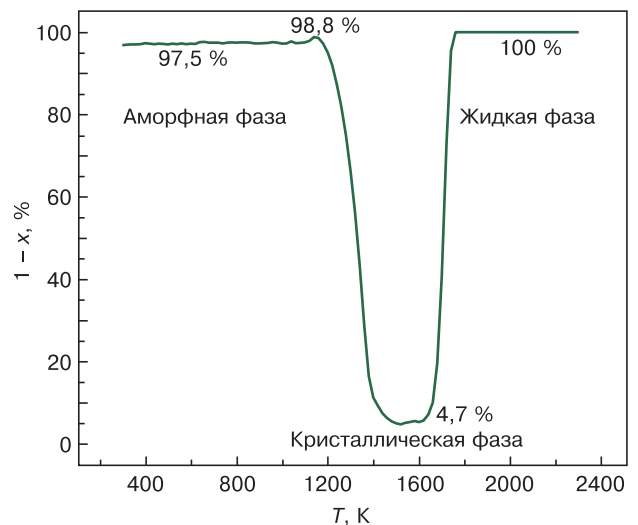


Рис. 3. Температурная зависимость степени кристалличности x , отвечающей нагреву наночастиц Si, содержащих 100153 атомов. Величина $(1 - x)$ отвечает степени аморфности

Fig. 3. Temperature dependence of crystallinity degree x for heating of Si nanoparticles containing 100153 atoms. $(1 - x)$ is amorphization degree

ния это 3,4 и 6,6 нм для электронной и дырочной проводимости соответственно), то электроны или дырки будут фактически «размазаны» по его пространству, что не позволит нормально функционировать такому устройству. Однако, как следует из нашего МД-моделирования, элементы памяти, основанной на фазовых переходах, также имеют физические ограничения на минимальный размер. Во-первых, для наночастиц, состоящих всего лишь из нескольких сотен атомов, дальний порядок и связанный с его разрушением фазовый переход кристалл—жидкость являются понятиями довольно условными. Во-вторых, для аморфных наночастиц, содержащих несколько десятков тысяч атомов, кристаллизация может оказаться фактически невозможной, поскольку при низких температурах (и больших переохлаждениях) процесс кристаллизации протекает чрезвычайно медленно, а при более высоких температурах переохлаждения малы, и размер критического зародыша превышает размеры наночастицы, т. е. такая аморфная наночастица не может закристаллизоваться из термодинамических соображений. В наших МД-экспериментах гарантированно кристаллизовались наночастицы Si размером более 12 нм ($N = 5 \cdot 10^4$ атомов). В настоящее время в качестве материалов с изменяемым фазовым состоянием используют халькогениды или сплав GST с типичным размером ячейки памяти порядка 100 нм [3]. Примечательно, что минимальный характерный размер ячейки памяти, найденный по длине волны де Бройля, имеет тот же порядок величины, что и наша оценка, сделанная на основе других соображений.

В данной работе основное внимание было уделено изучению закономерностей и механизмов перехода наночастиц Si из аморфного состояния в кристаллическое и принципиальной возможности использования таких переходов для реализации оперативной и долговременной памяти. Рассмотрение оптических, электрофизических и иных эффектов, связанных с изменением фазового состояния наночастиц, не входило в основные задачи работы. Однако возможность использования изменения оптических свойств при переходе наночастиц Si из аморфного состояния в кристаллическое подтверждается тем, что у объемной фазы аморфного кремния коэффициент поглощения на порядок превышает значение, отвечающее кристаллической фазе [33]. Разумеется, этот эффект вряд ли может быть реализован для отдельной наночастицы, размер которой не превышает длину волны используемого оптического излучения. С этой точки зрения, размер оптических элементов памяти на основе наночастиц Si должен превышать 100 нм.

Чистый кремний обладает низкой собственной проводимостью. Однако легирование, практически не изменяющее химический состав наночастиц и

закономерности рассмотренных выше фазовых переходов, может существенно увеличивать проводимость. Разумеется, аморфные и кристаллические наночастицы должны различаться по проводимости, что отвечает возможности создания ячейки памяти, функционирующей и с использованием различия в проводимости $na-Si$ и $nc-Si$. Как отмечается в работе [1], в $na-Si$ расположение и ориентация структурных элементов, отвечающих ближайшему окружению данного атома, не скоррелированы, что и должно приводить к различию в проводимости. С одной стороны, согласно работе [1], $c-Si$ и $a-Si$ не слишком сильно различаются по своим свойствам. С другой стороны, в соответствии с работой [1], подвижность собственных носителей заряда в $c-Si$ и $a-Si$ различаются на 3—4 порядка, т. е. очень существенно. В работе [1] также отмечается, что добавление в $nc-Si$ лишь одного атома примеси резко меняет электронную структуру, а значит, и его оптические, и электронно-транспортные свойства. Однако для нанокристалла диаметром D порядка 1 нм представление степени легирования величиной концентрации примеси (или носителей заряда) становится условным и менее информативным, чем указание конкретного числа атомов легирующей примеси. Действительно, один атом примеси на весь нанокристалл Si диаметром 3 нм (700 атомов) соответствует концентрации n в объемном Si, равной $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [1]. При таком уровне легирования Si становится вырожденным полупроводником, т. е. ведет себя как металл. Принимая $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, нетрудно оценить число легирующих нанокристалл атомов N_{dop} в зависимости от его объема $V = (1/6)\pi D^3$. Результат такой оценки представлен ниже.

D , нм	N_{dop} , атомов
1	0
6	1
10	5
100	5000

Следовательно, в наночастицах диаметром $D = 1$ нм не окажется в среднем ни одного атома легирующей примеси, т. е. такие частицы не могут быть использованы в качестве элементов памяти рассматриваемого типа. Однако диаметру $D = 6$ нм соответствует уже $N_{\text{dop}} = 1$, при этом N_{dop} резко увеличивается с размером частиц, поскольку $N_{\text{dop}} \sim D^3$. Таким образом, практическое применение наночастиц легированного Si в качестве ячеек памяти, функционирующих вследствие разности электропроводности в аморфном и кристаллических состояниях, представляется нам возможным, но дискуссионным. Одна из трудностей на пути решения такой задачи связана с эффектом самоочистки [1], который препятствует контролируемому легированию наночастиц Si.

Заключение

Предложено использовать наночастицы кремния в качестве альтернативных наноразмерных ячеек памяти на основе изменения фазового состояния (phase change memory). Обнаружено, что в ходе проведенных МД-экспериментов наноклапты кремния не кристаллизовались при охлаждении, т. е. переходили в аморфное состояние. Однако в условиях контролируемого нагрева (определенная скорость нагрева, заданный температурный интервал ΔT) аморфные наночастицы кристаллизуются и сохраняют кристаллическое состояние при понижении температуры, вплоть до комнатной. В частности, для наночастиц кремния, содержащих $N = 100000$ атомов, $\Delta T = 1200\text{--}1400$ К. Оценено характерное время переключения соответствующей ячейки памяти, которое составляет порядка 1 нс.

Вместе с тем, кристаллическое состояние не наблюдалось в проведенных МД-экспериментах при $N \leq 10^4$ атомов, а при $10^4 < N < 5 \cdot 10^4$ атомов кристаллизация носит вероятностный характер. Таким образом, $N = 5 \cdot 10^4$ атомов ($D = 12,4$ нм) следует рассматривать как нижнюю границу применимости наночастиц кремния, в том числе легированных наночастиц, в качестве элементов памяти. Детальное рассмотрение физических свойств наночастиц Si, на основе которых может быть реализована память рассматриваемого типа, выходит за рамки данной работы.

Библиографический список

- Ищенко А. А., Фетисов Г. В., Асланов Л. А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. 647 с.
- Таненбаум Э. Архитектура компьютера. СПб.: Питер, 2007. 848 с.
- Wuttig M., Yamada N. Phase-change materials for rewritable data storage // *Nature Mater.* 2007. V. 6. P. 824—832. DOI: 10.1038/nmat2009
- Karpov I. V., Mitra M., Kau D., Spadini G., Kryukov Y. A., Karpov V. G. Evidence of field induced nucleation in phase change memory // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 173501. DOI: 10.1063/1.2917583
- Fons P., Osawa H., Kolobov A. V., Fukaya T., Suzuki M., Uruga T., Kawamura N., Tanida H., Tominaga J. Photoassisted amorphization of the phase-change memory alloy $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ // *Phys. Rev. B* 2010. V. 82, Iss. 4. P. 041203. DOI: 10.1103/physrevb.82.041203
- Makino K., Tominaga J., Hase M. Ultrafast optical manipulation of atomic arrangements in chalcogenide alloy memory materials // *Optics Express*. 2011. V. 19, Iss. 2. P. 1260—1270. DOI: 10.1364/oe.19.001260
- Kolobov A. V., Krbal M., Fons P., Tominaga J., Uruga T. Distortion triggered loss of long-range order in solids with bonding energy hierarchy // *Nature Chem.* 2011. V. 3. P. 311—316. DOI: 10.1038/nchem.1007
- Simpson R. E., Fons P., Kolobov A. V., Fukaya T., Krbal M., Yagi T., Tominaga J. Interfacial phase-change memory // *Nature Nanotechnology*. 2011. V. 6, N 8. P. 501—505. DOI: 10.1038/nnano.2011.96
- Shportko K., Kremers S., Woda M., Lencer D., Robertson J., Wuttig M. Resonant bonding in crystalline phase-change materials // *Nature Mater.* 2008. V. 7. P. 653—658. DOI: 10.1038/nmat2226
- Huang B., Robertson J. Bonding origin of optical contrast in phase-change memory materials // *Phys. Rev. B* 2010. V. 81, Iss. 8. P. 081204R. DOI: 10.1103/physrevb.81.081204
- Lankhorst M., Ketelaars B., Wolters R. Low-cost and nano-

scale non-volatile memory concept for future silicon chips // *Nature Mater.* 2005. V. 4. P. 347—352. DOI: 10.1038/nmat1350

12. Гафнер Ю. Я., Гафнер С. Л., Редель Л. В. Наноструктуры как материал для фазо-инверсной памяти // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. Вып. 10. С. 210—218. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.210*

13. Bashkova D. A., Gafner Y. Y., Gafner S. L. On the prospects of using a phase transition in Ag nanoclusters for information recording processes // *Письма о материалах*. 2019. Т. 9, № 4. С. 382—385. DOI: 10.22226/2410-3535-2019-4-382-385

14. Талызин И. В., Самсонов М. В., Васильев С. А., Пушкарь М. Ю., Дронников В. В., Самсонов В. М. Молекулярно-динамическое исследование размерной зависимости температуры плавления наночастиц кремния // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. Вып. 10. С. 618—627. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.618*

15. Талызин И. В., Самсонов В. М., Пушкарь М. Ю., Дронников В. В. Размерная зависимость температуры плавления наночастиц кремния: молекулярно-динамическое и термодинамическое моделирование // *Физика и техника полупроводников*. 2019. Т. 53, Вып. 7. С. 964—970. DOI: 10.21883/FTP.2019.07.47875.8927

16. Володин В. А., Качко А. С. Кристаллизация пленок аморфного гидрогенизированного кремния с применением фемтосекундных лазерных импульсов // *Физика и техника полупроводников*. 2011. Т. 45, Вып. 2. С. 268—273. URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/7353>

17. Корчагина Т. Т., Володин В. А., Попов В. А., Хорьков К. С., Герке М. Н. Формирование нанокристаллов кремния в пленке SiN_x на лавсане с применением фемтосекундных импульсных обработок // *Письма в ЖТФ*. 2011. Т. 37, Вып. 13. С. 62—69. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/14242>

18. Feynman R. P. There's plenty of room at the bottom // *Engineering and Science*. 1960. V. 23, N 5. P. 22—36. DOI: 10.1007/s12045-011-0109-x

19. Герасименко Н. Н., Пархоменко Ю. Н. Кремний — материал нанoeлектроники. М.: Техносфера, 2007. 352 с.

20. Грибов Б. Г., Зиновьев К. В., Калашник О. Н., Герасименко Н. Н., Смирнов Д. И., Суханов В. Н., Кононов Н. Н., Дорофеев С. Г. Получение наночастиц кремния для использования в солнечных элементах // *Известия вузов. Электроника*. 2016. Т. 21, № 4. С. 316—324.

21. Hofmeister H., Dutta J., Hofmann H. Atomic structure of amorphous nanosized silicon powders upon thermal treatment // *Phys. Rev. B*. V. 54, N 4, P.2856—2862. DOI:10.1103/physrevb.54.2856

22. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. URL: <http://lammps.sandia.gov/>

23. Stillinger F. H., Weber T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon // *Phys. Rev. B*. 1985. V. 31, N 8. P. 5262—5271. DOI: 10.1103/physrevb.31.5262

24. Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // *The Journal of Chemical Physics*. 1984. V. 81, N 1. P. 511—519. DOI: 10.1063/1.447334

25. Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с

26. Самсонов В. М., Харечкин С. С., Гафнер С. Л., Редель Л. В., Гафнер Ю. Я. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц // *Кристаллография*. 2009. Т. 54, № 3. С. 563—569.

27. Самсонов В. М., Васильев С. А., Талызин И. В., Рыжков Ю. А. О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц // *Письма в ЖЭТФ*. 2016. Т. 103, № 2. С. 100—105. DOI: 10.7868/S0370274X16020041

28. Самсонов В. М., Талызин И. В., Самсонов М. В. О влиянии скоростей нагрева и охлаждения на плавление и кристаллизацию металлических нанокластеров // *Журнал технической физики*. 2016. Т. 86, Вып. 6. С. 149—152. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43390>

29. Veprek S., Iqbal Z., Sarott F. A. A thermodynamic criterion of the crystalline-to-amorphous transition in silicon // *Philosophical Magazine B*. 1982. V. 45. P. 137—145. DOI: 10.1080/13642818208246392

30. Полухин В. А., Ватолин Н. А. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985. 288 с.

31. Попель С. И., Спиридонов М. А., Жукова Л. А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах (по дан-

ным электронографии). Екатеринбург: Изд-во УГТУ, 1997. 382 с.

32. Судзуки К., Худзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Под ред. Ц. Масумото. М.: Металлургия, 1987. 328 с.

33. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червоный И. Ф., Шварцман Л. Я., Яркин Н. В., Салли И. В. Технология полупроводникового кремния. М.: Металлургия, 1992. 408 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-43-690001) и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

Статья поступила в редакцию 11 ноября 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 2, pp. 84—91.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-84-91

On the prospect of creating memory elements based on silicon nanoparticles

I. V. Talyzin¹, V. M. Samsonov¹

¹ *Tver State University,
Zhelyabova, 33, Tver 170100, Russia*

Abstract. Phase-change memory is based on a change in the optical, electrical, or other properties of a substance during a phase transition, for example, transition from the amorphous to the crystalline state. Already realized and potential applications of such memory are associated with the use for this purpose of multicomponent alloys based on metals, semiconductors. However, single-component nanoparticles, including Si ones, are also of interest in view of the prospects for their use as nanoscale memory units. In particular, possibility of creating such memory units is confirmed by the fact that the bulk phase of the amorphous silicon has an optical absorption coefficient which is by an order of magnitude greater than that of the crystalline, although, it is difficult to release this effect for an individual nanoparticle whose size does not exceed the wavelength of light. In this work, using molecular dynamics (MD) and the Stillinger–Weber potential, we studied the laws of melting and conditions of crystallization for silicon nanoparticles containing up to 100,000 atoms. It has been shown that upon cooling a silicon nanodroplet at a rate of 0.2 TK/s and higher rates, its transition into the amorphous state takes place, whereas single-component metal nanodroplets crystallize even at cooling rates of 1 TK/s. Upon subsequent heating of amorphous silicon nanoparticles containing more than 50,000 atoms, they crystallize in the definite temperature range 1300—1400 K. It is concluded that it is principally possible to create memory units based on the above phase transitions. The transition of a nanoparticle to the amorphous state is achieved by its melting and subsequent cooling to the room temperature at a rate of 0.2 TK/s, and switching to the crystalline state is achieved by heating it to 1300—1400 K at a rate of 0.2 TK/s and subsequent cooling. On the basis of results of MD experiments, a conclusion is made that there exist a minimal size of silicon nanoparticles, for which producing memory units based on the change of the phase state, is not possible. It was found that for the temperature change rate of 0.2 TK/s, the minimal size in question 12.4 nm that corresponds to 50,000 atoms.

Keywords: molecular dynamics, Stillinger–Weber potential, silicon nanoparticles, memory elements based on phase transition

References

1. Ischenko A. A., Fetisov G. V., Aslanov L. A. Nanokremniy: svoystva, polucheniye, primeneniye, metody issledovaniya i kontrolya [Nanosilicon: properties, preparation, application, research and control methods]. Moscow: FIZMATLIT, 2011, 647 p. (In Russ.)
2. Tanenbaum A. S. Structured computer organization. Pearson Prentice Hall, 2006, 777 p.
3. Simpson R. E., Fons P., Kolobov A. V., Fukaya T., Krbal M., Yagi T., Tominaga J. Interfacial phase-change memory. *Nature Nanotechnology*, 2011, vol. 6, no. 8, pp. 501—505. DOI: 10.1038/nnano.2011.96
4. Wuttig M., Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage. *Nature Mater.*, 2007, vol. 6, pp. 824—832. DOI: 10.1038/nmat2009
5. Karpov I. V., Mitra M., Kau D., Spadini G., Kryukov Y. A., Karpov V. G. Evidence of field induced nucleation in phase change memory. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, pp. 173501. DOI: 10.1063/1.2917583

6. Fons P., Osawa H., Kolobov A. V., Fukaya T., Suzuki M., Uruga T., Kawamura N., Tanida H., Tominaga J. Photoassisted amorphization of the phase-change memory alloy Ge₂Sb₂Te₅. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 82, no. 4, pp. 041203. DOI: 10.1103/physrevb.82.041203
7. Makino K., Tominaga J., Hase M. Ultrafast optical manipulation of atomic arrangements in chalcogenide alloy memory materials. *Optics Express*, 2011, vol. 19, no. 2, pp. 1260—1270. DOI: 10.1364/oe.19.001260
8. Kolobov A. V., Krbal M., Fons P., Tominaga J., Uruga T. Distortion triggered loss of long-range order in solids with bonding energy hierarchy. *Nature Chem.*, 2011, vol. 3, pp. 311—316. DOI: 10.1038/nchem.1007
9. Shportko K., Kremers S., Woda M., Lencer D., Robertson J., Wuttig M. Resonant bonding in crystalline phase-change materials. *Nature Mater.*, 2008, vol. 7, pp. 653—658. DOI: 10.1038/nmat2226
10. Huang B., Robertson J. Bonding origin of optical contrast in phase-change memory materials. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, no. 8, pp. 081204R. DOI: 10.1103/physrevb.81.081204

Information about authors:

Igor V. Talyzin^{1,*}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Scientific Researcher (talyzin_igor@mail.ru); **Vladimir M. Samsonov**¹: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor (samsonoff@inbox.ru)

* Corresponding author

11. Lankhorst M., Ketelaars B., Wolters R. Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips. *Nature Mater.*, 2005, vol. 4, pp. 347—352. DOI: 10.1038/nmat1350
12. Gafner Yu. Ya., Gafner S. L., Redel L. V. Nanostructures as a material for phase-inverse memory. *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials: Interuniversity collection of proceedings*. Tver: TSU, 2018, no. 10, pp. 210—218. (In Russ.). DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.210
13. Bashkova D. A., Gafner Y. Y., Gafner S. L. On the prospects of using a phase transition in Ag nanoclusters for information recording processes. *Lett. Mater.*, 2019, vol. 9, no. 4, pp. 382—385. DOI: 10.22226/2410-3535-2019-4-382-385
14. Talyzin I. V., Samsonov M. V., Vasilyev S. A., Pushkar M. Yu., Dronnikov V. V., Samsonov V. M. Molecular dynamics research of size dependence of the melting temperature of silicon nanoparticles. *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials: Interuniversity collection of proceedings*. Tver: TSU, 2018, no. 10, pp. 618—627. (In Russ.). DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.618
15. Talyzin I. V., Samsonov M. V., Samsonov V. M., Pushkar M. Yu., Dronnikov V. V. Size dependence of the melting point of silicon nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulation. *Semiconductors*, 2019, vol. 53, no. 7, pp. 947—953. DOI: 10.1134/S1063782619070236
16. Volodin V. A., Kachko A. S. Crystallization of hydrogenated amorphous silicon films by exposure to femtosecond pulsed laser radiation. *Semiconductors*, 2011, vol. 45, no. 2, pp. 265—270. DOI: 10.1134/S1063782611020254
17. Korchagina T., Volodin V. A., Popov A. A., Khorkov K. Formation of silicon nanocrystals in SiN_x film on PET substrates using femtosecond laser pulses. *Tech. Phys. Lett.*, 2011, vol. 37, no. 7, p. 622. DOI: 10.1134/S1063785011070091
18. Feynman R. P. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 1960, vol. 23, no. 5, pp. 22—36. DOI: 10.1007/s12045-011-0109-x
19. Gerasimenko N. N., Parkhomenko Yu. N. *Kremniy — material nanoelektroniki* [Silicon is a material of nanoelectronics]. Moscow: Tekhnosfera, 2007, 352 p. (In Russ.)
20. Gribov B. G., Zinov'ev K. V., Kalashnik O. N., Gerasimenko N. N., Smirnov D. I., Sukhanov V. N., Kononov N. N., Dorofeev S. G. Production of silicon nanoparticles for use in solar cells. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 13, pp. 1675—1680. DOI: 10.1134/s1063782617130085
21. Hofmeister H., Dutta J., Hofmann H. Atomic structure of amorphous nanosized silicon powders upon thermal treatment. *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 4, pp. 2856—2862. DOI: 10.1103/physrevb.54.2856
22. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. URL: <http://lammps.sandia.gov/>
23. Stillinger F. H., Weber T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 1985, vol. 31, no. 8, pp. 5262—5271. DOI: 10.1103/physrevb.31.5262
24. Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, vol. 81, no. 1, pp. 511—519. DOI: 10.1063/1.447334
25. *Fizicheskiye velichiny: spravochnik* [Physical quantities]. Moscow: Energoatomizdat, 1991, 1232 p. (In Russ.)
26. Samsonov V. M., Kharechkin S. S., Gafner S. L., Redel' L. V., Gafner Yu. Ya. Molecular dynamics study of the melting and crystallization of nanoparticles. *Crystallogr. Rep.*, 2009, vol. 54, pp. 526—531. DOI: 10.1134/S1063774509030250
27. Samsonov V. M., Vasilyev S. A., Talyzin I. V., Ryzhkov Yu. A. On reasons for the hysteresis of melting and crystallization of nanoparticles. *JETP Lett.*, 2016, vol. 103, pp. 94—99. DOI: 10.1134/S0021364016020119
28. Samsonov V. M., Talyzin I. V., Samsonov M. V. On the effect of heating and cooling rates on the melting and crystallization of metal nanoclusters. *Technical Physics*, 2016, vol. 61, pp. 946—949. DOI: 10.1134/S1063784216060207
29. Veprek S., Iqbal Z., Sarott F. A. A thermodynamic criterion of the crystalline-to-amorphous transition in silicon. *Philosophical Magazine B*, 1982, vol. 45, pp. 137—145. DOI: 10.1080/13642818208246392
30. Polukhin V. A., Vatin N. A. *Modelirovaniye amorfnykh metallov* [Modeling of amorphous metals]. Moscow: Nauka, 1985, 288 p. (In Russ.)
31. Popel S. I., Spiridonov M. A., Zhukova L. A. *Atomnoye uporyadocheniye v rasplavlennykh i amorfnykh metallakh (Po dannym elektronografii)* [Atomic ordering in molten and amorphous metals (According to electron diffraction data)]. Yekaterinburg: Publishing House of the Ural State Technical University, 1997, 382 p. (In Russ.)
32. Suzuki K., Khudzimori H., Hashimoto K. *Amorfnyye metally* [Amorphous metals]. Moscow: Metallurgy, 1987, 328 p. (In Russ.)
33. Falkevich E. S., Pulner E. O., Chervony I. F., Shvartsman L. Ya., Yarkin N. V., Sally I. V. *Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya* [Semiconductor silicon technology]. Moscow: Metalurgy, 1992, 408 p. (In Russ.)

Acknowledgments. The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18-43-690001) and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within a state assignment in science.

Received November 11, 2019

УДК 621.315

Управление магнитными свойствами нанокompозитов NiCo/C

© 2019 г. Е. В. Якушко^{1,§}, Л. В. Кожитов¹, Д. Г. Муратов^{1,2},
Д. Ю. Карпенков³, А. В. Попкова⁴

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

² *Институт нефтехимического синтеза им. Н. А. Топчиева РАН,
Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Россия*

³ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991, Россия*

⁴ *Тверской государственный университет,
ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия*

Аннотация. Разработка новых видов радиопоглощающих материалов актуальна в связи с интенсивным развитием устройств СВЧ-радиоэлектроники, увеличением их мощности и активным внедрением во все сферы жизнедеятельности. Радиопоглощающий материал на основе нанокompозита NiCo/C может быть использован для уменьшения помех и обеспечения электромагнитной совместимости. Синтезированы металлоуглеродные нанокompозиты NiCo/C на основе прекурсоров NiCl₂/CoCl₂/Полиакрилонитрил (ПАН) с использованием ИК-нагрева. Результаты исследований нанокompозитов NiCo/C методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и вибрационной магнитометрии показали зависимость структуры и свойств нанокompозитов NiCo/C от температуры синтеза, концентрации и соотношения металлов в прекурсор. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в процессе ИК-пиролиза прекурсора происходит формирование металлических наночастиц NiCo, стабилизированных в углеродной матрице. Увеличение температуры синтеза от 350 до 800 °С приводит к росту среднего размера наночастиц NiCo от 10 до 80 нм. Установлено, что формирование сплава происходит за счет постепенного растворения кобальта в никеле с одновременным переходом кобальта из ГПУ-модификации в ГЦК. Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована структура образцов нанокompозитов, синтезированных при 600 °С. Установлено, что с ростом концентрации металла в прекурсор от 10 до 40 % (мас.) происходит рост среднего размера наночастиц NiCo в составе нанокompозитов NiCo/C и увеличение концентрации наночастиц в углеродной матрице. Исследование магнитных свойств нанокompозитов показало, что с увеличением содержания металлов в прекурсор от 10 до 40 % (мас.) наблюдается практически линейный рост намагниченности насыщения от 5,94 до 25,7 А · м²/кг. Изменение соотношения металлов от Ni : Co = 4 : 1 до Ni : Co = 1 : 4 вызывает рост намагниченности от 11,46 до 23,3 А · м²/кг.

Ключевые слова: нанокompозиты, магнитные наночастицы, наноматериалы, NiCo, ИК-нагрев, полимерные наноматериалы

Введение

Среди основных методов получения наночастиц металлов и сплавов можно выделить физические и химические методы. Физические методы синтеза наночастиц магнитных материалов в газовой или твердой фазе используют высокоэнергетические воздействия на материал [1, 2]. Химические методы

синтеза наночастиц [3, 4] чаще всего реализуются в растворах с использованием восстановителей и других реагентов при умеренных температурах. Наноматериалы широко исследуются в качестве материалов для каталитических процессов [5], суперконденсаторов [6], в медицине [7] для применения в различных датчиках [8—10], в электронных устройствах и др. Создание новых метаматериалов — «умных» материалов — дает возможность эффективно изменять их свойства для обеспечения поглощения электромагнитного излучения. Это способствует решению задач получения и управления магнитными и радиопоглощающими свойствами новых материалов, эффективно поглощающих электромагнитное излучение в широком диапазоне

Якушко Егор Владимирович^{1,§} — канд. техн. наук, доцент, e-mail: yakushko@misys.ru; **Кожитов Лев Васильевич**¹ — доктор техн. наук, профессор, e-mail: kozitov@misys.ru; **Муратов Дмитрий Геннадиевич**^{1,2} — канд. техн. наук, доцент, e-mail: muratovdg@yandex.ru; **Карпенков Дмитрий Юрьевич**³ — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник; **Попкова Алена Васильевна**⁴ — канд. техн. наук, старший научный сотрудник

§ Автор для переписки

частот, — ферромагнитных металлоуглеродных наноконкомпозитов. К таким системам можно отнести наноконкомпозитные материалы, представляющие собой высокодисперсные системы «твердое в твердом», содержащие наноразмерные частицы сплавов NiCo [11—15]. Разработка новых видов радиопоглощающих материалов актуальна в связи с интенсивным развитием устройств СВЧ-радиоэлектроники, увеличением их мощности и активным внедрением во все сферы жизнедеятельности [16—18]. Радиопоглощающий материал (РПМ) на основе наноконкомпозита NiCo/C может быть использован для уменьшения помех и обеспечения электромагнитной совместимости. Разработка новых типов эффективных в широком диапазоне РПМ и методов их получения является актуальной задачей. В металлоуглеродных наноконкомпозитах поглощение электромагнитного излучения (ЭМИ) происходит за счет не только диэлектрических, но и магнитных потерь [19]. Наноконкомпозиты NiCo/C сочетают преимущества графитовых РПМ, обеспечивающих диэлектрические потери и магнитных РПМ, обеспечивающих магнитные потери. Изменение соотношений металлов и их концентрации влияет на структуру и свойства наноконкомпозитов NiCo/C [20, 21].

Ниже рассмотрены результаты исследования влияния концентрации металлов в прекурсор на структуру и свойства наноконкомпозитов NiCo/C, синтезированных методом ИК-пиролиза прекурсора $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Полиакрилонитрил}$ (ПАН).

Образцы и методы исследования

Прекурсоры наноконкомпозитов готовили путем совместного растворения $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и ПАН в диметилформамиде (ДМФА, Fluka, 99,5 %) с последующим удалением растворителя. Концентрация ПАН в растворе ДМФА составляла 5 % (мас.). Концентрацию металлов изменяли от 10 до 40 % (мас.), а также проведено исследование влияния Co на магнитные свойства наноконкомпозитов. Для этого получали образцы с различным соотношением металлов. Синтез наноконкомпозитов проводили под действием ИК-нагрева системы $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$. ИК-отжиг осуществляли в двухстадийном режиме:

- предварительный отжиг, в течение которого происходит удаление растворителя и первоначальное структурирование ПАН;
- основной отжиг в вакууме.

Для получения образцов были выбраны хлориды металлов в связи с их низкой стоимостью, например, по сравнению с ацетатами. Исследовали структуру и свойства наноконкомпозитов, синтезированных с различной концентрацией и соотношением металлов в прекурсор.

Для анализа структуры и состава наноконкомпозитов использовали дифрактометр Rigaku Ultima IV (CuK_α -излучение, монохроматор — графит). Схема съемки — фокусировка по Бреггу—Брентано. Обработку спектров проводили в программе PDXL, период решетки определяли методом экстраполяции, параметры субструктуры находили методом аппроксимации.

Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) LEO912 AB OMEGA.

Магнитные свойства исследовали на вибрационном магнитометре PPMS-14 фирмы QuantumDesign.

Результаты и их обсуждение

Дифрактограммы наноконкомпозитов NiCo/C с исходным соотношением металлов Ni : Co = 1 : 4 представлены на рис. 1, съемку проводили в CoK_α -излучении.

По результатам рентгенофазового анализа (РФА), представленным на рис. 1, установлено, что формирование металлических наночастиц возможно во всем представленном диапазоне температур синтеза. Для наноконкомпозитов, синтезированных при 350 °C, на дифрактограмме присутствуют рефлексы при положении углов $2\theta = 52^\circ; 60,8^\circ; 91^\circ$ и 114° , отвечающие фазам металлов (Ni, ГЦК-Co или сплава NiCo) (см. рис. 1, кривая 1). Низкая интенсивность данных рефлексов и достаточно высокий уровень фона свидетельствуют о малом размере наночастиц (порядка 8—10 нм). Для всех кривых, представленных на рис. 1, в области углов 2θ от 20 до 40° наблюдается аморфное гало, отвечающее углеродной матрице наноконкомпозита.

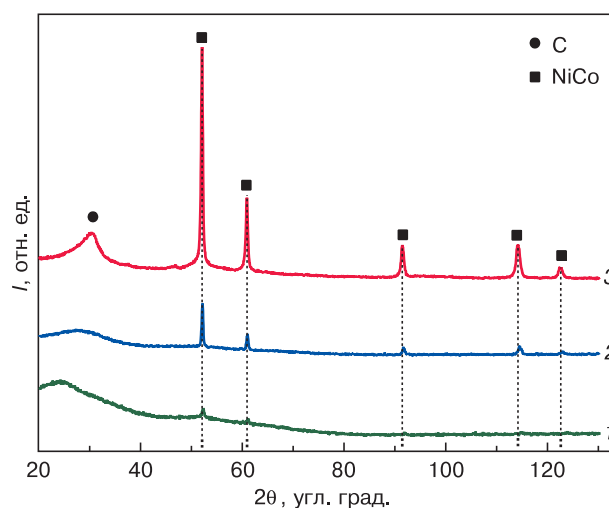


Рис. 1. Дифрактограммы наноконкомпозитов NiCo/C (Ni : Co = 1 : 4), синтезированных при различных температурах T , °C: 1 — 350; 2 — 600; 3 — 800

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of NiCo/C nanocomposites (Ni : Co = 1 : 4) synthesized at various temperatures T , °C: (1) 350, (2) 600, (3) 800

Увеличение температуры синтеза приводит к росту размеров металлических наночастиц. Образцы, синтезированные при 600 и 800 °С, имеют четко выраженные рефлексы твердых растворов NiCo ($2\theta = 51^\circ, 60^\circ, 91^\circ, 114^\circ$) на дифрактограммах (см. рис. 1, кривые 2 и 3), что свидетельствует об увеличении среднего размера наночастиц металлов или их сплава. По результатам РФА установлено, что увеличение температуры синтеза приводит к росту размеров наночастиц сплава от 35 до 80 нм.

На рис. 2 представлен участок дифрактограммы ($50—64^\circ$), из анализа которого очевидно, что увеличение температуры синтеза от 600 до 800 °С приводит к сдвигу максимумов пиков в сторону меньших углов. Это свидетельствует об увеличении значения

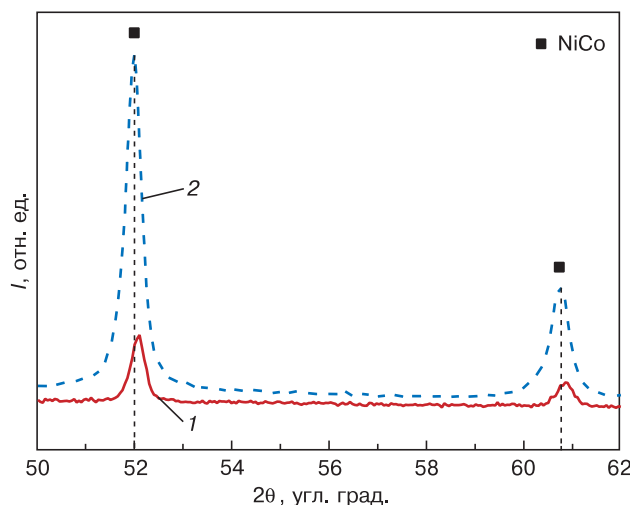


Рис. 2. Фрагмент дифрактограмм нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при 600 (1) и 800 (2) °С

Fig. 2. Fragment of diffraction patterns of NiCo/C nanocomposites synthesized at (1) 600 and (2) 800 °C

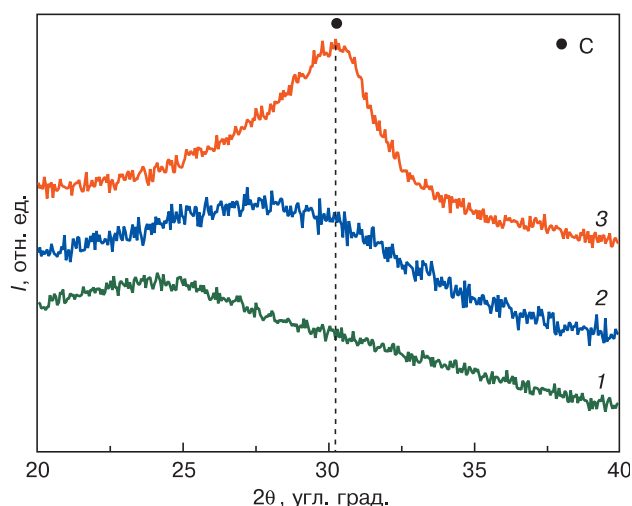


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы нанокompозитов NiCo/C ($\text{CoK}\alpha$ -излучение), синтезированных при различных температурах T , °С: 1 — 350; 2 — 600; 3 — 800

Fig. 3. Fragment of the diffraction pattern of NiCo/C nanocomposites ($\text{CoK}\alpha$ radiation) synthesized at various temperatures T , °C: (1) 350, (2) 600, (3) 800

параметра решетки и, следовательно, о росте концентрации кобальта в твердом растворе [22].

Ввиду того, что рефлексы, отвечающие фазам Ni, ГЦК-Сo и NiCo, лежат в близком друг к другу диапазоне углов, РФА наночастиц сплава осуществляли по значениям параметра решетки. Значение параметра решетки для образцов, синтезированных при 600 и 800 °С, составляет 0,3528 и 0,3541 нм соответственно, что свидетельствует об увеличении содержания кобальта в сплаве. Таким образом, формирование сплава происходит за счет постепенного растворения кобальта в никеле с одновременным переходом кобальта из ГПУ-модификации в ГЦК, что в дальнейшем также было подтверждено результатами исследований магнитных свойств.

На рис. 3 представлена часть дифрактограммы нанокompозитов NiCo/C в области малых углов ($20—40^\circ$), характеризующая изменения структуры углеродной матрицы нанокompозита.

Результаты рентгеновской дифрактометрии показали, что увеличение температуры синтеза нанокompозитов приводит к увеличению среднего размера (области когерентного рассеяния — ОКР) кристаллитов сплава NiCo (табл. 1). Об этом свидетельствует значительное увеличение интенсивности рефлексов на дифрактограммах, отвечающих соответствующей фазе.

На рис. 4 представлены результаты, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии для образцов нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при 600 °С с различным соотношением металлов в прекурсор.

Изменение соотношения металлов в прекурсор не приводит к существенным, наблюдаемым визуально, изменениям морфологии матрицы (см. рис. 4).

По результатам анализа ПЭМ-микрофотографий построены гистограммы распределения наночастиц по размерам.

Изменение концентрации металлов в прекурсор при одинаковой температуре синтеза существенно влияет на распределение наночастиц NiCo по размерам, при этом морфология углеродной матрицы и равномерность распределения наночастиц

Таблица 1

Рентгенографические характеристики нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при 600 и 800 °С [X-ray diffraction characteristics of NiCo/C nanocomposites synthesized at 600 and 800 °C]

№ п/п	Температура синтеза, °С	Параметры решетки, нм	Размер ОКР, нм	Состав сплава
1	600	0,3539	34	$\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}$
2	800	0,3541	76	$\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{0,95}$

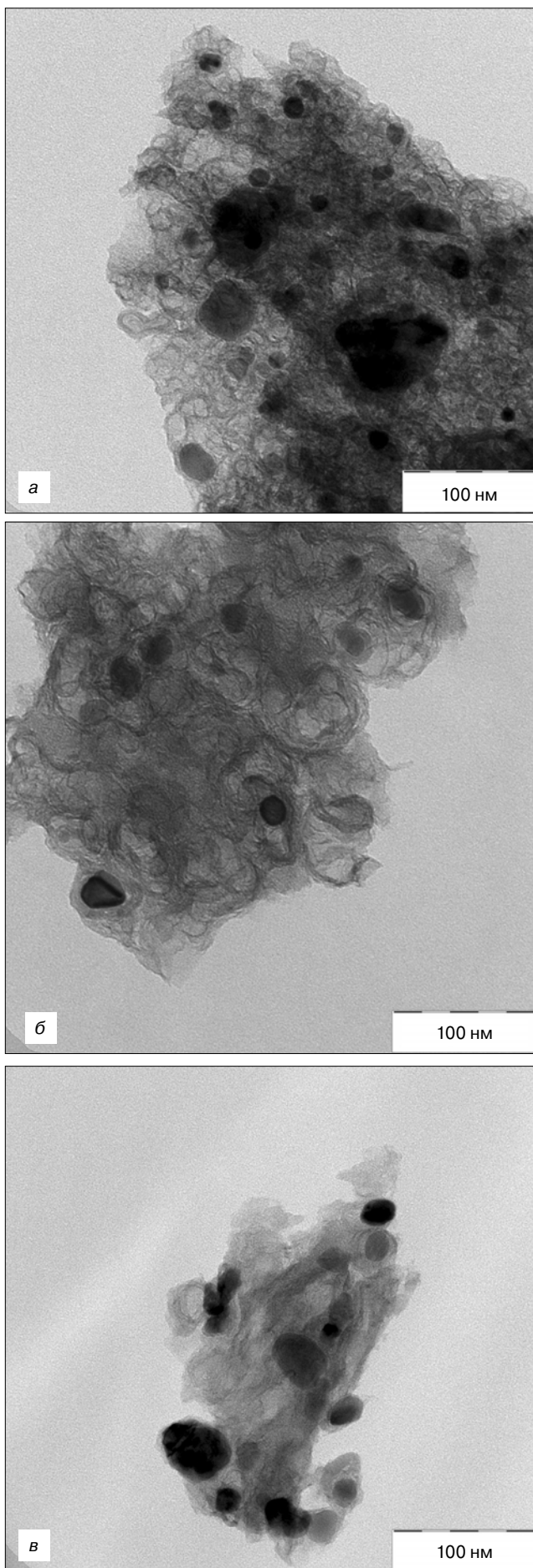


Рис. 4. ПЭМ–изображения нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при 600 °C с различным соотношением металлов:

a — Ni : Co = 1 : 1; *б* — Ni : Co = 1 : 4; *в* — Ni : Co = 4 : 1

Fig. 4. TEM images of NiCo/C nanocomposites synthesized at 600 °C with various metal ratios:

(*a*) Ni : Co = 1 : 1, (*б*) Ni : Co = 1 : 4, (*в*) Ni : Co = 4 : 1

по ее объему остаются практически неизменными (см. рис. 4 и 5).

На рис. 6 представлены ПЭМ–изображения нанокompозитов с исходным суммарным содержанием металлов 10, 20, 30 и 40 % (мас.). С ростом concentra-

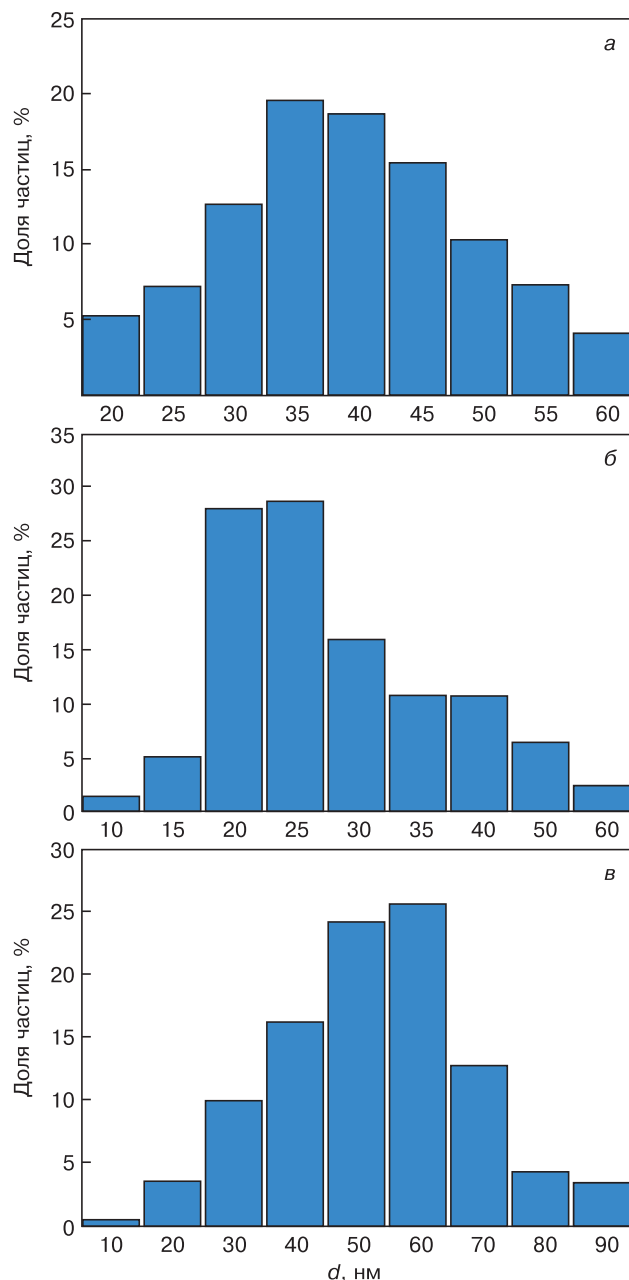


Рис. 5. Распределение наночастиц NiCo по размерам для нанокompозитов, синтезированных при 600 °C с различным соотношением металлов:

a — Ni : Co = 1 : 1; *б* — Ni : Co = 1 : 4; *в* — Ni : Co = 4 : 1

Fig. 5. Size distribution of NiCo nanoparticles for nanocomposites synthesized at 600 °C with different metal ratios:

(*a*) Ni : Co = 1 : 1, (*б*) Ni : Co = 1 : 4, (*в*) Ni : Co = 4 : 1

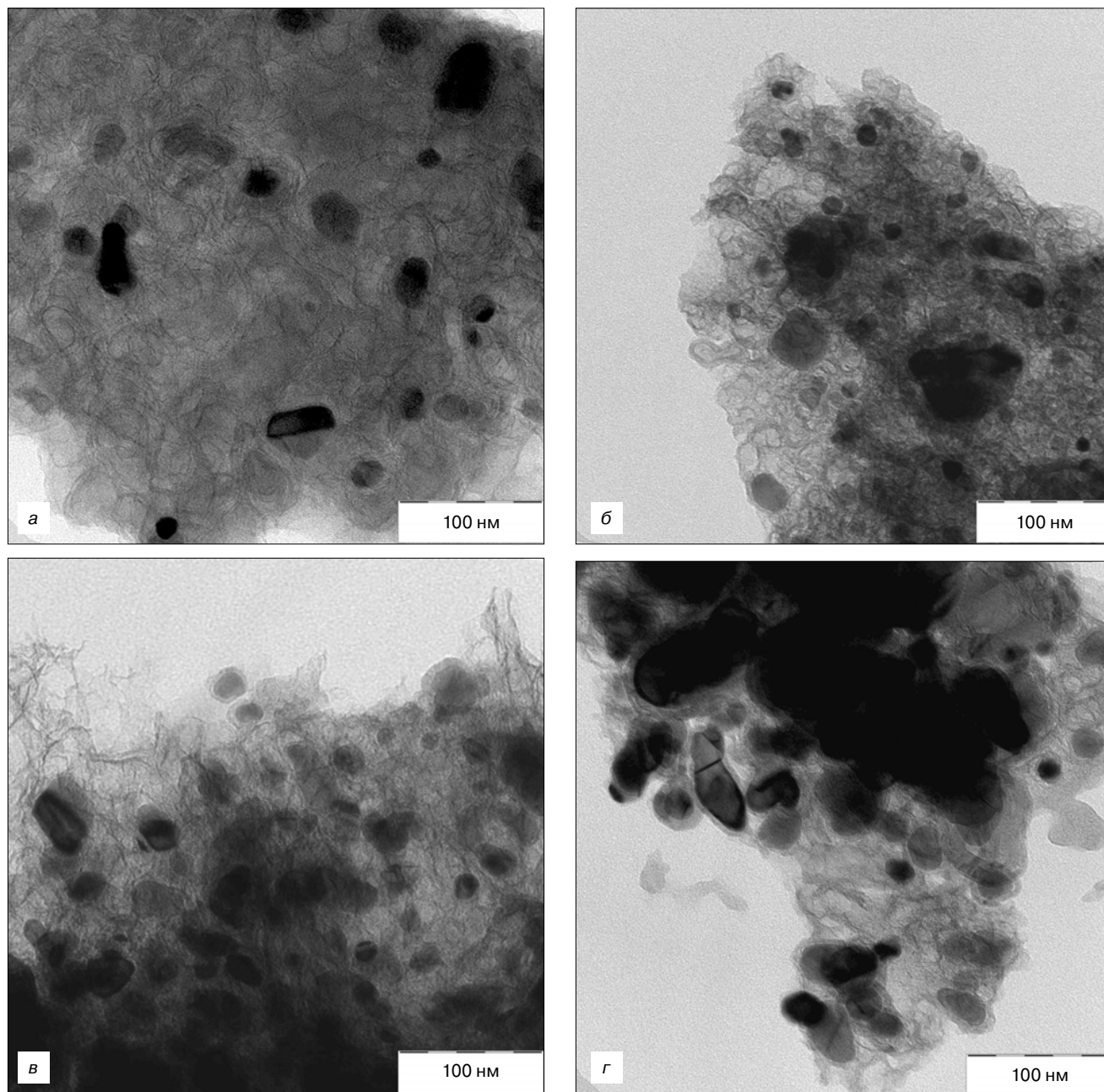


Рис. 6. ПЭМ-изображения нанокompозитов NiCo/C ($T_{\text{синт.}} = 600^\circ\text{C}$, Ni : Co = 1 : 1) в зависимости от концентрации металлов в прекурсор, % (мас.): а — 10; б — 20; в — 30; г — 40

Fig. 6. TEM images of NiCo/C nanocomposites ($T_{\text{synth.}} = 600^\circ\text{C}$, Ni : Co = 1 : 1) depending on the concentration of metals in the precursor, wt.%: (a) 10, (б) 20, (в) 30, (г) 40

ции металлов наблюдается смещение доминирующего размера наночастиц в сторону больших величин. Так, при концентрации металлов 10 % (мас.) доминирующий размер лежит в диапазоне 15—18 нм, тогда как с увеличением концентрации до 40 % (мас.) наблюдается рост размеров до 20—30 нм.

Как показали результаты ПЭМ, с ростом концентрации металла в прекурсор происходит рост среднего размера наночастиц NiCo в составе нанокompозитов NiCo/C и увеличение концентрации наночастиц в углеродной матрице, что проявляется в росте намагниченности нанокompозитов NiCo/C.

В процессе ИК-пиролиза в системе « $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — ПАН» происходит ряд химических превращений. При исследовании прекурсора нанокompозита NiCo/C [20] установлено, что процессы циклизации нитрильных групп и образование $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{C}=\text{N}-$ системы полисопряжения происходят при меньших температурах. Металлы координируются с нитрильными группами полимера, за счет чего осуществляется равномерное распределение их по объему прекурсора и образование сопряженных $-\text{C}=\text{N}-$ связей в ПАН затруднено. В результате обработки при температурах мень-

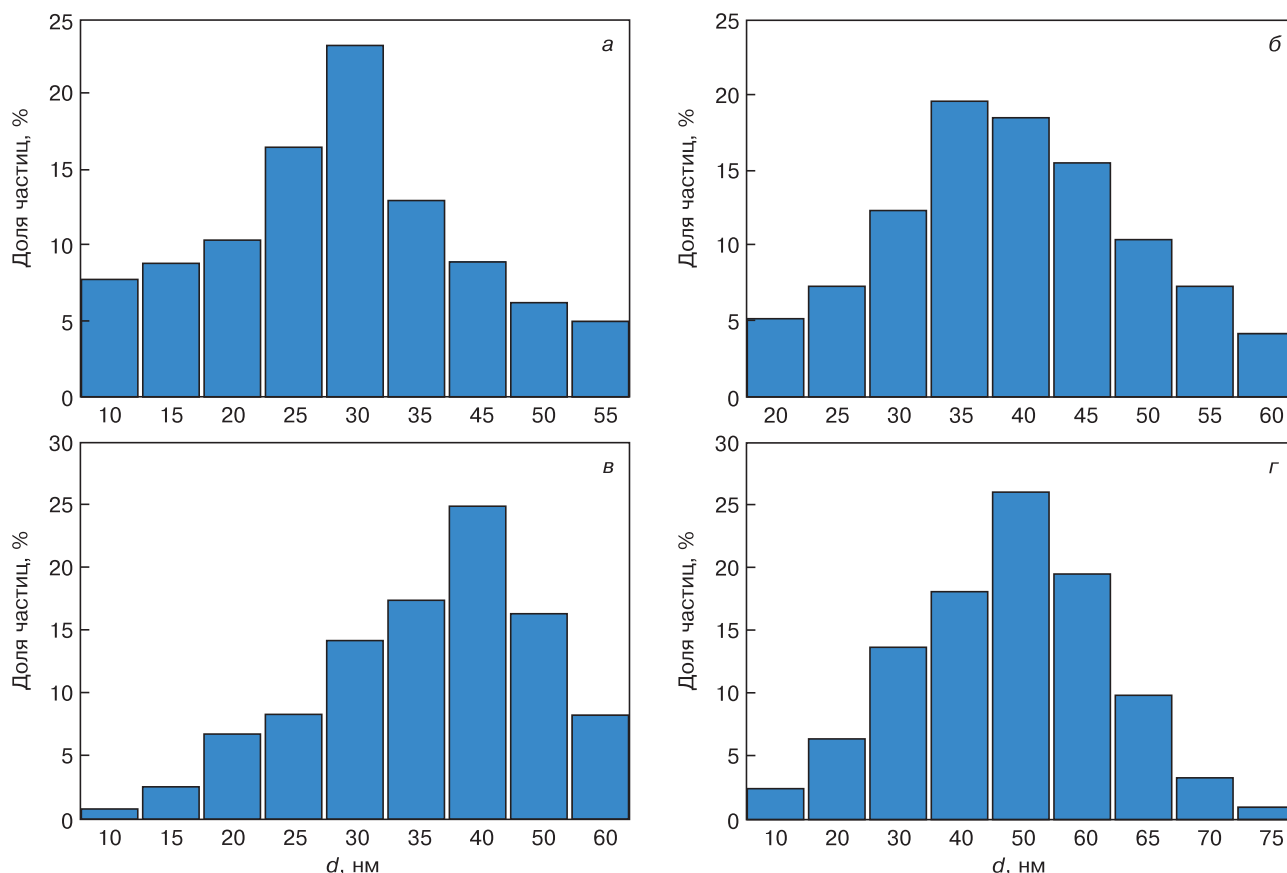


Рис. 7. Гистограммы распределения наночастиц NiCo по размерам в зависимости от концентрации металлов в прекурсоре, % (мас.): а — 10; б — 20; в — 30; г — 40. $T_{\text{синт.}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ni : Co = 1 : 1

Fig. 7. Histograms of the size distribution of NiCo nanoparticles depending on the concentration of metals in the precursor, wt. %: (a) 10, (б) 20, (в) 30, (г) 40. $T_{\text{synth.}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ni : Co = 1 : 1

ше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, происходит перекомплексование. При этом металлы образуют различные комплексы с полимером, преимущественно с системой $\text{C}=\text{N}$ сопряжения и остатками $\text{C}\equiv\text{N}$ групп. При более высоких температурах ИК-нагрева происходит карбонизация ПАН с образованием углеродной матрицы нанокompозита, имеющей графитоподобную структуру, во многом аналогичную турбостратному графиту, т. е. графитовому материалу, имеющему различный размер кристаллитов и, следовательно, различное значение межплоскостных расстояний L_{002} в этих кристаллах. В процессе карбонизации ПАН происходит выделение различных газообразных продуктов: H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2O , HCN , CO , C_3H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{NH}$, CO_2 [18].

В результате, в условиях ИК-нагрева прекурсоров, наряду с формированием графитоподобной структуры матрицы, происходит эффективное восстановление солей Ni и Co продуктами, выделяющимися при деструкции ПАН, в частности H_2 и CO .

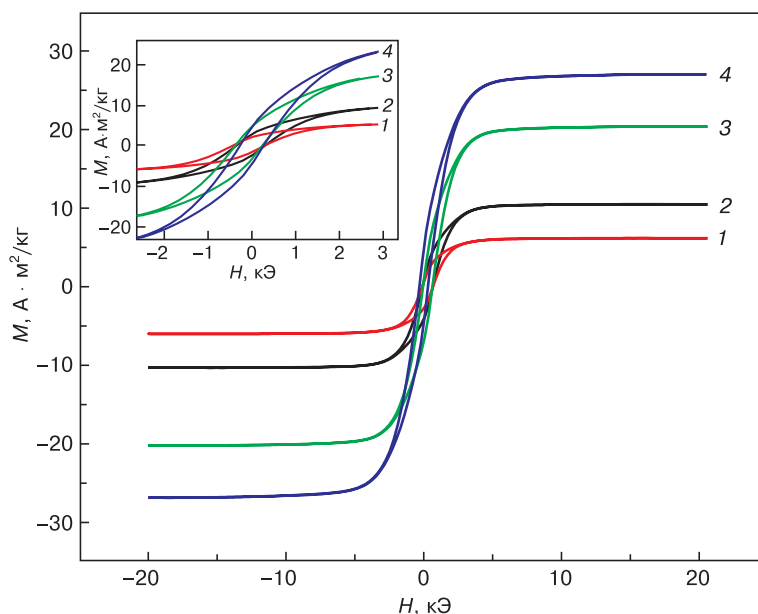


Рис. 8. Петли перемагничивания образцов нанокompозитов NiCo, синтезированных при $T_{\text{синт.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, с различной концентрацией металлов: 1 — $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 5\text{ \%}$; 2 — $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 10\text{ \%}$; 3 — $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 15\text{ \%}$; 4 — $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 20\text{ \%}$

Fig. 8. Magnetization reversal loops of samples of NiCo nanocomposites synthesized at $T_{\text{synth.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ with various metal concentrations: (1) $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 5\text{ \%}$, (2) $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 10\text{ \%}$, (3) $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 15\text{ \%}$, (4) $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 20\text{ \%}$

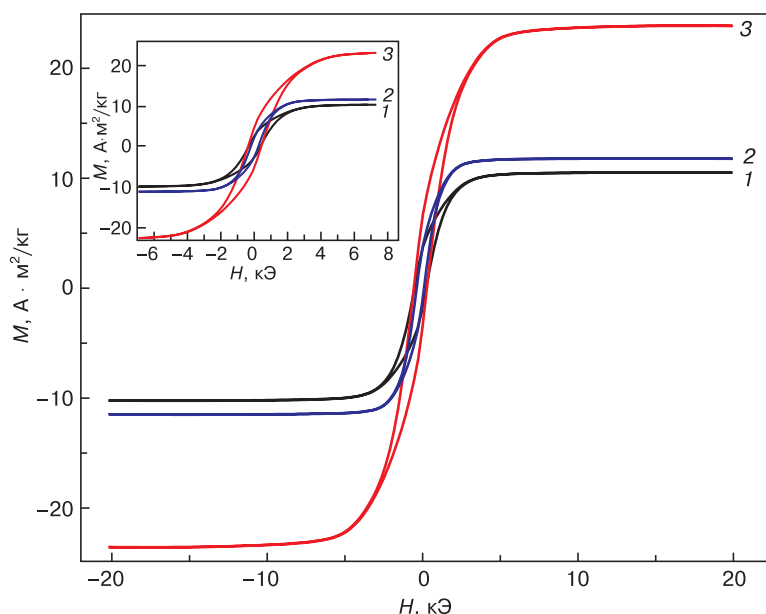


Рис. 9. Петли перемагничивания образцов нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при $T_{\text{синт}} = 800^\circ\text{C}$ с различным массовыми соотношениями металлов Ni : Co: 1 — 1 : 1; 2 — 4 : 1; 3 — 1 : 4

Fig. 9. Magnetization reversal loops of NiCo/C nanocomposites synthesized at $T_{\text{synth.}} = 800^\circ\text{C}$ with different mass ratios of Ni : Co metals: (1) 1 : 1, (2) 4 : 1, (3) 1 : 4

На рис. 8 представлены результаты измерения магнитных свойств нанокompозитов NiCo/C, синтезированных с соотношением Ni : Co = 1 : 1 при температуре $T = 800^\circ\text{C}$ для различных концентраций металлов в прекурсор, на вставке представлен фрагмент кривых.

Установлено, что при изменении концентрации металлов в прекурсор от 10 до 40 % (вес.) наблюдается рост намагниченности насыщения M_s нанокompозитов от 5,94 до 26,7 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ (более чем в 4 раза). В данном случае рост удельной намагниченности определяется двумя факторами: ростом относительного содержания наночастиц ферромагнитного сплава по отношению к объему матрицы, а также увеличением среднего размера наночастиц NiCo. При этом также наблюдается уменьшение значений коэрцитивной силы H_c для образцов нанокompозитов, содержащих большее количество металла, что

определяется ростом среднего размера наночастиц, т. е. размеры значительной части наночастиц превышают критический размер однодоменности, характерный для сплава NiCo. Для нанокompозитов NiCo/C с ростом концентрации металлов в прекурсор от 10 до 40 % (мас.) средний размер наночастиц увеличивается от 32 до 54 нм, что приводит к снижению значений H_c . Результаты магнитных измерений и исследования структуры приведены в табл. 2.

Таким образом, с увеличением содержания металлов наблюдается практически линейный рост намагниченности насыщения, что свидетельствует о прямой зависимости намагниченности от концентрации металла. Также рост намагниченности насыщения частично определяется увеличением размера наночастиц NiCo. Коэрцитивная сила полученных материалов определяется средним размером наночастиц, что приводит к ее снижению с ростом концентрации металлов за счет увеличения среднего размера наночастиц NiCo.

Установлено, что содержание Co в наночастицах сплава NiCo оказывает существенное влияние на магнитные характеристики нанокompозитов при соотношении Ni : Co = 1 : 1. Представляет интерес оценить влияние других соотношений металлов Ni : Co на магнитные характеристики сплава. С этой целью были синтезированы материалы с другими исходными массовыми соотношениями металлов Ni : Co = 1 : 4 и Ni : Co = 4 : 1 (рис. 9). Полученные образцы были синтезированы при идентичных условиях, т. е. выбраны одинаковые температуры синтеза, общие концентрации металлов и все промежуточные операции.

По результатам исследований удалось установить, что увеличение доли Co в прекурсор нанокompозита NiCo/C приводит к росту намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и остаточной намагниченности M_r .

Таблица 2

Магнитные характеристики нанокompозитов, синтезированных из прекурсоров с различным содержанием металлов [Magnetic characteristics of nanocomposites synthesized from precursors with different metal contents]

Концентрация металла в прекурсор, % (мас.)	M_r , $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ($\pm 0,5\%$)	M_s , $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ($\pm 0,5\%$)	H_c , Э ($\pm 0,5\%$)	M_r/M_s	d_{cp} , нм
10	1,87	5,94	386,5	0,31	32
20	2,69	10,28	370	0,26	38
30	4,24	20,1	337,5	0,21	47
40	4,63	26,7	287	0,17	54

Таблица 3

Магнитные характеристики нанокompозитов NiCo/C с различным соотношением металлов в прекурсор [Magnetic characteristics of NiCo/C nanocomposites with different metal ratios in the precursor]

Соотношение металлов (Ni : Co)	Доля Co, % (мас.)	M_r , А·м ² /кг (± 0,5 %)	M_s , А·м ² /кг (± 0,5 %)	H_c , Э (± 0,5 %)	M_r/M_s	$d_{ср.}$, нм
4 : 1	20	2,33	11,46	237	0,20	53
1 : 1	50	2,69	10,28	370	0,26	78
1 : 4	80	5	23,3	422	0,50	76

Установлено, что изменение соотношения металлов от Ni : Co = 4 : 1 до Ni : Co = 1 : 4 вызывает рост намагниченности от 11,46 до 23,3 А·м²/кг. Такое изменение хорошо согласуется с результатами РФА, которые показали, что для нанокompозита NiCo/C, синтезированного с соотношением металлов Ni : Co = 1 : 4 наблюдается наличие фазы сплава, имеющего состав Ni_{0,1}Co_{0,9}, тогда как при избытке никеля (состав Ni : Co = 4 : 1), состав сплава соответствует Ni_{0,6}Co_{0,4}. Также полученные результаты согласу-

ются со справочными данными по разнице намагниченности никеля и кобальта [23]. Т. е. формирование сплава с преобладанием кобальта, обладающего большей намагниченностью насыщения, приводит к росту намагниченности. При этом, за счет образования сплава критический размер однодоменности наночастиц существенно выше, чем для наночастиц как никеля, так и кобальта, что приводит к сильному росту коэрцитивной силы от 237 до 422 Э. Небольшая разница между значениями намагниченности насы-

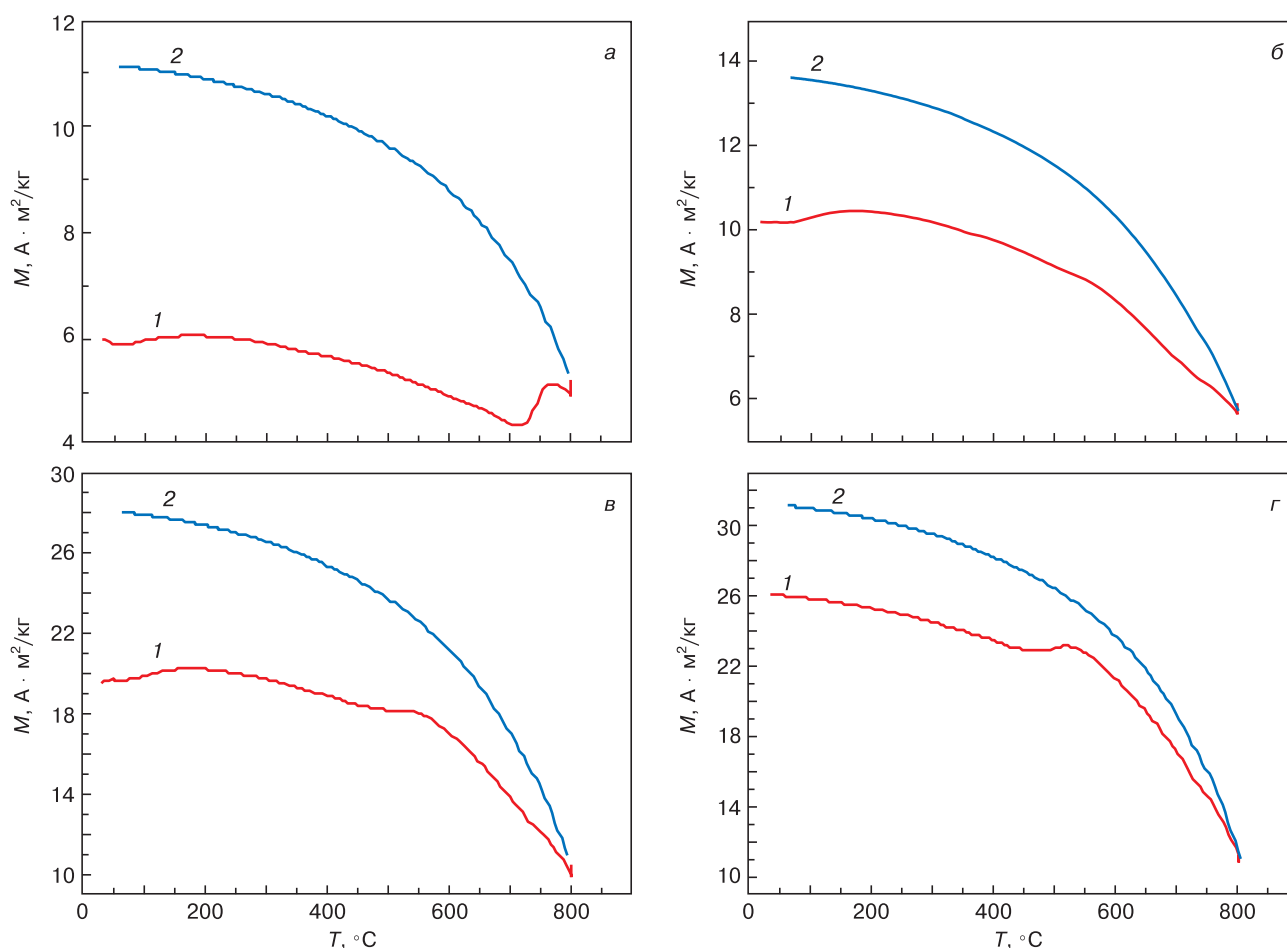


Рис. 10. Температурные зависимости намагниченности нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при $T = 800$ °C, с различным суммарным содержанием металла ($C_{Ni} = C_{Co}$), % (мас.): а — 10; б — 20; в — 30; г — 40; 1 — нагрев; 2 — охлаждение

Fig. 10. Temperature dependences of the magnetization of NiCo/C nanocomposites synthesized at $T = 800$ °C, with different total metal content ($C_{Ni} = C_{Co}$), wt. %: (a) 10, (б) 20, (в) 30, (г) 40, (1) heating, (2) cooling

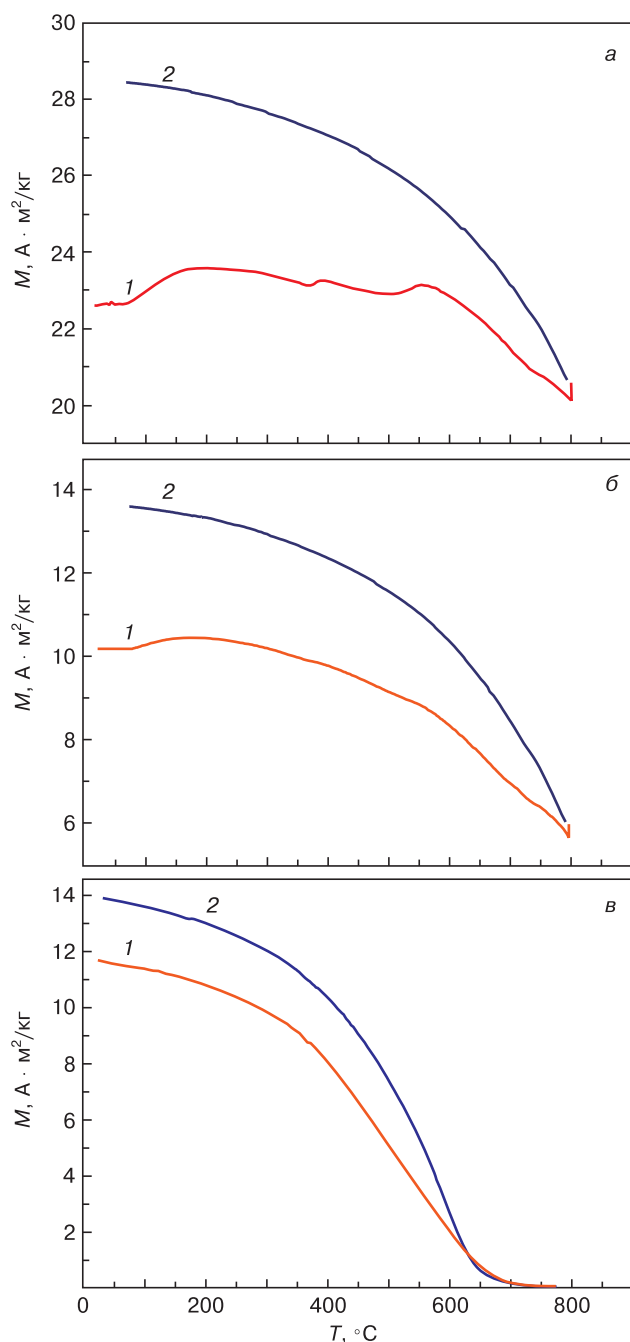


Рис. 11. Температурная зависимость намагниченности нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при $T = 800^\circ\text{C}$, с различным соотношением металлов Ni : Co ($C_{Me} = 20\%$): а — 1 : 4; б — 1 : 1; в — 4 : 1; 1 — нагрев; 2 — охлаждение

Fig. 11. Temperature dependence of the magnetization of the NiCo/C nanocomposites synthesized at $T = 800^\circ\text{C}$, with a different ratio of Ni : Co metals ($C_{Me} = 20\%$): (a) 1 : 4, (б) 1 : 1, (в) 4 : 1, (1) heating, (2) cooling

щения нанокompозитов с соотношением металлов в прекурсор $\text{Ni} : \text{Co} = 4 : 1$ и $\text{Ni} : \text{Co} = 1 : 1$ свидетельствует о формировании твердого раствора NiCo на основе никеля, тогда как для состава $\text{Ni} : \text{Co} = 1 : 4$ формируются наночастицы твердого раствора на основе кобальта.

Результаты магнитных измерений нанокompозитов NiCo/C и исследования структуры и размеров наночастиц NiCo приведены в табл. 3.

Анализ влияния концентрации металлов в нанокompозитах на термомагнитную зависимость намагниченности показал незначительные отличия (рис. 10), что связано в первую очередь с однородным фазовым составом формирующегося композита.

На рис. 11 представлен анализ влияния соотношения металлов в нанокompозитах, синтезированных при $T_{\text{синт.}} = 800^\circ\text{C}$, на температурные зависимости намагниченности.

Сопоставление результатов показало, что с ростом относительного содержания никеля в нанокompозитах происходит существенное снижение намагниченности. Для образцов с повышенным содержанием кобальта в магнитных кривых наблюдается несколько максимумов, характеризующихся ростом намагниченности.

Анализ температур, характерных для таких максимумов позволяет сделать вывод о различиях в фазовом составе нанокompозитов.

Для нанокompозитов с избытком кобальта могут образовываться одновременно наночастицы кобальта и сплава NiCo ($\sim 350^\circ\text{C}$). Затем за счет диффузионных процессов и коалесценции наночастиц происходит изменение состава твердого раствора ($\sim 570^\circ\text{C}$). Такие аномалии имеют существенно более низкий уровень в нанокompозитах, содержащих равные количества металлов. Продолжительный прогрев образцов в процессе термоциклирования (более 12 ч) при температурах, близких к температуре синтеза, приводит к стабилизации состава наночастиц сплава и росту намагниченности.

Заключение

Синтезированы металлоуглеродные нанокompозиты NiCo/C на основе полиакрилонитрила и гексагидратов хлорида никеля и кобальта под действием ИК-нагрева.

Установлено, что для нанокompозитов NiCo/C с соотношением металлов в прекурсор $\text{Ni} : \text{Co} = 1 : 4$ увеличение температуры синтеза от 350 до 800°C приводит к росту среднего размера кристаллитов от 34 до 76 нм, а также происходит увеличение параметра решетки от $0,3539$ до $0,3541$ нм, что свидетельствует о росте доли Co в сплаве.

Показано, что изменение соотношения металлов в прекурсор не приводит к существенным, наблюдаемым визуально, изменениям морфологии матрицы. Однако расчет распределения наночастиц металлов по размерам показал, что изменение концентрации металлов в прекурсор при одинаковой температуре синтеза существенно влияет на распределение наночастиц NiCo по размерам. Увеличение доли никеля в прекурсор от 20 до 80% при температуре синтеза 600°C приводит к смещению максимума пика распределения по размерам от 15 до 60 нм. С ростом концентрации металла в прекур-

соре происходит рост среднего размера наночастиц NiCo в составе нанокompозитов NiCo/C и увеличение концентрации наночастиц в углеродной матрице, что проявляется в росте намагнитченности нанокompозитов NiCo/C.

Увеличение концентрации металлов в пре-курсорe от 10 до 40 % (мас.) приводит к росту намагнитченности насыщения от 5,94 до 26,7 А · м²/кг, а также уменьшению коэрцитивной силы с 386 до 287 Э. Увеличение доли Co от 20 до 80 % (мас.) приводит к росту намагнитченности насыщения от 11,46 до 23,3 А · м²/кг.

Библиографический список

- Gondal M. A., Saleh T. A., Drmash Q. A. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using pulsed laser ablation in liquids and their optical characterization // Appl. Sur. Sci. 2012. V. 258, Iss. 18. P. 6982—6986. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.147
- Lizunova A. A., Efimov A. A., Arsenov P. V., Ivanov V. V. Influence of the sintering temperature on morphology and particle size of silver synthesized by spark discharge // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 307. P. 012081. DOI: 10.1088/1757-899X/307/1/012081
- Ming J. H., Bin L., Shu H. Magnetic field-induced solvothermal synthesis of one-dimensional assemblies of Ni Co alloy microstructures // Nano Research. 2008. V. 1. P. 303—313. DOI: 10.1007/s12274-008-8031-6
- Sudhakar P., Daniel B. S. S., Jeevanandam P. Synthesis of nanocrystalline Co-Ni alloys by precursor approach and studies on their magnetic properties // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323, Iss. 17. P. 2271—2280. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.04.006
- Shuaiwei Wen, Tao Yang, Naiqin Zhao, Liying Ma, Enzuo Liu. Ni-Co-Mo-O nanosheets decorated with NiCo nanoparticles as advanced electrocatalysts for highly efficient hydrogen evolution // Appl. Catalysis B: Environmental. 2019. V. 258. P. 117953. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117953
- Yirong Zhu, Zhibin Wu, Mingjun Jing, Xuming Yang, Weixin Song, Xiaobo Ji. Mesoporous NiCo₂S₄ nanoparticles as high-performance electrode materials for supercapacitors // J. Power Sources. 2015. V. 273. P. 584—590. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.144
- Zhang L., Gu F. X., Chan J. M., Wang A. Z., Langer R. S., Farokhzad O. C. Nanoparticles in medicine: Therapeutic applications and developments // Clinical Pharmacology & Therapeutics. 2008. V. 83, Iss. 5. P. 761—769. DOI: 10.1038/sj.clpt.6100400
- Arsenov P. V., Vlasov I. S., Efimov A. A., Minkov K. N., Ivanov V. V. Aerosol jet printing of platinum microheaters for the application in gas sensors // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 473. P. 012042. DOI: 10.1088/1757-899X/473/1/012042
- Efimov A. A., Arsenov P. V., Protas N. V., Minkov K. N., Urazov M. N., Ivanov V. V. Dry aerosol jet printing of conductive silver lines on a heated silicon substrate // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 307. P. 012082. DOI: 10.1088/1757-899X/307/1/012082
- Arsenov P. V., Efimov A. A., Protas N. V., Ivanov V. V. Influence of the operating parameters of the needle-plate electrostatic precipitator on the size distribution of aerosol particles // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 324. P. 012016. DOI: 10.1088/1757-899X/324/1/012016
- Danfeng Zhang, Fangxing Xu, Jin Lin, Zhenda Yang, Min Zhang. Electromagnetic characteristics and microwave absorption properties of carbon-encapsulated cobalt nanoparticles in 2–18-GHz frequency range // Carbon. 2014. V. 80. P. 103—111. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.08.044
- Juan Xiong, Zhen Xiang, Jing Zhao, Lunzhou Yu, Erbiao Cui, Bowen Deng, Zhicheng Liu, Rui Liu, Wei Lu. Layered NiCo alloy nanoparticles/nanoporous carbon composites derived from bimetallic MOFs with enhanced electromagnetic wave absorption performance // Carbon. 2019. V. 154. P. 391—401. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.07.096
- Cuiping Li, Jing Sui, Ziqiu Zhang, Xiaohui Jiang, Zhiming Zhang, Liangmin Yu. Microwave-assisted synthesis of tremella-like NiCo/C composites for efficient broadband electromagnetic wave absorption at 2–40-GHz // Chem. Eng. J. 2019. V. 375. P. 122017. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122017
- Saichun Hu, Yuming Zhou, Man He, Qiang Liao, Haiyong Yang, Haifang Li, Ran Xu, Qinghua Ding. Hollow Ni-Co layered double hydroxides-derived NiCo-alloy@C₃N₄ microtubule with high-performance microwave absorption // Mater. Lett. 2018. V. 231. P. 171—174. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.08.048
- Weichun Ye, Jiajia Fu, Qin Wang, Chunming Wang, Desheng Xue. Electromagnetic wave absorption properties of NiCoP alloy nanoparticles decorated on reduced graphene oxide nanosheets // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 395. P. 147—151. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.07.087
- Kozhitov L. V., Kuzmenko A. P., Kozhitov S. L., Muratov D. G., Harseev V. A., Rodionov V. V., Popkova A. V., Matveev K. E., Yakushko E. V. Influence of the ratio of metal composed nanocomposites Fe-Co/C on phase composition // J. Nano-Electron. Phys. 2013. V. 5, N 4. P. 04008.
- Kozhitov L. V., Muratov D. G., Yakushko E. V., Kozhitov S. L., Savchenko A. G., Shchetin I. V., Emelyanov S. G., Chervjakov L. M. The synthesis of metalcarbon nanocomposite Ni/C on the basis of polyacrylonitrile // J. Nano-Electron. Phys. 2013. V. 5, N 4. P. 04007.
- Kozhitov L. V., Bulatov M. F., Korovushkin V. V., Kostishin V. G., Muratov D. G., Shipko M. N., Emelyanov S. G., Yakushko E. V. The formation and study of the FeCo nanoparticles alloy in structure of metal-carbon nanocomposites FeCo/C // J. Nano-Electron. Phys. 2015. V. 7, N 4. P. 04103.
- Kozhitov L., Kuzmenko A., Muratov D., Rodionov V., Popkova A., Yakushko E., Dobromyslov M. Influence of structural features and physico-chemical properties of metal-carbon nanocomposites with ferromagnetic metal inclusions on microwave radiation // J. Nano-Electron. Phys. 2014. V. 6, N 3. P. 03024.
- Muratov D. G., Kozhitov L. V., Emelyanov S. G., Yakushko E. V., Bulatov M. F. The influence of synthesis temperature on the structure, composition and magnetic properties of nanocomposites NiCo/C // J. Nano-Electron. Phys. 2015. V. 7, N 4. P. 04071
- Yakushko E. V., Kozhitov L. V., Muratov D. G., Kostishin V. G. NiCo/C nanocomposites: Synthesis and magnetic properties // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61, N 12. P. 1591—1595. DOI: 10.1134/S0036023616120202
- Ghimbeu C. M., Le Meins J.-M., Zlotea C., Vidal L., Schroedj G., Latroche M., Vix-Guterl C. Controlled synthesis of NiCo nanoalloys embedded in ordered porous carbon by a novel soft-template strategy // Carbon. 2014. V. 67. P. 260—272. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.089
- Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Либроком, 2011. 116 с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00403, а также при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов № СП-691.2019.1 и Гранта Президента № МК-2483.2019.3.

Статья поступила в редакцию 18 октября 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2019, vol. 22, no. 2, pp. 92—103.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-92-103

The controllable magnetic properties of NiCo/C nanocomposites

E. V. Yakushko^{1,§}, L. V. Kozhitov¹, D. G. Muratov^{1,2}, D. Yu. Karpenkov³, A. V. Popkova⁴

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

²*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS,
29 Leninsky Prospekt, Moscow 119991, Russia*

³*Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia*

⁴*Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia*

Annotation. The NiCo/C metal–carbon nanocomposites based on the NiCl₂/CoCl₂/Polyacrylonitrile (PAN) precursors were synthesized using IR heating. The results of studies of NiCo/C nanocomposites by X-ray phase analysis, transmission electron microscopy, and vibration magnetometry showed the dependence of the structure and properties of NiCo/C nanocomposites on the synthesis temperature, concentration, and metal ratio in the precursor. According to the results of the X-ray phase analysis, it was found that during the IR pyrolysis of the precursor, NiCo metal nanoparticles are stabilized in the carbon matrix, an increase in the synthesis temperature from 350 to 800 °C leads to an increase in the average size of nio nanoparticles from 10 to 80 nm, it is established that the formation of the alloy occurs due to the gradual dissolution of cobalt in nickel with the simultaneous transition of cobalt from the hcp modification to FCC. The structure of nanocomposites was shown by transmission electron microscopy of samples synthesized at 600 °C. It was found that with an increase in the metal concentration in the precursor from 10 to 40 wt.%, the average size of NiCo nanoparticles increases and the concentration of nanoparticles in the carbon matrix increases. The study of the magnetic properties of nanocomposites showed that with an increase in the content of metals in the precursor from 10 to 40 wt.%, an almost linear increase in the saturation magnetization from 5.94 to 25.7 A · m²/kg is observed. A change in the ratio of metals from Ni : Co = 4 : 1 to Ni : Co = 1 : 4 causes an increase in magnetization from 11.46 to 23.3 A · m²/kg.

Keywords: nanocomposites, magnetic nanoparticles, nanomaterials, NiCo, IR heating, polymer nanomaterials

References

- Gondal M. A., Saleh T. A., Drmosh Q. A. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using pulsed laser ablation in liquids and their optical characterization. *Appl. Sur. Sci.*, 2012, vol. 258, no. 18, pp. 6982—6986. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.147
- Lizunova A. A., Efimov A. A., Arsenov P. V., Ivanov V. V. Influence of the sintering temperature on morphology and particle size of silver synthesized by spark discharge. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, vol. 307, p. 012081. DOI: 10.1088/1757-899X/307/1/012081
- Ming J. H., Bin L., Shu H. Magnetic field-induced solvothermal synthesis of one-dimensional assemblies of Ni Co alloy microstructures. *Nano Research*, 2008, vol. 1, pp. 303—313. DOI: 10.1007/s12274-008-8031-6
- Sudhakar P., Daniel B. S. S., Jeevanandam P. Synthesis of nanocrystalline Co–Ni alloys by precursor approach and studies on their magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2011, vol. 323, no. 17, pp. 2271—2280. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.04.006
- Shuaiwei Wen, Tao Yang, Naiqin Zhao, Liying Ma, Enzuo Liu. Ni–Co–Mo–O nanosheets decorated with NiCo nanoparticles as advanced electrocatalysts for highly efficient hydrogen evolution. *Appl. Catalysis B: Environmental*, 2019, vol. 258, p. 117953. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117953
- Yirong Zhu, Zhibin Wu, Mingjun Jing, Xuming Yang, Weixin Song, Xiaobo Ji. Mesoporous NiCo₂S₄ nanoparticles as high-performance electrode materials for supercapacitors. *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, pp. 584—590. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.144
- Zhang L., Gu F. X., Chan J. M., Wang A. Z., Langer R. S., Farokhzad O. C. Nanoparticles in medicine: Therapeutic applications and developments. *Clinical Pharmacology & Therapeutics*, 2008, vol. 83, no. 5, pp. 761—769. DOI: 10.1038/sj.cpt.6100400
- Arsenov P. V., Vlasov I. S., Efimov A. A., Minkov K. N., Ivanov V. V. Aerosol jet printing of platinum microheaters for the application in gas sensors. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, vol. 473, p. 012042. DOI: 10.1088/1757-899X/473/1/012042
- Efimov A. A., Arsenov P. V., Protas N. V., Minkov K. N., Urazov M. N., Ivanov V. V. Dry aerosol jet printing of conductive silver lines on a heated silicon substrate. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, vol. 307, p. 012082. DOI: 10.1088/1757-899X/307/1/012082
- Arsenov P. V., Efimov A. A., Protas N. V., Ivanov V. V. Influence of the operating parameters of the needle–plate electrostatic precipitator on the size distribution of aerosol particles. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, vol. 324, p. 012016. DOI: 10.1088/1757-899X/324/1/012016
- Danfeng Zhang, Fangxing Xu, Jin Lin, Zhenda Yang, Min Zhang. Electromagnetic characteristics and microwave absorption properties of carbon-encapsulated cobalt nanoparticles in 2–18-GHz frequency range. *Carbon*, 2014, vol. 80, pp. 103—111. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.08.044
- Juan Xiong, Zhen Xiang, Jing Zhao, Lunzhou Yu, Erbiao Cui, Bowen Deng, Zhicheng Liu, Rui Liu, Wei Lu. Layered NiCo alloy nanoparticles/nanoporous carbon composites derived from bimetallic MOFs with enhanced electromagnetic wave absorption performance. *Carbon*, 2019, vol. 154, pp. 391—401. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.07.096
- Cuiping Li, Jing Sui, Ziqiu Zhang, Xiaohui Jiang, Zhiming Zhang, Liangmin Yu. Microwave-assisted synthesis of tremella-like NiCo/C composites for efficient broadband electromagnetic wave absorption at 2–40 GHz. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 375, p. 122017. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122017
- Saichun Hu, Yuming Zhou, Man He, Qiang Liao, Haiyong Yang, Haifang Li, Ran Xu, Qinghua Ding. Hollow Ni–Co layered double hydroxides-derived NiCo–alloy@g-C₃N₄ microtubule with high-performance microwave absorption. *Mater. Lett.*, 2018, vol. 231, pp. 171—174. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.08.048

Information about authors:

Egor V. Yakushko^{1,§}: Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor (yakushko@misiss.ru); **Lev V. Kozhitov**¹: Dr. Sci. (Eng.), Professor (kozhitov@misiss.ru); **Dmitry G. Muratov**^{1,2}: Cand. Sci. (Eng.) (muratovdg@yandex.ru); **Dmitry Yu. Karpenkov**³: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher; **Alena V. Popkova**⁴: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher

§ Corresponding author

15. Weichun Ye, Jiajia Fu, Qin Wang, Chunming Wang, Desheng Xue. Electromagnetic wave absorption properties of NiCoP alloy nanoparticles decorated on reduced graphene oxide nanosheets. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2015, vol. 395, pp. 147—151. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.07.087
16. Kozhitov L. V., Kuzmenko A. P., Kozhitov S. L., Muratov D. G., Harseev V. A., Rodionov V. V., Popkova A. V., Matveev K. E., Yakushko E. V. Influence of the ratio of metal composed nanocomposites Fe—Co/C on phase composition. *J. Nano—Electron. Phys.*, 2013, vol. 5, no. 4, p. 04008.
17. Kozhitov L. V., Muratov D. G., Yakushko E. V., Kozhitov S. L., Savchenko A. G., Shchetinin I. V., Emelyanov S. G., Chervjakov L. M. The synthesis of metalcarbon nanocomposite Ni/C on the basis of polyacrylonitrile. *J. Nano—Electron. Phys.*, 2013, vol. 5, no. 4, p. 04007.
18. Kozhitov L. V., Bulatov M. F., Korovushkin V. V., Kostishin V. G., Muratov D. G., Shipko M. N., Emelyanov S. G., Yakushko E. V. The formation and study of the FeCo nanoparticles alloy in structure of metal—carbon nanocomposites FeCo/C. *J. Nano—Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 4, p. 04103.
19. Kozhitov L., Kuzmenko A., Muratov D., Rodionov V., Popkova A., Yakushko E., Dobromyslov M. Influence of structural features and physico—chemical properties of metal—carbon nanocomposites with ferromagnetic metal inclusions on microwave radiation. *J. Nano—Electron. Phys.*, 2014, vol. 6, no. 3, p. 03024.
20. Muratov D. G., Kozhitov L. V., Emelyanov S. G., Yakushko E. V., Bulatov M. F. The influence of synthesis temperature on the structure, composition and magnetic properties of nanocomposites NiCo/C. *J. Nano—Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 4, p. 04071
21. Yakushko E. V., Kozhitov L. V., Muratov D. G., Kostishin V. G. NiCo/C nanocomposites: Synthesis and magnetic properties. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 12, pp. 1591—1595. DOI: 10.1134/S0036023616120202
22. Ghimbeu C. M., Le Meins J.—M., Zlotea C., Vidal L., Schroddj G., Latroche M., Vix—Guterl C. Controlled synthesis of NiCo nanoalloys embedded in ordered porous carbon by a novel soft—template strategy. *Carbon*, 2014, vol. 67, pp. 260—272. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.089
23. Tarasevich Yu. Yu. *Perkolyatsiya: teoriya, prilozheniya, algoritmy* [Percolation: theory, applications, algorithms]. Moscow: Librocom, 2011, 116 p. (In Russ.)

Acknowledgments.

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the framework of the scientific project No. 18—33—00403, as well as with the financial support of the scholarship of the President of the Russian Federation for young scientists and graduate students No. SP—691.2019.1 and President's Grant No. MK—2483.2019.3.

Received October 18, 2019

Транспортные свойства ориентированной и изотропной бумаги из одностенных углеродных нанотрубок

М. С. Галков^{1,§}, Н. П. Степина², М. Р. Предтеченский¹,
А. Е. Безродный¹, В. В. Кириенко², А. В. Двуреченский²

¹ OCSiAl Group, 1804 Embarcadero Rd., Suite 202, Пало Альто, Калифорния, 94303, США

² Институт физики полупроводников имени А. В. Ржанова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Россия

Аннотация. Бумага (*buckypaper* – BP) из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) является перспективным материалом для использования в качестве компонентов микро– и наноэлектроники, в которых требуется высокая удельная электро– и теплопроводность, а также высокая удельная прочность. Изотропные образцы BP из ОУНТ сформированы фильтрацией дисперсии из ОУНТ для удаления растворителя. Для увеличения проводимости BP проводилась ориентация ОУНТ вдоль выделенного направления, а также дополнительное легирование ОУНТ в парах йода. Ориентация ОУНТ осуществлялась с помощью экструзии через щель раствора из ОУНТ. Проведено сравнение температурных зависимостей электропроводности изотропных, ориентированных и легированных образцов BP для выявления механизма проводимости и роли ориентации ОУНТ. Показано, что ориентирование пучков ОУНТ вдоль выделенного направления позволяет увеличить проводимость BP с $\sim 10^3$ См/см до $\sim 10^4$ См/см, а легирование ориентированных образцов в парах йода увеличивает электропроводность еще на порядок. Механизм низкотемпературной проводимости по BP описан флуктуационно–индуцированным туннелированием носителей заряда между пучками ОУНТ.

Ключевые слова: бумага из одностенных углеродных нанотрубок, *buckypaper*, легирование, транспортные свойства

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) с момента их открытия С. Иидзимой в 1991 г. [1] были объектом многочисленных исследований благодаря своим уникальным свойствам. В зависимости от методов и условий синтеза различают одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) с открытыми или закрытыми концами. Большое aspectное соотношение УНТ (диаметр УНТ изменяется от 1 до 100 нм, а длина может достигать нескольких микрометров) приводит к возникновению выраженного эффекта квантового ограничения и квазиодномерному поведению электропроводности.

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают уникальными электрическими, температурными и механическими свойствами. В частности, электропроводность ОУНТ может превышать проводимость меди более чем в три раза [2–6], предел

прочности при растяжении достигает 100 ГПа, а теплопроводность может составлять до 5800 В/мК [7], что почти в три раза превышает теплопроводность алмаза. Эти физические свойства делают УНТ перспективным материалом для использования в качестве компонентов микро– и наноэлектроники, углеродных элементов литий–ионных аккумуляторов, электродов электрохимического катализа и носителей катализатора, а также синтеза новых материалов для имплантируемых и носимых биотопливных элементов и т. д. [8–10].

Наиболее перспективным материалом является так называемая бумага из ОУНТ — *buckypaper* (BP), представляющая собой плоские структуры толщиной несколько десятков микрометров, которые состоят из большого числа ОУНТ. Слои взаимодействуют друг с другом за счет сил Ван–дер–Ваальса и образуют особо прочную и долговечную структуру. Благодаря достаточно высокой электропроводности BP (10^3 – 10^5 См/м) [8–14] возможно её применение в самых различных областях. Так, BP используют в системах антиобледенения [9]; при изготовлении электродов [15], преобразователей (актуаторов) [16, 17], датчиков [18], токоприемников в литий–ионных аккумуляторах [8, 9], органических светодиодов [19] и электромагнитных экранов [20], а также для

Галков Михаил Сергеевич^{1,§} — научный сотрудник, e-mail: galkov.michael@gmail.com; Степина Наталья Петровна² — доктор физ.–мат. наук, доцент, старший научный сотрудник, e-mail: Nstepina@mail.ru; Безродный Александр Евгеньевич¹; Кириенко Виктор Владимирович¹; Двуреченский Анатолий Васильевич² — доктор физ.–мат. наук, член–корр. РАН, e-mail: anatoly_dv@mail.ru

§ Автор для переписки

эффективной молниезащиты летательных аппаратов за счет более эффективного заземления разряда [21].

Серийное промышленное применение ВР требует обеспечения ее высокой электропроводности. Электропроводность отдельных УНТ может достигать до 10^6 См/м [2—4], однако, для массива, состоящего из множества УНТ (как, например, ВР), она резко падает до 10^1 — 10^3 См/см из-за наличия контактного сопротивления между пучками ОУНТ [5, 6]. Поэтому в настоящее время важной задачей является сохранение электрических свойств отдельной УНТ в макроструктурах.

Распространенными методами увеличения проводимости являются ориентирование ОУНТ вдоль выделенного направления, а также легирование ОУНТ. Авторы работы [22] подготовили путем вытяжки пленку из ориентированных вдоль одного направления МУНТ, выращенных на твердотельной подложке в виде структуры «лес». Однако, несмотря на ориентирование МУНТ, электрическое сопротивление таких структур оказалось достаточно высоким. Более того, после формирования подобных лент в них могут оставаться примеси, образованные в процессе синтеза МУНТ на подложке [23].

В работе [24] показано, что электропроводность образца ВР, состоящего из разупорядоченных пучков ОУНТ, отличается на два порядка от электропроводности волокна, состоящего из ориентированных вдоль выделенного направления пучков ОУНТ, что служит доказательством влияния ориентации ОУНТ на электропроводность. Авторы работы [25] демонстрируют, что легирование калием также позволяет увеличить электропроводность волокна из ОУНТ. Влияние легирования на проводимость ОУНТ изучалось и в работе [26], но не для ВР, а для волокон из ОУНТ. Электропроводность волокна из ОУНТ, легированного йодом, была достаточно высокой (порядка 10^5 См/м).

Ниже предложен простой метод создания ориентированных ВР, состоящих из ОУНТ, и рассмотрен механизм транспорта в ВР в зависимости от ориентации ОУНТ и степени их легирования йодом.

Изготовление образцов buckypaper

Для создания образцов ВР использовали ОУНТ (TUBALL™, фирма-производитель OCSiAl, Россия [27]), выращенные методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) и химически очищенные от примесей до содержания ОУНТ >99 % (мас.). По данным метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии наличие остаточных частиц металлов и прочих загрязнений составляет менее 1 % (мас.). На рис. 1 приведено изображение ОУНТ, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Изотропные образцы ВР получали по следующей методике.

Синтезированные агломераты ОУНТ обрабатывали ультразвуком в этаноле для их диспергации на более мелкие частицы, затем полученную суспензию фильтровали через полиэтиленовую мембрану с пористостью 60 %. После фильтрации этанола на обратной стороне мембраны образовывался тонкий лист из ОУНТ. Для удаления остатков растворителя, влияющих на сопротивление материала, полученные образцы ВР дополнительно прогревали при температуре 110 °С в течение 24 ч.

Одной из основных задач при изготовлении ориентированных образцов ВР является растворение ОУНТ в растворителе. Данная задача достаточно сложна вследствие высокой энергии связи, обусловленной ван-дер-ваальсовым взаимодействием между нанотрубками. Последние исследования показали [28, 29], что ОУНТ могут переходить в раствор при использовании в качестве растворителя хлорсульфоновой кислоты (**ХСК**). На основании этих данных авторы проводили прямое растворение протонированных ОУНТ в ХСК, которое происходит за счет дефектов на поверхности ОУНТ, а также за счет ковалентно связанных молекулярных групп на поверхности ОУНТ, образовавшихся после химической обработки ОУНТ [14, 28]. Общепринятым механизмом сольватации ОУНТ в ХСК является электростатическое отталкивание между протонированными ОУНТ [30].

Длина разделенных таким образом ОУНТ, измеренная с помощью атомно-силового микроскопа, составила $\sim 7 \pm 0,8$ мкм. Средний диаметр нанотрубок, определенный методом спектроскопии комбинационного рассеяния, составил $\sim 1,6 \pm 0,15$ нм.

Для получения ориентированных образцов ВР (аналогично методу *doctorblade* [19]) вязкий раствор ОУНТ в ХСК пропускали через узкую щель шириной 300 мкм (рис. 2). Затем тонкий слой раствора,

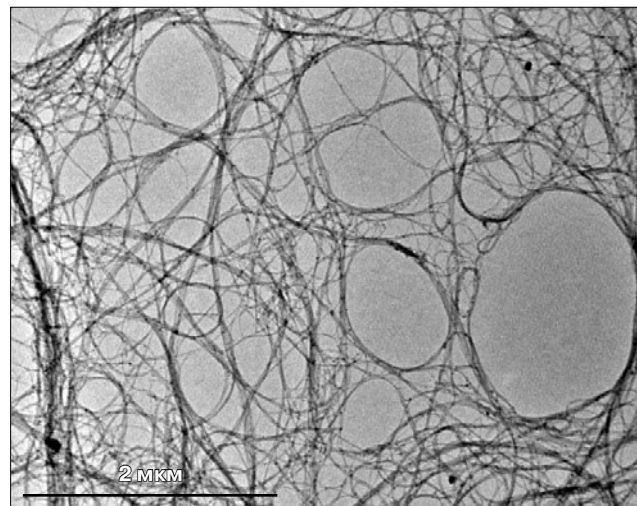


Рис. 1. ПЭМ-изображение ОУНТ (TUBALL™, OCSiAl)
Fig. 1. TEM image of TUBALL™, OCSiAl

нанесенный на подложку, коагулировали путем окунания образца в ацетон и извлекали из раствора в виде твердой плоской структуры. На завершающем этапе образец ВР дополнительно промывали в дистиллированной воде и сушили при температуре 150 °С в вакууме в течение 24 ч. На рис. 3, а и б приведено изображение образца ВР с изотропными и ориентированными пучками ОУНТ, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 3, в представлено изображение образца с ориентированными пучками ОУНТ, вырезанного из образца большого размера (~20—30 см). Процесс легирования образцов ВР состоял в воздействии паров йода при комнатной температуре в течение различного периода времени.

Электрические свойства одностенных углеродных нанотрубок

Для снижения контактного сопротивления на поверхность ВР осаждали золото с последующей припайкой серебряной проволоки с использованием индия. Измерения электрической проводимости G и ее температурной зависимости $G(T)$ выполняли четырехточечным методом на постоянном токе с

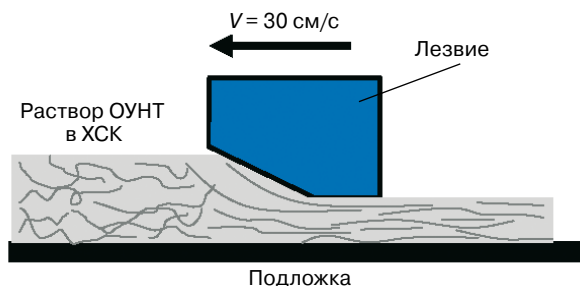


Рис. 2. Схема морфологических изменений пучков ОУНТ, полученных методом «doctor blade».
 V — скорость движения лезвия

Fig. 2. Schematic diagram of the morphological changes of CNT bundles by the «doctor blade» method; V is speed of blade movement

помощью источника Keithley 6430 и вольтметра Keithley 6514. Исследуемый образец помещался на кварцевую подложку. Проведенные измерения выявили значительное различие в показаниях электропроводности между двух- и четырехточечными методами, что говорит о большом вкладе контактного сопротивления в полное сопротивление системы. По этой причине все экспериментальные данные, представленные ниже, получены при использовании четырехточечного метода.

Для понимания механизма переноса были проанализированы температурные зависимости проводимости $G(T)$ для ВР с изотропно расположенными ОУНТ (*isotropic*), с ориентированными ОУНТ (*ordered*) и для ВР с ориентированными ОУНТ после дополнительного легирования в парах йода.

На рис. 4 приведена зависимость $G(T)$ для ВР-структур с различной ориентацией ОУНТ. Из рис. 4 видно, что ориентация пучков ОУНТ вдоль выделенного направления (кривая 1) увеличивает проводимость ВР с $\sim 10^3 \text{ См/см}$ до $\sim 10^4 \text{ См/см}$. Как изотропные ВР, так и ориентированные образцы ВР демонстрируют низкое сопротивление с температурной зависимостью металлического типа выше $\sim 130 \text{ К}$ (см. вставку на рис. 4). Ниже этой температуры мы наблюдаем падение проводимости при понижении температуры, соответствующем полупроводниковому характеру $G(T)$. Такой характер электропроводности обычно наблюдается в системах УНТ с широким диапазоном изменения температуры перехода T_c . В частности было показано, что температура T_c для волокон ОУНТ может изменяться в пределах от 40 К до температуры, превышающей комнатную [31, 32].

Изменение характера зависимости $G(T)$ должно определяться структурными свойствами матриц УНТ. Для того, чтобы эти зависимости были близки к характерным для металлов, необходимо синтезировать структуры с более высоким содержанием

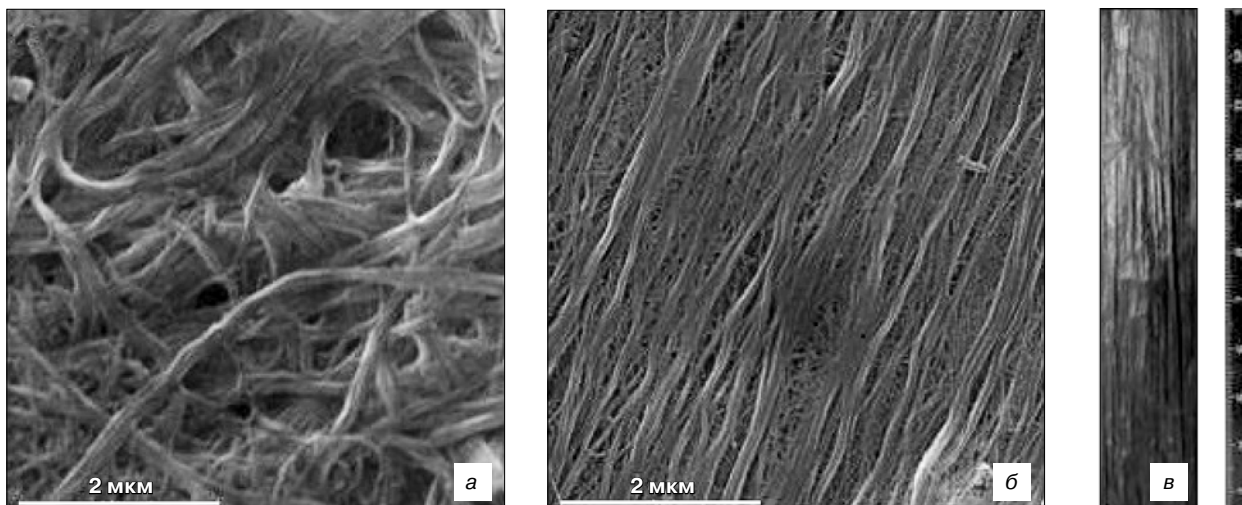


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов изотропной ВР (а), ориентированной ВР (б) и ВР с ориентированными пучками ОУНТ (в)
Fig. 3. SEM image of a buckypaper with isotropic (a) and oriented (б) SWCNT, (в) photograph of the BP with oriented bundles

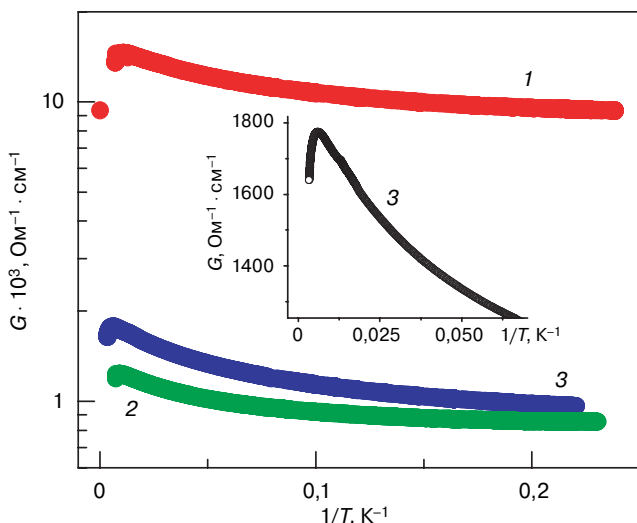


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности для различных образцов ВР: 1 — образцы с ориентацией пучков ОУНТ вдоль выделенного направления; 2 (зеленая) — образцы с ориентацией пучков ОУНТ перпендикулярно выделенному направлению; 3 — изотропные образцы. Вставка — увеличенное изображение высокотемпературного участка кривой электропроводности для изотропного образца ВР

Fig. 4. Temperature dependence of conductivity for different nanotube orientations. Inset is enhanced image of the high-temperature part for isotropic sample

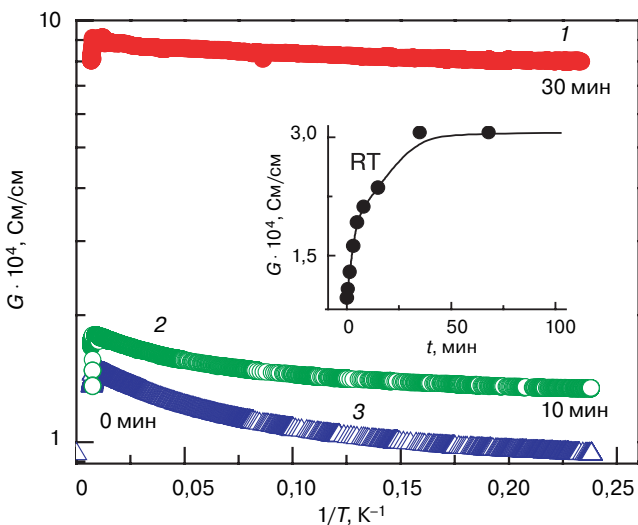


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности ориентированных образцов ВР, легированных йодом: 1 — образцы с ориентацией пучков ОУНТ вдоль выделенного направления; 2 — образцы с ориентацией пучков ОУНТ перпендикулярно выделенному направлению; 3 — изотропные образцы. Вставка — электропроводность образцов при комнатной температуре, в зависимости от времени выдержки в парах йода

Fig. 5. Temperature dependence of iodine doped alignment samples. Inset is conductance of the samples in the iodine treatment time measured at room temperature

металлических и ориентированных ОУНТ, и с низким уровнем загрязнения различными примесями [32—36]. Дополнительное легирование позволяет повысить проводимость полупроводниковых ОУНТ, делая T_c ниже. Таким образом, изменение зависи-

мости $G(T)$ позволяет качественно понять свойства массива из ОУНТ и оценить возможность его применения для различных задач, требующих высокой проводимости структур.

В исследованных изотропных образцах наблюдается более выраженный полупроводниковый характер зависимости $G(T)$ по сравнению с ориентированными образцами: больший наклон зависимости $G(T)$. Проводимость ориентированных образцов, измеренная вдоль ориентации ОУНТ, превышает поперечную величину проводимости, также как и величину проводимости изотропных образцов, более чем на порядок. По мнению авторов, ориентирование УНТ может привести к увеличению плотности между трубками и уменьшению контактного сопротивления между ними. Для дальнейшего повышения проводимости ориентированных образцов ВР было проведено легирование ОУНТ в парах йода. Образцы помещались в колбу с йодом и выдерживались в ней в течение разного периода времени. Известно, что легирование йодом создает p -тип проводимости ОУНТ [37]. На рис. 5 приведены температурные зависимости электропроводности ориентированного образца, легированного йодом. Из рис. 5 видно, что легирование йодом дополнительно увеличивает проводимость на порядок. Зависимость электропроводности ориентированного образца от времени легирования йодом, измеренная при комнатной температуре, приведена на вставке к рис. 5. На вставке видно, что насыщение достигается уже через 30—40 мин легирования в парах йода.

Существует два фактора, которые влияют на проводимость в макрообъектах, состоящих из ОУНТ [38]. Первый фактор связан с флуктуационно-индуцированным туннелированием, описанным в работе [39] для структур с металлическими областями, соединенные за счет туннелирования электронов через изолирующую матрицу. Авторы работы [39] показали, что основной вклад в проводимость обусловлен флуктуациями напряжения в туннельных переходах, соединяющих металлические области (в нашем случае проводящие пучки из ОУНТ). Второй фактор связан со свойствами самих проводящих пучков. Мы рассмотрим только механизм флуктуационного туннелирования, так как именно он определяет участок с полупроводниковым характером проводимости кривой $G(T)$. При высоких температурах флуктуационное туннелирование описывается простыми активационными зависимостями, в то время как при низких температурах наблюдается температурно-независимый характер проводимости. При промежуточных температурах проводимость определяется свойствами туннельного барьера. Характер проводимости при низких температурах можно описать туннелированием электронов между различными проводящими

областями, вызванными тепловыми флуктуациями [40]:

$$\ln \rho \sim \frac{T_0}{T + T_1}.$$

Температура T_0 является аналогом энергии активации и соответствует энергии барьера $E_0 \sim k_B T_0$. При $T = T_0$ энергии флуктуаций достаточно велики, чтобы преодолеть барьер, при этом соотношение T_0/T_1 характеризует вероятность туннелирования при низких температурах в отсутствие флуктуаций. В этом случае туннелирование между металлическими областями с малой энергией электростатического заряда ($< k_B T$) происходит без участия фоонов, когда энергия состояний на противоположных сторонах барьера одинакова.

Параметры подгонки экспериментальных данных [Parameters of fitting the experimental data]

Образец ОУНТ	T_1 , К	T_0 , К	T_0/T_1
⊥ ориентации ОУНТ	23,3	14	0,6
Изотропный	12,6	11,8	0,93
ориентации ОУНТ	12,3	8,9	0,72
Легирование 10 мин	7,3	1,4	0,19
Легирование 30 мин	7	1,25	0,18

Подгонка низкотемпературных участков кривых $G(T)$ в рамках данной модели показывает (см. таблицу), что температура T_0 , представляющая собой аналог энергии активации, резко уменьшается вследствие легирования ориентированных образцов ОУНТ йодом.

Заключение

Высокопроводящие ориентированные образцы ВР, состоящие из ОУНТ, были изготовлены путем экструзии через узкую щель вязкого раствора (300 мкм) протонированных ОУНТ в ХСК. При измерении температурной зависимости образцов ВР наблюдалось два различных режима в зависимости проводимости от температуры: высокотемпературное металлическое поведение и низкотемпературное полупроводниковое поведение. Поведение электропроводности в низкотемпературном режиме связано с прыжковой проводимостью между отдельными ОУНТ, которая определяется величиной барьера, зависящего от степени упаковки ОУНТ и, следовательно, от их ориентации. Легирование увеличивает проводимость самих ОУНТ, что приводит к уменьшению полупроводникового вклада. Показано, что ориентация увеличивает проводимость ВР, более чем на порядок. Дополнительная обработка ВР йодом при комнатной температуре вызывает увеличение проводимости еще на порядок. Для объяснения экс-

периментальных транспортных данных использовался механизм флуктуационно-индуцированного туннелирования. Полученные высокие значения проводимости для изотропных и ориентированных образцов ВР открывают перспективы для многочисленных применений.

Библиографический список

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. V. 354. P. 56—58. DOI: 10.1038/354056a0
2. Yosida Y., Oguro I. Variable range hopping conduction in bulk samples composed of single-walled carbon nanotubes // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86. P. 999—1003. DOI: 10.1021/la401264r
3. Takano T., Takenobu T., Iwasa Y. Enhancement of carrier hopping by doping in single walled carbon nanotube films // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008. V. 77. P. 124709—124713. DOI: 10.1143/JPSJ.77.124709
4. Skakalova V., Kaiser A. B., Osvath Z., Vertesy G., Biro L. P., Roth S. Ion irradiation effects on conduction in single-wall carbon nanotube networks // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2008. V. 90. P. 597—602. DOI: 10.1007/s00339-007-4383-0
5. Benoit J. M., Corraze B., Chauvet O. Localization, coulomb interactions and electrical heating in single-wall carbon nanotubes/polymer composites // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65, Iss. 24. P. 241405—241408. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.241405
6. McIntosh G. C., Kim G. T., Park J. G., Krstic V., Burghard M., Jhang S. H., Lee S. W., Roth S., Park Y. W. Orientation dependence of magneto-resistance behaviour in a carbon nanotube rope // *Thin Solid Films*. 2002. V. 417. P. 67—71. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00592-8
7. Hone J., Whitney M., Piskoti C., Zettl A. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. P. 2514—2516. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.R2514
8. Zhang J., Jiang D., Peng H.-X., Qin F. Enhanced mechanical and electrical properties of carbon nanotube buckypaper by in situ cross-linking // *Carbon*. 2013. V. 63. P. 125—132. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.06.047
9. Chu H., Zhang Z., Liu Y., Leng J. Self-heating fiber reinforced polymer composite using meso/macropore carbon nanotube paper and its application in deicing // *Carbon*. 2014. V. 66. P. 154—163. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.053
10. Gross A. J., Holzinger M., Cosnier S. Buckypaper bioelectrodes: Emerging materials for implantable and wearable biofuel cells // *Energy Environ. Sci.* 2018. V. 11. P. 1670—1687. DOI: 10.1039/C8EE00330K
11. Chen I.-W. P., Liang R., Zhao H., Wang B., Zhang C. Highly conductive carbon nanotube buckypapers with improved doping stability via conjugational cross-linking // *Nanotechnology*. 2011. V. 22. P. 485708—485714. DOI: 10.1088/0957-4484/22/48/485708
12. Wenjun Ma, Li Song, Rong Yang, Taihua Zhang, Yuan Chun Zhao, Lianfeng Sun, Yan Ren. Dongfang Liu, Lifeng Liu, Jun Shen, Zhengxing Zhang, Yanjuan Xiang, Weiya Zhou, SiShen Xie. Directly synthesized strong, highlyconducting, transparent single-walled carbon nanotube films // *Nano Lett.* 2007. V. 7, Iss. 8. P. 2307—2311. DOI: 10.1021/nl070915c
13. Wang D., Song P. C., Liu C. H., Wu W., Fan S. S. Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. P. 075609—075614. DOI: 10.1088/0957-4484/19/7/075609
14. Zhao W., Tan H. T., Tan L. P., Fan S., Hng H. H., Boey F. C. F., Beloborodov I., Yan Q. N-type carbon nanotubes/silver telluride nanohybridbuckypaper with a high-thermoelectric figure of merit // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. P. 4940—4946. DOI: 10.1021/am4059167
15. Jia X., Chen Z., Suwarnasarn A., Rice L., Wang X., Sohn H., Zhang Q., Wu B. M., Wei F., Lu Y. High-performance flexible lithium-ion electrodes based on robust network architecture // *Energy Environ. Sci.* 2012. Iss. 5. P. 6845—6849. DOI: 10.1039/C2EE03110H
16. Baughman R. H., Cui C., Zakhidov A. A., Iqbal Z., Barisci J. N., Spinks G. M., Wallace G. G., Mazzoldi A., De Rossi D., Rinzler A. G., Jaszchinski O., Roth S., Kertesz M. Carbon nanotube actuators // *Science*. 1999. V. 284, Iss. 5418. P. 1340—1344. DOI: 10.1126/science.284.5418.1340
17. Chen I.-W. P., Liang Z., Wang B., Zhang C. Charge-induced asymmetrical displacement of an aligned carbon nanotube buckypa-

per actuator // Carbon. 2010. V. 48, Iss. 4. P. 1064—1069. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.026

18. Rein M. D., Breuer O., Wagner H. D. Sensors and sensitivity: Carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices // Composites Sci. Technol. 2011. V. 71, Iss. 3. P. 373—381. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.12.008

19. Zhang D., Ryu K., Liu X., Polikarpov E., Ly J., Tompson M. E., Zhou C. Transparent, conductive, and flexible carbon nanotube films and their application in organic light-emitting diodes // Nano Lett. 2006. V. 6, Iss. 9. P. 1880—1886. DOI: 10.1021/nl0608543

20. Park J. G., Louis J., Cheng Q., Bao J., Smithyman J., Liang R., Wang B., Zhang C., Brooks J. S., Kramer L., Fanchasis P., Dorough D. Electromagnetic interference shielding properties of carbon nanotube buckypaper composites // Nanotechnology. 2009. V. 20, N 41. P. 415702—415708. DOI: 10.1088/0957-4484/20/41/415702

21. Han J.-H., Zhang H., Chen M.-J., Wang D., Liu Q., Wu Q.-L., Zhang Z. The combination of carbon nanotube buckypaper and insulating adhesive for lightning strike protection of the carbon fiber/epoxy laminates // Carbon. 2015. V. 94. P. 101—113. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.06.026

22. Zhang M., Fang S., Zakhidov A. A., Lee S. B., Aliev A. E., Williams C. D., Atkinson K. R., Baughman R. H. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets // Science. 2005. V. 309, Iss. 5738. P. 1215—1219. DOI: 10.1126/science.1115311

23. Davies R. J., Riekel C., Koziol K. K., Vilatela J. J., Windle A. H. Structural studies on carbon nanotube fibres by synchrotron radiation microdiffraction and microfluorescence // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 1122—1128. DOI: 10.1107/S0021889809036280

24. Fischer J. E., Dai H., Thess A., Lee R., Hanjani N. M., Dehaas D. L., Smalley R. E. Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 1997. V. 55, Iss. 8. P. 4921—4924. DOI: 10.1103/PhysRevB.55.R4921

25. Lee R. S., Kim H. J., Fischer J. E., Lefebvre J., Radosavljević M., Hone J., Johnson A. T. Transport properties of a potassium-doped single-wall carbon nanotube rope // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, Iss. 7. P. 4526—4529. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.4526

26. Behabtu N., Young C. C., Tsentalovich D. E., Kleiner O., Wang X., Ma A. W. K., Bengio E. A., ter Waarbeek R. F., de Jong J. J., Hoogerwerf R. E., Fairchild S. B., Ferguson J. B., Maruyama B., Kono J., Talmon Y., Cohen Y., Otto M. J., Pasquali M. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity // Science. 2013. V. 339, Iss. 6116. P. 182—186. DOI: 10.1126/science.1228061

27. Ocsial. URL: <https://ocsial.com/ru/tubbox/>

28. Lee J., Lee D.-M., Kim Y.-K., Jeong H. S., Kim S. M. Significantly increased solubility of carbon nanotubes in superacid by oxidation and their assembly into high-performance fibers // Small. 2017. V. 13, Iss. 38. P. 1701131—1701138. DOI: 10.1002/smll.201701131

29. Bucossi A. R., Cress C. D., Schauer C. M., Rossi J. E., Puchades L., Landi B. J. Enhanced electrical conductivity in extruded

single-wall carbon nanotube wires from modified coagulation parameters and mechanical processing // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7, Iss. 49. P. 27299—27305. DOI: 10.1021/acsami.5b08668

30. Ramesh S., Ericson L. M., Davis V. A., Saini R. K., Kittrell C., Pasquali M., Billups W. E., Adams W. W., Hauge R. H., Smalley R. E. Dissolution of pristine single walled carbon nanotubes in superacids by direct protonation // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108, Iss. 26. P. 8794—8798. DOI: 10.1021/jp036971t

31. Zhou W., Vavro J., Guthy C., Winey K. I., Fischer J. E., Ericson L. M., Ramesh S., Saini R., Davis V. A., Kittrell C., Pasquali M., Hauge R. H., Smalley R. E. Single wall carbon nanotube fibers extruded from super-acid suspensions: Preferred orientation, electrical, and thermal transport // J. Appl. Phys. 2004. V. 95, Iss. 2. P. 649—655. DOI: 10.1063/1.1627457

32. Harutyunyan A. R., Chen G., Paronyan T. M., Pigos E. M., Kuznetsov O. A., Hewaparakrama K., Kim S. M., Zakharov D., Stach E. A., Sumanasekera G. U. Preferential growth of single-walled carbon nanotubes with metallic conductivity // Science. 2009. V. 326, Iss. 5949. P. 116—120. DOI: 10.1126/science.1177599

33. Zhang X., Li Q., Tu Y., Li Y., Coulter J. Y., Zheng L., Zhao Y., Jia Q., Peterson D. E., Zhu Y. Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays // Small. 2007. V. 3, Iss. 2. P. 244—248. DOI: 10.1002/smll.200600368

34. Kaiser A. B., Düsberg G., Roth S. Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 1998. V. 57, Iss. 3. P. 1418—1421. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1418

35. Steinmetz J., Glerup M., Paillet M., Bernier P., Holzinger M. Production of pure nanotube fibers using a modified wet-spinning method // Carbon. 2005. V. 43, Iss. 11. P. 2397—2400. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.03.047

36. Skákalová V., Kaiser A. B., Woo Y.-S., Roth S. Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks // Phys. Rev. B. 2006. V. 74, Iss. 8. P. 085403—085412. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.085403

37. Cambedouzou J., Sauvajol J.-L., Rahmani A., Flahaut E., Peigney A., Laurent C. Raman spectroscopy of iodine-doped double-walled carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2004. V. 69, Iss. 23. P. 235422—235427. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.235422

38. Tsebro V. I., Tonkikh A. A., Rybkovskiy D. V., Obraztsova E. A., Kauppinen E. I., Obraztsova E. D. Phonon contribution to electrical resistance of acceptor-doped single-wall carbon nanotubes assembled into transparent films // Phys. Rev. B. 2016. V. 94, Iss. 24. P. 245438—24546. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.245438

39. Kivelson S., Heeger A. J. Intrinsic conductivity of conducting polymers // Synth. Met. 1988. V. 22, Iss. 4. P. 371—384. DOI: 10.1016/0379-6779(88)90108-7

40. Sheng P. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials // Phys. Rev. B. 1980. V. 21, Iss. 6. P. 2180—2195. DOI: 10.1103/PhysRevB.21.2180

Работа выполнена при поддержке Государственной программы России (грант № 0306–2019–2019).

Статья поступила в редакцию 22 августа 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2019, vol. 22, no. 2, pp. 104–111.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-104-111

Preparation and transport properties of oriented buckypapers with single walled carbon nanotubes

M. S. Galkov^{1,*}, N. P. Stepina², M. R. Predtechenskiy¹,
A. E. Bezrodny¹, V. V. Kirienko², A. V. Dvurechenskii²

¹*OCSiAl Group, 1804 Embarcadero Rd., Suite 202, Palo Alto, California 94303, USA*

²*Institute of Semiconductor Physics, 13 Lavrent'ev Ave., Novosibirsk 630090, Russia*

Abstract. Buckypapers (BP) with carbon nanotubes (CNT) are very promising for a lot of applications, in which their high conductance, strength and small weight are required. In this work, isotropic BP were prepared using the solution-based deposition that includes the single walled carbon nanotubes (SWCNT) dispersion and the dispersion filtration from a solvent. To increase the BP conductivity, the orientation of the SWCNT bundles composing BP and a following iodine doping were applied. The method of extrusion through the narrow (300 μm) gap was used for the SWCNT orientation. The temperature dependences of conductance for isotropic, oriented and doped BP were studied to understand the effect of CNT alignment and the mechanism of transport through SWCNT BP. It was shown that bundle orientation increases the BP conductivity from $\sim 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ to $\sim 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, and iodine doping of oriented samples additionally increase the conductivity by an order. The fluctuation – assisted tunneling between CNT bundles was used to describe the mechanism of low temperature conductivity.

Keywords: oriented buckypapers, single-walled carbon nanotubes, iodine doping

References

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, vol. 354, pp. 56–58. DOI: 10.1038/354056a0
2. Yosida Y., Oguro I. Variable range hopping conduction in bulk samples composed of single-walled carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.*, 1999, vol. 86, pp. 999–1003. DOI: 10.1021/la401264r
3. Takano T., Takenobu T., Iwasa Y. Enhancement of carrier hopping by doping in single walled carbon nanotube films. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2008, vol. 77, pp. 124709–124713. DOI: 10.1143/JPSJ.77.124709
4. Skakalova V., Kaiser A. B., Osvath Z., Vertesy G., Biro L. P., Roth S. Ion irradiation effects on conduction in single-wall carbon nanotube networks. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2008, vol. 90, pp. 597–602. DOI: 10.1007/s00339-007-4383-0
5. Benoit J. M., Corraze B., Chauvet O. Localization, coulomb interactions and electrical heating in single-wall carbon nanotubes/polymer composites. *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 65, pp. 241405–241408. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.241405
6. McIntosh G. C., Kim G. T., Park J. G., Krstic V., Burghard M., Jhang S. H., Lee S. W., Roth S., Park Y. W. Orientation dependence of magneto-resistance behaviour in a carbon nanotube rope. *Thin Solid Films*, 2002, vol. 417, pp. 67–71. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00592-8
7. Hone J., Whitney M., Piskoti C., Zettl A. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 59, pp. 2514–2516. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.R2514
8. Zhang J., Jiang D., Peng H.-X., Qin F. Enhanced mechanical and electrical properties of carbon nanotube buckypaper by in situ cross-linking. *Carbon*, 2013, vol. 63, pp. 125–132. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.06.047
9. Chu H., Zhang Z., Liu Y., Leng J. Self-heating fiber reinforced polymer composite using meso/macropore carbon nanotube paper and its application in deicing. *Carbon*, 2014, vol. 66, pp. 154–163. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.053
10. Gross A. J., Holzinger M., Cosnier S. Buckypaper bioelectrodes: Emerging materials for implantable and wearable biofuel cells. *Energy and Environmental Science*, 2018, vol. 11, pp. 1670–1687. DOI: 10.1039/C8EE00330K
11. Chen I.-W. P., Liang R., Zhao H., Wang B., Zhang C. Highly conductive carbon nanotube buckypapers with improved doping stability via conjugational cross-linking. *Nanotechnology*, 2011, vol. 22, pp. 485708–485714. DOI: 10.1088/0957-4484/22/48/485708
12. Wenjun Ma, Li Song, Rong Yang, Taihua Zhang, Yuanchun Zhao, Lianfeng Sun, Yan Ren. Dongfang Liu, Lifeng Liu, Jun Shen, Zhengxing Zhang, Yanjuan Xiang, Weiya Zhou, SiShen Xie. Directly synthesized strong, highlyconducting, transparent single-walled carbon nanotube films. *Nano Lett.*, 2007, vol. 7, no. 8, pp. 2307–2311. DOI: 10.1021/nl070915c
13. Wang D., Song P. C., Liu C. H., Wu W., Fan S. S. Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, pp. 075609–075614. DOI: 10.1088/0957-4484/19/7/075609
14. Zhao W., Tan H. T., Tan L. P., Fan S., Hng H. H., Boey F. C. F., Beloborodov I., Yan Q. N-type carbon nanotubes/silver telluride nanohybridbuckypaper with a high-thermoelectric figure of merit. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, pp. 4940–4946. DOI: 10.1021/am4059167
15. Jia X., Chen Z., Suwarnasarn A., Rice L., Wang X., Sohn H., Zhang Q., Wu B. M., Wei F., Lu Y. High-performance flexible lithium-ion electrodes based on robust network architecture. *Energy Environ. Sci.*, 2012, no. 5, pp. 6845–6849. DOI: 10.1039/C2EE03110H
16. Baughman R. H., Cui C., Zakhidov A. A., Iqbal Z., Barisci J. N., Spinks G. M., Wallace G. G., Mazzoldi A., De Rossi D., Rinzler A. G., Jaschinski O., Roth S., Kertesz M. Carbon nanotube actuators. *Science*, 1999, vol. 284, no. 5418, pp. 1340–1344. DOI: 10.1126/science.284.5418.1340
17. Chen I.-W. P., Liang Z., Wang B., Zhang C. Charge-induced asymmetrical displacement of an aligned carbon nanotube buckypaper actuator. *Carbon*, 2010, vol. 48, no. 4, pp. 1064–1069. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.026
18. Rein M. D., Breuer O., Wagner H. D. Sensors and sensitivity: Carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices. *Composites Science and Technology*, 2011, vol. 71, no. 3, pp. 373–381. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.12.008
19. Zhang D., Ryu K., Liu X., Polikarpov E., Ly J., Tompson M. E., Zhou C. Transparent, conductive, and flexible carbon nanotube films and their application in organic light-emitting diodes. *Nano Lett.*, 2006, vol. 6, no. 9, pp. 1880–1886. DOI: 10.1021/nl0608543
20. Park J. G., Louis J., Cheng Q., Bao J., Smithyman J., Liang R., Wang B., Zhang C., Brooks J. S., Kramer L., Fanchasis P., Dorough D. Electromagnetic interference shielding properties of car-

Information about authors:

Mikhail S. Galkov^{1,*}: Researcher (galkov.michael@gmail.com); **Natalia P. Stepina**²: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Senior Researcher (Nstepina@mail.ru); **Mikhail R. Predtechenskiy**¹; **Alexander E. Bezrodny**¹; **Viktor V. Kirienko**²; **Anatolii V. Dvurechenskii**²: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Corresponding Member RAS (anatoly_dv@mail.ru)

* Corresponding author

bon nanotube buckypaper composites. *Nanotechnology*, 2009, vol. 20, no. 41, pp. 415702—415708. DOI: 10.1088/0957-4484/20/41/415702

21. Han J.-H., Zhang H., Chen M.-J., Wang D., Liu Q., Wu Q.-L., Zhang Z. The combination of carbon nanotube buckypaper and insulating adhesive for lightning strike protection of the carbon fiber/epoxy laminates. *Carbon*, 2015, vol. 94, pp. 101—113. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.06.026

22. Zhang M., Fang S., Zakhidov A. A., Lee S. B., Aliev A. E., Williams C. D., Atkinson K. R., Baughman R. H. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. *Science*, 2005, vol. 309, no. 5738, pp. 1215—1219. DOI: 10.1126/science.1115311

23. Davies R. J., Riekel C., Koziol K. K., Vilatela J. J., Windle A. H. Structural studies on carbon nanotube fibres by synchrotron radiation microdiffraction and microfluorescence. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 1122—1128. DOI: 10.1107/S0021889809036280

24. Fischer J. E., Dai H., Thess A., Lee R., Hanjani N. M., Dehaas D. L., Smalley R. E. Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 55, no. 8, pp. 4921—4924. DOI: 10.1103/PhysRevB.55.R4921

25. Lee R. S., Kim H. J., Fischer J. E., Lefebvre J., Radosavljević M., Hone J., Johnson A. T. Transport properties of a potassium-doped single-wall carbon nanotube rope. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, no. 7, pp. 4526—4529. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.4526

26. Behabtu N., Young C. C., Tsentelovich D. E., Kleinerman O., Wang X., Ma A. W. K., Bengio E. A., ter Waarbeek R. F., de Jong J. J., Hoogerwerf R. E., Fairchild S. B., Ferguson J. B., Maruyama B., Kono J., Talmon Y., Cohen Y., Otto M. J., Pasquali M. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. *Science*, 2013, vol. 339, no. 6116, pp. 182—186. DOI: 10.1126/science.1228061

27. Ocsial. URL: <https://ocsial.com/ru/tubbox/>

28. Lee J., Lee D.-M., Kim Y.-K., Jeong H. S., Kim S. M. Significantly increased solubility of carbon nanotubes in superacid by oxidation and their assembly into high-performance fibers. *Small*, 2017, vol. 13, no. 38, pp. 1701131—1701138. DOI: 10.1002/sml.201701131

29. Bucossi A. R., Cress C. D., Schauerman C. M., Rossi J. E., Puchades I., Landi B. J. Enhanced electrical conductivity in extruded single-wall carbon nanotube wires from modified coagulation parameters and mechanical processing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, no. 49, pp. 27299—27305. DOI: 10.1021/acsami.5b08668

30. Ramesh S., Ericson L. M., Davis V. A., Saini R. K., Kittrell C., Pasquali M., Billups W. E., Adams W. W., Hauge R. H., Smalley R. E. Dissolution of pristine single walled carbon nanotubes in superacids by direct protonation. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, no. 26, pp. 8794—8798. DOI: 10.1021/jp036971t

31. Zhou W., Vavro J., Guthy C., Winey K. I., Fischer J. E., Ericson L. M., Ramesh S., Saini R., Davis V. A., Kittrell C., Pasqua-

li M., Hauge R. H., Smalley R. E. Single wall carbon nanotube fibers extruded from super-acid suspensions: Preferred orientation, electrical, and thermal transport. *J. Appl. Phys.*, 2004, vol. 95, no. 2, pp. 649—655. DOI: 10.1063/1.1627457

32. Harutyunyan A. R., Chen G., Paronyan T. M., Pigos E. M., Kuznetsov O. A., Hewaparakrama K., Kim S. M., Zakharov D., Stach E. A., Sumanasekera G. U. Preferential growth of single-walled carbon nanotubes with metallic conductivity. *Science*, 2009, vol. 326, no. 5949, pp. 116—120. DOI: 10.1126/science.1177599

33. Zhang X., Li Q., Tu Y., Li Y., Coulter J. Y., Zheng L., Zhao Y., Jia Q., Peterson D. E., Zhu Y. Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays. *Small*, 2007, vol. 3, no. 2, pp. 244—248. DOI: 10.1002/sml.200600368

34. Kaiser A. B., Düsberg G., Roth S. Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 57, no. 3, pp. 1418—1421. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1418

35. Steinmetz J., Glerup M., Paillet M., Bernier P., Holzinger M. Production of pure nanotube fibers using a modified wet-spinning method. *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 11, pp. 2397—2400. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.03.047

36. Skákalová V., Kaiser A. B., Woo Y.-S., Roth S. Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks. *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 74, no. 8, pp. 085403—085412. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.085403

37. Cambedouzou J., Sauvajol J.-L., Rahmani A., Flahaut E., Peigney A., Laurent C. Raman spectroscopy of iodine-doped double-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 69, no. 23, pp. 235422—235427. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.235422

38. Tsebro V. I., Tonkikh A. A., Rybkovskiy D. V., Obraztsova E. A., Kauppinen E. I., Obraztsova E. D. Phonon contribution to electrical resistance of acceptor-doped single-wall carbon nanotubes assembled into transparent films. *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 94, no. 24, pp. 245438—24546. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.245438

39. Kivelson S., Heeger A. J. Intrinsic conductivity of conducting polymers. *Synth. Met.*, 1988, vol. 22, no. 4, pp. 371—384. DOI: 10.1016/0379-6779(88)90108-7

40. Sheng P. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials. *Phys. Rev. B*, 1980, vol. 21, no. 6, pp. 2180—2195. DOI: 10.1103/PhysRevB.21.2180

Acknowledgments.

This work was supported by the Russian State Program (Grant No. 0306–2019–0019).

Received August 22, 2019

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 2. С. 112—117.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-112-117

УДК 621.315

Влияние облучения пучком низкоэнергетических электронов на вольт–фарадные характеристики структуры Al/SiO₂/Si

© 2019 г. Ю. О. Куланчиков, П. С. Вергелес[§], Е. Б. Якимов

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
ул. Акад. Осипьяна, д. 6, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия*

Аннотация. Явление зарядки диэлектрических мишеней под воздействием электронного облучения давно известно и его учет необходим при характеристике диэлектрических материалов и покрытий методами электронной микроскопии, в электронно–лучевой литографии, при разработке диэлектрических покрытий для космических аппаратов и во многих других областях науки и техники. Существенное влияние на кинетику зарядки оказывает пространственное распределение электронов и дырок, формирующееся при облучении. При выбранной энергии пучка глубина проникновения электронов меньше толщины диэлектрика, что позволяет выявить вклад переноса неравновесных носителей заряда в формирование ловушек на границе раздела SiO₂/Si. Установлено, что воздействие низкоэнергетического электронного пучка приводит к существенному изменению наклона C–V–характеристик, т. е. к образованию ловушек на границе раздела. Проведено исследование влияния приложенного к исследуемой структуре напряжения как до облучения электронным пучком, так и во время облучения. Установлено, что, напряжение обеих полярностей, приложенное к исследуемой МДП–структуре, до ее облучения низкоэнергетическим электронным пучком практически не влияет на C–V–характеристики исследуемой МДП–структуры. При этом положительное напряжение, приложенное к металлизации в процессе облучения низкоэнергетическим электронным пучком, оказывает существенное влияние на характер изменений C–V–кривых, а отрицательное практически не оказывает влияния на C–V–характеристики. Исследование стабильности изменений, вызванных облучением электронным пучком, показало, что C–V–кривые исследуемой структуры медленно восстанавливаются даже при комнатной температуре. При этом приложенное отрицательное напряжение замедляло процесс релаксации накопленного заряда.

Ключевые слова: оксид кремния, низкоэнергетический электронный пучок, МДП–структура, C–V–характеристики

Введение

Явление зарядки диэлектрических мишеней под воздействием электронного облучения давно известно и его учет необходим при характеристике диэлектрических материалов и покрытий методами электронной микроскопии, в электронно–лучевой литографии, при разработке диэлектрических по-

крытий для космических аппаратов и во многих других областях науки и техники. В подавляющем большинстве исследований измеряли значение потенциала заряженной поверхности, который в основном определяется балансом между зарядом проникающих в материал первичных электронов и зарядом излученных вторичных электронов [1–9]. Однако, как показано в работе [10], существенное влияние на кинетику зарядки оказывает пространственное распределение электронов и дырок, формирующееся при облучении. Это распределение определяет и влияние облучения на параметры структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП), поскольку заряд вблизи поверхности

Куланчиков Юрий Олегович — студент, лаборант, e-mail: Kul_ura@mail.ru; Вергелес Павел Сергеевич[§] — канд. физ.–мат. наук, научный сотрудник, e-mail: vergesp@gmail.com; Якимов Евгений Борисович — доктор физ.–мат. наук, главный научный сотрудник (yakimov@iptm.ru)

[§] Автор для переписки

компенсируется зарядом на металлическом контакте.

Цель работы — исследование влияния облучения электронным пучком на характеристики структур Al/SiO₂/Si. Исследования проводили с использованием измерения вольт–фарадных (C–V) характеристик, которые чувствительны к заряду на интерфейсе SiO₂/Si и в объеме пленки SiO₂ вблизи интерфейса.

Образцы и методы исследования

В исследовании влияния облучения электронным пучком на характеристики МДП–структуры использовали образцы на подложке Si p–типа проводимости, легированной бором (концентрация примеси составляла $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, толщина диэлектрического слоя SiO₂ — 200 нм). Оксидный слой получали термическим окислением кремния. Диаметр металлических площадок — 1,6 мм. Однако в результате многочисленных измерений с прижимным зондом реальная площадь контакта могла уменьшаться.

Вольт–фарадные характеристики снимали с помощью C–V–плоттера PAR Model 410 на частоте 1 МГц. Облучение электронным пучком проводили при ускоряющем напряжении 2,5 кВ, ток пучка не превышал 1 нА, дозы облучения составляли 10, 20, 25 и 30 мкКл/см². Облучение образцов проводили в электронном микроскопе Jeol–840A в телевизионном режиме сквозь напыленные площадки металлизации из Al. Во всех экспериментах образцы были заземлены, поэтому накопленный в SiO₂ заряд компенсировался зарядом на металлическом контакте. При таких условиях облучения падающие электроны не достигают границы раздела SiO₂/Si, так как глубина проникновения электронов непосредственно в оксидный слой не превышала 80 нм.

Исследовали также влияние приложенного в процессе облучения электронным пучком напряжения на накопление заряда. Параметры облучения были такие же, как и в предыдущих экспериментах, но на металлизацию подавалось положительное или отрицательное напряжение для перехода поверхности полупроводника на границе раздела SiO₂/Si в область обогащения или сильной инверсии соответственно. Подачу напряжения осуществляли с помощью источника постоянного тока Б5–49.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены характерные C–V–кривые до и после облучения. Сравнение с рассчитанной идеальной кривой показывает, что C–V–кривая необлученной структуры уже смещается в сторону отрицательных напряжений, однако, наклон кривой близок к идеальной. Это смещение начальной C–V–кривой можно объяснить суммированием эффектов

от двух компонент. Первая компонента — это наличие разности работ выхода из металла и диэлектрика порядка –1 В. Однако, так как смещение начальной C–V–кривой исследуемой структуры гораздо больше –1 В, то основной вклад в смещение должен объясняться второй компонентой – встроенным положительным зарядом в объеме диэлектрического слоя SiO₂. После облучения низкоэнергетическим электронным пучком наблюдается изменение наклона кривой, без существенного смещения всей кривой в область отрицательных напряжений. Изменение наклона C–V–характеристики обычно объясняется образованием ловушек на границе раздела Si/SiO₂ [11, 12]. Однако при используемых в данной работе параметрах электронного пучка, первичные электроны не должны достигать границы раздела SiO₂/Si. Следовательно, образование ловушек на границе раздела Si/SiO₂ можно объяснить только переносом носителей заряда в объеме оксидного слоя и/или обменом носителями заряда с кремниевой подложкой.

На следующем этапе были проведены исследования влияния дозы облучения на C–V–характеристики исследуемой структуры. Полученные результаты приведены на рис. 2. Меньшая максимальная емкость структуры в данном случае объясняется меньшим размером металлической площадки. Хорошо видно, что при увеличении дозы облучения C–V–кривая становится более пологой. При этом в области инверсии сдвиг напряжения практически не зависит от облучения. Обычно объемный заряд в диэлектрической пленке определяется из смещения напряжения плоских зон по сравнению с рассчитанной идеальной кривой [13], а изменение наклона свидетельствует о формиро-

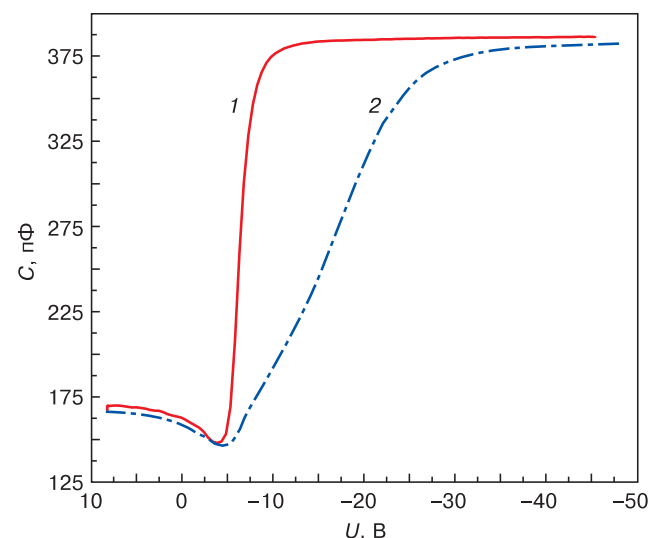


Рис. 1. C–V–характеристики исследуемой структуры до (1) и после (2) облучения. Ускоряющее напряжение 2,5 кВ, ток пучка 1 нА, доза облучения 15 мкКл/см²

Fig. 1. C–V characteristics of the studied structure (1) before and (2) after irradiation. Accelerating voltage 2.5 keV, beam current 1 nA, radiation dose 15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

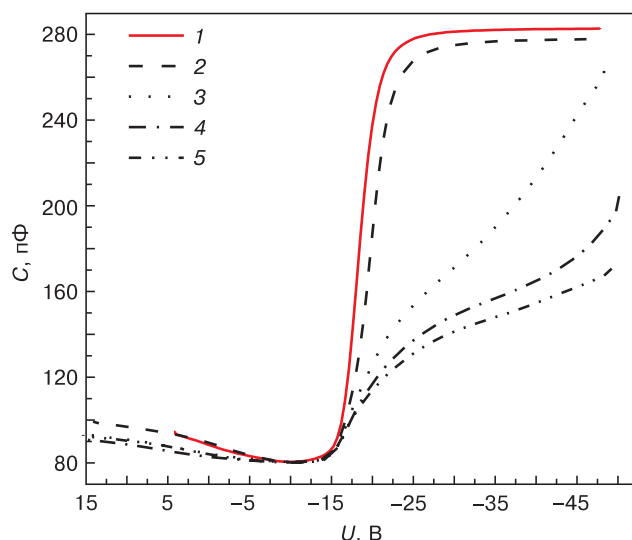


Рис. 2. Изменение C – V -характеристики в зависимости от дозы облучения:
1 — до облучения; 2–5 — облучение дозой 10, 20, 25 и 30 мкКл

Fig. 2. Change in C – V characteristics depending on the dose of radiation:
(1) before irradiation, (2–5) irradiation with a dose of 10, 20, 25 and 30 μC

вании поверхностных состояний. Однако в таком случае неизменность зависимости от напряжения в области инверсии заставляет предположить, что эффект объемного заряда точно компенсирует эффект поверхностных состояний. Более вероятным представляется предположение о том, что в случае облучения электронным пучком низкой энергии, объемный заряд в пленке SiO_2 практически не изменяется, в то время как плотность состояний на границе раздела Si/SiO_2 повышается при росте дозы облучения.

Для проверки предположения об обмене носителями заряда оксида с кремниевой подложкой были проведены исследования влияния приложенного к металлизации напряжения на накопление заряда при облучении и его последующую релаксацию. Сначала было проверено влияние приложенного при комнатной температуре напряжения на исходную МДП-структуру. На рис. 3 представлены результаты такого эксперимента для напряжений смещения -40 В и $+40$ В. Из рис. 3, а видно, что положительное напряжение вообще не влияет на встроенный заряд диэлектрика. Отрицательное напряжение приводит к небольшому сдвигу без изменения наклона кривой в область отрицательных напряжений (см. рис. 3, б). Такой сдвиг свидетельствует о повышении положительного заряда в объеме оксидного слоя и/или его смещении к границе раздела. Поскольку приложенное отрицательное смещение препятствует смещению положительного заряда к границе раздела, наиболее вероятной причиной сдвига C – V -кривой является инжекция дырок из кремния в SiO_2 .

При исследовании влияния приложенного к металлизации напряжения на накопление заряда во время облучения электронным пучком было обнаружено следующее. Влияние облучения меньше при подаче на металлическую площадку отрицательного напряжения (электрическое поле в диэлектрике притягивало дырки к металлическому контакту), чем при приложении положительного смещения (электрическое поле в диэлектрике отталкивало дырки к границе Si/SiO_2). На рис. 4 приведены отдельные C – V -характеристики для одной и той же металлической площадки, к которой во время облучения прикладывалось напряжение (доза облу-

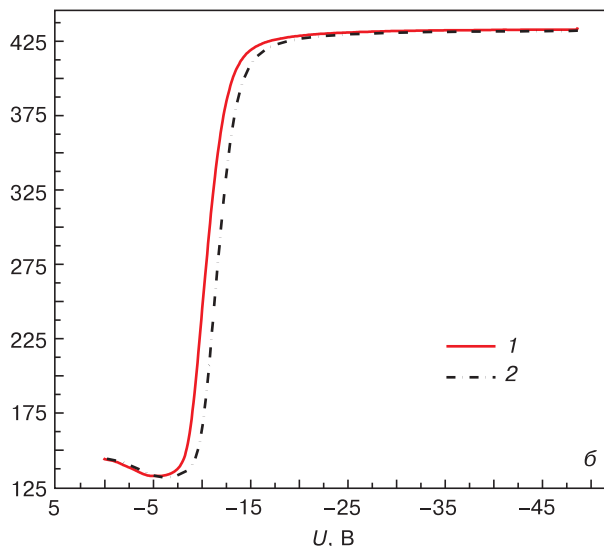
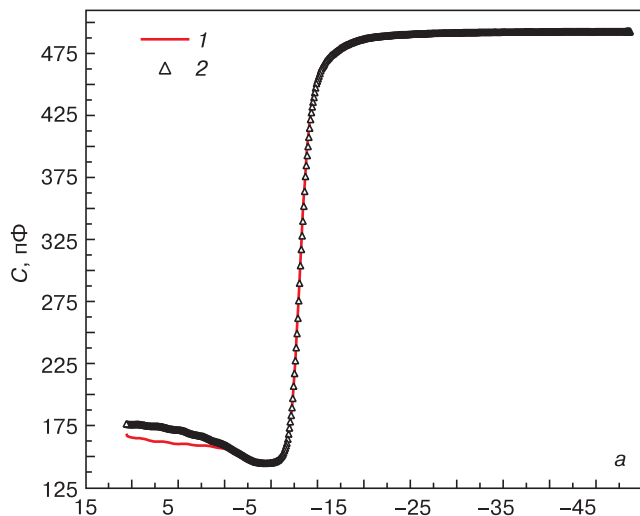


Рис. 3. Изменение C – V -характеристик исследуемой структуры до облучения электронным пучком при приложении к металлизации различных напряжений смещения:
а — $+40$ В (инверсия); б — -40 В (обогащение); 1 — до приложения напряжения; 2 — после приложения напряжения в течение 15 мин.

Fig. 3. Change in the C – V characteristics of the structure under study prior to irradiation with an electron beam when various bias voltages are applied to metallization:
(a) $+40$ В (inversion), (б) -40 В (accumulation), (1) before applying voltage, (2) after applying voltage for 15 min.

чения составляла 20 мкКл/см^2). Из рис. 4 видно, что при приложении к металлизации положительного напряжения 10 В изменяется не только наклон $C-V$ -кривой, но и происходит смещение в область отрицательных напряжений. Следовательно, можно сделать вывод, что накопление заряда происходит не только на границе Si/SiO_2 , но и в объеме диэлектрика.

Как уже отмечалось ранее, для используемой энергии электронов глубина генерации электронно-дырочных пар не превышает половины толщины пленки SiO_2 . Также, в работах [14, 15] было показано, что длина пробега дырок в SiO_2 не превышает несколько десятков нанометров. Необходимо отметить, что встроенное электрическое поле в необлученном образце, возникающее из-за положительного заряда в оксидном слое, подавляет транспорт дырок к границе раздела Si/SiO_2 и стимулирует дрейф электронов к интерфейсу. При этом вклад в это поле от зарядов вблизи металлического контакта экранируется и, следовательно, основной вклад в величину поля будет давать положительный заряд, расположенный вблизи интерфейса. Как видно из результатов экспериментов, при облучении при нулевом смещении на металлической площадке положительный заряд в оксидном слое возрастает. При этом электрическое поле внутри диэлектрика должно препятствовать переносу неравновесных дырок к границе раздела и стимулировать перенос электронов к ней. Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что формирование поверхностных состояний на границе раздела Si/SiO_2 при облучении структуры низкоэнергетическим электронным пучком стимулируется неравновесными электронами,

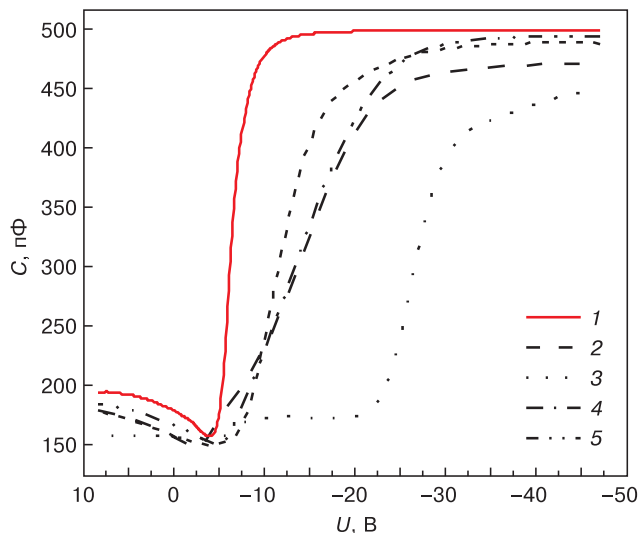


Рис. 4. Изменение $C-V$ -характеристик исследуемой структуры до (1) и после (2–5) облучения с различным напряжением смещения: 2 — $+10 \text{ В}$; 3 — 0 ; 4 — -10 В ; 5 — -20 В . Доза облучения 20 мкКл/см^2

Fig. 4. Change in the $C-V$ characteristics of the studied structure before (1) and after (2–5) irradiation with different bias voltages: (2) $+10 \text{ V}$, (3) 0 , (4) -10 V ; (5) -20 V . Dose $20 \text{ }\mu\text{C/cm}^2$

достигающими границы раздела. Это не согласуется с широко распространенными представлениями [11, 12], согласно которым неравновесные электроны очень быстро покидают образец или рекомбинируют внутри него, а формирование поверхностных состояний и объемного заряда происходит при участии нерекombинировавших неравновесных дырок. Следует отметить, что проведенные исследования влияния электрического поля, приложенного в процессе облучения, показывают, что неравновесные дырки также могут стимулировать формирование поверхностных состояний (см. рис. 4), хотя и в этом случае процесс может стимулироваться инжекцией электронов из кремния, механизма, ответственного за деградацию приборов на основе МДП-структур [16–19].

Представляло интерес исследовать, насколько стабилен заряд, введенный при облучении. Такие исследования показали, что восстановление $C-V$ -характеристик, хотя и очень медленное, происходит даже при комнатной температуре. Было обнаружено, что релаксация подчиняется логарифмическому закону

$$\Delta V = \Delta V_0 - A \ln(t/t_0),$$

где ΔV_0 — напряжение смещения после облучения электронным пучком, измеренное на уровне $0,8-0,9$ от величины емкости в области обогащения; t — время отжига; A — коэффициент порядка $0,1-1 \text{ В}$; t_0 — некоторая нормировочная константа, имеющая величину порядка 150 с . Согласно работам [20, 21], полученную логарифмическую зависимость можно объяснить туннелированием электронов из кремниевой подложки в слой SiO_2 , которые компенсируют в оксидном слое положительный заряд, накопленный в результате облучения электронным пучком. Для подтверждения этого предположения были проведены исследования влияния приложенного к металлическому электроду смещения на релаксацию накопленного после облучения заряда, которые показали, что накопленный заряд релаксировал при комнатной температуре быстрее при приложении к металлизации положительного напряжения, чем при подаче отрицательного. Это можно объяснить тем фактом, что в режиме инверсии (положительное напряжение) большее количество электронов может туннелировать в слой SiO_2 из кремниевой подложки, в то время как при обогащении (отрицательное напряжение) процесс инжекции электронов в оксидный слой существенным образом подавляется.

Заключение

Проведено исследование влияния облучения низкоэнергетическим электронным пучком на $C-V$ -характеристики МДП-структуры $\text{Al/SiO}_2/\text{Si}$ как

при закороченном металлическом контакте, так и с приложенным к нему напряжением во время облучения. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что, при использованной в работе энергии электронного пучка для облучения, формирование поверхностных состояний на границе раздела Si/SiO₂ может стимулироваться не только неравновесными дырками, как считалось ранее, но и неравновесными электронами. Исследована термическая стабильность объемного заряда и поверхностных состояний, созданных облучением. При этом показано, что при отжиге облученной МДП-структуры при 210 °С происходит практически полное восстановление исходного состояния структуры.

Библиографический список

1. Jbara O., Belhaj M., Odof S., K. Msellak, Rau E. I., Andrianov M. V. Surface potential measurements of electron-irradiated insulators using backscattered and secondary electron spectra from an electrostatic toroidal spectrometer adapted for scanning electron microscope applications // *Rev. Sci. Instrum.* 2001. V. 72, Iss. 3. P. 1788—1795. DOI: 10.1063/1.1344596
2. Cazaux J. Scenario for time evolution of insulator charging under various focused electron irradiations // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95, Iss. 2. P. 731—742. DOI: 10.1063/1.1632015
3. Di Santo G., Coluzza C., Flammini R., Zanoni R., Decker F. Spatial, energy, and time-dependent study of surface charging using spectroscopy and microscopy techniques // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102, Iss. 11. P. 114505. DOI: 10.1063/1.2817915
4. Jbara O., Fakhfakh S., Belhaj M., Rondot S., Hadjadj A., Patat J. M. Charging effects of PET under electron beam irradiation in a SEM // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41, N 21. P. 245504. DOI: 10.1088/0022-3727/41/24/245504
5. Cornet N., Goeuriot D., Guerret-Piécourt C., Juvé D., Tréheux D., Touzin M., Fitting H.-J. Electron beam charging of insulators with surface layer and leakage currents // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103, Iss. 6. P. 064110. DOI: 10.1063/1.2890427
6. Fitting H.-J., Meyza X., Guerret-Piécourt C., Dutriez C., Touzin M., Goeuriot D., Tréheux D. Selfconsistent electrical charging in insulators // *J. Europ. Ceramic Soc.* 2005. V. 25, Iss. 12. P. 2799—2803. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.143
7. Belhaj M., Jbara O., Filippov M. N., Rau E. I., Andrianov M. V. Analysis of two methods of measurements of surface potential of insulators in SEM: electron spectroscopy and X-ray spectroscopy methods // *Appl. Surf. Sci.* 2001. V. 177, Iss. 1–2. P. 58—65. DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00209-4
8. Рау Э. И., Татаринцев А. А., Купреенко С. Ю., Зайцев С. В., Подбужий Н. Г. Сравнительный анализ методов измерения потенциалов зарядки диэлектриков при электронном облучении в сканирующем электронном микроскопе // *Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования.* 2017. № 10. С. 69—76. DOI: 10.7868/S0207352817100110
9. Рау Э. И., Татаринцев А. А., Зыкова Е. Ю., Иваненко И. П., Купреенко С. Ю., Миннебаев К. Ф., Хайдаров А. А. Электронно-лучевая зарядка диэлектриков, предварительно облученных ионами и электронами средних энергий // *ФТТ.* 2017. Т. 59, Вып. 8. С. 1504—1513. DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44749.460
10. Рау Э. И., Евстафьева Е. Н., Андрианов М. В. Механизмы зарядки диэлектриков при их облучении электронными пучками средних энергий // *ФТТ.* 2008. Т. 50, № 4. С. 599—607.
11. Oldham T. R., McLean F. B. Total ionizing dose effects in MOS oxides and devices // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2003. V. 50, Iss. 3. P. 483—499. DOI: 10.1109/TNS.2003.812927
12. Schwank J. R., Shaneyfelt M. R., Fleetwood D. M., Felix J. A., Dodd P. E., Paillet P., Ferlet-Cavrois V. Radiation effects in MOS oxides // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2008. V. 55, Iss. 4. P. 1833—1853. DOI: 10.1109/TNS.2008.2001040
13. Schroder D. K. Semiconductor materials and device characterization. Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, Inc., 2006. 781 p.
14. Борисов С. С., Вергелес П. С., Якимов Е. Б. Исследование индуцированной электронным пучком проводимости в тонких пленках окиси кремния // *Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования.* 2010. № 9. С. 62—66.
15. Glavatskikh I. A., Kortov V. S., Fitting H.-J. Self-consistent electrical charging of insulating layers and metal-insulator-semiconductor structures // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89, Iss. 1. P. 440—448. DOI: 10.1063/1.1330242
16. Groeseneken G., Bellens R., Van den Bosch G., Maes H. E. Hot-carrier degradation in submicrometre MOSFETs: from uniform injection towards the real operating conditions // *Semicond. Sci. Technol.* 1995. V. 10, N 9. P. 1208—1220. DOI: 10.1088/0268-1242/10/9/002
17. Acovic A., La Rosa G., Sun Y.-C. A review of hot-carrier degradation mechanisms in MOSFETs // *Microelectr. Reliab.* 1996. V. 36, Iss. 7–8. P. 845—869. DOI: 10.1016/0026-2714(96)00022-4
18. Vuillaume D., Bravaix A., Goguenheim D. Hot-carrier injections in SiO₂ // *Microel. Reliab.* 1998. V. 38, Iss. 1. P. 7—22. DOI: 10.1016/S0026-2714(97)00179-0
19. Cho M., Roussel P., Kaczer B., Degraeve R., Franco J., Aoulaiche M., Chiarella T., Kauerauf T., Horiguchi N., Groeseneken G. Channel hot carrier degradation mechanism in long/short channel n-FinFETs // *IEEE Trans. Electron Dev.* 2013. V. 60, Iss. 12. P. 4002—4007. DOI: 10.1109/TED.2013.2285245
20. Lelis A. J., Oldham T. R., Boesch H. E., McLean F. B. The nature of the trapped hole annealing process // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1989. V. 36, Iss. 6. P. 1808—1815. DOI: 10.1109/23.45373
21. Schmidt M., Köster (Jr) H. Hole trap analysis in SiO₂/Si structures by electron tunneling // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1992. V. 174. P. 53—66. DOI: 10.1002/pssb.2221740106

Работа П. С. Вергелеса и Ю. О. Куланчикова была поддержана грантом РФФИ №18–32–00323.

Статья поступила в редакцию 29 октября 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2019, vol. 22, no. 2, pp. 112—117. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-112-117

Low-energy electron beam irradiation effect on Al/SiO₂/Si structure voltage–farad characteristics

Yu. O. Kulanchikov¹, P. S. Vergeles^{1,§}, E. B. Yakimov¹

*Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of the Russian Academy of Sciences,
6 Academician Ossipyan Str., Chernogolovka 142432, Russia*

Annotation. The effect of electron irradiation with energy of 2.5 keV on the MOS structure Al/SiO₂/Si capacitance–voltage (C–V) characteristics have been studied. At chosen beam energy the electron penetration depth is lower than the dielectric

thickness that allows to reveal the contribution of excess carrier transport to the trap formation on the SiO₂/Si interface. It was established that the electron beam irradiation leads to a significant change in the C–V characteristics slope, i.e. to the trap formation at the interface. A study of effect of bias applied to the investigated structure before and during the electron beam irradiation was carried out. It was established that while the bias applied before irradiation practically did not affect the C–V characteristics of the investigated MOS structure, the positive voltage applied to metallization during irradiation produced a pronounced effect on the C–V curve changes. At the same time the C–V characteristics after irradiation with zero and negative voltage were very similar. The investigation of stability of changes produced by the electron beam irradiation showed that the C–V curves are slowly restored even at room temperature. An applied negative bias was found to slow down the charge relaxation process.

Keyword: silicon oxide, low energy electronic beam, MOS structure, C–V characteristics

References

1. Jbara O., Belhaj M., Odof S., K. Msellak, Rau E. I., Andrianov M. V. Surface potential measurements of electron-irradiated insulators using backscattered and secondary electron spectra from an electrostatic toroidal spectrometer adapted for scanning electron microscope applications. *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, vol. 72, no. 3, pp. 1788–1795. DOI: 10.1063/1.1344596
2. Cazaux J. Scenario for time evolution of insulator charging under various focused electron irradiations. *J. Appl. Phys.*, 2004, vol. 95, no. 2, pp. 731–742. DOI: 10.1063/1.1632015
3. Di Santo G., Goezza C., Flammini R., Zanon R., Decker F. Spatial, energy, and time-dependent study of surface charging using spectroscopy and microscopy techniques. *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 102, no. 11, pp. 114505. DOI: 10.1063/1.2817915
4. Jbara O., Fakhfakh S., Belhaj M., Rondot S., Hadjadj A., Patat J. M. Charging effects of PET under electron beam irradiation in a SEM. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, vol. 41, no. 21, pp. 245504. DOI: 10.1088/0022-3727/41/24/245504
5. Cornet N., Goeuriot D., Guerret-Piécourt C., Juvé D., Tréheux D., Touzin M., Fitting H.-J. Electron beam charging of insulators with surface layer and leakage currents. *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 103, no. 6, pp. 064110. DOI: 10.1063/1.2890427
6. Fitting H.-J., Meyza X., Guerret-Piécourt C., Dutriez C., Touzin M., Goeuriot D., Tréheux D. Selfconsistent electrical charging in insulators. *J. Europ. Ceramic Soc.*, 2005, vol. 25, no. 12, pp. 2799–2803. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.143
7. Belhaj M., Jbara O., Filippov M. N., Rau E. I., Andrianov M. V. Analysis of two methods of measurements of surface potential of insulators in SEM: electron spectroscopy and X-ray spectroscopy methods. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, vol. 177, no. 1–2, pp. 58–65. DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00209-4
8. Rau E. I., Tatarintsev A. A., Kupreenko S. Y., Zaitsev S. V., Podbutsky N. G. Comparative analysis of methods for surface potential measurement of dielectrics charging under electron beam irradiation in scanning electron microscope. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhronnye i neitronnye issledovaniya*, 2017, no. 10, pp. 69–76. (In Russ.). DOI: 10.7868/S0207352817100110
9. Rau E. I., Tatarintsev A. A., Zykova E. Y., Ivanenko I. P., Kupreenko S. Y., Minnebaev K. F., Khaidarov A. A. Electron-beam charging of dielectrics preirradiated with moderate-energy ions and electrons. *Phys. Solid State*, 2017, vol. 59, no. 8, pp. 1526–1535. DOI: 10.1134/S1063783417080212
10. Rau E. I., Evstafyeva E. N., Andrianov M. V. Mechanisms of charging dielectrics when they are irradiated with medium-energy electron beams. *Fizika tverdogo tela*, 2008, vol. 50, no. 4, pp. 599–607. (In Russ.)
11. Oldham T. R., McLean F. B. Total ionizing dose effects in MOS oxides and devices. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2003, vol. 50, no. 3, pp. 483–499. DOI: 10.1109/TNS.2003.812927
12. Schwank J. R., Shaneyfelt M. R., Fleetwood D. M., Felix J. A., Dodd P. E., Paillet P., Ferlet-Cavrois V. Radiation effects in MOS oxides. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2008, vol. 55, no. 4, pp. 1833–1853. DOI: 10.1109/TNS.2008.2001040
13. Schroder D. K. Semiconductor materials and device characterization. Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, Inc., 2006. 781 p.
14. Borisov S. S., Vergeles P. S., Yakimov E. B. Investigations of electron beam induced conductivity in silicon oxide thin films. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhronnye i neitronnye issledovaniya*, 2010, no. 9, pp. 62–66. (In Russ.)
15. Glavatskikh I. A., Kortov V. S., Fitting H.-J. Self-consistent electrical charging of insulating layers and metal-insulator-semiconductor structures. *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, no. 1, pp. 440–448. DOI: 10.1063/1.1330242
16. Groeseneken G., Bellens R., Van den Bosch G., Maes H. E. Hot-carrier degradation in submicrometre MOSFETs: from uniform injection towards the real operating conditions. *Semicond. Sci. Technol.*, 1995, vol. 10, no. 9, pp. 1208–1220. DOI: 10.1088/0268-1242/10/9/002
17. Acovic A., La Rosa G., Sun Y.-C. A review of hot-carrier degradation mechanisms in MOSFETs. *Microelectr. Reliab.*, 1996, vol. 36, no. 7–8, pp. 845–869. DOI: 10.1016/0026-2714(96)00022-4
18. Vuillaume D., Bravaix A., Goguenheim D. Hot-carrier injections in SiO₂. *Microel. Reliab.*, 1998, vol. 38, no. 1, pp. 7–22. DOI: 10.1016/S0026-2714(97)00179-0
19. Cho M., Roussel P., Kaczer B., Degraeve R., Franco J., Aoulaiche M., Chiarella T., Kauerauf T., Horiguchi N., Groeseneken G. Channel hot carrier degradation mechanism in long/short channel n-FinFETs. *IEEE Trans. Electron Dev.*, 2013, vol. 60, no. 12, pp. 4002–4007. DOI: 10.1109/TED.2013.2285245
20. Lelis A. J., Oldham T. R., Boesch H. E., McLean F. B. The nature of the trapped hole annealing process. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1989, vol. 36, no. 6, pp. 1808–1815. DOI: 10.1109/23.45373
21. Schmidt M., Köster (Jr) H. Hole trap analysis in SiO₂/Si structures by electron tunneling. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1992, vol. 174, pp. 53–66. DOI: 10.1002/pssb.2221740106

Information about authors:

Yuriy O. Kulanchikov¹: Student, Research Assistant (Kul_ura@mail.ru); **Pavel S. Vergeles^{1,§}**: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher (vergeles@gmail.com); **Eugene B. Yakimov¹**: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher (yakimov@iptm.ru)

[§] Corresponding author

Acknowledgments.

The work of P. S. Vergeles and Yu. O. Kulanchikov was supported by RFBR grant No. 18–32–00323.

Received October 29, 2019

УДК 539.1.71.002

Пилотная установка по очистке «теплой жидкости» тетраметилсилана и проведения «неускорительных экспериментов»

© 2019 г. В. В. Сиксин§

*Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп., д. 53, Москва, 119991, Россия*

Аннотация. Применение «теплой жидкости» тетраметилсилана (ТМС) является актуальным в больших массивных калориметрах (с объемом несколько сот литров) для поиска процессов с очень малыми энергосделениями. Это направление в современной ядерной физике называется «неускорительные» эксперименты с низкофоновыми детекторами.

Такие эксперименты возможны с помощью полностью отработанной технологии получения в больших количествах «теплой жидкости» ТМС. С помощью этих экспериментов можно проверить стандартную модель электрослабых взаимодействий частиц и выполнить поиск слабовзаимодействующих вимпов (W -частиц). В ФИАН, при консультативной помощи ГНИИХТЭОС, разработана пилотная установка для очистки ТМС до степени 24 ppb, при которой возможно наполнение калориметров и микродозиметров ТМС. Очистка состоит из пяти этапов. На первом этапе, концентрат ТМС, так называемый «легкий погон», получают с завода. Рассматривается создание на большом количестве высокоочищенной «теплой жидкости» ТМС, нового класса детекторов с рекордной чувствительностью к редким и слабоионизирующим частицам, так называемые детекторы «без стенок». Предлагаемый двухфазный эмиссионный низкофоновый детектор (ДЭНД), в котором одновременно находятся две фазы ТМС, — жидкость и газ, что позволяет проводить эксперименты по наблюдению когерентного рассеяния реакторных нейтрино и по поиску W -частиц.

Ключевые слова: ФЭУ с усилителем, электроотрицательная примесь, «теплая жидкость», выход свободных электронов, тетраметилсилан (ТМС), жидкостные ионизационные камеры, «неускорительные эксперименты»

Введение

Одним из актуальных материалов применяемых в современной электронной технике, являются так называемые «теплые жидкости», в частности тетраметилсилан (ТМС) [1]. ТМС в жидком состоянии при комнатных температурах ниже 26,65 °C является неполярным диэлектриком и технология его очистки ключевой фактор создания больших по объему детекторов. Ранее для детектирования процессов со слабыми энергосделениями, использовали калориметры, содержащие сжиженный аргон или ксенон охлаждаемые до низких температур криогенной системой (температура кипения Ar — -185,9 °C). Из ТМС можно изготавливать высокоэффективные детекторы излучений определяющие сорта частиц [2], детекторы для дозиметров излучений [1]. Сам материал ТМС можно использовать в химической промышленности в качестве добавки для создания материалов с новыми свойствами. ТМС (также как и благородные газы типа аргона и ксенона), является активным веществом для создания больших по

объему детекторов — калориметров для изучения слабовзаимодействующих частиц. ТМС можно использовать для получения нанопродуктов, например пленок в тлеющем разряде, или аморфного SiC в плазме и т. д. В последнее время очень актуальна низкофоновая физика — в частности поиск темной материи. Для этих экспериментов нужны детекторы с большой массой и регистрирующие очень малое энергосделение. ТМС как активная среда для таких детекторов — идеальный материал [2]. В статье рассматривается создание на ТМС диффузионного эмиссионного низкофоновый детектора (ДЭНД) большого объема — более 100 л. За счет эффекта электролюминесценции ДЭНД на ТМС позволит регистрировать очень слабые энергосделения — в виде 2—3 электронов ионизации. Возможность применения ТМС для создания таких детекторов обосновывается их самыми большими выходами свободных носителей и самым большим временем жизни электронов среди «теплых жидкостей». Этот метод так же актуален для регистрации процесса когерентного рассеяния реакторных антинейтрино на атомных ядрах [3, 4]. В статье описывается один из вариантов пилотной установки по получению конечного продукта ТМС со степенью чистоты 24 ppb,

Сиксин Виктор Васильевич§ — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: antktech@yandex.ru

§ Автор для переписки

пригодного для создания большого детектора ДЭНД для поиска W-частиц. Мощность созданной установки около 100 л ТМС за месяц.

Цель работы — создание установки по очистке исходного продукта — «легкого погона» получаемого с завода до степени 24 ppb, и системы тестирования конечного продукта ТМС на присутствие электроотрицательных примесей, поглощающих свободные носители заряда (электроны).

Ионизационные камеры на «теплых» диэлектрических жидкостях

Ионизационные камеры на «теплых» диэлектрических жидкостях имеют преимущества перед всеми типами детекторов применяемых в дозиметрии.

Количество заряда, собираемого в активной среде дозиметра, связано с количеством электроотрицательных примесей, присутствующих в ней, поэтому основным условием повышения качества работы дозиметров на «теплых жидкостях» является низкое содержание электроотрицательных примесей. Влияние основных электроотрицательных примесей на ток проводимости в

диэлектрических жидкостях было исследовано В. Шмидтом и А. Алленом в работе [5].

«Теплые» жидкости обычно характеризуются следующими параметрами (по данным работ [2, 6]): T — температура кипения в градусах, °C; ϵ — относительная диэлектрическая константа; μ — подвижность свободных носителей заряда, $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; G_{fi} — выход пар свободных электронов; d — плотность жидкости, г/см^3 .

В таблице приведено сравнение параметров наиболее применяемых «теплых жидкостей» с высокой степенью очистки.

Ионизационные камеры на «теплых» жидкостях могут служить и дозиметром, и детектором частиц [2], так как здесь имеется возможность различать электроны, быстрые нейтроны и гамма-кванты (рис. 1).

Электронные свойства «теплых жидкостей» используемых в ионизационных камерах

[Electronic properties of «warm liquids» used in ionization chambers]

Жидкость	$T, ^\circ\text{C}$	ϵ	$\mu, \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	G_{fi}	$d, \text{г/см}^3$
Изооктан	99,24	1,936	$5,3 \cdot 10^{-4}$	0,33	0,69
Тетраметилпентан	140,3	2,05	$29 \cdot 10^{-4}$	0,42	0,72
Тетраметилсилан	26,65	1,84	$105 \cdot 10^{-4}$	0,74	0,65

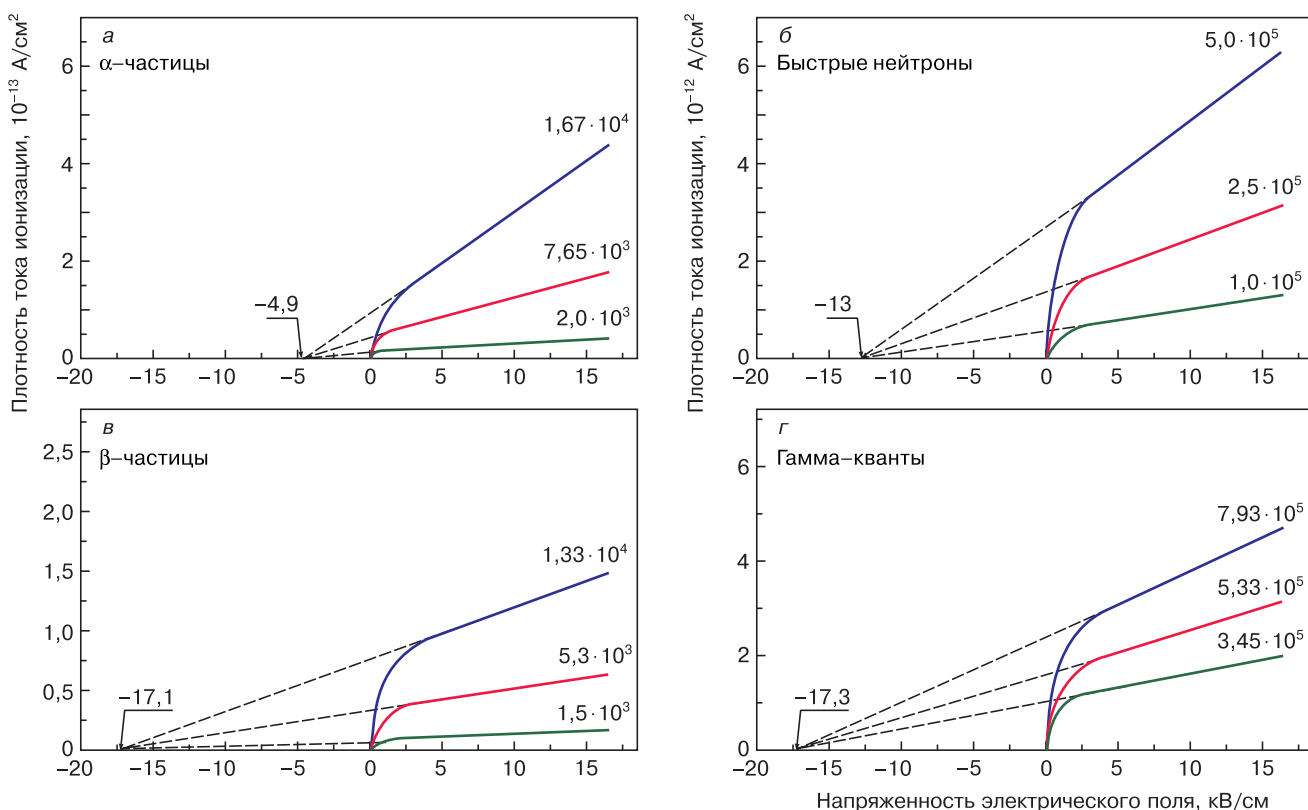


Рис. 1. Плотность тока ионизации при напряженности электрического поля для различных типов излучения: а — ^{210}Po — α (5,3 МэВ); б — нейтроны с энергией 14,7 МэВ; в — ^{63}Ni — β ($E_{\text{max}} = 65$ кэВ); г — ^{60}Co — γ ($E_\gamma = 1,17$ и $1,33$ МэВ) — при облучении «теплой жидкости» *n-hexane*

Fig. 1. Ionization current density at an electric field for various types of radiation: (a) ^{210}Po — α (5.3 MeV), (б) neutrons with an energy of 14.7 MeV, (в) ^{63}Ni — β ($E_{\text{max}} = 65$ keV), (г) ^{60}Co — γ ($E_\gamma = 1.17$ and 1.33 MeV) — upon irradiation of a «warm liquid» *n-hexane*

Важнейшим выводом экспериментальных исследований [2] было то, что при использовании «теплых жидкостей» экстраполяция линейной части кривой тока и напряженности поля ионизации на нулевой ток, пересекала абсциссу (напряженность поля) в разных точках для разных типов радиационных «качеств». В этом и заключается возможность определения «показателя качества», которая достаточно наглядно показана на рис. 1.

В работе [1] описано применение ионизационной камеры на «теплой жидкости» — изооктане, выпускаемой фирмой PTW под коммерческим названием «Microlion». В отличие от «Microlion» у тетраметилсилана больше выход свободных электронов, поэтому здесь нет необходимости в использовании особо дорогих электрометрических усилителей. Авторы работы [1] утверждают, что эффективность камер на ТМС по крайней мере на 50 % выше, чем на изооктане.

Оценка качества очищенной «теплой жидкости» ТМС от электроотрицательных примесей

Для ионизационных камер на «теплых жидкостях» наиболее перспективным является использование тетраметилсилана в качестве активной среды [5].

Для повышения точности калориметров на тетраметилсилане, необходимо решить две основные задачи — разработать технологию получения тетраметилсилана с тонкой очисткой и обеспечить контроль степени чистоты тетраметилсилана.

Основные предпосылки для повышения степени очистки тетраметилсилана при использовании его в качестве активной среды для ионизационных камер состоят в том, что электроны, образованные при прохождении ионизирующей частицы, должны обладать более высокой дрейфовой подвижностью и иметь достаточно большое время жизни относительно захвата электроотрицательными примесями.

Этим обеспечивается увеличение проводимости, количества собираемого заряда и, как следствие, повышение точности измерений. Для «теплых» жидкостей концентрация электронных акцепторов не должна превышать $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

На рис. 2 приведена схема измерения электропроводности.

Зазор между электродами составлял 1,8 мм. Мощность источни-

ка гамма-квантов с энергией 660 кэВ позволяет получать в рабочем объеме измерительной ячейки экспозиционную дозу, равную 22 мР/имп. Экспозиционное время составляло 100 с (за один импульс). За время экспозиции на интегрирующей цепочке операционного усилителя собирался заряд Q , который определялся с помощью вольтметра 8 по напряжению на вторичной обкладке конденсатора $C_{о.у.}$ операционного усилителя.

Для каждого значения высокого напряжения на ионизационной камере набиралась статистика и за несколько последовательных экспозиций вычислялось среднее значение Q .

Также были получены вольт-амперные характеристики зависимости собранного заряда в ионизационной камере от высокого напряжения (рис. 3), подаваемого на ионизационную камеру (с источником гамма-квантов и без него):

- Q — заряд в кулонах, собранный в ионизационной камере при облучении ее от источника;
- Q_T — заряд в кулонах, собранный в ионизационной камере при отсутствии источника.

Приведена разность $Q - Q_T$ (см. рис. 3, кривая 1), когда ионизационная камера облучалась источником, на кривой 2 — собираемый ионизационной камерой темновой заряд (Q_T), когда источник отсутствовал (токи утечки очищенной жидкости).

При прохождении гамма-квантов от источника верхняя кривая имеет плато по напряжению, что указывает на высокую степени очистки тетраметилсилана.

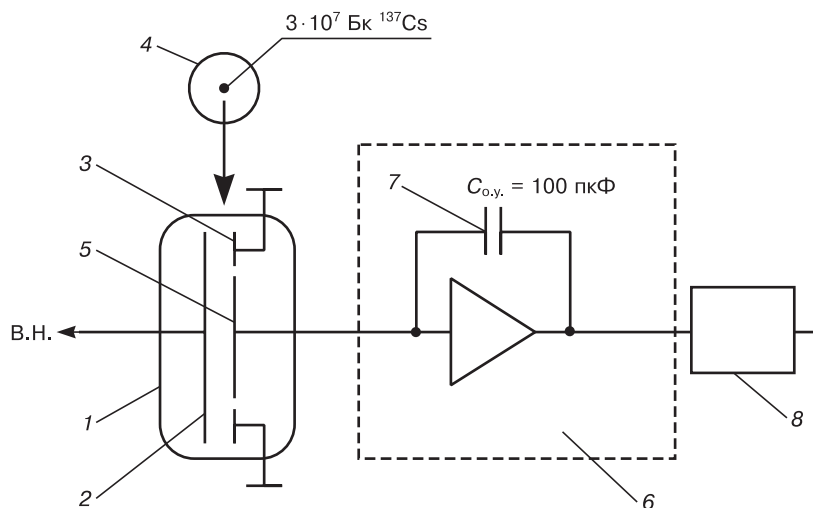


Рис. 2. Схема измерения электропроводности (свободного выхода электронов G_{if}):

1 — ионизационная камера на очищенном тетраметилсилане; 2 — высоковольтный электрод диаметром 25 мм; 3 — охранный электрод; 4 — источник ионизирующего излучения; 5 — коллектор диаметром 18 мм; 6 — электрометрический усилитель типа ДРГ2-01; 7 — интегрирующая емкость операционного усилителя; 8 — вольтметр; В.Н. — высокое напряжение

Fig. 2. Scheme for measuring electrical conductivity (free electron output G_{if}): (1) ionization chamber on purified tetramethylsilane, (2) high voltage electrode with a diameter of 25 mm, (3) security electrode, (4) source of ionizing radiation, (5) collector with a diameter of 18 mm, (6) electrometric amplifier type DRG2-01, (7) integrating capacity of the operational amplifier, (8) voltmeter. B.H. — high voltage

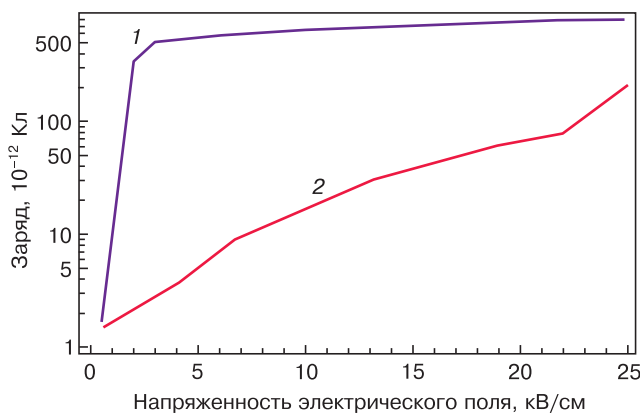


Рис. 3. Заряд, собранный ионизационной камерой, в зависимости от напряженности электрического поля (аппроксимация экспериментальных точек): 1 — разность тока при включенном источнике излучения (Q) и при выключенном источнике излучения (Q_T); 2 — темновой ток очищенной жидкости (Q_T)

Fig. 3. The charge collected by the ionization chamber, depending on the electric field strength (approximation of experimental points): (1) current difference when the radiation source is on and off, (2) dark current of the purified liquid

Из вольт-амперной характеристики (см. рис. 3) следует, что в данном образце ТМС наблюдается электронная проводимость, превышающая ток утечки Q_T в 10 раз. Обратная ей величина характеризует удельное сопротивление и является основной величиной, характеризующей степень очистки ТМС от электроотрицательных примесей.

Получены следующие величины удельного сопротивления до и после очистки: 10^{12} Ом · см до тонкой очистки после автоматизированной ректификационной установки и $5 \cdot 10^{17}$ Ом · см после тонкой очистки при 5 кВ/см. Полученные результаты согласуются с результатами работы [7].

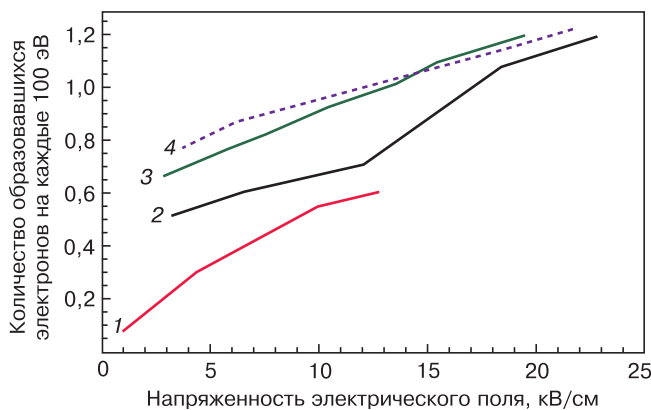


Рис. 4. Выход свободных электронов G_{if} в зависимости от напряженности электрического поля в ионизационной камере: 1 — результаты, полученные в работе [7]; 2 — результаты, полученные в работе [11]; 3 — результаты, полученные в работе [12]; 4 — результаты контроля ТМС, полученного на пилотной установке (измерительной ячейкой) и совпадающие с данными работ [8—10]

Fig. 4. The output of free electrons G_{if} , depending on the electric field strength in the ionization chamber: (1) results [7], (2) results [11], (3) results [12], (4) results of the TMS control obtained at the pilot installation (measuring cell) and coinciding with the data obtained in [8—10]

При измерениях выхода свободных электронов G_{if} в данной работе использовалась схема измерительной электроники аналогичная системе контроля за степенью чистоты тетраметилсилана (см. рис. 2), но встроенная в систему очистки. При данной схеме подключения измерительной ячейки к электрометрическому усилителю измерялась только электронная компонента тока, наведенного источником в камере. Выход электронов на каждые 100 эВ энергии, потерянной на ионизацию, вычислялся по формуле:

$$G_{if} = \frac{Q \cdot 10^{10}}{Ddv},$$

где D — доза, поглощенная в рабочем объеме, мР/имп; d — плотность тетраметилсилана, г/см³; v — рабочий объем ячейки, см³.

Выход электронов G_{if} является одной из основных физических величин, использующихся при проектировании ионизационных камер на «теплых жидкостях».

На рис. 4 показан выход свободных электронов G_{if} в зависимости от напряженности электрического поля в ионизационной камере на очищенном тетраметилсилане полученный системой контроля (аналогичной рис. 2) [7—12].

Пилотная установка для наработки «теплой жидкости» — тетраметилсилана, свободной от электроотрицательных примесей

Пилотная установка созданная в ФИАН (г. Москва), создавалась на основе наработок автора по созданию аналогичной установки в ИФВЭ (г. Протвино) [8, 13, 14] и при консультативной помощи института ГНИИХТЭС (г. Москва). Основным назначением пилотной установки является проверка основных технических решений, полученных при разработке опытной полупромышленной установки описанной в работах [8, 9, 13, 14]. Первый этап очистки — ректификация легко кипящих фракций (**ЛКФ**), был создан на основе работ [8, 9, 13, 14]. Четвертая стадия технологии, аналогична схеме описанной в работе [9]. Производительность установки составляет до 100 л в месяц.

Единственным источником ТМС в больших количествах, в настоящее время является прямой синтез метилхлорсиланов (**МХС**). В продуктах прямого синтеза ТМС присутствует обычно в количествах менее 1 % [15]. Однако, объемы производства самих МХС составляют более 3 млн т. При этом весь ТМС производителями МХС перерабатывается в целевые продукты без выделения в виде индивидуального вещества.

При ректификации продуктов прямого синтеза ТМС концентрируется в виде ЛКФ, содержащих до 75 % ТМС. Помимо ТМС в составе ЛКФ присутству-

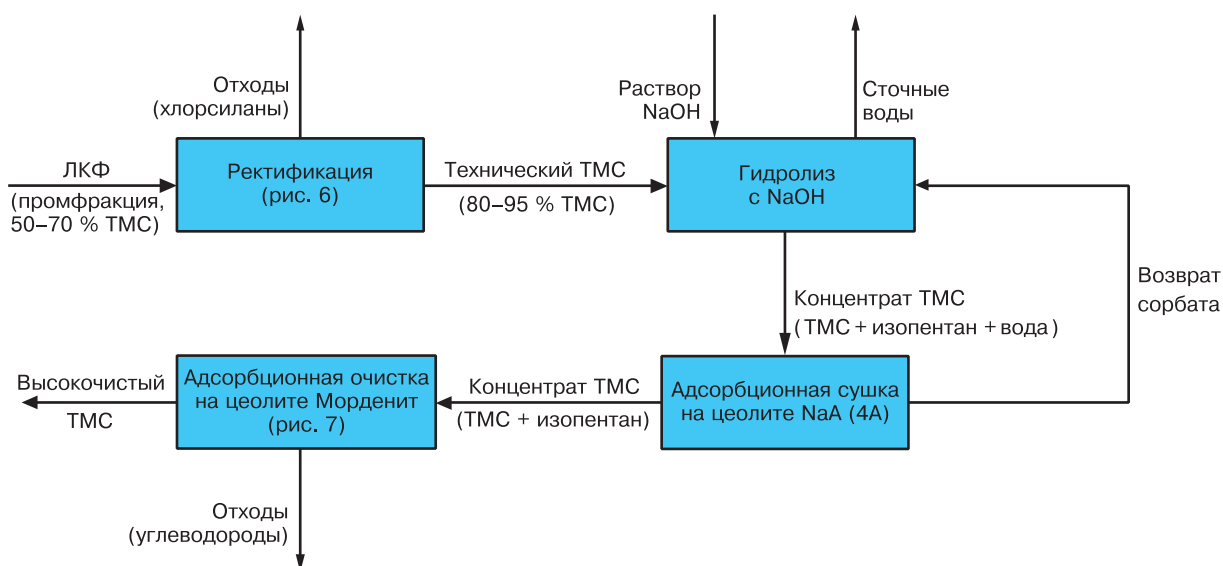


Рис. 5. Блок-схема процесса получения высокоочищенного TMC из промфракции, выделяемой при производстве метилхлорсиланов

Fig. 5. The flowchart of the process of obtaining high-purity TMS from the industrial fraction extracted in the production of methylchlorosilanes

ют хлорсодержащие продукты (HCl , CH_3Cl , H_2SiCl_2 , HSiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}_2$, $(\text{CH}_3)\text{HSiCl}_2$) и органические углеводороды: метан и изопентан. Содержание последнего продукта может достигать 15 %, чаще менее 10 %. Температуры кипения тетраметилсилана и изопентана близки (26,65 и 27,9 °C, соответственно), поэтому методом ректификации отделить их друг от друга практически невозможно.

На рис. 5 представлена блок-схема установки реализованной в ФИАН и АО ГНИИХТЭОС, которая позволяет получить высокоочищенный TMC, пригодный для использования его в качестве активной среды ионизационных камер большого объема, а также в микро дозиметрах.

Процесс очистки TMC состоит из пяти стадий. Первые три стадии позволяют получить технический TMC, содержащий в основном только изопентан.

Первая стадия. Первый этап очистки — ректификация ЛКФ, создан на основе разработок, описанных в работах [8, 13, 14], в установках малого объема для отработки режимов процесса и наработки образцов высокоочищенного TMC. На первой стадии (рис. 6) промышленный образец ЛКФ из прямого синтеза МХС (полученный на АО СИЛАН) или от других поставщиков подвергаются дополнительной ректификации. Основное назначение данной стадии — снижение содержания хлорсодержащих продуктов. Ректификационную очистку проводят по стандартной методике в периодическом режиме.

При техническом расчете колонн определены диаметр и высота ректификационной колонны. Возможно использование двух вариантов колонн — тарельчатого типа и с насадкой. Во втором варианте используют стеклянную ректификаци-

онную колонну 2, диаметром 40 мм, заполненную спирально-призматической насадкой на высоту 1500 мм. Насадка выполнена из нержавеющей проволоки с размером элементов $3 \times 4 \text{ мм}^2$. Кубовая часть 1 колонны имеет объем 10 л. В качестве дистиллята получают смесь TMC и изопентана с содержанием хлорсиланов около 0,2 %. Ректификационная колонна позволяет получать 4 л технического TMC за 8 ч работы установки.

Вторая стадия. Вторая стадия аналогична технологии разработанной в ГНИИХТЭОС [9] и примененной в ФИАН. Основное назначение данной стадии

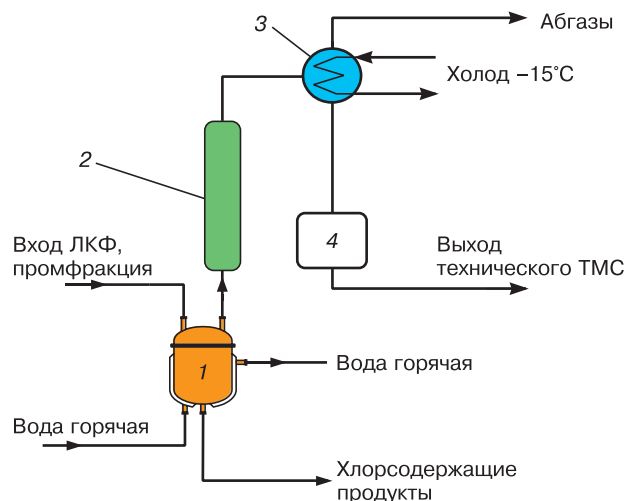


Рис. 6. Принципиальная схема ректификационной установки для очистки промфракции ЛКФ от хлорсиланов: 1 — куб колонны; 2 — колонна ректификационная насадочная; 3 — дефлегматор; 4 — сборник технического TMC

Fig. 6. Schematic diagram of a distillation unit for purifying industrial fractions of easily boiling fractions from chlorosilanes: (1) cube of the column, (2) distillation column packed, (3) reflux condenser, (4) collection of technical TMS

закljučается в полном удалении из технического ТМС хлорсодержащих микропримесей. Для этого технический ТМС обрабатывают около 5 ч в двадцатилитровой стеклянной емкости с пропеллерной мешалкой 10%-ым раствором NaOH. Обработку проводят при комнатной температуре. Емкость снабжена обратным холодильником, охлаждаемым тосолом до -15°C . Реакционный слой отстаивают в течение 1 ч и затем декантируют, удаляя нижний (водный) слой. Оставшийся ТМС дважды промывают дистиллированной водой при интенсивном перемешивании. Каждая промывка имеет продолжительность не менее 30 мин. Водный слой отделяют методом декантирования. Очищенный ТМС перекачивают в атмосфере инертного газа (аргон, ОСЧ) в емкость хранения очищенного технического продукта, снабженную якорной мешалкой и рубашкой, охлаждаемой до температуры -15°C . Помимо изопентана и возможных следов углеводородов промытый ТМС, содержит воду в пределах 50—100 ppm.

Сточную воду от промывки технического ТМС, содержащую остаточное количество щелочи и растворенные силикаты натрия отправляют на уничтожение.

За один восьмичасовой рабочий день на данной стадии получают около 15 л очищенного ТМС.

Третья стадия. Основное назначение стадии — сушка ТМС. В емкость хранения технического продукта добавляют цеолит NaA (молекулярное сито 0,4 нм), в количестве до 30 % от объема жидкости. Суспензию периодически перемешивают в течение 8—10 ч. После этого суспензия отстаивается в течение не менее 1 ч. Осушенная смесь ТМС и изопентана декантируется в емкость для хранения или непосредственно в расходную емкость 1 (рис. 7). На данной стадии за 10—12 ч получают 14 л осушенной смеси ТМС и изопентана. Влажный сорбент направляется на регенерацию. Выделенный сорбат возвращается на предыдущую (вторую) стадию, осушенный сорбент используется повторно.

Четвертая стадия. На четвертой стадии проводят очистку осушенного ТМС от изопентана и возможных следов других углеводородов. Для этого емкость 1 (рис. 7) [9] объемом 75 л заполняют осушенной смесью ТМС и изопентана, полученной на третьей стадии. Емкость 1 снабжена рубашкой для подогрева смеси до температуры 50—60 $^{\circ}\text{C}$ с помощью горячей воды. Пары ТМС и изопентана направляются попеременно в одну из двух адсорбционных колонн 2. Адсорбционные колонны (диаметр 50 мм, высота слоя сорбента 1200 мм) заправляются предварительно подготовленным цеолитом Морденит с размером частиц 200÷500 мкм. Адсорбционные колонны снабжены электрообогревом, используемым для регенерации сорбента.

Предварительная подготовка цеолита заключается в удалении воды и кислорода путем прогрева

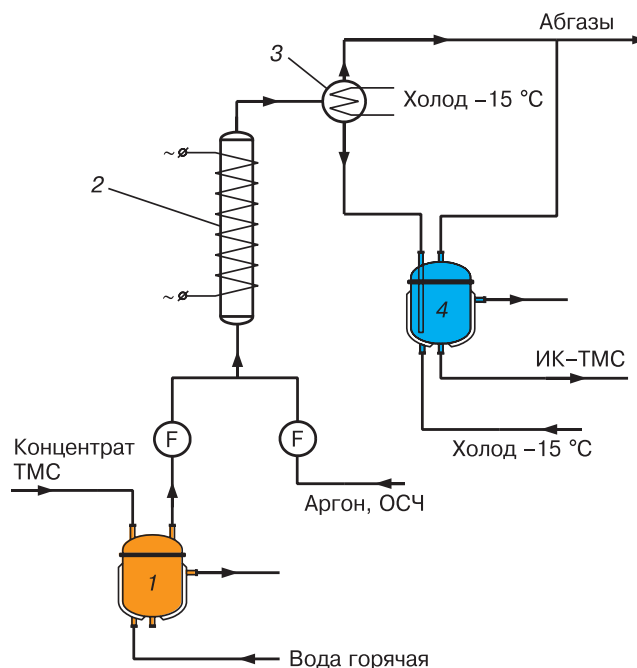


Рис. 7. Четвертая стадия — принципиальная схема установки для очистки ТМС от примесей изопентана:

1 — емкость с рубашкой; 2 — адсорбер с электрообогревом; 3 — холодильник-конденсатор; 4 — сборник высококачественного ТМС; F — регуляторы расхода

Fig. 7. The fourth stage is a schematic diagram of the installation for the purification of TMS from impurities of isopentane: (1) capacity with a shirt, (2) adsorber with electric heating, (3) refrigerator-condenser, (4) collection of high-purity TMS, F — flow regulators

цеолита до 250 $^{\circ}\text{C}$ при вакуумировании до остаточного давления $1 \cdot 10^{-3}$ мм Hg в течение не менее 4 ч.

На стадии адсорбции происходит сорбция изопентана из газовой фазы. Адсорбционная очистка проводится при 25 $^{\circ}\text{C}$ и давлении 1—1,5 атм. (абс.). Пары ТМС после адсорбционной колонны поступают в холодильник 3, охлаждаемый тосолом до минус 15 $^{\circ}\text{C}$. Конденсат ТМС собирают в приемной емкости 4 и далее используют по назначению. К приемной емкости подключена измерительная ячейка (на рис. 7 не показана), которая по стандартной методике измеряет ВАХ и выход электронов G_{if} . Измерительная ячейка представляет собой плоскопараллельную ионизационную камеру подсоединенную к 4, через переходной разъем-вентиль. Аналогичная измерительная ячейка применяется также на пятой стадии.

После насыщения адсорбционной колонны изопентаном, подачу паров смеси ТМС и изопентана переводят на вторую колонну. Насыщенную изопентаном колонну переводят в режим десорбции. В режиме десорбции колонну нагревают до температуры 250—300 $^{\circ}\text{C}$ в токе инертного газа (аргон, ОСЧ). Пары, уходящие от колонны, поступают на собственную систему охлаждения и конденсации (на рис. 7 не показана). Уловленный продукт, представляющий собой изопентан с примесями ТМС, направляется на утилизацию. На четвертой стадии,

при непрерывной работе установки с попеременной регенерацией цеолита, удастся получать около 100 л высококачественного ТМС в месяц (20 рабочих дней).

Пятая стадия. Пятая стадия применяется, если после четвертой стадии ТМС проверяемый на тестирующей измерительной ячейке не показывает необходимые результаты по выходу свободных электронов G_{if} . Пятая стадия может применяться, также сразу после первой стадии, если требуется получить быстро конечный продукт в небольших количествах для ионизационных камер небольшого размера. Пятая стадия представляет собой систему тонкой очистки, но по другой упрощенной технологии. По этой технологии все внутренние емкости и трубопроводы установки подвергаются очистке, — сначала дистиллированной, а потом особо чистой водой. Перед началом работы вся установка обезгаживается. Затем производится подготовка колонн с молекулярными ситами следующим образом. Предварительная подготовка колонн заключается в удалении воды и кислорода путем прогрева молекулярного сита до 250 °С при вакуумировании до остаточного давления $1 \cdot 10^{-4}$ мм Нг в течение не менее 4 ч. Затем, переносной объем исходного продукта (после третьей или первой стадии) подключается к установке. Принципиальная схема установки по тонкой очистке, применяемой на пятой стадии очистки показана на рис. 8. В пятой стадии измерительная ячейка совмещена с объемом 4, в котором сверхчистый до степени 24 ppb ТМС может храниться перед наполнением из него физических приборов — ионизационных камер и калориметров.

Позиционно чувствительный калориметр на ТМС — ДЭНД для регистрации слабоионизирующих частиц

На базе пилотной установки по очистке «теплой жидкости ТМС», мощность которой составляет около 4 л за рабочий день очищенного до степени 24 ppb, конечного продукта ТМС, создается высокочувствительный калориметр ДЭНД для регистрации событий со слабыми энерговыделениями. ДЭНД является двухфазным эмиссионным низкофоновым детектором. Аналогичные детекторы описанные в работе [16], в качестве активного вещества использовали благородные газы (жидкий ксенон — LXe), что предполагает создание криогенных сосудов для охлаждения.

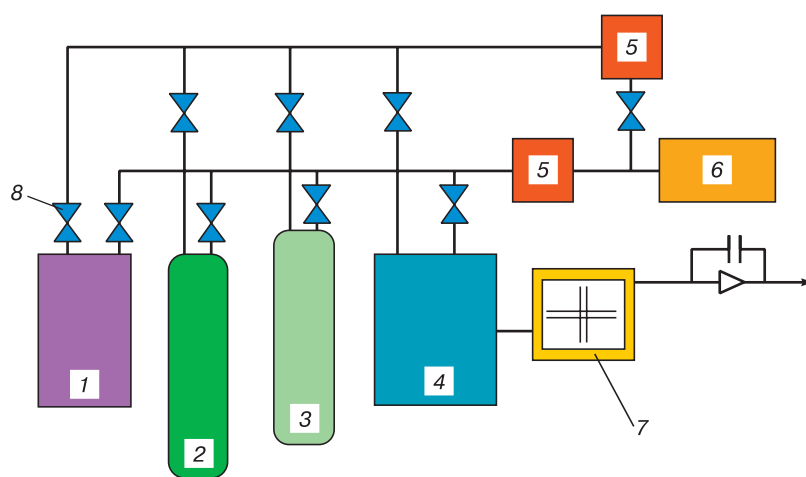


Рис. 8. Принципиальная схема установки по тонкой очистке — 5 стадия:

1 — переносной объем исходного продукта после четвертой стадии; 2 — колонна с молекулярным ситом 1,0 нм; 3 — колонна с молекулярным ситом 0,4 нм; 4 — объем для приема конечного сверхчистого до степени 24 ppb ТМС для хранения; 5 — азотная ловушка; 6 — вакуумный турбомолекулярный насос; 7 — измерительная ячейка; 8 — вентили

Fig. 8. Schematic diagram of the installation for fine cleaning — stage 5: (1) portable volume of the initial product after the fourth stage, (2) column with a molecular sieve of 1.0 nm, (3) column with a molecular sieve of 0.4 nm, (4) volume for receiving the final ultrapure to a degree of 24 ppb TMS for storage, (5) nitrogen trap, (6) vacuum turbomolecular pump, (7) measuring cell, (8) valves

Основная идея заложенная в создание ДЭНД на ТМС, создание детектора с повышенной чувствительностью к редким и слабоионизирующим частицам, так называемый детектор «без стенок». Принцип работы детектора «без стенок»: исследуемое излучение взаимодействует с жидким ТМС, в результате возникает сигнал № 1 в виде сцинтилляции ТМС. Этот сигнал запускает систему съема информации с детектора, вследствие приложенного электрического поля электроны ионизации дрейфуют по глубине вверх к аноду и выходят из жидкого ТМС в газовую фазу. При этом генерируют второй усиленный сигнал № 2 — стример электронов ионизации. Усиление второго сигнала происходит электролюминесценцией ТМС в виде газа. Матрица фотоумножителей расположенная в газовой среде над поверхностью жидкой фазы регистрирует двухкоординатное распределение точки первичного взаимодействия сигнала № 1. Вычисляя время дрейфа электронов между сигналом № 1 и сигналом № 2, определяем глубину взаимодействия (третья координата).

Схема конструкции калориметра ДЭНД на ТМС приведена на рис. 9. От каждого «светопикселя» свет через WLS-волокно, через систему световой кодировки описанной в работе [17] выходит из газовой среды калориметра на верхнюю крышку калориметра к соответствующему ФЭУ-86. Матрица «светопикселей» со световой кодировкой выполняет измерение x и y координаты. Световые сигналы выводятся из зоны (жидкая фаза — газовая фаза), из матрицы 16×16 «светопикселей», на внешнюю

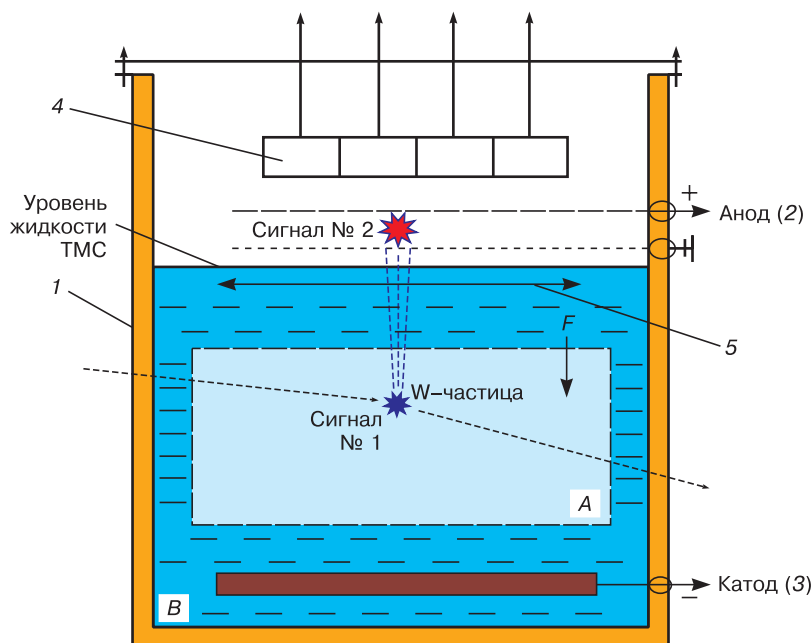


Рис. 9. Схема конструкции калориметра «без стенок» ДЭНД на ТМС: 1 — герметичная камера из нержавеющей стали с очищенной внутренней поверхностью; 2 — анод; 3 — катод; 4 — матрица «светопикселей» оптически отделенных друг от друга майларом; 5 — электронный затвор; А — чувствительный объем, из которого отбирают полезные события; В — защитный слой, в котором происходят события связанные с излучением от окружающих материалов

Fig. 9. The design diagram of the calorimeter «without walls» DAND on TMS: (1) sealed stainless steel chamber with a cleaned inner surface, (2) anode, (3) cathode, (4) a matrix of «light pixels» optically separated from each other by mylar; (5) electronic shutter; (A) sensitive volume from which useful events are selected, (B) protective layer in which events associated with radiation from surrounding materials occur

крышку калориметра, где размещены модули ФЭУ–86 с усилителями сигнала [18, 19]. Благодаря применению световой кодировки [17], удается в два раза уменьшить количество ФЭУ–86. А благодаря применению разработанного модуля ФЭУ–86 с усилением сигнала [18, 19], удается вывести сигналы на большое расстояние около 500 м от детектора в шахте до домика экспериментатора на поверхности земли. Калориметр представляет собой цилиндр с герметичной вакуумной изоляцией.

Калориметр ДЭНД в эксперименте по поиску слабозаимодействующих частиц располагается под землей на глубине около 500 м и регистрирует низкофоновые события. Возможно, так же применение детектора ДЭНД для регистрации нейтрино низких энергий — реакторных антинейтрино. Это процесс когерентного рассеяния реакторных антинейтрино на атомных ядрах [3, 4].

Калориметр ДЭНД представляет собой «бесстеночный эмиссионный детектор» заполненный ТМС (активного ТМС около 100 л). Идея аналогичного детектора только на сжиженном газе — жидком ксенеоне, описана в работе [20]. Работает «бесстеночный эмиссионный детектор» ДЭНД следующим образом: регистрируемая частица взаимодействует с ТМС и ионизирует его (с образованием положительных ионов и быстрой компоненты свободных носителей за-

ряда — электронов). Электроны дрейфуют в ТМС к ее поверхности под действием внешнего электрического поля создаваемого между сетчатым анодом 2 и катодом 3. Под действием высокого электрического поля электроны эмитируют из жидкой фазы в газовую фазу, где производят электролюминесценцию в зазоре между поверхностью жидкости и анодом. Сцинтилляционный сигнал (№ 1) и электролюминесцентный сигнал (№ 2) регистрируют с помощью матрицы «светопикселей» 4, находящейся в газе. Для разгрузки поверхности раздела фаз жидкость—газ от электронов ионизации используют электронный затвор 5.

Внутри калориметра между анодом и катодом приложено напряжение создающее электрическое поле F . После выхода части электронов в газовую фазу происходит вспышка (стример) усиление свечения — появляется второй световой многократно усиленный сигнал (№ 2, см. рис. 9) пропорционально количеству электронов вырвавшихся в газ. Матрица «светопикселей» годоскопа определяет координату x и y . Второй сигнал приходит с задержкой равной времени дрейфа

электронов в ТМС. Зная скорость электронов в ТМС (их подвижность μ (см. таблицу), можно определить глубину взаимодействия z . Определив координаты (x, y, z), можно отбирать нужные события.

На таком детекторе можно проводить эксперименты аналогичные описанным в работе [21] по поиску W -частиц и малознергетичных нейтрино на реакторах. Надо иметь ввиду (при работе на глубине в скальной породе), необходимо подавлять гамма-фон от естественной радиоактивности. При каждой определенной массе детектора 100, 200 и 300 л наблюдается разный эффект в подавлении гамма-фона. Отсутствие криогенных элементов в конструкции ДЭНД (криогенные рубашки, системы наполнения и производство жидких благородных газов) позволило существенно сократить габариты и стоимость установки ДЭНД.

Заключение

В статье приведены принципы работы одного из вариантов полупромышленной установки по очистке ТМС созданной в ФИАН. На основе отработки этих принципов создана пилотная установка для наработки образцов высокочистого ТМС, позволяющая получать до 4 л очищенного до степени 24 ppb ТМС за 8 ч работы.

ТМС полученный на данной установке используется для наполнения координатно-чувствительных ионизационных камер на ТМС, позволяющих измерять ширину и высоту дозного профиля пучка ионизирующего излучения. Камеры на ТМС могут применяться для измерения дозного профиля пика Брэгга в водном фантоме для калибровки ускорителя перед сеансами протонной терапии.

Очищенный ТМС возможно использовать для получения нанопродуктов, например пленок в тлеющем разряде, или аморфного SiC в плазме и. т.д.

Возможно так же наполнение от этой пилотной установки больших ДЭНД для проведения «неуско- рительных экспериментов» по поиску W-частиц и экспериментов с малоэнергетичными нейтрино на реакторах по наблюдению когерентного рассеяния реакторных нейтрино.

Библиографический список

- Benítez E. M., Casado F. J., García-Pareja S., Martín-Viera J. A., Moreno C., Parra V. Evaluation of a liquid ionization chamber for relative dosimetry in small and large fields of radiotherapy photon beams // *Radiation Measurements*. 2013. V. 58. P. 79—86. DOI: 10.1016/j.radmeas.2013.08.009
- Hummel A., Schmidt W. F. Ionization of dielectric liquids by high-energy radiation studied by means of electrical conductivity methods // *Radiation Research Reviews*. 1974. V. 5. P. 199—300.
- Freedman D. Z. Coherent effects of a weak neutral current // *Phys. Rev. D*. 1974. V. 9, Iss. 5. P. 1389. DOI: 10.1103/PhysRevD.9.1389
- Hagmann C., Bernstein A. Two-phase emission detector for measuring coherent neutrino-nucleus scattering // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2004. V. 51, Iss. 5. P. 2151—2155. DOI: 10.1109/TNS.2004.836061
- Schmidt W. F., Allen A. O. Yield of free ions in irradiated liquids; determination by a clearing field // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72, Iss. 11. P. 3730—3736. DOI: 10.1021/j100857a005
- Eberle K., Engler J., Hartmann G., Hofmann R., Hörandel J. R. First tests of a liquid ionization chamber to monitor intensity modulated radiation beams // *Phys. Med. Biol.* 2003. V. 48, N 21. P. 3555—3564. DOI: 10.1088/0031-9155/48/21/007
- Engler J., Keim H., Wild B. Performance test of a TMS calorimeter // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 1986. V. 252, Iss. 1. P. 29—34. DOI: 10.1016/0168-9002(86)90932-0
- Матвеева О. В., Сиксин В. В. Полупромышленная установка для получения тетраметилсилана (TMS) — рабочего вещества в адронной калориметрии: препринт ИФВЭ 90—17. Протвино, 1990.
- Сиксин В. В., Ендовин Ю. П. Создание микродозиметров для лучевой терапии на основе сверхчистого тетраметилсилана и проверка его электропроводности // *Краткие сообщения по физике Физического института им. П. Н. Лебедева РАН*. 2018. Т. 45, № 6. С. 42—49.
- Сиксин В. В. Дозовые характеристики ионизационной камеры на основе «теплой» жидкости TMS // *Краткие сообщения по физике Физического института им. П. Н. Лебедева РАН*. 2018. № 4. С. 26—30.
- Dodelet J.-P., Shinsaka K., Freeman G. R. Molecular structure effects on electron ranges and mobilities in liquid hydrocarbons: chain branching and olefin conjugation: mobility model // *Can. Chem. J.* 1976. V. 54, Iss. 5. P. 744—759. DOI: 10.1139/v76-108
- Munoz R. C., Cumming J. B., Holroyd R. A. Ionization of tetramethylsilane by alpha particles // *Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 115, Iss. 6. P. 477—480. DOI: 10.1016/0009-2614(85)85174-5
- Сиксин В. В. Установка по очистке тетраметилсилана (TMS) от электроотрицательных примесей и система контроля за электропроводностью TMS после очистки: препринт ИФВЭ ОНФ 90—112. Протвино, 1990.
- Воробьев А. П., Матвеева О. В., Сиксин В. В. Автоматизированная ректификационная установка и очистка жидкостей методом разделения: Препринт ИФВЭ ОНФ, 88—90. Серпухов, 1988.
- Перерва О. В., Ендовин Ю. П., Шкодик В. Ф. Технология получения кремнийорганических мономеров: учебное пособие. Казань: Изд-во КНИТУ, 2017. 168 с.
- Bolozdynya A. Emission Detectors. Word Scientific Publishing Co., 2010. 224 p. DOI: 10.1142/6984
- Бугорский А. П., Борисов А. А., Деревщиков А. А., Матуленко Ю. А., Мещанин А. П., Нурушев С. Б., Соловьев В. С., Соловьев Л. Ф., Смирнов Е. В., Сиксин В. В., Шалашов И. М. Сцинтилляционный годоскоп световой кодировкой // *Приборы и техника эксперимента*. 1973. № 2. С. 89—91.
- Деревщиков А. А., Мещанин А. П., Нурушев С. Б., Сиксин В. В., Смирнов Е. В. Сцинтилляционные счетчики на базе малогабаритных фотоумножителей ФЭУ-60 // *Приборы и техника эксперимента*. 1970. № 6. С. 39—40.
- Бугорский А. П., Деревщиков А. А., Матуленко Ю. А., Мещанин А. П., Нурушев С. Б., Селезнев В. С., Сиксин В. В., Смирнов Е. В., Соловьев Л. Ф., Соловьев В. Л., Ходырев Ю. С. Применение годоскопа для анализа частиц по импульсам в магнитооптических каналах // *Приборы и техника эксперимента*. 1973. № 5. С. 40—43.
- Bolozdynya A. I., Egorov V. V., Miroshnichenko V. P., Rodionov B. U. Emission detectors // *IEEE Trans Nucl. Sci.* 1995. V. 42. P. 565—569.
- McKinsey D. N., Akerib D., Bedikian S., Bernstein A., Bolozdynya A., Bradley B., Chapman J., Clark K., Classen T., Curionik A. The LUX dark matter search // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2010. V. 203, N 1. P. 012026 (3 pp.). DOI: 10.1088/1742-6596/203/1/012026

Автор благодарит А. И. Львова за консультации по проведению разработки электронного тракта ДЭНД калориметра на ТМС.

Автор также выражает признательность сотруднику АО «ГНЦ РФ Государственный орден Трудового Красного знамени Научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений («ГНИИХТЭОС») Ю. П. Ендовину за предоставление сведений об установке получения высокочистого тетраметилсилана (ТМС).

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 2, pp. 118—127.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-118-127

Pilot installation for the purification of the «warm liquid» of tetramethylsilane and conducting «non-accelerating experiments»

V. V. Siksin^{1,§}

¹ *Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences,
53 Leninsky Prospekt, Moscow 119991, Russia*

Abstract. It is urgent to use a «warm liquid» tetramethylsilane (TMS) in large massive calorimeters (with a volume of several hundred liters) to search for processes with very small energy releases. This direction in modern nuclear physics is referred to as «non-accelerated» experiments with low-background detectors. Such experiments are possible using a fully developed technology for producing large quantities of «warm liquid» TMS. Using these experiments, you can test the standard model of electroweak particle interactions and search for weakly interacting wimps (W-particles). In FIAN, with the advice of State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, a pilot plant has been developed for cleaning TMS to the degree of 24 ppb, at which it is possible to fill TMS calorimeters and microdosimeters. Cleaning consists of five stages. At the first stage, the TMS concentrate, the so-called «light epaulette», is obtained from the factory. We consider the creation of a new class of detectors with a record sensitivity to rare and weakly ionizing particles, the so-called «wallless» detectors, based on a large amount of highly purified «warm liquid» TMS. The proposed two-phase emission low-background detector (TELD), which simultaneously contains two TMS phases — liquid and gas, allows conducting experiments to observe coherent scattering of reactor neutrinos and search for W-particles.

Keywords: photomultiplier with signal amplification, electronegative impurities, «warm liquids», free electron yield, tetramethylsilane (TMS), liquid ionization chambers, «non-accelerating experiments»

References

- Benítez E. M., Casado F. J., García-Pareja S., Martín-Viera J. A., Moreno C., Parra V. Evaluation of a liquid ionization chamber for relative dosimetry in small and large fields of radiotherapy photon beams. *Radiation Measurements*, 2013, vol. 58, pp. 79—86. DOI: 10.1016/j.radmeas.2013.08.009
- Hummel A., Schmidt W. F. Ionization of dielectric liquids by high-energy radiation studied by means of electrical conductivity methods. *Rad. Res. Rev.*, 1974, vol. 5, pp. 199—300.
- Freedman D. Z. Coherent effects of a weak neutral current. *Phys. Rev. D*, 1974, vol. 9, no. 5, p. 1389. DOI: 10.1103/PhysRevD.9.1389
- Hagmann C., Bernstein A. Two-phase emission detector for measuring coherent neutrino-nucleus scattering. *IEEE Trans Nucl. Sci.*, 2004, vol. 51, no. 5, pp. 2151—2155. DOI: 10.1109/TNS.2004.836061
- Schmidt W. F., Allen A. O. Yield of free ions in irradiated liquids; determination by a clearing field. *J. Phys. Chem.*, 1968, vol. 72, no. 11, pp. 3730—3736. DOI: 10.1021/j100857a005
- Eberle K., Engler J., Hartmann G., Hofmann R., Hörandel J. R. First tests of a liquid ionization chamber to monitor intensity modulated radiation beams. *Phys. Med. Biol.*, 2003, vol. 48, no. 21, pp. 3555—3564. DOI: 10.1088/0031-9155/48/21/007
- Engler J., Keim H., Wild B. Performance test of a TMS calorimeter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1986, vol. 252, no. 1, pp. 29—34. DOI: 10.1016/0168-9002(86)90932-0
- Matveeva O. V., Siksin V. V. Preprint IFVE-90-17. Protvino: Institute of High-Energy Physics, 1990.
- Siksin V. V., Endovin Yu. P. Development of microdosimeters for beam therapy based on superpure tetramethylsilane and testing of its conductivity. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2018, V. 45, pp. 190—194. DOI: 10.3103/S1068335618060064
- Siksin V. V. Dose characteristics of the ionization chamber based on TMS «warm liquid». *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2018, vol. 45, no. 4, pp. 112—114. DOI: 10.3103/S1068335618040048
- Dodelet J.-P., Shinsaka K., Freeman G. R. Molecular structure effects on electron ranges and mobilities in liquid hydrocarbons: chain branching and olefin conjugation: mobility model. *Can. Chem. J.*, 1976, vol. 54, no. 5, pp. 744—759. DOI: 10.1139/v76-108
- Munoz R. C., Cumming J. B., Holroyd R. A. Ionization of tetramethylsilane by alpha particles. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, vol. 115, no. 6, pp. 477—480. DOI: 10.1016/0009-2614(85)85174-5
- Siksin V. V. Installation for the purification of tetramethylsilane (TMS) from electronegative impurities and the TMS conductivity monitoring system after purification: preprint ONF 90-112. Protvino: Institute of High-Energy Physics, 1990.
- Vorob'ev A. P., Matveeva O. V., Siksin V. V. Automated distillation unit and purification of liquids by separation method. Preprint ONF 88-90. Serpukhov: Institute of High-Energy Physics, 1988.
- Pererva O. V., Endovin Yu. P., Shkodich V. F. Technology for the production of organosilicon monomers: a training manual. Kazan: KNITU Publishing House, 2017. 168 p.
- Bolozdynya A. Emission Detectors. Word Scientific Publishing Co., 2010. 224 p. DOI: 10.1142/6984
- Bugorskii A. P., Borisov A. A., Derevshchikov A. A., Matulenko Yu. A., Meshchanin A. P., Nurushev S. B., Solov'yanov V. S., Solov'ev L. F., Smirnov E. V., Siksin V. V., Shalashov I. M. Scintillation hodoscope with light coding. *Pribory i tekhnika eksperimenta = Instruments and Experimental Techniques*, 1973, no. 2, pp. 89—91.
- Derevshchikov A. A., Meshchanin A. P., Nurushev S. B., Siksin V. V., Smirnov E. V. Scintillation counters based on small-sized photomultipliers FEU-60. *Pribory i tekhnika eksperimenta = Instruments and Experimental Techniques*, 1970, no. 6, pp. 39—40.
- Bugorskii A. P., Derevshchikov A. A., Matulenko Yu. A., Meshchanin A. P., Nurushev S. B., Seleznev V. S., Siksin V. V., Smirnov E. V., Solov'ev L. F., Solov'yanov V. L., Khodyrev Yu. S. Application of a hodoscope for analysis of particles by momentum in magneto-optical channels. *Pribory i tekhnika eksperimenta = Instruments and Experimental Techniques*, 1973, no. 5, pp. 40—43.
- Bolozdynya A. I., Egorov V. V., Miroshnichenko V. P., Rodionov B. U. Emission detectors. *IEEE Trans Nucl. Sci.*, 1995, vol. 42, pp. 565—569.
- McKinsey D. N., Akerib D., Bedikian S., Bernstein A., Bolozdynya A., Bradley B., Chapman J., Clark K., Clasen T., Curionik A. The LUX dark matter search. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2010, vol. 203, no. 1, p. 012026 (3 pp.). DOI: 10.1088/1742-6596/203/1/012026

Information about author:

Viktor V. Siksin^{1,§}: Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher (antktech@yandex.ru)

§ Corresponding author

Received November 2, 2019

УДК 620.193+669.715

Коррозионно–электрохимическое поведение алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей) с оловом в среде электролита NaCl

© 2019 г. И. Н. Ганиев^{1,§}, А. П. Абулаков², Дж. Х. Джайлоев³,
Ф. А. Алиев², А. Р. Рашидов⁴

¹ *Таджикский технический университет имени академика М. С. Осими,
ул. Раджабовых, д. 10, Душанбе, 734042, Таджикистан*

² *Дангаринский государственный университет, ул. Маркази, д. 25, Дангара, 735320, Таджикистан*

³ *Институт химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан,
ул. Садриддина Айни, д. 299/2, Душанбе, 734063, Таджикистан*

⁴ *Институт энергетики Таджикистана,
ул. Носири Хусрав, Хатлонская область, Бохтариен, 735162, Таджикистан*

Аннотация. Одним из перспективных направлений использования алюминия является электротехническая промышленность. Экономическая целесообразность применения алюминия в качестве проводникового материала объясняется благоприятным соотношением его стоимости и стоимости меди. Кроме того следует учесть и тот фактор, что стоимость алюминия в течение многих лет практически не меняется.

При использовании проводниковых алюминиевых сплавов для изготовления тонкой проволоки, обмоточного провода и т. д. могут возникнуть определенные сложности в связи с их недостаточной прочностью и малым числом перегибов до разрушения. В последние годы разработаны алюминиевые сплавы, которые даже в мягком состоянии обладают прочностными характеристиками, позволяющими использовать их в качестве проводникового материала. Проводниковые алюминиевые сплавы типа E–AlMgSi (алдрей) являются представителями данной группы сплавов и относятся к термоупрочняемым сплавам. Они отличаются высокой прочностью и хорошей пластичностью. Данные сплавы при соответствующей термической обработке приобретают высокую электропроводность. Изготовленные из них провода используются почти исключительно для воздушных линий электропередач.

В работе представлены результаты исследования анодного поведения алюминиевого сплава E–AlMgSi (алдрей) с оловом, в среде электролита 0,03, 0,3 и 3,0%-ного NaCl. Коррозионно–электрохимические исследования сплавов проведены потенциостатическим методом на потенциостате ПИ–50–1.1 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Показано, что легирование сплава E–AlMgSi (алдрей) оловом повышает его коррозионную устойчивость на 20 %. Основные электрохимические потенциалы сплава E–AlMgSi (алдрей) при легировании оловом смещаются в положительную область значений, а от концентрации хлорида натрия — в отрицательном направлении оси ординат.

Ключевые слова: алюминиевый сплав E–AlMgSi (алдрей), олово, потенциостатический метод, электролит NaCl, потенциал свободной коррозии, потенциал коррозии, потенциал питтингообразования, скорость коррозии

Введение

Алюминий и его сплавы широко применяют в электротехнике в качестве проводника и конструкционного материала. Как проводниковый материал алюминий характеризуется высокой электро- и теплопроводностью (после меди максимальный

уровень среди всех технически применяемых металлов) [1].

Алюминий также отличается малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях и стойкостью против воздействия химических веществ. Несмотря на это, сплавы алюминия в определенном состоянии и в жестких условиях

Ганиев Изатулло Наврузович^{1,§} — академик АН Республики Таджикистан, доктор хим. наук, профессор кафедры «Технология химических производств», e-mail: ganiev48@mail.ru; **Абулаков Аслам Пирович**² — ассистент кафедры «Сельского строительства, гидротехники и геологии»; **Джайлоев Джамшед Хусейнович**³ — старший научный сотрудник, e-mail: husenzod85@mail.ru; **Алиев Фирдавс Алиевич**² — ассистент кафедры «Сельского строительства, гидротехники и геологии», e-mail: firdavs.aliev.2016@mail.ru; **Рашидов Акрам Раджабович**⁴ — старший преподаватель кафедры «Автоматизированный электропривод», e-mail: rashidov0909@mail.ru

§ Автор для переписки.

эксплуатации могут подвергаться опасным видам коррозионных разрушений. Особый интерес представляет коррозия алюминия в растворах, близких к нейтральным ($6 < \text{pH} < 8$). К таким видам коррозии относится коррозия в природных средах, в том числе в морской, озерной и речной воде, питьевой воде и атмосферных осадках. В этих условиях при обычных температурах скорость ионов H^+ или молекул H_2O с выделением водорода пренебрежимо мала [2].

Экономическая целесообразность применения алюминия в качестве проводникового материала объясняется благоприятным соотношением его стоимости и стоимости меди. Кроме того, следует учесть и тот фактор, что стоимость алюминия в течение многих лет практически не меняется [1—4].

При использовании проводниковых алюминиевых сплавов для изготовления тонкой проволоки, например обмоточного провода и т. д., могут возникнуть определенные сложности в связи с их недостаточной прочностью и малым числом перегибов до разрушения.

В последние годы разработаны алюминиевые сплавы, которые даже в мягком состоянии обладают прочностными характеристиками, позволяющими использовать их в качестве проводникового материала [1—3].

Одним из проводниковых алюминиевых сплавов является сплав E-AlMgSi (алдрей), который относится к термоупрочняемым сплавам. Он отличается высокой прочностью и хорошей пластичностью. Данный сплав при соответствующей термической обработке приобретает высокую электропроводность. Изготовленные из него провода используются почти исключительно для воздушных линий электропередач [4, 5]. Так как линии электропередачи из алюминия и его сплавов эксплуатируются в открытой атмосфере, вопросы повышения коррозионной стойкости сплавов являются актуальными.

Цель работы — исследование влияния добавок олова на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей) со следующим химическим составом: 0,5 % (мас.) Si, 0,5 % (мас.) Mg, остальное — Al.

Образцы и методы исследования

Синтез сплавов проводили в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 750—800 °С. В качестве шихты при получении сплава E-AlMgSi (алдрей) использовали алюминий марки А6, который дополнительно легировали расчетным количеством кремния и магния. При легировании алюминия кремнием учитывали имеющийся в составе первичного алюминия кремний (0,1 % (мас.)) металлический. Магний, завернутый в алюминиевую фольгу, вводили в расплав алюминия с помощью колыбельчика. Металлическое олово вво-

дили в расплав также в завернутом в алюминиевую фольгу виде. Химический анализ полученных сплавов на содержание кремния и магния проводили в Центральной заводской лаборатории ГУП «Таджикская алюминиевая компания». Состав сплавов контролировали взвешиванием шихты и полученных сплавов. При отклонении массы сплавов более, чем на 1—2 % (отн.), синтез сплавов проводили заново. Далее из расплава удаляли шлак и проводили литье образцов для коррозионно-электрохимических исследований в графитовую изложницу. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 10 мм и длиной 140 мм.

Исследования проводили в нейтральных растворах, содержащих NaCl различной концентрации, согласно рекомендациям ГОСТ 9.017–74, т. е. в имитате морской воды, с целью определения влияния хлорид-иона на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава E-AlMgSi (алдрей) с оловом.

Исследования проводили с использованием потенциостата ПИ–50–1.1 и самописца ЛКД–4–002. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (ХСЭ), а вспомогательным — платиновый. Скорость развертки потенциала составляла $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ($E_{\text{св.кор.}}$ — потенциал свободной коррозии или стационарный), до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока (рис. 1, кривая 1). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 1, кривые 2 и 3) до значения потенциала $-1,3 \text{ В}$,

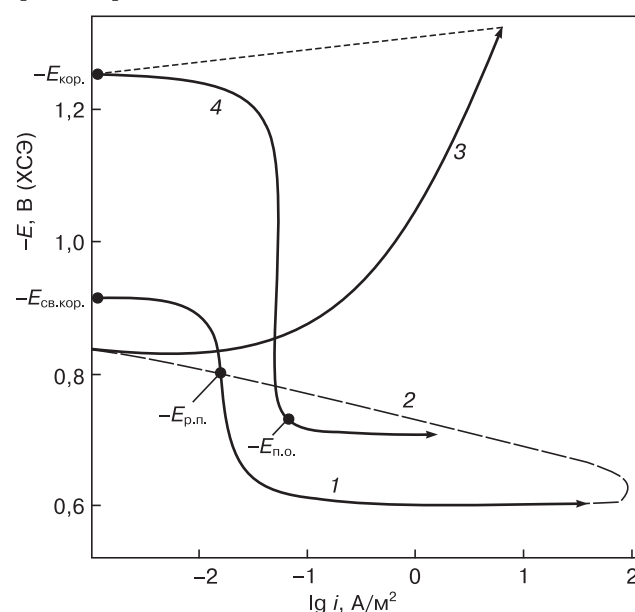


Рис. 1. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая сплава E-AlMgSi (алдрей) в среде электролита 3 % NaCl
Fig. 1. Full polarization (2 mV/s) curve of the E-AlMgSi (aldrey) alloy, in electrolyte medium of 3% NaCl

в результате чего происходило растворение пленки оксида. Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рис. 1, кривая 4), при этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала пассивации ($E_{\text{нп}}$).

На полученной таким образом поляризационной кривой определяли основные электрохимические потенциалы сплавов: $-E_{\text{ст.}}$ или $-E_{\text{св.кор.}}$ — стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии; $-E_{\text{рп.}}$ — потенциал репассивации; $-E_{\text{п.о.}}$ — потенциал питтингообразования; $-E_{\text{кор.}}$ — потенциал коррозии; $-i_{\text{кор.}}$ — ток коррозии.

Расчет тока коррозии проводили с учетом тафеловской наклонной $A = 0,12$ В по катодной кривой, так как процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов в нейтральных средах зависит от катодной реакции ионизации кислорода. В свою очередь,

скорость коррозии считается функцией тока коррозии и вычисляется по формуле:

$$K = i_{\text{кор.}} k_K,$$

где $k = 0,335$ г/(А · ч) для алюминия.

Подробно методика снятия поляризационных кривых сплавов представлена в работах [6—15]. Результаты коррозионно-электрохимических исследований сплава E-AlMgSi (алдрей) с оловом в среде электролита NaCl приведены в таблице и на рис. 2—5. На рис. 2 представлена графическая зависимость потенциала свободной коррозии от времени для образцов из сплава E-AlMgSi (алдрей) с оловом в среде электролита NaCl. Из рис. 2 видно, что при погружении сплавов в электролит NaCl происходит смещение потенциала $-E_{\text{св.кор.}}$ в положительную область.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований коррозионно-электрохимических свойств сплавов, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что добавки олова от 0,05 и до 1,0 % (мас.) к исходному сплаву E-AlMgSi (алдрей) в исследуемых средах сдвигают потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования в область положительных значений.

Как было показано в работе [16], разность между потенциалом питтингообразования и потенциалом свободной коррозии металла (базис питтингостойкости $\Delta E_{\text{пс.}}$) используют как сравнительный критерий его склонности к питтинговой коррозии в данной среде. Если проанализировать полученные экспериментальные результаты, согласно данному показателю, то можно увидеть, что добавки олова практически не влияют на базис питтингостойкости $\Delta E_{\text{пс.}}$ сплава E-AlMgSi (алдрей).

Анодные ветви поляризационных кривых сплава E-AlMgSi (алдрей) с оловом приведены на рис. 3. Как видно из хода кривых на рис. 3, с повышением содержания третьего компонента (олова) наблюдается смещение в область положительных значений всех электрохимических потенциалов в среде электролита NaCl, что свидетельствует о снижении скорости анодного растворения легированных сплавов. Сдвиг в положительную область электрохимических потенциалов и снижение скорости коррозии сплава E-AlMgSi (алдрей) при легировании его оловом можно объяснить ростом степени гетерогенности структуры сплавов.

На рис. 4 приведены зависимости скорости коррозии сплава E-AlMgSi (алдрей) от содержания олова в среде электролита с различным содержанием NaCl. Добавление олова к сплаву E-AlMgSi (алдрей) уменьшает скорость его коррозии во всех исследованных средах электролита NaCl (см. рис. 4).

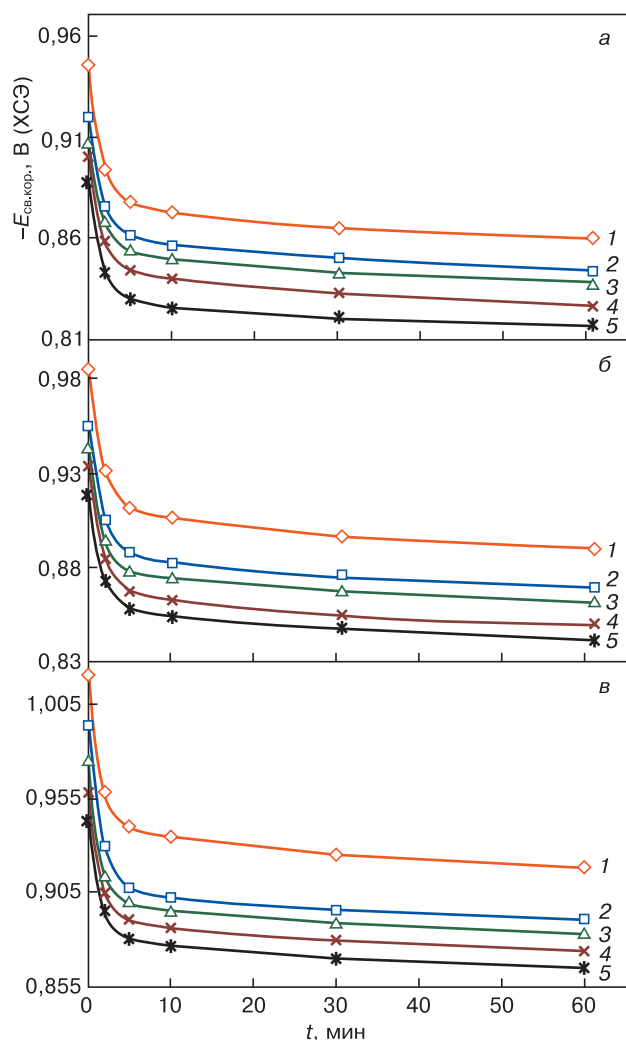


Рис. 2. Временные зависимости потенциала (ХСЭ) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава E-AlMgSi (алдрей) с различным содержанием олова в среде электролита NaCl: а — 0,03%-ный NaCl; б — 0,3%-ный NaCl; в — 3%-ный NaCl; 1 — 0; 2 — 0,01 % (мас.) Sn; 3 — 0,05 % (мас.) Sn; 4 — 0,1 % (мас.) Sn; 5 — 0,5 % (мас.) Sn

Fig. 2. Temporal dependence of the potential (HSE) of free corrosion ($-E_{\text{free corr.}}$, V) of the E-AlMgSi alloy (aldrey) (1) containing tin, wt.%: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5), in the electrolyte medium 0.03% (a); 0.3% (б) and 3% (в) NaCl

**Коррозионно–электрохимические характеристики сплава E–AlMgSi (алдрей) с оловом
в среде электролита NaCl [Electrochemical corrosion properties of tin containing E–AlMgSi (aldrey)
aluminum alloy in NaCl electrolyte]**

Среда NaCl, % (мас.)	Содержание олова в сплаве, % (мас.)	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)					Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{рп.}}$	$\Delta E_{\text{пс.}}$	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^{-2},$ А/м ²	$K \cdot 10^{-3},$ г/(м ² · ч)
0,03	—	0,860	1,100	0,600	0,720	260	0,049	16,41
	0,05	0,836	1,077	0,589	0,707	247	0,045	15,07
	0,1	0,829	1,058	0,578	0,701	251	0,042	14,07
	0,5	0,820	1,047	0,570	0,698	250	0,040	13,40
	1,0	0,812	1,038	0,557	0,698	255	0,038	12,73
0,3	—	0,890	1,180	0,680	0,768	210	0,066	22,11
	0,05	0,866	1,158	0,654	0,750	212	0,063	21,10
	0,1	0,855	1,140	0,640	0,750	215	0,060	20,10
	0,5	0,846	1,127	0,632	0,745	214	0,057	19,09
	1,0	0,837	1,110	0,626	0,742	211	0,054	18,09
3,0	—	0,919	1,240	0,735	0,800	184	0,082	27,47
	0,05	0,890	1,218	0,712	0,774	178	0,078	26,13
	0,1	0,883	1,210	0,704	0,770	179	0,075	25,12
	0,5	0,874	1,202	0,698	0,765	176	0,073	24,45
	1,0	0,865	1,194	0,690	0,758	175	0,071	23,78

При этом рост концентрации электролита NaCl (хлорид–иона) способствует увеличению скорости коррозии сплавов (рис. 5). Скорость коррозии и плотность тока коррозии сплава E–AlMgSi (алдрей) имеют минимальное значение при концентрации 1,0 % (мас.) олова. Следовательно, указанный состав

сплавов является оптимальным в коррозионном отношении.

Согласно данным работы [17], пассивирующий оксид, образующийся на алюминии в нейтральных средах, имеет низкую электронную проводимость. Он тормозит практически полностью не только

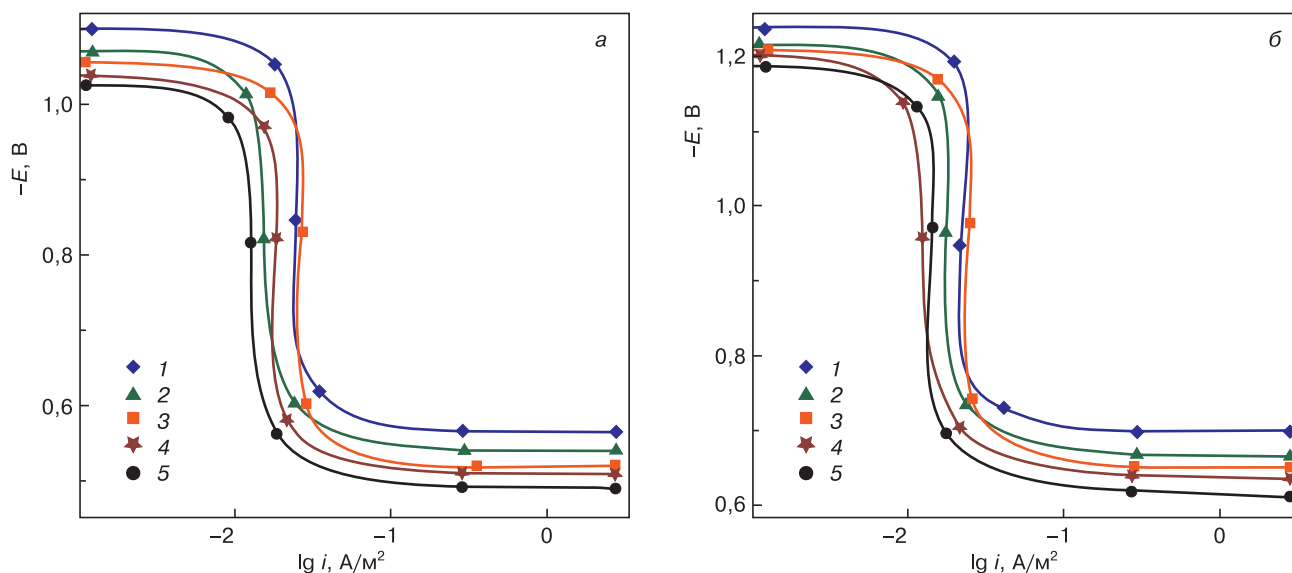


Рис. 3. Анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые сплава E–AlMgSi (алдрей) с различным содержанием олова в среде электролита NaCl:

а — 0,03%-ный NaCl; б — 3%-ный NaCl;

1 — 0; 2 — 0,01 % (мас.) Sn; 3 — 0,05 % (мас.) Sn; 4 — 0,1 % (мас.) Sn; 5 — 0,5 % (мас.) Sn

Fig. 3. Anode polarization (2 mV/s) curves of the E–AlMgSi alloy (aldrey) (1) containing tin, wt.%, 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.5 (5), in an electrolyte medium 0.03% (a) and 3% (b) NaCl

анодную реакцию растворения металла, но и сопряженное катодное восстановление растворенного в электролите кислорода. Оксидные пленки на алюминии технической чистоты и его сплавах более проводимы. Этим объясняется существенное ускорение восстановления кислорода, а следовательно, и коррозия сплавов на основе алюминия. В нейтральных растворах оксидные пленки на алюминии проявляют высокое защитное действие, коррозия протекает равномерно, с минимальной скоростью, преимущественно на отдельных дефектах оксидной пленки.

Результаты коррозионно-электрохимического исследования сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного оловом, представлены в таблице. Динами-

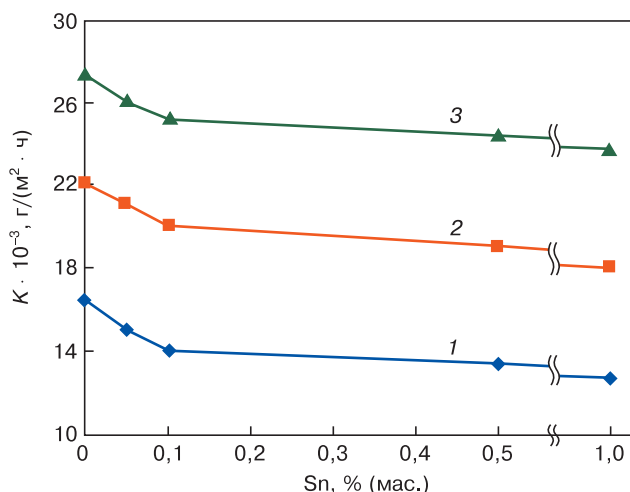


Рис. 4. Зависимости скорости коррозии сплава E-AlMgSi (алдрей) от концентрации олова, в среде 0,03%-ного (1), 0,3%-ного (2) и 3,0%-ного (3) электролита NaCl

Fig. 4. Dependence of the corrosion rate of the E-AlMgSi alloy (Aldrey) on the concentration of tin in the electrolyte medium 0.03% (1); 0.3% (2) and 3.0% (3) NaCl

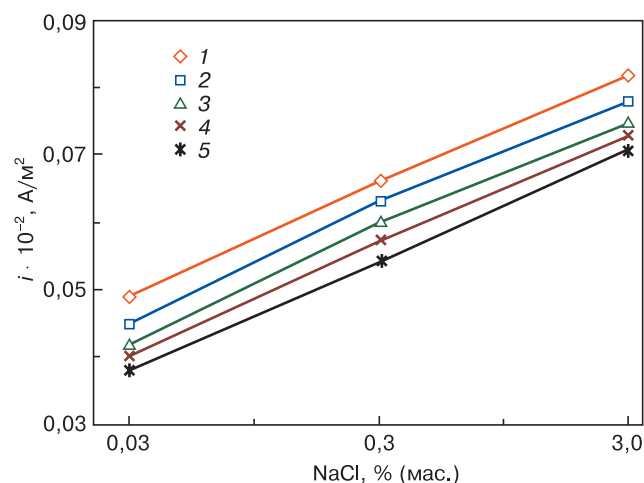


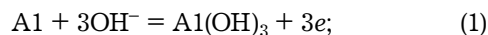
Рис. 5. Зависимости плотности тока коррозии сплава E-AlMgSi (алдрей) (1) с различным содержанием олова от концентрации NaCl: 1 — 0; 2 — 0,01 % (мас.) Sn; 3 — 0,05 % (мас.) Sn; 4 — 0,1 % (мас.) Sn; 5 — 0,5 % (мас.) Sn

Fig. 5. Dependence of the current density of the corrosion of the alloy E-AlMgSi (alldrey) (1) containing tin, wt. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5) of the concentration of NaCl

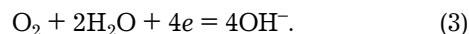
ка изменения потенциала свободной коррозии при увеличении времени выдержки в растворе NaCl (см. рис. 2) позволяют оценить скорость формирования защитного оксидного слоя на поверхности сплава. Так, если для исходного сплава E-AlMgSi (алдрей) стабилизация потенциала свободной коррозии происходит в течение 1 ч, то для сплавов, легированных оловом, данный процесс завершается в течение 30—40 мин, что свидетельствует об ускорении процесса формирования защитного оксидного слоя у легированных оловом сплавов в сравнении с исходным сплавом. У легированных оловом сплавов при увеличении времени выдержки наблюдается смещение потенциала свободной коррозии в область более положительных значений. Наиболее положительное значение потенциала (−0,812 В) имеет сплав E-AlMgSi (алдрей), легированный 1,0 % (мас.) Sn, в среде 0,03%-ного NaCl. Добавление олова независимо от его количества увеличивает потенциал свободной коррозии. При этом величина сдвига потенциала в область положительных значений составляет порядка 54 мВ по сравнению со сплавом E-AlMgSi (алдрей) в среде 3%-ного NaCl. В соответствии с изменением значения потенциала свободной коррозии во времени наиболее интенсивное формирование защитной оксидной пленки на поверхности электрода происходит в течение первых 3—5 мин после погружения электрода в раствор (см. рис. 2).

Коррозионные и электрохимические характеристики исследованных сплавов, представленные в таблице, показывают, что легирование сплава E-AlMgSi (алдрей) оловом способствует сдвигу электрохимических потенциалов в положительную сторону. Свободный потенциал коррозии всех исследованных сплавов находится в пассивной области, т. е. между потенциалами коррозии и питтингообразования. В целом тройные сплавы как по электрохимическим характеристикам, так и по коррозионной стойкости превосходят исходный сплав E-AlMgSi (алдрей). Например, сплавы, содержащие 1,0 % (мас.) олова, по коррозионной стойкости на 20—30 % превосходят исходный сплав E-AlMgSi (алдрей).

Механизм коррозии чистого алюминия в нейтральных средах описывается уравнениями [17]



Процесс лимитируется скоростью доставки ионов OH^- к поверхности электрода. Деполаризатором в аэрированных нейтральных растворах является кислород. Его восстановление на границе раздела металл—раствор протекает согласно уравнению



Лимитирует процесс диффузия к электроду растворенного в электролите кислорода, определяющая, в конечном счете, скорость коррозии металла. В качестве промежуточного продукта взаимодействия металла с ионами OH^- на поверхности осаждается гидратированный оксид с общей формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Различные модификации оксида и гидроксида алюминия хорошо растворимы в щелочных и кислых средах, но практически нерастворимы в нейтральных растворах. По этой причине область практического использования алюминия и его сплавов в жидких средах охватывает в основном только растворы, близкие к нейтральным. В таких растворах оксидные пленки на алюминии проявляют высокое защитное действие, а равномерная коррозия алюминия и его сплавов, как правило, невелика и протекает на отдельных дефектах оксидной пленки [17]. Механизм растворения сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного оловом, можно объяснить следующим образом [18]. При контакте сплавов с раствором олово как электрохимически активный компонент [19] частично селективно растворяется из твердого раствора, повышая концентрацию вакансий в поверхностном слое, и частично взаимодействует с кислородом воды с образованием SnO_2 , который накапливается на поверхности. Термодинамическая активность алюминия в дефектном поверхностном слое повышается, что способствует формированию плотного и менее дефектного слоя оксигидроксидов алюминия с высокими защитными свойствами (см. реакции (1) и (2)). Оксид SnO_2 накапливается в верхней части этого слоя, плотность которого выше плотности Al_2O_3 [19]. Потенциал коррозии сплава, покрытого плотным малодефектным слоем оксигидроксидов алюминия и оксидом олова, повышается, а скорость восстановления деполяризатора и, следовательно, скорость коррозии сплава, содержащего олово, снижается. Не растворимый в водных растворах и не образующий смешанных оксидов с алюминием из-за различия периодов кристаллических решеток SnO_2 накапливается на поверхности, механически блокируя ее и препятствуя как растворению сплава при анодной поляризации, так и образованию питтингов.

Заключение

На основе проведенных исследований подобран легирующий элемент, малые добавки которого позволяют повысить коррозионную стойкость сплава E-AlMgSi (алдрей). Разработанный сплав по коррозионной стойкости превосходит почти на 20—30 %, используемый в настоящее время как проводник сплав E-AlMgSi (алдрей).

Библиографический список

1. Усов В. В., Займовский А. С. Проводниковые, реостатные и контактные материалы. Материалы и сплавы в электротехнике. В 2-х томах. Т. 2. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1957. 184 с.
2. Дриц М. Е. Алюминиевые сплавы: свойства, обработка, применение. М.: Металлургия, 1979. 680 с.
3. Алиева С. Г., Альтман М. Б., Амбарцумян С. М. и др. Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник / Отв. ред. Ф. И. Квасов, И. Н. Фридляндер. М.: Металлургия, 1984. 528 с.
4. Беляев А. И., Бочвар О. С., Буйнов Н. Н. и др. Металловедение алюминия и его сплавов / Отв. ред. И. Н. Фридляндер. М.: Металлургия, 1983. 280 с.
5. Кеше Г. Коррозия металлов. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
6. Бердиев А. Э., Ганиев И. Н., Ниезов Х. Х., Обидов Ф. У., Исмоилов Р. А. Влияние иттрия на анодное поведение сплава AlMg2 // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 224—227. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-224-227
7. Джайлоев Дж. Х., Ганиев И. Н., Амонов И. Т., Якубов У. Ш. Анодное поведение сплава $\text{Al}+2.18\%\text{Fe}$, легированного стронцием, в среде электролита NaCl // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2019. № 1. С. 42—46.
8. Ганиев И. Н., Якубов У. Ш., Сангов М. М., Хакимов А. Х. Анодное поведение сплава AlZn5K10 , модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 4. С. 57—62.
9. Якубов У. Ш., Ганиев И. Н., Сангов М. М. Электрохимическая коррозия сплава AlZn5K10 , модифицированного барием, в среде электролита NaCl // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 43. С. 21—25.
10. Одинаев Ф. Р., Ганиев И. Н., Сафаров А. Г., Якубов У. Ш. Стационарные потенциалы и анодное поведение сплава AlZn4.5 , легированного висмутом // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2017. № 38. С. 8—12.
11. Якубов У. Ш., Ганиев И. Н., Сангов М. М., Ганиева Н. И. О коррозионном потенциале сплава AlZn5K10 , модифицированного щелочноземельными металлами, в среде электролита NaCl // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. 2018. Т. 16, № 3. С. 109—119. DOI: 10.18503/1995-2732-2018-16-3-109-119
12. Якубов У. Ш., Ганиев И. Н., Сангов М. М., Амини Р. Н. Влияние добавок кальция на коррозионно-электрохимическое поведение сплава AlZn5K10 , в водных растворах NaCl // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер.: Металлургия. 2018. Т. 18, № 3. С. 5—15. DOI: 10.14529/met180301
13. Ганиев И. Н., Аминбекова М. С., Эшов Б. Б., Якубов У. Ш., Муллоева Н. М. Анодное поведение свинцового сплава SSu3 с кадмием в среде электролита NaCl // Вестник технологического университета. 2019. Т. 22, № 1. С. 42—46.
14. Ганиев И. Н., Джайлоев Дж. Х., Амонов И. Т., Эсанов Н. Р. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение сплава $\text{Al}+2.18\%\text{Fe}$ в нейтральной среде // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 3. С. 40—44.
15. Идиев И. Ш., Норова М. Т., Ганиев И. Н., Алиханова С. Дж. Электрохимические потенциалы цинкового сплава ЦАМг4.5-2 с лантаном, в среде электролита NaCl // Вестник технологического университета. 2019. Т. 22, № 4. С. 64—67.
16. Barkov A. A. Mechanochemistry and pitting on zirconium in hydrochloric ACID solutions // Protection of Metal. 1999. V. 35, N 5. P. 420—424.
17. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. 846 с.
18. Каримова Т. М., Ганиев И. Н., Красноярский В. В. Исследование коррозионно-электрохимического поведения Al-Mn в нейтральных средах // Журнал прикладной химии. 1988. Т. 61, № 1. С. 51—54.
19. Ганиев И. Н., Юнусов И., Красноярский В. В. Исследование анодного поведения сплавов системы алюминий—скандий (иттрий, празеодим, неодим) в нейтральной среде // Журнал прикладной химии. 1987. Т. 60, № 9. С. 2119—2123.

Статья поступила в редакцию 6 августа 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2019, vol. 22, no. 2, pp. 128—134.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-128-134

Corrosion–electrochemical behavior of an aluminum conductive E–AlMgSi alloy (aldrey) with tin in the environment of NaCl electrolyte

I. N. Ganiev^{1,§}, A. P. Abulakov², J. H. Jayloev³, F. A. Aliev², A. R. Rashidov⁴

¹*Tajik Technical University named after Academician M. S. Osimi, 10 Radjabov Ave., Dushanbe 734042, Tajikistan*

²*Dangara State University, 25 Markazi Str., Dangara 735320, Tajikistan*

³*Institute of Chemistry named after V. I. Nikitina, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, 299/2, Sadridin Ayni Str., Dushanbe 734063, Tajikistan*

⁴*Energy Institute of Tajikistan, Nosiri Khusrav Str., Bokhtariyon, Khatlon Region 735162, Tajikistan*

Annotation. The economic feasibility of using aluminum as a conductive material is explained by the favorable ratio of its cost to the cost of copper. In addition, one should take into account the factor that the cost of aluminum remains practically unchanged for many years. When using conductive aluminum alloys for the manufacture of thin wire, winding wire, etc. Certain difficulties may arise in connection with their insufficient strength and a small number of kinks before fracture. In recent years, aluminum alloys have been developed, which even in a soft state have strength characteristics that allow them to be used as a conductive material. One of the promising areas for the use of aluminum is the electrical industry. Conductive aluminum alloys type E–AlMgSi (aldrey) are representatives of this group of alloys and treats heat–strengthened alloys. They are distinguished by high strength and good ductility. These alloys with appropriate heat treatment acquires high electrical conductivity. The wires made from it are used almost exclusively for overhead power lines. In the work presents the results of the study of the anodic behavior of aluminum alloy E–AlMgSi (aldrey) with tin, in a medium electrolyte 0.03; 0.3 and 3.0% NaCl. A corrosion–electrochemical study of alloys was carried out using the potentiostatic method on a PI–50–1.1 potentiostat at a potential sweep rate of 2 mV/s. It is shown that alloying E–AlMgSi (aldrey) c with tin increases its corrosion resistance by 20%. The main electrochemical potentials of the alloys when doping with tin are shifted to the positive range of values, and from the concentration of sodium chloride in the negative direction of the ordinate axis.

Keywords: E–AlMgSi (aldrey) alloy, tin, potentiostatic method, electrolyte NaCl, free corrosion potential, corrosion potential, pitting potential, corrosion rate

References

1. Usov V. V., Zaimovsky A. S. *Provodnikovye, reostatnye i kontaktные материалы. Materialy i splavy v elektrotekhnike* [Conductor, rheostat and contact materials. Materials and alloys in electrical engineering]. Vol. II. Moscow: Gosenergoizdat, 1957, 184 p. (In Russ.)
2. Drits M. E. *Alyuminievye splavy: svoystva, obrabotka, primeneniye* [Aluminum alloys: properties, processing, application]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 680 p. (In Russ.)
3. Alieva S. G., Al'tman M. B., Ambartsumyan S. M. et al. *Promyshlennyye alyuminievye splavy* [Industrial aluminum alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 528 p. (In Russ.)
4. Belyaev A. I., Bochvar O. S., Buinov N. N. et al. *Metallovedeniye alyuminiya i ego splavov* [Metallurgy of aluminum and its alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1983, 280 p. (In Russ.)
5. Keshe G. *Korroziya metallov* [Corrosion of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 400 p. (In Russ.)
6. Berdiev A. E., Ganiev I. N., Niyozov H. H., Obidov F. U., Ismoilov R. A. Influence of yttrium on the anodic behavior of the alloy AK1M2. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*, 2014, vol. 17, no. 3, pp. 224—227. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-224-227
7. Dzhayloev Dzh. Kh., Ganiev I. N., Amonov I. T., Yakubov U. Sh. Anodic behavior of Al+2.18%Fe alloy doped with strontium in electrolyte medium NaCl. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 2019, no. 1, pp. 42—46. (In Russ.)
8. Ganiev I. N., Yakubov U. Sh., Sangov M. M., Khakimov A. Kh. Anodic behavior of strontium–modified alloy AЖ5K10 in NaCl electrolyte. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 2017, no. 4, pp. 57—62. (In Russ.)
9. Yakubov U. Sh., Ganiev I. N., Sangov M. M. Electrochemical corrosion of barium–modified AlFe5Si10 alloy in medium of NaCl electrolyte. *Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, 2018, no. 43, pp. 21—25. (In Russ.)
10. Odinaev F. R., Ganiev I. N., Safarov A. G., Yakubov U. Sh. Stationary potentials and anodic behavior of AF 4.5 alloy doped with bismuth. *Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, 2017, no. 38, pp. 8—12. (In Russ.)
11. Yakubov U. Sh., Ganiev I. N., Sangov M. M., Ganieva N. I. On the corrosion potential of AlFe5Si10 alloy inoculated with alkaline–earth metals in the NaCl medium. *Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University*, 2018, vol. 16, no. 3, pp. 109—119. (In Russ.). DOI: 10.18503/1995-2732-2018-16-3-109-119
12. Yakubov U. Sh., Ganiev I. N., Sangov M. M., Amini R. N. Influence addition of calcium on corrosion–electrochemical behavior of alloy AF5Si10 in aqueous solutions NaCl. *Bulletin of the South Ural State University. Series «Metallurgy»*, 2018, vol. 18, no. 3, pp. 5—15. (In Russ.). DOI: 10.14529/met180301
13. Ganiev I. N., Aminbekova M. S., Eshov B. B., Yakubov U. Sh., Mulloeva N. M. Anodic behavior of a lead–antimony 3 alloy with cadmium in NaCl medium. *Bulletin of the Technological University*, 2019, vol. 22, no. 1, pp. 42—46. (In Russ.)
14. Ganiev I. N., Dzhayloev Dzh. Kh., Amonov I. T., Esanov N. R. The influence of alkaline earth metals on the anodic behavior of Al+2.18%Fe alloy in a neutral environment. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 2017, no. 3, pp. 40—44. (In Russ.)
15. Idiev I. Sh., Norova M. T., Ganiev I. N., Alikhonova S. J. Electrochemical potentials of zinc alloy ZAMg4.5–2 with lanthanum in a NaCl electrolyte. *Bulletin of the Technological University*, 2019, vol. 22, no. 4, pp. 64—67. (In Russ.)
16. Barkov A. A. Mechanochemistry and pitting on zirconium in hydrochloric ACID solutions. *Protection of Metal*, 1999, vol. 35, no. 5, pp. 420—424.
17. Pauling L. General chemistry. In: Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 1988, 992 p.
18. Karimova T. M., Ganiev I. N., Krasnoyarsky V. V. Investigation of the corrosion–electrochemical behavior of Al–Mn in neutral environments. *J. Appl. Chem.*, 1988, vol. 61, no. 1, pp. 51—54. (In Russ.)
19. Ganiev I. N., Yunusov I., Krasnoyarsky V. V. Investigation of the anode behavior of aluminum–scandium alloys (yttrium, praseodymium, neodymium) in a neutral medium. *J. Appl. Chem.*, 1987, vol. 60, no. 9, pp. 2119—2123. (In Russ.)

Information about author:

Izatullo N. Ganiev^{1,§}: Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dr. Sci. (Chem.), Professor (ganiev48@mail.ru); **Aslam P. Abdulakov²**: Assistant; **Jamshed H. Jayloev³**: Senior Researcher (husenzod85@mail.ru); **Firdavs A. Aliev²**: Assistant (firdavs.aliev.2016@mail.ru); **Akram R. Rashidov⁴**: Assistant (rashidov0909@mail.ru)

§ Corresponding author

Received August 6, 2019

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ATOMIC STRUCTURES AND STRUCTURAL STUDY METHODS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 2. С. 135—142.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-135-142

УДК 621.315.592

Оценка степени кристаллографического упорядочения магнитоактивных ионов в $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с помощью интенсивности рентгеновского пика (101)

© 2019 г. Е. Артюх^{1,§}, Г. Суханек²

¹ ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Беларусь

² TU Dresden, Лаборатория твердотельной электроники, Дрезден, 01062, Германия

Аннотация. Ферромолибдат стронция ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, SFMO), обладающий структурой двойного перовскита, является многообещающим кандидатом для использования в качестве основного материала в спинтронике. Однако на данный момент SFMO не нашел широкого применения из-за низкой воспроизводимости его магнитных свойств, вызванной, в том числе, их сильной зависимостью от степени упорядочения катионов Fe и Mo в подрешетках B' и B'' двойного перовскита $A_2B'B''O_6$. Рассмотрен экспресс-метод определения степени разупорядочения ферромолибдата стронция. Степень заселения подрешеток катионами Fe и Mo определена как для стехиометрического, так и для нестехиометрического $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с 5%-ным избытком Fe и Mo соответственно. Рассчитано соотношение интенсивности пика сверхструктурного упорядочения (101) к наиболее интенсивному пику (112 + 200). Проведена подгонка расчетных кривых под известное для аналогичных случаев аналитическое выражение. Результаты расчетов предложенным авторами методом совпадают с результатами обработки экспериментальных данных методом Ритвельда в пределах $\pm 25\%$, что позволяет использовать этот метод в качестве альтернативы методу Ритвельда в том случае, когда время выдержки для рентгеноструктурного анализа установлено недостаточно большим. Обсуждено влияние таких факторов, как приборное уширение дифракционных пиков, уширение пиков вследствие уменьшения размера кристаллитов, изменение параметров решетки тонких пленок за счет их несоответствия с подложкой и изменение параметров решетки за счет появления кислородных вакансий на соотношение интенсивности пиков $I(101)/I(112 + 200)$. Актуальность метода состоит в том, что он позволяет оценить степень сверхструктурного упорядочения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ не требуя больших затрат времени съемки и обработки данных дифрактограмм методом Ритвельда, что может быть полезно в случае, когда предстоит обработать большое количество результатов измерений.

Ключевые слова: ферромолибдат стронция, степень упорядоченности атомов, рентгеноструктурный анализ

Введение

Ферромолибдат стронция $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (SFMO) обладающий структурой двойного перовскита, — это многообещающий кандидат для использования в качестве основного материала в спинтронике. Этот материал является полуметаллом с практически 100 % спиновой поляризацией электронов прово-

димости [1], имеет высокое значение температуры Кюри ($T_c \approx 415$ K), что позволяет использовать SFMO при комнатной температуре (ферромагнетики должны работать в их упорядоченном магнитном состоянии ниже температуры Кюри). Кроме того, SFMO обладает значительным магнитосопротивлением в слабых магнитных полях [2]. При этом магнитосопротивление в слабых полях практически отсутствует в монокристаллах [3], а в высоко упорядоченных керамиках достигает 6,5 % при комнатной температуре в магнитном поле с индукцией 0,3 Тл [4]. Тем не менее, на данный момент в спинтронике

Евгений Артюх^{1,§} — sirfranzferdinand@yandex.ru; Д-р Гуннар Суханек² — Gunnar.Suchaneck@mailbox.tu-dresden.de

§ Автор для переписки.

широкого применения SFMO не нашел. Причиной этого является низкая воспроизводимость его магнитных свойств, вызванная, в том числе, их сильной зависимостью от степени упорядочения катионов Fe и Mo в подрешетках B' и B'' двойного перовскита $A_2B'B''O_6$ [5].

SFMO обладает тетрагональной структурой с пространственной группой $I4/m$, однако, некоторые авторы рассматривают также пространственную группу $I4/mmm$ с пониженной симметрией (см. например работы [6—9]). Идеальную структуру решетки Sr_2FeMoO_6 можно рассматривать как модифицированную структуру перовскита, в которой кислородные октаэдры FeO_6 и MoO_6 образуют две взаимно проникающие объемно-центрированные подрешетки с кубической или тетрагональной симметрией, которые сдвинуты друг относительно друга на половину диагонали грани основания элементарной ячейки. Катионы A находятся в кубооктаэдрических полостях, образованных октаэдрами FeO_6 и MoO_6 (рис. 1).

В стехиометрическом SFMO параметр порядка S (степень упорядочения) связан с долей ионов на неправильной подрешетке, так называемым антиструктурным разупорядочением, как [10]

$$S = 1 - 2ASD. \quad (1)$$

Антиструктурное разупорядочение (*antisite disorder*, **ASD**) образуется, когда ион Fe из подрешетки Fe занимает место иона Mo в подрешетке Mo — Fe_{Mo} , (и наоборот, — Mo_{Fe}). Оно характеризуется появлением пар дефектов Fe_{Mo} и Mo_{Fe} . При этом значение ASD варьируется от 0 (соответствует полному порядку) до 0,5 (случайное размещение ионов Fe и Mo по подрешеткам). Кроме того, существуют еще одиночные антиструктурные дефекты, образующиеся в нестехиометрических образцах, когда, например, избыточные ионы Fe занимают место в подрешетке Mo, образуя дефект Fe_{Mo} [11].

В идеальной решетке SFMO кристаллографические плоскости (101) являются плоскостями или Fe, или Mo, и в рентгеновском спектре возникает пик сверхструктурного упорядочения (101) [6]. С появлением ASD интенсивность пика сверхструктурного упорядочения (101) падает. В неупорядоченной структуре, в которой положения ионов Fe и Mo распределены случайным образом, пик сверхструктурного упорядочения (101) угасает полностью. Отметим, что пик (103) также является пиком сверхструктурного упорядочения, интенсивность которого, однако, даже в случае полного порядка, значительно меньше интенсивности пика (101) [12].

С другой стороны, в кристаллической ячейке SFMO можно выбрать плоскости, интенсивности соответствующих дифракционных пиков которых не зависят от степени упорядочения катионов в подре-

шетках, и с ними можно сравнивать интенсивность пика сверхструктурного упорядочения (101) для определения степени антиструктурной дефектности образца. В качестве такого калибровочного пика в литературе рассматривается пик, состоящий из двух пиков: (112) и (200) [6], а также пик (404) [14]. Дифракционный пик (112) является для SFMO самым интенсивным, и, следовательно, его интенсивность определяется с наименьшей погрешностью. Однако он частично перекрывается с пиком (200), что следует учитывать при анализе.

Впервые соотношение рентгеновских пиков $I(101)/[I(112) + I(200)]$ для оценки ASD в подрешетках Fe и Mo использовалось в работе [6]. Позже это соотношение рассматривалось в работах [7, 15], при этом предполагалось, что соотношение $I(101)/[I(112) + I(200)]$ линейно уменьшается с ростом степени разупорядочения [7]. Впоследствии соотношение $I(101)/[I(112) + I(200)]$ использовали как оценочную меру степени разупорядоченности в керамических образцах SFMO [17—20].

В работе [14] антиструктурное разупорядочение определяли построением двумерных карт обратного пространства для пиков (101) и (404). Соотношение интегральных интенсивностей рентгеновских

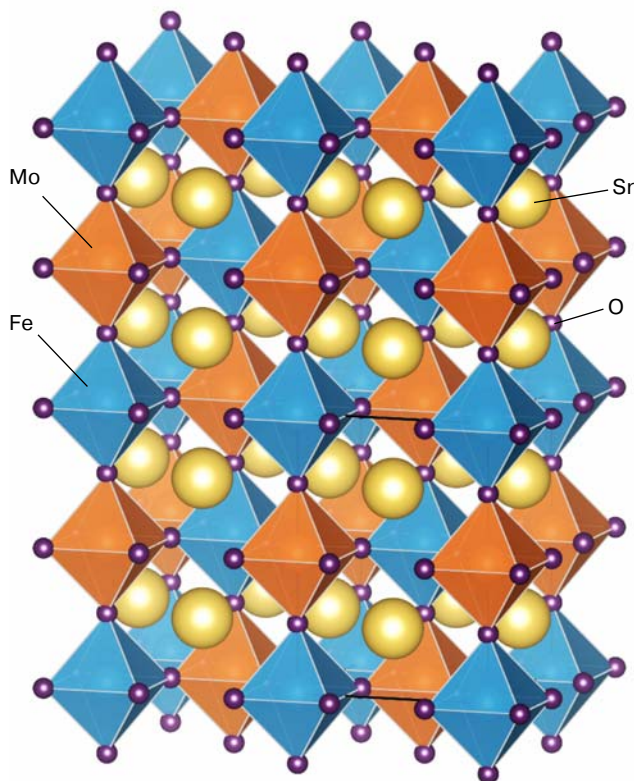


Рис. 1. Идеальная кристаллическая структура SFMO (желтым цветом показаны ионы Sr, синим — Fe, оранжевым — Mo, фиолетовым — O). Изображение получено с использованием программы трехмерной визуализации для структурных моделей VESTA [13]

Fig. 1. The ideal crystal structure of SFMO (Sr ions are shown in yellow, Fe — blue, Mo — orange, and O — purple). The image was obtained using the three-dimensional visualization program for structural models VESTA [13]

пигов $I(101)/I(404)$ рассматривали как меру разупорядочения в подрешетках, используя следующее выражение:

$$ASD = b - \sqrt{\frac{I(101)}{aI(404)}}, \quad (2)$$

где $a = 0,5583 \pm 0,0005$ и $b = 0,5225 \pm 0,0002$ — константы, полученные путем моделирования рентгенограмм [14].

В случае соотношения $I(101)/[I(112) + I(200)]$ теоретические кривые, по которым можно определить степень разупорядочения без предварительной обработки рентгенограмм методом Ритвельда, отсутствуют.

Цель работы — проанализировать возможность использования экспресс-метода определения степени антиструктурного разупорядочивания по соотношению пиков $I(101)/[I(112) + I(200)]$ для оптимизации времени рентгеновской съемки образцов SFMO.

Теоретический анализ

В дальнейшем будем рассматривать интенсивность I рентгеновского рефлекса, равной высоте соответствующего пика, так как эта величина надежно определяется, даже при достаточно малых временах съемки. Например, время экспозиции для достоверного полнопрофильного анализа рентгеновских дифрактограмм больше чем на порядок превышает время экспозиции для фазового анализа [21], что делает съемку для метода Ритвельда затратной по времени.

Расчеты проводились с помощью программных пакетов VESTA [13] и RIETAN-FP-VENUS Package [22]. Исходные данные для моделирования рентгенограммы SFMO (табл. 1) взяты из работы [8]. В каче-

стве основной структуры рассмотрена ячейка SFMO с пространственной группой $I4/m$ и с параметрами решетки $a = 0,557$ нм, $c = 0,790$ нм. Рассматривалось излучение CuK_α с длиной волны $0,154059$ нм.

В SFMO, синтезированном в условиях дефицита кислорода, главными точечными дефектами являются вакансии Sr и антиструктурные дефекты [23]. Поэтому, для простоты, в дальнейшем рассмотрим подрешетки Fe и Mo, полностью занятые ионами Fe или Mo.

Степень упорядочения для стехиометрического SFMO равна

$$S = \text{Fe}_{\text{Fe}} - \text{Fe}_{\text{Mo}} = \text{Mo}_{\text{Mo}} + \text{Mo}_{\text{Fe}}. \quad (3)$$

В этом случае, степень заселения подрешеток катионами Fe и Mo определяется следующими формулами:

$$\text{Fe}_{\text{Fe}} = 1 - \left(\frac{100 - ASD}{100 \%} \right); \quad \text{Fe}_{\text{Mo}} = 1 - \text{Fe}_{\text{Fe}}; \quad (4)$$

$$\text{Mo}_{\text{Mo}} = 1 - \left(\frac{100 - ASD}{100 \%} \right); \quad \text{Mo}_{\text{Fe}} = 1 - \text{Mo}_{\text{Mo}}. \quad (5)$$

Для нестехиометрического $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{6-\delta}$ степени заселения подрешеток катионами Fe и Mo определяются формулами [24]

$$\begin{aligned} \text{Fe}_{\text{Fe}} &= (1-x) \left(\frac{100 - ASD}{100 \%} \right); \\ \text{Fe}_{\text{Mo}} &= (1-x) - \text{Fe}_{\text{Fe}}; \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{Mo}_{\text{Mo}} &= x + (1-x) \left(\frac{100 - ASD}{100 \%} \right); \\ \text{Mo}_{\text{Fe}} &= 1 + x - \text{Mo}_{\text{Mo}}; \end{aligned} \quad (7)$$

Таблица 1 и соответственно для $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{6-\delta}$

$$\begin{aligned} \text{Fe}_{\text{Fe}} &= x + (1-x) \left(\frac{100 - ASD}{100 \%} \right); \\ \text{Fe}_{\text{Mo}} &= 1 + x - \text{Fe}_{\text{Fe}}; \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{Mo}_{\text{Mo}} &= (1-x) \left(\frac{100 - ASD}{100 \%} \right); \\ \text{Mo}_{\text{Fe}} &= (1-x) - \text{Mo}_{\text{Mo}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Для определения зависимости концентрации ASD от соотношения пиков $I(101)/[I(112) + I(200)]$ использовали данные по заселенностям подрешеток из табл. 2—4.

Результаты и их обсуждение

Сравнение расчетных зависимостей ASD от соотношения $I(101)/[I(112) + I(200)]$ с экспериментальными данными представлено на рис. 2. При этом,

Координаты ионов в кристаллической решетке SFMO [8] [Ion coordinates in the SFMO crystal lattice]

Ион	Координата		
	X	Y	Z
Sr	0,5	0	0,25
Fe _{Fe}	0	0	0
Fe _{Mo}	0	0	0,5
Mo _{Mo}	0	0	0,5
Mo _{Fe}	0	0	0
O1	0	0	0,25
O2	0,25	0,25	0

Обозначения: Fe_{Fe}, Fe_{Mo} — координаты ионов железа в подрешетках Fe и Mo соответственно; Mo_{Mo}, Mo_{Fe} — координаты ионов молибдена в подрешетках Mo и Fe.

Таблица 2

Используемые в расчетах данные по концентрации ионов в подрешетках для SFMO
[Used in the calculations data on the concentration of ions in the sublattices for SFMO]

S, %	ASD, %	Fe _{Fe}	Fe _{Mo}	Mo _{Mo}	Mo _{Fe}
100	0	1	0	1	0
90	5	0,95	0,05	0,95	0,05
80	10	0,9	0,1	0,9	0,1
70	15	0,85	0,15	0,85	0,15
60	20	0,8	0,2	0,8	0,2
50	25	0,75	0,25	0,75	0,25
40	30	0,7	0,3	0,7	0,3
30	35	0,65	0,35	0,65	0,35
20	40	0,6	0,4	0,6	0,4
10	45	0,55	0,45	0,55	0,45
0	50	0,5	0,5	0,5	0,5

кроме данных для спеченных при высоких температурах, т.е. крупнозернистых, керамик [6, 16, 18], учитывались также единичные данные из работ [9, 25—32].

Для моделируемого кристалла SFMO с параметрами, описанными выше ($I4/m$, $a = 0,557$ нм, $c = 0,790$ нм), и для $\text{CuK}\alpha$ -излучения пик (101) приходится на $19,484^\circ$, пик (112) — на $32,066^\circ$, а максимум пика (200) находится правее максимума пика (112) на $0,047^\circ$. Учет одного только пика (112) дает завышенные значения ASD по сравнению с литературными данными. Из-за близости пиков (112) и (200) можно рассматривать сумму интенсивностей пиков (112) + (200), которая составляет 149,8 % от интенсивности пика (112). Интенсивность суммарного пика зависит от ряда факторов:

- приборное уширение дифракционных пиков;
- уширение пиков вследствие уменьшения размера кристаллитов;

– изменение параметров решетки тонких пленок за счет их несоответствия с подложкой;

– изменение параметров решетки за счет появления кислородных вакансий, и др.

Рассмотрим эти параметры более подробно. Приборное уширение дифракционных пиков экспериментально определяется с помощью эталона NIST-Si-standard 640d [33]. Например, для рентгеновского спектрометра Bruker D8 Discover в геометрии Брэгга-Брентано приборное расширение рентгеновских пиков при малых углах дифракции составляет примерно $0,17^\circ$. В таком случае интенсивность суммарного пика (112) + (200) увеличивается до 146,5 % пика (112).

Рассмотрим уширение пиков вследствие уменьшения размера кристаллитов, используя формулу Шеррера для полной ширины дифракционного пика на половине его высоты

$$\text{FWHM} = \frac{K\lambda}{d \cos \theta}, \quad (10)$$

где d — средний размер кристаллитов; K — безразмерный коэффициент порядка 0,9 (для сферических частиц); λ — длина волны рентгеновского излучения; θ — угол дифракции. Рассчитанное для сферических частиц диаметром 100 нм уширение для пиков (112) и (200) составляет $0,083^\circ$. Это дополнительно увеличивает интенсивность суммарного пика (112) + (200) до 147,9 % от пика (112). Малое несоответствие параметров решеток SFMO и подложки, на

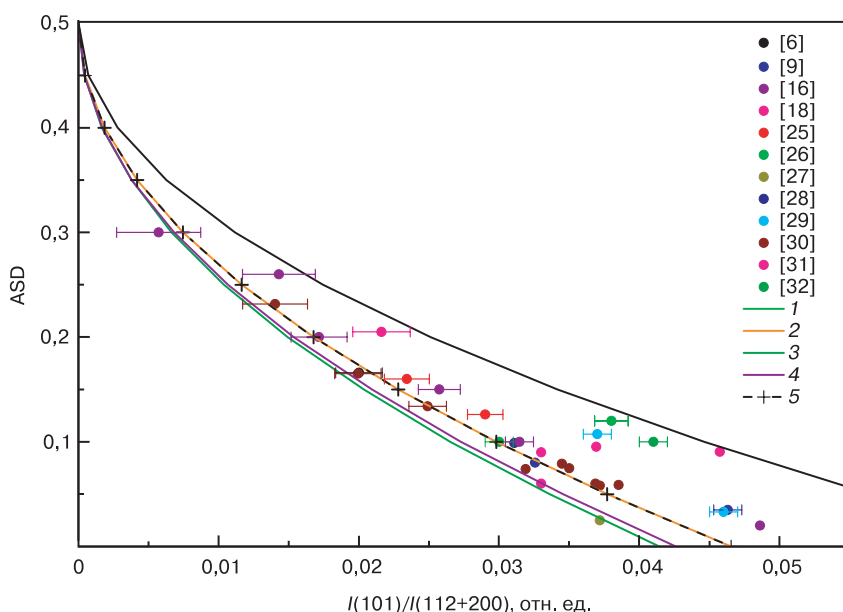


Рис. 2. Сравнение расчетных зависимостей ASD (1—5) от относительной интенсивности пика (101) с литературными данными ([6], [9], [16], [18], [25—32]), полученными анализом рентгеновских дифрактограмм методом Ритвелда: 1 — расчет без учета пика (200); 2 — расчет с учетом суммы интенсивностей пиков (112) и (200); 3 — расчет с учетом суммы интенсивностей пиков (112) и (200) для $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,95}\text{Mo}_{1,05}\text{O}_{6-\delta}$; 4 — расчет с учетом суммы интенсивностей пиков (112) и (200) для $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,05}\text{Mo}_{0,95}\text{O}_{6-\delta}$; 5 — кривая, рассчитанная по формуле (11)

Fig. 2. Comparison of the calculated dependences of ASD (1—5) on the relative intensity of the peak (101) with published data ([6], [9], [16], [18], [25—32]) obtained by the analysis of X-ray diffraction patterns by the method Rietveld: (1) calculation without peak (200); (2) calculation taking into account the sum of the intensities of the peaks (112) and (200); (3) calculation taking into account the sum of the intensities of the peaks (112) and (200) for $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,95}\text{Mo}_{1,05}\text{O}_{6-\delta}$; (4) calculation taking into account the sum of the intensities of the peaks (112) and (200) for $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,05}\text{Mo}_{0,95}\text{O}_{6-\delta}$; (5) curve calculated by the formula (11)

Таблица 3

Используемые в расчетах данные по концентрации ионов в подрешетках для $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,95}\text{Mo}_{1,05}\text{O}_{6-\delta}$ [The data on the concentration of ions in the sublattices used in the calculations for $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,95}\text{Mo}_{1,05}\text{O}_{6-\delta}$]

S, %	ASD, %	Fe _{Fe}	Fe _{Mo}	Mo _{Mo}	Mo _{Fe}
100	0	0,95	0	1	0,05
90	5	0,9025	0,0475	0,9525	0,0975
80	10	0,855	0,095	0,905	0,145
70	15	0,8075	0,1425	0,8575	0,1925
60	20	0,76	0,19	0,81	0,24
50	25	0,7125	0,2375	0,7625	0,2875
40	30	0,665	0,285	0,715	0,335
30	35	0,6175	0,3325	0,6675	0,3825
20	40	0,57	0,38	0,62	0,43
10	45	0,5225	0,4275	0,5725	0,4775
0	50	0,475	0,475	0,525	0,525

Таблица 4

Используемые в расчетах данные по концентрации ионов в подрешетках для $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,05}\text{Mo}_{0,95}\text{O}_{6-\delta}$ [The data on the concentration of ions in the sublattices used in the calculations for $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,05}\text{Mo}_{0,95}\text{O}_{6-\delta}$]

S, %	ASD, %	Fe _{Fe}	Fe _{Mo}	Mo _{Mo}	Mo _{Fe}
100	0	1	0,05	0,95	0
90	5	0,9525	0,0975	0,9025	0,0475
80	10	0,905	0,145	0,855	0,095
70	15	0,8575	0,1925	0,8075	0,1425
60	20	0,81	0,24	0,76	0,19
50	25	0,7625	0,2875	0,7125	0,2375
40	30	0,715	0,335	0,665	0,285
30	35	0,6675	0,3825	0,6175	0,3325
20	40	0,62	0,43	0,57	0,38
10	45	0,5725	0,4775	0,5225	0,4275
0	50	0,525	0,525	0,475	0,475

которой происходит эпитаксиальный рост пленки, слабо изменяет интенсивности пиков сверхструктуры SFMO. Это мы подтвердили, рассмотрев дополнительно комбинации $a = 0,557$ нм и $c = 0,804$ нм, $a = 0,562$ нм и $c = 0,792$ нм, $a = 0,795$ нм, $c = 0,560$ нм, моделирующие подложки SrTiO_3 , MgO и LaAlO_3 со-

ответственно [34]. Полученные кривые практически не отличаются от исходной (рассчитанной для параметров решетки $a = 0,557$ нм, $c = 0,790$ нм). Изменение параметров решетки за счет появления кислородных вакансий не превышает рассмотренные случаи несоответствия параметров решеток пленки SFMO и подложки [15, 35, 36], и поэтому отдельно не рассматривалось.

Расчетные кривые по форме повторяют уравнение (2), но со сжатием данных по оси X. Это обусловлено меньшей интенсивностью пика (404) по сравнению с пиком (112). Поэтому провели подгонку рассчитанной кривой по формуле (2) в виде

$$\text{ASD} = A - B \sqrt{\frac{I(101)}{[I(112) + I(200)]}}. \quad (11)$$

Параметр A определяется граничным условием: в разупорядоченном SFMO, т. е. при $I(101)/[I(112) + I(200)] \rightarrow 0$, A принимает значение 0,5. Значение параметра B составляет 2,318. Кривая, рассчитанная по формуле (11), изображена на рис. 2. Поскольку уменьшение интенсивности пика (101) является мерой увеличения концентрации антиструктурных пар Fe_{Mo} и Mo_{Fe} , то из равновесия



с константой

$$k = [\text{Fe}_{\text{Mo}}][\text{Mo}_{\text{Fe}}] = [\text{Fe}_{\text{Mo}}]^2, \quad (13)$$

получаем концентрацию антиструктурных пар Fe_{Mo} и Mo_{Fe} в виде $k^{1/2}$ и, таким образом, уменьшение интенсивности пика (101) как квадратный корень от концентрации антиструктурных пар. Уравнение (11) позволяет быстро оценить ASD по интенсивностям пика (101) и суммы пиков (112) + (200).

Для нестехиометрического $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{6-\delta}$ ASD рассчитывается как [24]

$$\text{ASD} = \frac{S_{\text{max}} - S}{2}, \quad (14)$$

где S — параметр порядка, определяемый по формуле (3); S_{max} — максимальная степень сверхструктурного упорядочения, которая, например, для SFMO с избытком Mo, определяется по формуле

$$S_{\text{max}} = \text{Fe}_{\text{Fe}} - \text{Fe}_{\text{Mo}} = 2 - (\text{Mo}_{\text{Mo}} + \text{Mo}_{\text{Fe}}) < 1. \quad (15)$$

Интенсивность пиков (112) и (200) зависит от инструментальных погрешностей, размеров зерен и их кристалличности, неправильной подготовки исследуемых образцов (измельчение образца, подготовка держателя для образца) и т. д. Тем не менее, метод определения степени сверхструктурного упорядочения по соотношению $I(101)/[I(112) + I(200)]$ можно

считать достаточно простым методом оценки степени сверхструктурного упорядочения SFMO для составов с близким к единице соотношением Fe/Mo, поскольку мы сравниваем соотношение интенсивностей пиков и в значительной степени учитываем влияние указанных выше факторов.

Закключение

Предложен экспресс-метод определения степени ASD по соотношению пиков $I(101)/[I(112) + I(200)]$ с использованием формулы (11). Метод позволяет значительно сэкономить время рентгеновских съемок и дает достоверные результаты для близких к стехиометрии образцов SFMO в которых $Fe \approx Mo$.

Библиографический список

- Serrate D., De Teresa J. M., Ibarra M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2006. V. 19, Iss. 2. P. 023201 (86pp). DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201
- Kobayashi K.-I., Kimura T., Sawada H., Terakura K., Tokura Y. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure // *Nature*. 1998. V. 395. P. 677—680. DOI: 10.1038/27167
- Tomioka Y., Okuda T., Okimoto Y., Kumai R., Kobayashi K.-I., Tokura Y. Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite Sr_2FeMoO_6 // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61, Iss. 1. P. 422—427. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.422
- Retuerto M., Alonso J. A., Martínez-Lope M. J., Martínez J. L., García-Hernández M. Record saturation magnetization, Curie temperature, and magnetoresistance in double perovskite synthesized by wet-chemistry techniques // *Appl. Phys. Lett.*, 2004. V. 85, Iss. 2. P. 266—268. DOI: 10.1063/1.1772857
- Suchanek G., Kalanda N., Artsiukh E., Gerlach G. Challenges in Sr_2FeMoO_6 thin film deposition // *Phys. Status Solidi (b)*. 2019. V. 257, Iss. 3. P. 1900312. DOI: 10.1002/pssb.201900312
- Balcells L., Navarro J., Bibes M., Roig A., Martínez B., Fontcuberta J. Cationic ordering control of magnetization in Sr_2FeMoO_6 double perovskite // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 781—783. DOI: 10.1063/1.1346624
- Harnagea L., Berthet P. The effect of strontium non-stoichiometry on the physical properties of double perovskite Sr_2FeMoO_6 // *J. Solid State Chem.* 2015. V. 222. P. 115—122. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.11.017
- Fix T. Couches minces de Sr_2FeMoO_6 élaborées par ablation laser pour des jonctions tunnel magnétiques. Diss. Dr. Sci. (Phys.-Math.), Strasbourg, 2006.
- Park B. J., Han H., Kim J., Kim Y. J., Kim C. S., Lee B. W. Correlation between anti-site disorder and magnetic properties in ordered perovskite Sr_2FeMoO_6 // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. V. 272, Iss. 3. P. 1851—1852. DOI: 10.1016/j.jmmm.2003.12.429
- Moritomo Y., Shimamoto N., Xu S., Machida A., Nishibori E., Takata M., Sakata M., Nakamura A. Effects of B-site disorder in Sr_2FeMoO_6 with double perovskite structure // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. V. 40, Pt 2, N 7A. P. L672—L674. DOI: 10.1143/JJAP.40.L672
- Mishra R., Restrepo O. D., Woodward P. M., Windl W. First-principles study of defective and nonstoichiometric Sr_2FeMoO_6 // *Chemistry of Materials*. 2010. V. 22, Iss. 22. P. 6092—6102. DOI: 10.1021/cm101587e
- Kalanda M., Suchanek G., Saad A., Demyanov S., Gerlach G. Influence of oxygen stoichiometry and cation ordering on magnetoresistive properties of $Sr_2FeMoO_{6\pm\delta}$ // *Materials Science Forum*. 2010. V. 636—637. P. 338—343. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.338
- Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. P. 1272—1276. DOI: 10.1107/S0021889811038970
- Saloaro M., Deniz H., Huhtinen H., Palonen H., Majumdar S., Paturi P. The predominance of substrate induced defects in magnetic properties of Sr_2FeMoO_6 thin films // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2015. V. 27. P. 386001 (11pp). DOI: 10.1088/0953-8984/27/38/386001
- Kirchheisen R., Töpfer J. Nonstoichiometry, Point defects and magnetic properties in $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ double perovskites // *J. Solid State Chem.* 2015. V. 185. P. 76—81. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.10.043
- Wang J.-F., Li Z., Xu X.-J., Gu Z.-B., Yuan G.-L., Zhang S.-T. The competitive and combining effects of grain boundary and Fe/Mo antisite defects on the low-field magnetoresistance in Sr_2FeMoO_6 // *J. American Ceramic Society*. 2014. V. 97. P. 1137—1142. DOI: 10.1111/jace.12749
- Kuepper K., Balasz I., Hesse H., Winiarski A., Prince K. C., Matteucci M., Wett D., Szargan R., Burzo E., Neumann M. Electronic and magnetic properties of highly ordered Sr_2FeMoO_6 // *Phys. Status Solidi (a)*. 2004. V. 201, Iss. 15. P. 3252—3256. DOI: 10.1002/pssa.200405432
- Sui Y., Wang X. J., Qian Z. N., Cheng J. G., Liu Z. G., Miao J. P., Li Y., Su W. H., Ong C. K. Enhancement of low-field magnetoresistance in polycrystalline Sr_2FeMoO_6 with doping // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85, Iss. 2. P. 269—271. DOI: 10.1063/1.1769581
- Sarma D. D., Ray S., Tanaka K., Kobayashi A., Fujimori A., Sanyal P., Krishnamurthy H. R., Dasgupta C. Intergranular magnetoresistance in Sr_2FeMoO_6 from a magnetic tunnel barrier mechanism across grain boundaries // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. P. 157205 (4pp). DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.157205
- Hayes J. R., Grosvenor A. P. An investigation of the Fe and Mo oxidation states in $Sr_2Fe_{2-x}Mo_xO_6$ ($0.25 \leq x \leq 1.0$) double perovskites by X-ray absorption spectroscopy // *J. Alloys and Compounds*. 2012. V. 537. P. 323—331. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.05.056
- Spieß L., Teichert G., Schwarzer R., Behnken H., Genzel C. Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker. Berlin; Heidelberg; Wiesbaden: Springer Spektrum, 2019. 624 p. DOI: 10.1007/978-3-8348-8232-5
- Izumi F., Momma K. Three-dimensional visualization in powder diffraction // *Solid State Phenomena*. 2007. V. 130. P. 15—20. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.130.15
- Adeagbo W. A., Hoffmann M., Ernst A., Hergert W., Saloaro M., Paturi P., Kokko K. Tuning the probability of defect formation via substrate strains in Sr_2FeMoO_6 films // *Phys. Rev. Mater.* 2018. V. 2, Iss. 8. P. 083604 (9pp). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.083604
- Liu G. Y., Rao G. H., Feng X. M., Yang H. F., Ouyang Z. W., Liu W. F., Liang J. K. Atomic ordering and magnetic properties of non-stoichiometric double-perovskite $Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_6$ // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2003. V. 15, Iss. 12. P. 2053—2060. DOI: 10.1088/0953-8984/15/12/322
- Sánchez D., Alonso J. A., García-Hernández M., Martínez-Lope M. J., Martínez J. L., Møllergård A. Origin of neutron magnetic scattering in antisite-disordered Sr_2FeMoO_6 double perovskites // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65, Iss. 10. P. 104426 (8pp). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.104426
- Navarro J., Frontera C., Rubi D., Mestres N., Fontcuberta J. Aging of Sr_2FeMoO_6 and related oxides // *Materials Research Bulletin*. 2003. V. 38, Iss. 9—10. P. 1477—1486. DOI: 10.1016/S0025-5408(03)00171-5
- Huang Y. H., Karppinen M., Yamauchi H., Goodenough J. B. Systematic studies on effects of cationic ordering on structural and magnetic properties in Sr_2FeMoO_6 // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73, Iss. 10. P. 104408 (5pp). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.104408
- Hu Y. C., Ge J. J., Ji Q., Lv B., Wu X. S., Cheng G. F. Synthesis and crystal structure of double-perovskite compound Sr_2FeMoO_6 // *Powder Diffraction*. 2010. V. 25. P. S17—S21. DOI: 10.1154/1.3478711
- Zhang Q., Xu Z. F., Wang L. F., Gao S. H., Yuan S. J. Structural and electromagnetic properties driven by oxygen vacancy in $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ double perovskite // *J. Alloys and Compounds*. 2015. V. 649. P. 1151—1155. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.07.211
- Lü M., Li J., Hao X., Yang Z., Zhou D., Meng J. Hole doping double perovskites $Sr_2FeMo_{1-x}O_6$ ($x = 0, 0.03, 0.04, 0.06$) and their Mössbauer, crystal structure and magnetic properties // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. V. 20, Iss. 17. P. 175213 (9pp). DOI: 10.1088/0953-8984/20/17/175213
- Kumar N., Gaur A., Kotnala R. K. Stable Fe deficient $Sr_2Fe_{1-\delta}MoO_6$ ($0.0 < \delta < 0.10$) compound // *J. Alloys and Compounds*. 2014. V. 601. P. 245—250. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.02.173
- Wang J.-F., Zhang J., Hu B., Gu Z.-B., Zhang S.-T. Tunable low-field magnetoresistance in Sr_2FeMoO_6 ceramics using organic glycerin to modify grain boundaries and Fe/Mo ordering // *J. Phys. D:*

Appl. Phys. 2014. V. 47, Iss. 44. P. 445003 (5pp). DOI: 10.1088/0022-3727/47/44/445003

33. Black D. R., Windover D., Henins A., Gil D., Filliben J., Cline J. P. Certification of NIST standard reference material 640d // *Power Diffraction*. 2010. V. 25, Iss. 2. P. 187—190. DOI: 10.1154/1.3409482

34. Jalili H., Heinig N. F., Leung K. T. Growth evolution of laser-ablated $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ nanostructured films: Effects of substrate-induced strain on the surface morphology and film quality // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 204701 (7pp). DOI: 10.1063/1.3407453

35. Agata S., Moritomo Y., Machida A., Kato K., Nakamura A. Oxidization control of transport properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6+\delta}$ film // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002. V. 41. P. L688—L 690. DOI: 10.1143/JJAP.41.L688

36. Kalanda N., Turchenko V., Karpinsky D., Demyanov S., Yarmolich M., Balasoiu M., Lupu N., Tyutyunnikov S., Sobolev N. A. The role of the Fe/Mo cations ordering degree and oxygen non-stoichiometry on the formation of the crystalline and magnetic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ // *Phys. Status Solidi B*. 2018. V. 256. P. 1800278 (7pp). DOI: 10.1002/pssb.201800278

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейского союза в рамках программы Horizon 2020, H2020—MSCA—RISE—2017 (соглашение по гранту № 778308 SPINMULTIFILM).

Статья поступила в редакцию 30 сентября 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 2, pp. 135—142. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-135-142

Estimation of the degree of crystallographic ordering of magnetoactive ions in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ by means of the intensity of the X-ray peak (101)

E. Artsiukh^{1,§}, G. Suchanek²

¹ SSPA «Scientific—Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus»,
19 P. Brovki Str., Minsk 220072, Belarus

² TU Dresden, Solid State Electronics Laboratory, Dresden 01062, Germany

Abstract. Strontium ferromolybdate ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, SFMO) having a double Perovskite structure shows good promise as a basic material for spintronics. However SFMO has not yet found wide application due to the low reproducibility of its magnetic properties which partially originates from their strong dependence on the ordering degree of Fe and Mo ions in the B' and B'' sublattices of double perovskite $A_2B'B''O_6$. We have considered a rapid method of determining strontium ferromolybdate disorder degree. Sublattice population with Fe and Mo ions has been estimated for stoichiometric and nonstoichiometric $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ with a 5% Fe and Mo excess, respectively. We have calculated the intensity ratio between the superstructural ordering (101) peak and the most intense (112 + 200) peak. The calculated curves have been fitted to the analytical expression for similar cases known from literature. The calculation results obtained using this method are in agreement with the results of experimental data processing using the Rietveld method accurate to within $\pm 25\%$. Thus this method can be used instead of the Rietveld method if the exposure time set in an X-ray diffraction experiment is insufficient. We have discussed the dependence of the $I(101)/I(112 + 200)$ peak intensity ratio on various factors including diffraction peak instrumental broadening, peak twinning due to grain size reduction, thin film lattice parameter variation due to substrate lattice mismatch and lattice parameter variation due to oxygen vacancies. The method is useful as it allows evaluating the superlattice ordering degree in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ without large time consumption for X-ray diffraction pattern recording and processing with the Rietveld method which may be essential when dealing with large amounts of experimental data.

Keywords: strontium ferromolybdate, atomic ordering degree, X-ray structural analysis

References

1. Serrate D., De Teresa J. M., Ibarra M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, vol. 19, no. 2, p. 023201 (86pp). DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201
2. Kobayashi K.-I., Kimura T., Sawada H., Terakura K., Tokura Y. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, 1998, vol. 395, pp. 677—680. DOI: 10.1038/27167
3. Tomioka Y., Okuda T., Okimoto Y., Kumai R., Kobayashi K.-I., Tokura Y. Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, no. 1, pp. 422—427. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.422

Information about author:

Evgenij Artsiukh^{1,§}: sirfranzferdinand@yandex.ru; Dr. **Gunnar Suchanek²:** Gunnar.Suchanek@mailbox.tu-dresden.de

§ Corresponding author

4. Retuerto M., Alonso J. A., Martínez-Lope M. J., Martínez J. L., García-Hernández M. Record saturation magnetization, Curie temperature, and magnetoresistance in double perovskite synthesized by wet-chemistry techniques. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 85, no. 2, pp. 266—268. DOI: 10.1063/1.1772857

5. Suchanek G., Kalanda N., Artsiukh E., Gerlach G. Challenges in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ thin film deposition. *Phys. Status Solidi (b)*, 2019, vol. 257, no. 3, p. 1900312. DOI: 10.1002/pssb.201900312

6. Balcells L., Navarro J., Bibes M., Roig A., Martínez B., Fontcuberta J. Cationic ordering control of magnetization in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, vol. 78, pp. 781—783. DOI: 10.1063/1.1346624

7. Harnagea L., Berthet P. The effect of strontium non-stoichiometry on the physical properties of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *J. Solid State Chem.*, 2015, vol. 222, pp. 115—122. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.11.017

8. Fix T. Couches minces de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ élaborées par ablation laser pour des jonctions tunnel magnétiques. Diss. Dr. Sci. (Phys.—Math.), Strasbourg, 2006.

9. Park B. J., Han H., Kim J., Kim Y. J., Kim C. S., Lee B. W. Correlation between anti-site disorder and magnetic properties

in ordered perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, vol. 272, no. 3, pp. 1851—1852. DOI: 10.1016/j.jmm.2003.12.429

10. Moritomo Y., Shimamoto N., Xu S., Machida A., Nishibori E., Takata M., Sakata M., Nakamura A. Effects of B-site disorder in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ with double perovskite structure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 40, pt 2, no. 7A, pp. L672—L674. DOI: 10.1143/JJAP40.L672

11. Mishra R., Restrepo O. D., Woodward P. M., Windl W. First-principles study of defective and nonstoichiometric $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Chemistry of Materials*, 2010, vol. 22, no. 22, pp. 6092—6102. DOI: 10.1021/cm101587e

12. Kalanda M., Suchanek G., Saad A., Demyanov S., Gerlach G. Influence of oxygen stoichiometry and cation ordering on magnetoresistive properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$. *Materials Science Forum*, 2010, vol. 636—637, pp. 338—343. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.338

13. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.*, 2011, vol. 44, pp. 1272—1276. DOI: 10.1107/S0021889811038970

14. Saloaro M., Deniz H., Huhtinen H., Palonen H., Majumdar S., Paturi P. The predominance of substrate induced defects in magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ thin films. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2015, vol. 27, p. 386001 (11pp). DOI: 10.1088/0953-8984/27/38/386001

15. Kircheisen R., Töpfer J. Nonstoichiometry. Point defects and magnetic properties in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskites. *J. Solid State Chem.*, 2015, vol. 185, pp. 76—81. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.10.043

16. Wang J.-F., Li Z., Xu X.-J., Gu Z.-B., Yuan G.-L., Zhang S.-T. The competitive and combining effects of grain boundary and Fe/Mo antisite defects on the low-field magnetoresistance in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *J. American Ceramic Society*, 2014, vol. 97, pp. 1137—1142. DOI: 10.1111/jace.12749

17. Kuepper K., Balasz I., Hesse H., Winiarski A., Prince K. C., Matteucci M., Wett D., Szargan R., Burzo E., Neumann M. Electronic and magnetic properties of highly ordered $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Phys. Status Solidi (a)*, 2004, vol. 201, no. 15, pp. 3252—3256. DOI: 10.1002/pssa.200405432

18. Sui Y., Wang X. J., Qian Z. N., Cheng J. G., Liu Z. G., Miao J. P., Li Y., Su W. H., Ong C. K. Enhancement of low-field magnetoresistance in polycrystalline $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ with doping. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 85, no. 2, pp. 269—271. DOI: 10.1063/1.1769581

19. Sarma D. D., Ray S., Tanaka K., Kobayashi A., Fujimori A., Sanyal P., Krishnamurthy H. R., Dasgupta C. Intergranular magnetoresistance in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ from a magnetic tunnel barrier mechanism across grain boundaries. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, vol. 98, p. 157205 (4pp). DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.157205

20. Hayes J. R., Grosvenor A. P. An investigation of the Fe and Mo oxidation states in $\text{Sr}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($0.25 \leq x \leq 1.0$) double perovskites by X-ray absorption spectroscopy. *J. Alloys and Compounds*, 2012, vol. 537, pp. 323—331. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.05.056

21. Spiess L., Teichert G., Schwarzer R., Behnken H., Genzel C. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Berlin; Heidelberg; Wiesbaden: Springer Spektrum, 2019, 624 p. DOI: 10.1007/978-3-8348-8232-5

22. Izumi F., Momma K. Three-dimensional visualization in powder diffraction. *Solid State Phenomena*, 2007, vol. 130, pp. 15—20. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.130.15

23. Adeagbo W. A., Hoffmann M., Ernst A., Hergert W., Saloaro M., Paturi P., Kokko K. Tuning the probability of defect formation via substrate strains in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ films. *Phys. Rev. Mater.*, 2018, vol. 2, no. 8, p. 083604 (9pp). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.083604

24. Liu G. Y., Rao G. H., Feng X. M., Yang H. F., Ouyang Z. W., Liu W. F., Liang J. K. Atomic ordering and magnetic properties of non-stoichiometric double-perovskite $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, vol. 15, no. 12, pp. 2053—2060. DOI: 10.1088/0953-8984/15/12/322

25. Sánchez D., Alonso J. A., García-Hernández M., Martínez-Lope M. J., Martínez J. L., Møllergård A. Origin of neutron magnetic scattering in antisite-disordered $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskites. *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 65, no. 10, p. 104426 (8pp). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.104426

26. Navarro J., Frontera C., Rubi D., Mestres N., Fontcuberta J. Aging of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ and related oxides. *Materials Research Bulletin*, 2003, vol. 38, no. 9—10, pp. 1477—1486. DOI: 10.1016/S0025-5408(03)00171-5

27. Huang Y. H., Karppinen M., Yamauchi H., Goodenough J. B. Systematic studies on effects of cationic ordering on structural and magnetic properties in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 73, no. 10, p. 104408 (5pp). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.104408

28. Hu Y. C., Ge J. J., Ji Q., Lv B., Wu X. S., Cheng G. F. Synthesis and crystal structure of double-perovskite compound $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Powder Diffraction*, 2010, vol. 25, pp. S17—S21. DOI: 10.1154/1.3478711

29. Zhang Q., Xu Z. F., Wang L. F., Gao S. H., Yuan S. J. Structural and electromagnetic properties driven by oxygen vacancy in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskite. *J. Alloys and Compounds*, 2015, vol. 649, pp. 1151—1155. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.07.211

30. Lü M., Li J., Hao X., Yang Z., Zhou D., Meng J. Hole doping double perovskites $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{O}_6$ ($x = 0, 0.03, 0.04, 0.06$) and their Mössbauer, crystal structure and magnetic properties. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, vol. 20, no. 17, p. 175213 (9pp). DOI: 10.1088/0953-8984/20/17/175213

31. Kumar N., Gaur A., Kotnala R. K. Stable Fe deficient $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-\delta}\text{MoO}_6$ ($0.0 < \delta < 0.10$) compound. *J. Alloys and Compounds*, 2014, vol. 601, pp. 245—250. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.02.173

32. Wang J.-F., Zhang J., Hu B., Gu Z.-B., Zhang S.-T. Tunable low-field magnetoresistance in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ceramics using organic glycerin to modify grain boundaries and Fe/Mo ordering. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2014, vol. 47, no. 44, p. 445003 (5pp). DOI: 10.1088/0022-3727/47/44/445003

33. Black D. R., Windover D., Henins A., Gil D., Filliben J., Cline J. P. Certification of NIST standard reference material 640d. *Powder Diffraction*, 2010, vol. 25, no. 2, pp. 187—190. DOI: 10.1154/1.3409482

34. Jalili H., Heinig N. F., Leung K. T. Growth evolution of laser-ablated $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ nanostructured films: Effects of substrate-induced strain on the surface morphology and film quality. *J. Chem. Phys.*, 2010, vol. 132, p. 204701 (7pp). DOI: 10.1063/1.3407453

35. Agata S., Moritomo Y., Machida A., Kato K., Nakamura A. Oxidation control of transport properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6+\delta}$ film. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 41, pp. L688—L690. DOI: 10.1143/JJAP.41.L688

36. Kalanda N., Turchenko V., Karpinsky D., Demyanov S., Yarmolich M., Balasoiu M., Lupu N., Tyutyunnikov S., Sobolev N. A. The role of the Fe/Mo cations ordering degree and oxygen non-stoichiometry on the formation of the crystalline and magnetic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. *Phys. Status Solidi B*, 2018, vol. 256, p. 1800278 (7pp). DOI: 10.1002/pssb.201800278

Acknowledgments.

The work was financially supported by the European Union within the Horizon 2020, H2020-MSCA-RISE-2017 Program (Grant No. 778308 SPINMULTIFILM).

Received September 30, 2019

* * *



МОРДКОВИЧ ВИКТОР НАУМОВИЧ (1936—2019)

С глубоким прискорбием сообщаем, что 20 июня 2019 г. скончался член редколлегии журнала, сотрудник Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, доктор физико-математических наук **МОРДКОВИЧ ВИКТОР НАУМОВИЧ**. Ушел из жизни прекрасный ученый и большой души человек.

Виктор Наумович родился в г. Москве 11 июля 1936 г. Окончил Московский государственный университет в 1959 г., в 1964 г. защитил кандидатскую диссертацию, а в 1979 г. — докторскую. В 1986 г. получил звание профессора. Вся его трудовая деятельность прошла в «НПП "Пульсар"» и в ИПТМ РАН.

Несомненно заметный вклад В. Н. Мордкович внес в развитие радиационной физики полупроводников, физических основ современной технологии и приборов кремниевой электроники. Его работы в области механизмов образования и эволюции дефектов структуры полупроводниковых материалов, трансмутационного легирования кремния, а также в области технологии создания скрытых диэлектрических слоев с использованием ионного синтеза легли в основу создания методов повышения радиационной стойкости изделий микроэлектроники. Активное участие В. Н. Мордкович принимал в разработке технологии приборов с зарядовой связью, последние годы вел исследования в области магниточув-

ствительных дискретных приборов и интегральных схем.

Суммируя результаты научной деятельности Виктора Наумовича можно с удовлетворением говорить о его существенном вкладе в развитие фундаментальных знаний в физике твердого тела и создании научных основ высокотехнологичных производств современной микроэлектроники. Целая плеяда его учеников и воспитанников благодарна за годы совместной работы с таким ученым и человеком.

В. Н. Мордкович отличался особой доброжелательностью, остроумным чувством юмора. С ним легко было дружить. Он всегда находил время для обсуждения научных и житейских проблем, до последних дней активно общался с коллегами в России и ближнем зарубежье. Несмотря на свою тяжелую болезнь, Виктор Наумович в меру своих сил всегда старался поддержать своих коллег и товарищей в их научных направлениях, в решении жизненных вопросов.

Память о Викторе Наумовиче, как о крупном ученом, большой души человеке, верном и мудром друге, прекрасном семьянине — навсегда останется в наших сердцах.

Друзья, ученики и коллеги

К сведению авторов

Научно-технический журнал «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники» публикует на русском языке оригинальные и обзорные (заказные) статьи.

Адресован российским и зарубежным специалистам в области материаловедения и технологии полупроводниковых, диэлектрических и других материалов электронной техники.

Статья представляется в следующем виде:

1. Должна быть подготовлена на компьютере в редакторе, позволяющем набирать текст с формулами и таблицами. Представляется распечатанной через 2 интервала с размером шрифта не меньше 12 пунктов, на белой бумаге формата А4 (210 × 297 мм) в 2 экз.; с левой стороны страницы должно быть свободное поле шириной 30 мм, с правой — шириной 15 мм.

2. К распечатке необходимо приложить дискету 3,5" или компакт-диск с текстом статьи, подготовленным в MS Word с соблюдением правил:

а) текст форматируется только по левому краю (без выравнивания по правому), это касается и заголовков, переносы не ставятся, красная строка отсутствует;

б) абзацы отделяются друг от друга пустой строкой, все слова внутри абзацев разделяются только одним пробелом;

в) между словом и знаком препинания после слова пробел не ставить. После знака препинания должен быть пробел. Скобки снаружи отделяются пробелом, внутри — без пробела;

г) никакие разрядки слов не допускаются;

д) не надо украшать текст линейками и прочей псевдографикой.

3. Для ускорения подготовки журнала следует избегать перегрузки статей большим количеством формул, дублирования результатов в формулах, таблицах и рисунках.

4. Ориентировочный объем публикаций: для статьи — не более 16 стр. (включая рисунки, таблицы, аннотацию и список литературы), для краткого сообщения — не более 2 стр.

5. Первая страница статьи оформляется следующим образом:

— название статьи (должно быть лаконичным, как можно точнее отражать ее содержание);

— фамилия, имя, отчество авторов (полностью); место работы каждого автора в именительном падеже; должность; ученая степень;

— контактная информация (телефон, почтовый адрес, e-mail) для каждого автора при ее наличии;

— аннотация;

— ключевые слова (каждое ключевое слово или словосочетание отделяется от другого запятой или точкой с запятой);

Эти данные должны приводиться на русском и английском языках.

6. В статье должны сжато и четко излагаться современное состояние вопроса, цель работы,

описание методики исследования и обсуждение полученных данных. Рекомендуется стандартизировать структуру статьи, используя подзаголовки: **Введение, Теоретический анализ, Методика, Экспериментальная часть, Результаты и их обсуждение, Библиографический список.** Единицы измерения физико-технических величин давать по Международной системе (СИ).

7. Иллюстрации:

— чертежи должны быть четкими, пригодными для компьютерного воспроизведения. Не следует перегружать рисунки второстепенными данными, не имеющими прямого отношения к тексту статьи.

— представленные в электронном виде, должны быть в формате TIF (с разрешением не меньше 300 dpi), EPS, WMF или PSD; другие форматы по согласованию с редакцией.

— должны быть обязательно упомянуты в тексте и пронумерованы. (Подписанные подписи (если они имеются) прилагаются на отдельном листе).

8. Формулы в распечатках должны быть тщательно выверены автором, который несет за них полную ответственность.

9. Таблицы должны иметь тематический заголовок и последовательно пронумерованы. В тексте должны быть ссылки на все таблицы.

10. Библиографический список в конце статьи должны содержать следующие сведения:

— при ссылке на журнальную статью: фамилию и инициалы автора, название статьи, полное название журнала, год издания, том, номер, страницы начала и конца статьи;

— для книг: фамилию и инициалы автора, название произведения, место издания, издательство, год издания, общее количество страниц в книге;

— для статей в сборнике: название сборника, название работы, номер выпуска (или тома), место издания, издательство (или издающая организация), страницы начала и конца статьи.

Номер литературной ссылки дается в квадратных скобках в соответствующем месте текста.

11. К статье прилагается разрешение на публикацию, сопроводительное письмо. На отдельной странице помещается список авторов. В этом списке указать автора, ответственного за прохождение статьи в редакции. Статья должна быть подписана всеми авторами.

12. За опубликованные материалы гонорар не выплачивается.