

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 23
2/20

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.
2020. Т. 23, № 2(90).*

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

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

Почтовый адрес редакции:
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, МИСиС.

Тел.: (495) 638–45–31, внутренний 040–68,
e-mail: met.misis@inbox.ru.

*Отпечатано в типографии
Издательского дома «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.
тел.: (499) 236–76–17.*

Подписано в печать 04.08.2020.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 13549. Бумага офсетная.
Печ. л. 8,5. 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

Акчурин 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. УК 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, Шнайтта, 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. 23

2/20



Founders:

National University of Science
and Technology «MISIS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2020, vol. 23, 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**, Prof., *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.), *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

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

В. М. Тимохин, В. М. Гармаш, В. А. Теджетов

Технология термостимулированной диагностики анизотропии
и оптических осей кристаллов 99

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

В. Н. Мордкович, К. К. Абгарян, Д. Л. Ревизников, А. В. Леонов

Моделирование полевых элементов Холла
на основе наноразмерных гетероструктур «кремний на изоляторе» 109

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

П. В. Шалаев, П. А. Монахова, С. А. Терещенко

Исследование наностержней коллоидного золота в жидких дисперсиях методами,
основанными на рассеянии света 116

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

А. А. Слепцова, С. В. Черных, Д. А. Подгорный, И. А. Жильников

Оптимизация процесса пассивации при изготовлении СВЧ-транзисторов
на основе AlGaIn/GaN гетероструктур методом ICP CVD 127

С. А. Адарчин, В. Г. Косушкин, В. М. Гурин, Л. В. Кожитов, М. С. Васютин, В. Г. Бебенин

Моделирование напряжений в многослойных полупроводниковых структурах
автомобильных регуляторов и прогнозирование надежности их работы 134

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В. А. Ткаченко, О. А. Ткаченко, Д. Г. Бакшеев, О. П. Сушков

Влияние самоорганизации поверхностного заряда
на затворно-индуцированные электронную и дырочную двумерные системы 142

И. Н. Ганиев, Ф. А. Алиев, Х. О. Одиназода, А. М. Сафаров, Р. Усмонов

Коррозия алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей),
легированного индием 151

РЕЦЕНЗИЯ НА КНИГУ

N. A. Sobolev

Review on the book **Nuclear Doping of Semiconductor Materials** (second edition, revised)
Executive Editor, Dr. Sci. (Engineering) **V. A. Kharchenko** 162

CONTENTS

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

V. M. Timokhin, V. M. Garmash, V. A. Tedzhetov

Technology for thermostimulated diagnostics of anisotropy and optical axes of crystals..... 99—108

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

V. N. Mordkovich, K. K. Abgaryan, D. L. Reviznikov, A. V. Leonov

Simulation of Hall field elements based on nanoscale
silicon-on-insulator heterostructures 109—115

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

P. V. Shalaev, P. A. Monakhova, S. A. Tereshchenko

Study of colloidal dispersions of gold nanorods using light scattering methods 116—126

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

A. A. Sleptsova, S. V. Chernykh, D. A. Podgorny, I. A. Zhilnikov

Optimization of passivation in AlGa_N/Ga_N heterostructure microwave transistor
fabrication by ICP CVD 127—133

S. A. Adarchin, V. G. Kosushkin, V. M. Gurin, L. V. Kozhitov,

M. S. Vasyutin, V. G. Bybenin

Stresses modeling in multilayer semiconductor structures of automobile regulators
and predicting the reliability of their operation..... 134—141

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

V. A. Tkachenko, O. A. Tkachenko, D. G. Baksheev, O. P. Sushkov

The effect of surface charge self-organization on gate-induced electron
and hole two-dimensional systems 142—150

I. N. Ganiev, F. A. Aliev, X. O. Odinzoda, A. M. Safarov, P. Usmonov

Corrosion of aluminum conductive alloy E-AlMgSi (Aldrey) alloyed by indium 151—161

N. A. Sobolev

Review on the book **Nuclear Doping of Semiconductor Materials** (second edition, revised)
Executive Editor, Dr. Sci. (Engineering) **V. A. Kharchenko** 162

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 2 С. 99—108.
DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-99-108

УДК 537.226;621.315.61

Технология термостимулированной диагностики анизотропии и оптических осей кристаллов

© 2020 г. В. М. Тимохин^{1,2,§}, В. М. Гармаш³, В. А. Теджетов²

¹ *Государственный морской университет имени адмирала Ф. Ф. Ушакова,
просп. Ленина, д. 93, Новороссийск, 353918, Россия*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

³ *Научно–технологический центр уникального приборостроения РАН,
ул. Бутлерова, д. 15, Москва, 117342, Россия*

Аннотация. Для осуществления технологии термостимулированной диагностики анизотропии и оптических осей кристаллов образец выдерживают при температуре, не превышающей температуру плавления, к образцу прикладывают электрическое поле, не превышающее поле пробоя, производят поляризацию в течение времени, большего времени релаксации при данной температуре. После этого, не отключая электрического поля, производится охлаждение до температуры жидкого азота, затем поле отключают, осуществляют линейный нагрев образца до температуры выше температуры поляризации и исследуют спектры термостимулированной деполяризации (ТСТД), полученные продольно и перпендикулярно оптической оси шестого порядка C_6 кристалла. При сравнении полученных спектров определяют наличие анизотропии, а по величине и наличию максимумов ТСТД определяют направление оптических осей.

Предлагаемая технология дает возможность определять не только наличие анизотропии и направление оптических осей, но и качество оптических кристаллических материалов. Применение методов исследования термостимулированных токов деполяризации позволило решить поставленные задачи и заложить основу технологии диагностики анизотропии и оптических осей в кристаллических материалах.

Ключевые слова: диагностика, кристаллические материалы, анизотропия, оптические оси, термостимулированные токи

Введение

Кристаллы иодата лития имеют уникальные оптические, электрические, пьезоэлектрические и пьезоэлектрические свойства и применяются в качестве удвоителя частоты коротковолнового излучения ряда полупроводниковых лазеров, применяемых для лазерной проводки судов.

Цель работы — разработка технологии термостимулированной диагностики анизотропии и оптических осей кристаллов. Актуальность исследований связана с необходимостью создания экспресс-диагностики анизотропии и оптических осей кристаллических лазерных материалов, применяемых как на морских судах, так и на береговых предприятиях, особенно работающих при низких температурах.

Теория термостимулированных токов деполяризации

Сущность метода термостимулированной деполяризации (ТСТД) заключается в неизотермической

Тимохин Виктор Михайлович^{1,2,§} — канд. физ.-мат. наук, e-mail: t.v.m@inbox.ru; Гармаш Владимир Михайлович³ — доктор техн. наук, профессор, e-mail: garmash1@mail.ru; Теджетов Валентин Алексеевич² — ведущий инженер программист, e-mail: vtzedzhetov@imet.ac.ru

§ Автор для переписки

электрической релаксации заряженных частиц, обусловленная тем, что при изменении температуры образца по определенному закону обеспечивается переход вещества из неравновесного состояния в равновесное. При этом излучается энергия, что может быть зарегистрировано по измерению проводимости, термостимулированных токов деполяризации, термостимулированной люминесценции и т. д. По зависимости плотности тока от температуры можно определять энергетические характеристики электрофизических процессов в образце. Первые разработки метода появились в конце 60-х годов XX в. в работах С. Буччи, Р. Фиши и др. [1, 2].

Теоретические модели термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) были разработаны в работе [3]. Однако практически методы ТСТД начали применяться только в 80-х годах для исследования льда [4]. Метод ТСТД значительно информативней метода измерения диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и ϵ^* , имеет более высокую разрешающую способность и точность измерений (как минимум на два порядка) [5].

Измерение термостимулированных токов деполяризации осуществляется следующим образом. Подготовленный образец помещается между электродами, изотермически выдерживается при определенной температуре поляризации T_p , к нему прикладывается электрическое поле E_p и образец поляризуется в течение времени t_p , то есть в нем создается неоднородное распределение носителей заряда и анизотропная ориентация полярных молекул. Электрическое поле приводит также к миграции свободных носителей заряда. Закрепление смещенных на макрорасстояние зарядов может

происходить как у электродов (приэлектродная поляризация), так и внутри кристалла. Поляризованный объект быстро охлаждается без отключения электрического поля E_p до температуры T_0 (в нашем случае жидкого азота, т. е. 77 К), в результате чего поляризованное состояние сохраняется в течение длительного времени, а время релаксации сильно возрастает. Затем электрическое поле отключается, образец замыкается на измерительный прибор В7-30 и нагревается с постоянной скоростью, при этом во внешней цепи возникает деполяризационный ток и на спектре ТСТД появляется максимум, обусловленный данным типом дефектов.

Способы расчета параметров дефектов по спектрам термостимулированных токов деполяризации

Определение концентрации заряда. Для определения полного деполяризационного заряда производится интегрирование площади под кривой $I = f(T)$ [5], которая пропорциональна концентрации данного типа заряда (рис. 1, а). В этом случае концентрация заряженных дефектов, ответственных за появление данного максимума ТСТД, определяется по формуле

$$n = \int_{T_0}^{\infty} \frac{j(T)}{\beta d} dT, \quad (1)$$

где $\beta = dT/dt$ — скорость нагрева образца; d — толщина образца; j — плотность тока.

Определение энергии активации.

Способ Гарлика–Гибсона [5] (способ начального подъема). Способ начального подъема основан на

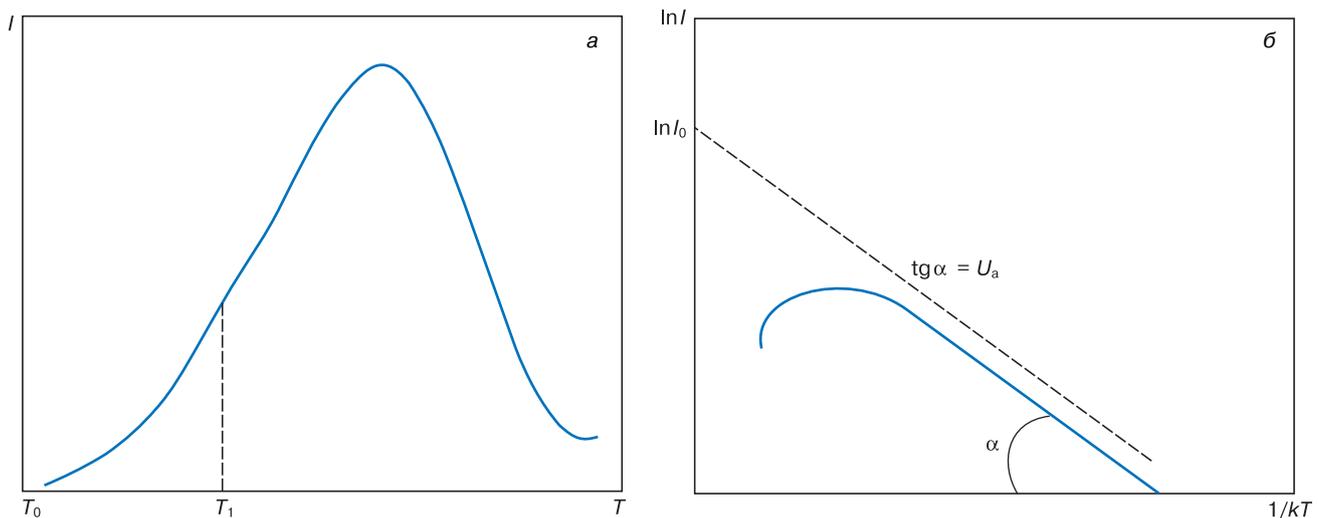


Рис. 1. Определение параметров дефектов по кривым ТСТД по способу Гарлика–Гибсона: а — температурная зависимость ТСТД в режиме линейного нагрева; б — кривая ТСТД в координатах Аррениуса с областью начального подъема

Fig. 1. Determination of the parameters of defects according to the thermally stimulated depolarization curves by the Garlick–Gibson method:

(a) temperature dependence of thermally stimulated depolarization in linear heating mode; (b) thermally stimulated depolarization curve in Arrhenius coordinates with a region of initial rise

том, что при низких температурах (порядка температуры жидкого азота) на начальном участке кривые тока ТСД независимо от характера кинетики релаксационного процесса имеют вид

$$I(T) = I_0 \exp\left(\frac{U_a}{kT}\right). \quad (2)$$

Из формулы (2) видно, что начальный участок тока ТСД в координатах Аррениуса ($\ln I \sim 1/kT$) представляет собой прямую линию в соответствии с рис. 1, б, что позволяет графически определить энергию активации электрически активных дефектов с точностью 5 %.

Способ частичной термоочистки. Данный способ впервые был предложен в работе [3]. В изученных нами кристаллах количество релаксаторов достигает 5—6 видов. Это значит, что на спектре ТСТД происходит наложение ряда максимумов. Поэтому необходимо выделять каждый максимум, чтобы получить начальный подъем и спад, то есть подавить низкотемпературный пик ТСТД, предшествующий исследуемому. Для этого поляризованный образец нагревают от $T_0 = 77$ К до температуры, превышающей температуру подавляемого максимума T_m на 10 К. Затем образец быстро охлаждается до температуры, при которой ток практически спадает до нуля в соответствии с рис. 2. После этого производится линейный нагрев с той же скоростью. При этом низкотемпературный максимум исчезает и образуется начальный подъем следующего максимума, позволяющий рассчитать параметры дефекта, ответственного за появление данного максимума.

Объекты и методы исследований

В процессе работы научные результаты получены с использованием методов исследования термостимулированных токов деполяризации, электропроводности и термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Применяемая аппаратура и оборудова-

ние: электронный вольтметр–электрометр В7–30, вольтметр В7–21, источники стабилизированного напряжения, импеданс–метры ВМ–538 и ВМ–507, сосуды Дьюара с жидким азотом, рентгеновская установка УРС–2,0, экспериментальная установка.

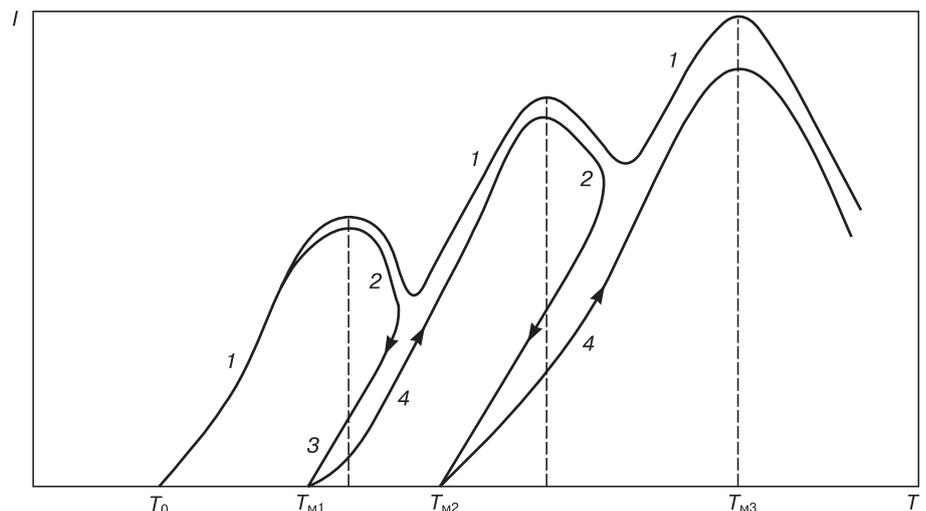
В качестве объектов исследований использовались кристаллы иодата лития α -LiIO₃ (гексагональной сингонии, точечная группа C_6), выращенные методом открытого испарения в H₂O, а также природные пластинчатые кристаллы слюды мусковита KAl₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂ (моноклинной сингонии, точечная группа $2/m$ — призматическая), являющиеся основой для изготовления электроизоляционных материалов типа миканита, микафолий. Выбор этих объектов исследований был не случаен, так как все они обладают водородными связями. Для исследований были выпилены, отшлифованы и отполированы несколько образцов толщиной 1—5 мм.

Для проведения эксперимента нами была разработана и изготовлена универсальная установка, защищенная патентом [6] и использованная при работе по гранту РФФИ 18–32–00656. Измерения осуществлялись в интервале температур 77—473 К и диапазоне частот электрического поля 1—10⁸ Гц. Конструкция стационарного устройства имеет следующие основные части (рис. 3). На стальном основании 1 крепится вакуумный экранирующий колпак 3 из нержавеющей стали. Полый нижний электрод 4 крепится к основанию при помощи приваренных к крышке 5 трубок 6 и 7 для ввода и вывода паров жидкого азота, которые крепятся на основании при помощи фторопластовых прокладок 24 и прижимных гаек 25. На нижней поверхности крышки нижнего электрода 4 расположена спираль нагревателя 8, помещенная в кварцевые трубки и питаемая постоянным током.

Внутри электрода 4 с помощью пружин 10 закреплен сменный ультразвуковой преобразователь 11 с выводом 12 на УЗГ. Образец 13 с охранным 14 и измерительным 15 электродами помещался на

Рис. 2. Способ частичной термоочистки для токов ТСД: 1 — линейный нагрев; 2, 3, 4 — режим частичной термоочистки

Fig. 2. Method of partial thermal cleaning for thermally stimulated depolarization currents: (1) linear heating; (2, 3, 4) partial thermal cleaning mode



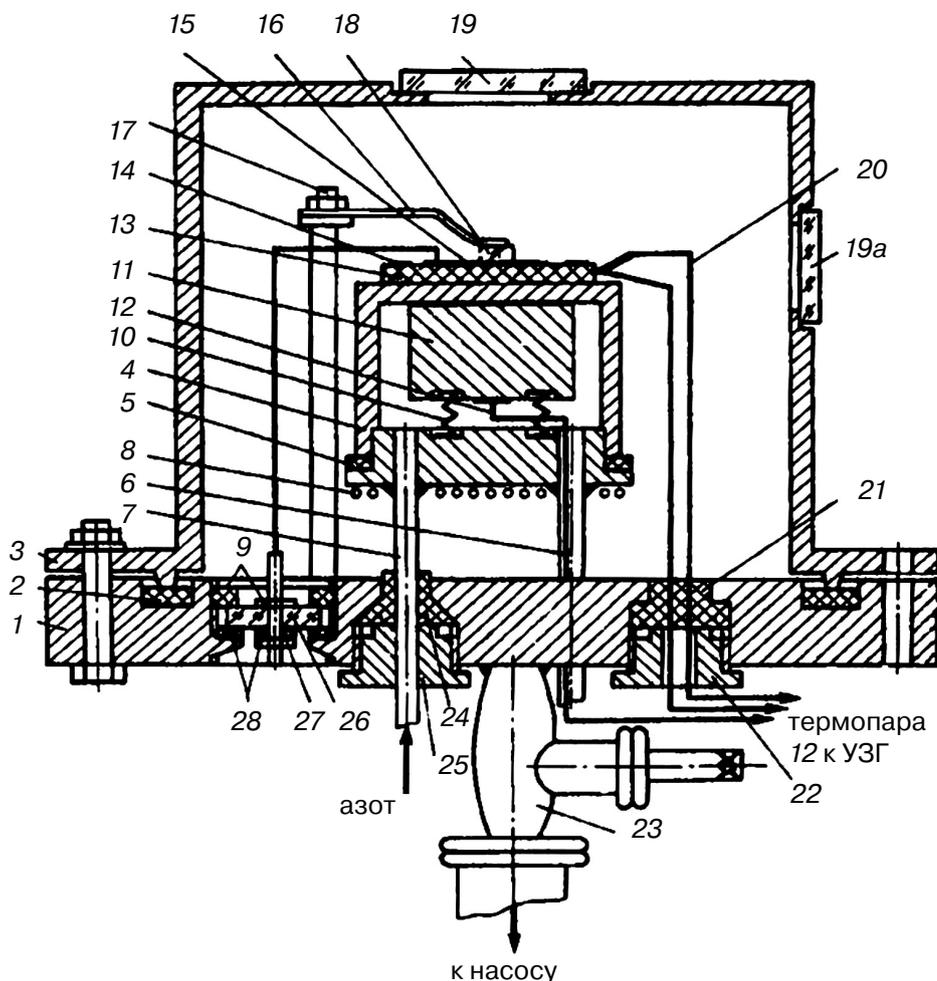


Рис. 3. Многофункциональное устройство для исследования физико-технических характеристик полупроводников, диэлектриков и электроизоляционных материалов

Fig. 3. Multifunctional device for studying the physical and technical characteristics of semiconductors, dielectrics and electrical insulating materials

нижний полый электрод 4 и слегка прижимался при помощи тонкой пластинчатой пружины 16, закрепленной на изолированной стойке 17 и пластинки из плавленного кварца 18. Вакуумный электрический ввод собран на основе пластинки 26 из плавленного кварца с отверстием в центре для ввода контакта 27.

Скорость естественного нагрева образца как правило принималась 0,5—1,0 К/мин. Внутри установки обеспечивалось давление около 10^{-3} — 10^{-4} мм. рт. ст. при помощи форвакуумного и диффузионного насосов через штуцер 23. Для облучения материала и регистрации его излучения на ФЭУ в вакуумном экранирующем колпаке выполнены окна 19 и 19а. Температура измеряется посредством двух дифференциальных хромель-копелевых термопар 20 на нижнем и верхнем электродах через разъем 21 и прижимной гайки 22. Вакуумный электрический ввод собран на основе пластинки 26 из плавленного кварца с отверстием в центре для ввода контакта 27. Погрешность измерений на данном устрой-

стве составляет: по току $\pm 1 \cdot 10^{-15}$ А, по $\text{tg } \delta$ при $\text{tg } \delta \geq 5 \cdot 10^{-4}$ — 5 %, при $1 \cdot 10^{-4} \leq \text{tg } \delta < 5 \cdot 10^{-4}$ — 10—30 %, по емкости — 2 %.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе [7] описан «Способ определения положения оптической оси фазовой анизотропной кристаллической пластинки $\lambda/4$ ». Способ осуществляют с помощью оптической системы, содержащей установленные перпендикулярно ее оси системы поляризатор, исследуемую фазовую анизотропную кристаллическую пластинку $\lambda/4$, фазовый компенсатор, анализатор, скрещенный с поляризатором. Путем поворота исследуемой кристаллической пластинки вокруг оси оптической системы получают коноскопическую картину в виде светлого «мальтийского креста». Положение оптической оси в плоскости входной грани исследуемой фазовой анизотропной кристаллической пластинки $\lambda/4$ определяют по ее

параллельности с линией, соединяющей две черные точки в коноскопической картине. Однако этот способ не позволяет определять наличие явления анизотропии, так как здесь берется заведомо анизотропный кристалл. Из работы [8] также известен «Способ определения вида дефектов, их количества, энергии активации, времени релаксации, активационных объемов дефектов кристаллической решетки диэлектриков и полупроводников...», заключающийся в измерении ТСТД в свободном и сжатом состоянии материала. Однако этот способ не применим для диагностики анизотропии так как в сжатом состоянии кристаллы деформируются, их толщина и структура изменяются, что искажает результаты измерений.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является «Способ определения температуры появления туннельного эффекта в диэлектриках и электроизоляционных материалах» [9], заключающийся в том, что для исследуемого материала получают спектр ТСТД и определяют энергию активации и при наличии низкотемпературного максимума № 1 ТСТД судят о наличии туннельного эффекта в образце. Затем снимают спектр тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f, T)$, при этом температуру появления туннельного эффекта в образце определяют по температуре, при которой прекращается смещение максимумов спектра $\text{tg } \delta(f, T)$ к низким частотам при изменении температуры материала. Однако этот способ также не предназначен для диагностики анизотропии

кристаллов, так как для этого нет необходимости в измерении спектра $\text{tg } \delta(f, T)$ и исследовании только одного максимума № 1 спектра ТСТД.

Для достижения поставленной цели производится сравнение спектров ТСТД вдоль оси шестого порядка C_6 со спектрами ТСТД перпендикулярно оси C_6 кристаллов, а также со спектрами ТСЛ и электропроводности. Основы технологии были заложены нами в работе [10] и частично описаны в работе [11].

Рассмотрим предлагаемый способ диагностики на примере монокристаллов иодата лития гексагональной модификации $\alpha\text{-LiIO}_3$, применяемых в лазерных технологиях. Способ осуществляется следующим образом. На образец материала толщиной 0,2—0,5 мм с двух сторон методом напыления в вакууме на установке ВУП-5 наносятся металлические электроды. Возможно также использование контактола или клеевых электродов на основе лака АК-113 и мелкодисперсного порошка никеля. Образец термостатируется при температуре $T_n = 300$ К с точностью $\pm 0,5$ К. При наличии полярных дефектов в материале они проявятся в виде максимумов на спектре ТСТД, что регистрируется самописцем или на дисплее компьютера. Затем исследуют полученные спектры, снятые вдоль и перпендикулярно оптической оси шестого порядка C_6 кристалла и, при их сравнении, определяют наличие анизотропии и направление оптических осей.

Из известных 32 классов кристаллических диэлектриков к пироэлектрикам относятся 10 классов,

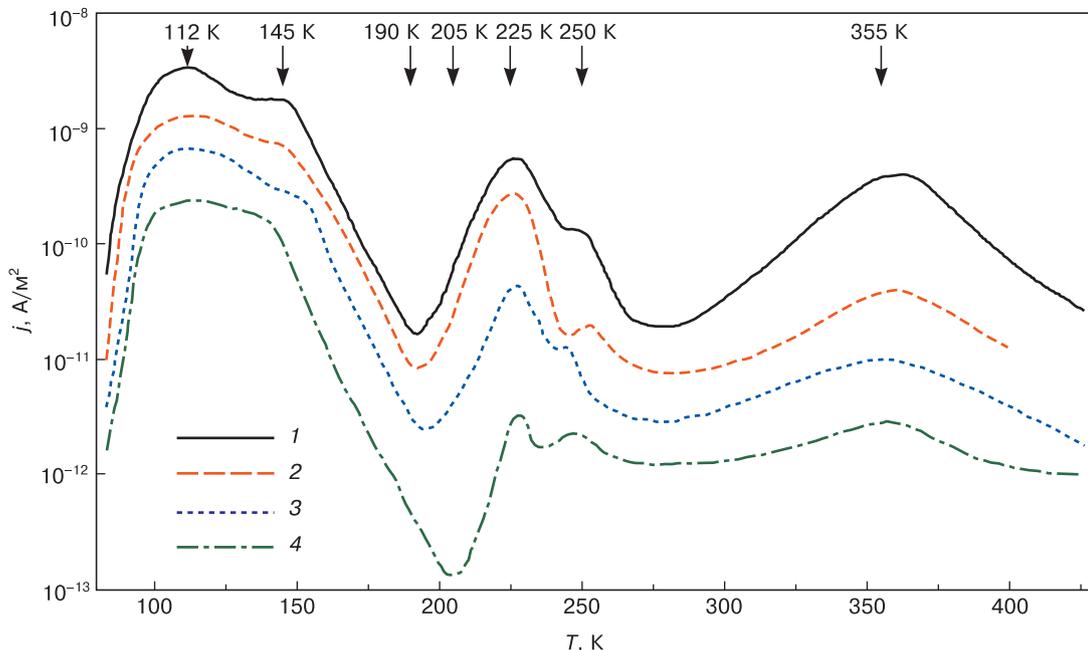


Рис. 4. Зависимость плотности ТСТД монокристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$ вдоль оси C_6 [0001] от E_p при $T_n = 323$ К, $t_n = 10$ мин, $d = 0,7$ мм, диаметр электрода 25 мм при напряженностях E_p :

1 — $8,5 \cdot 10^5$ В/м; 2 — $4 \cdot 10^5$; 3 — $2 \cdot 10^5$; 4 — $5 \cdot 10^4$

Fig. 4. Dependence of the density thermally stimulated depolarization of $\alpha\text{-LiIO}_3$ single crystals along the C_6 [0001] axis on E_p at $T_n = 323$ K, $t_n = 10$ min, $d = 0.7$ mm, electrode diameter 25 mm at voltages E_p .

(1) $8,5 \cdot 10^5$ V/m; (2) $4 \cdot 10^5$; (3) $2 \cdot 10^5$; (4) $5 \cdot 10^4$

которые являются нецентросимметричными и имеют полярную ось. В эту группу входят и кристаллы с гексагональной кристаллической решеткой, к которым и относятся кристаллы иодата лития. Как известно, анизотропией называется зависимость физических свойств (в данном случае электрических и оптических) от направления внутри кристалла.

Если кристаллы являются пьезоэлектриками, это должно отразиться на спектре ТСТД. Остановимся на этом эффекте подробнее. Пьезоэлектрический эффект обусловлен возникновением и накоплением электрического заряда на поверхности кристаллов при их нагревании или охлаждении, что приводит к появлению электрического момента [12]. Это объясняется изменением спонтанной поляризации при изменении температуры. Это возможно не во всех кристаллических диэлектриках. Например, в центросимметричных кристаллах спонтанная поляризация не возникает. При изменении температуры пьезоэлектрика возникает пьезоэлектрический ток, что мы и обнаружили на спектре (рис. 4). Этот процесс можно повторить в каждом последующем эксперименте.

При нагревании электрета также возникает ток, но это ток, обусловленный деполяризацией, и для данного кристалла его повторить невозможно, со временем он уменьшается и форма спектра ТСТД значительно изменяется. Действительно, как показал эксперимент, первый и второй максимумы спектра ТСТД иодата лития при температурах 112 и 145 К стабильно повторяются от эксперимента к эксперименту. Кроме того, что очень важно, для максимумов № 1 и № 2 не работает метод частичной термоочистки, при котором после повторного прохода от азотной температуры максимум № 1 не исчезает, чтобы получить начальный подъем максимума № 2 в чистом виде. Аналогично максимум № 2 не исчезает при повторном проходе для получения начального подъема максимума № 3. Для всех последующих максимумов метод частичной термоочистки выполняется хорошо. Следовательно, в данном случае пьезоэлектрический ток (максимумы №№ 1 и 2) перекрывает слабый релаксационный ток, превышая его на 3—4 порядка. В результате были получены значения энергии активации (таблица), хорошо коррелирующие со значениями, полученными по инфракрасным спектрам [13, 14].

В работе [12] показано, что пьезоэлектрический коэффициент для иодата лития имеет широкий максимум при температуре 120—140 К (рис. 5). Из этого графика также видно, что и при температуре 100 К пьезоэлектрический коэффициент имеет довольно большую величину,

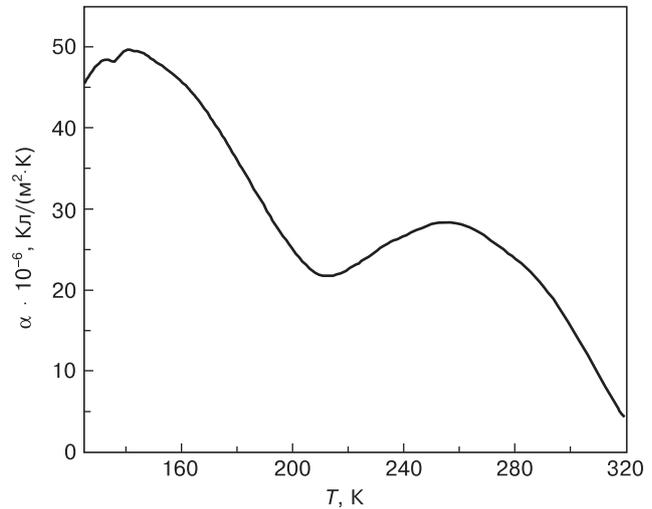


Рис. 5. Температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента в монокристаллах α -LiIO₃

Fig. 5. Temperature dependence of the pyroelectric coefficient in α -LiIO₃ single crystals

что и подтверждает факт обнаружения пьезоэлектрического тока в исследуемом кристалле в данном направлении.

При исследовании ТСЛ, описанной также в работе [15], выяснилось, что максимумы спектров ТСТД (см. рис. 4) и спектров ТСЛ (рис. 6) [6] точно совпадают по температуре, что свидетельствует о прямой связи термоактивационных и радиационных эффектов. Известно, что кристаллы с правильной решеткой практически не люминесцируют. Однако достаточно концентрации примесных атомов или ионов в количестве сотых долей процента для того, чтобы вещество обладало люминесцентными свойствами. В нашем случае этими ионами являются ионы H⁺, OH⁻, H₃O⁺ и молекулы воды. Вероятность присутствия ионов водорода в кристаллах иодата лития впервые было предсказано в работах [16, С. 275; 17].

Из сравнения рис. 4 и 7 видно, что в кристаллах иодата лития в направлении оптической оси C₆ в спектре ТСТД появляются 7 максимумов, вклю-

Энергия активации и концентрация релаксаторов для кристаллов α -LiIO₃

[Activation energy and concentration of relaxers for α -LiIO₃ crystals]

№ максимума	T _м , К	U _а оси Z, эВ	Концентрация оси Z, м ⁻³	U _а ⊥ оси Z, эВ	Концентрация ⊥ оси Z, м ⁻³
1	112	0,07 ± 0,02	—	—	—
2	145	0,15 ± 0,02	1,2 · 10 ¹⁸	0,16 ± 0,03	3,8 · 10 ⁸
3	190	0,30 ± 0,03	—	—	—
4	205	0,35 ± 0,03	—	—	—
5	225	0,42 ± 0,04	—	—	—
6	250	0,48 ± 0,05	5,4 · 10 ²⁰	0,50 ± 0,05	2,4 · 10 ¹⁵
7	352	0,45 ± 0,05	8 · 10 ²²	0,65 ± 0,06	4,7 · 10 ¹⁷

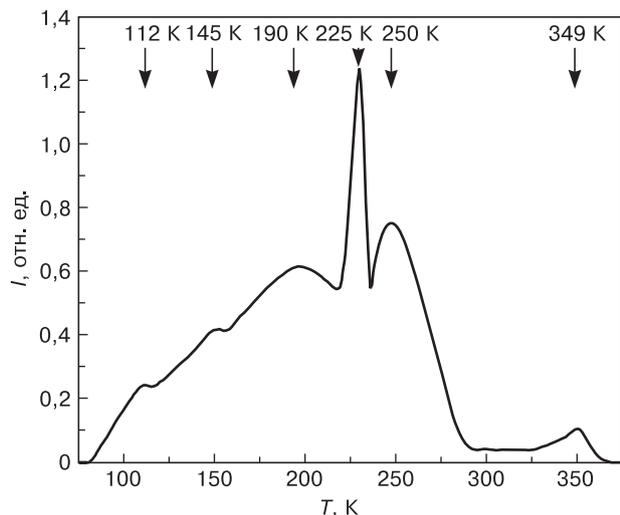


Рис. 6. Спектр термостимулированной люминесценции кристаллов α -LiIO₃: $t_p = 1$ ч, $U = 15$ кВ, $T_p = 80$ К. Облучение производилось на рентгеновской установке УРС-2.0. Здесь: t_p , U , T_p — время, напряжение и температура поляризации

Fig. 6. The spectrum of thermally stimulated luminescence of α -LiIO₃ crystals: $t_p = 1$ h, $U = 15$ kV, $T_p = 80$ K. Irradiation was performed on an X-ray unit URS-2.0. Here: t_p , U , T_p is time, voltage and temperature of polarization

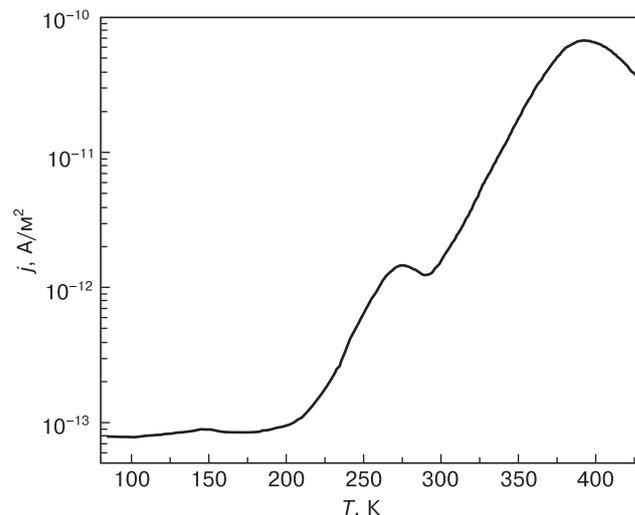


Рис. 7. Спектр ТСТД кристалла α -LiIO₃ перпендикулярно оси C_6 при $E_p = 4 \cdot 10^5$ В/м, $T_p = 376$ К

Fig. 7. Thermally stimulated depolarization spectrum of the α -LiIO₃ crystal perpendicular to the C_6 axis at $E_p = 4 \cdot 10^5$ V/m, $T_p = 376$ K

чая пироэлектрический ток (максимумы №№ 1 и 2, см. рис. 4), а в направлении перпендикулярно оптической оси C_6 в спектре ТСТД появляются всего 3 слабых максимума и без пироэлектрического тока (рис. 7). При этом концентрации релаксаторов вдоль и перпендикулярно оси шестого порядка для трех сравниваемых максимумов сильно различают-

ся (таблица), что позволяет судить о направлении кристаллографических осей, подтверждая наличие анизотропии в этом кристалле.

Следовательно, исследование спектров термостимулированных токов депольаризации дает возможность проводить диагностику кристаллов [21] на наличие как анизотропии оптических осей, так и пироэлектрических токов, которые, в свою очередь, также подтверждают наличие явления анизотро-

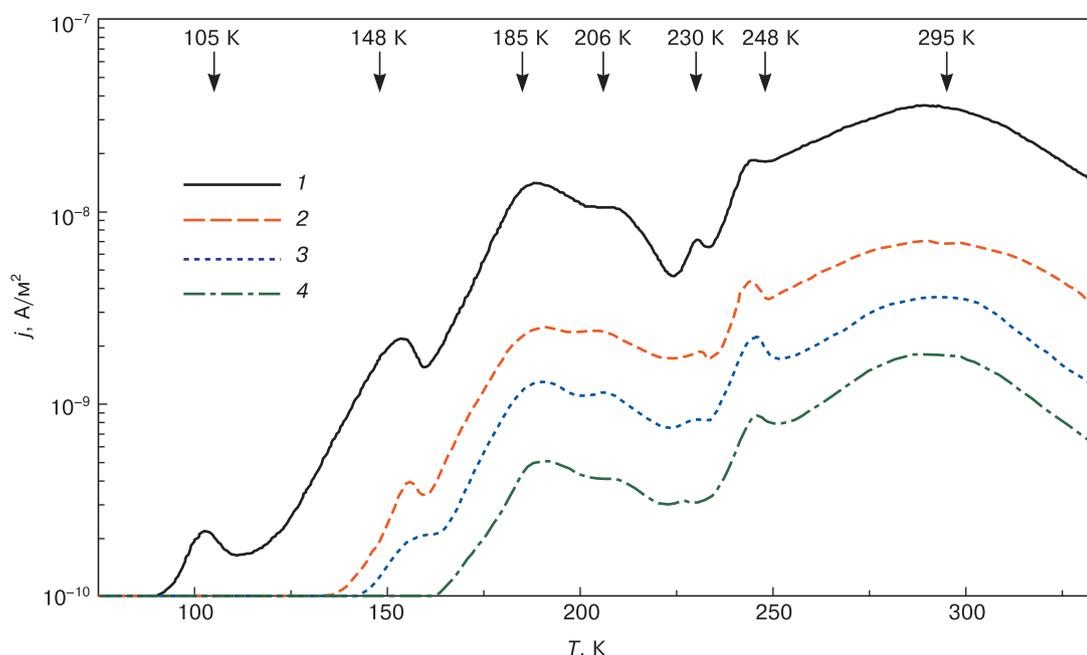


Рис. 8. Зависимость плотности ТСТД слюды мусковита от E_p при $T_p = 323$ К, $t_p = 10$ мин при напряженностях E_p : 1 — $2 \cdot 10^5$ В/м; 2 — $5 \cdot 10^5$; 3 — 10^6 , 4 — $5 \cdot 10^6$

Fig. 8. Dependence of the density of thermally stimulated depolarization of muscovite mica on E_p at $T_p = 323$ K, $t_p = 10$ min at intensities E_p : (1) $2 \cdot 10^5$ V/m; (2) $5 \cdot 10^5$; (3) 10^6 , (4) $5 \cdot 10^6$

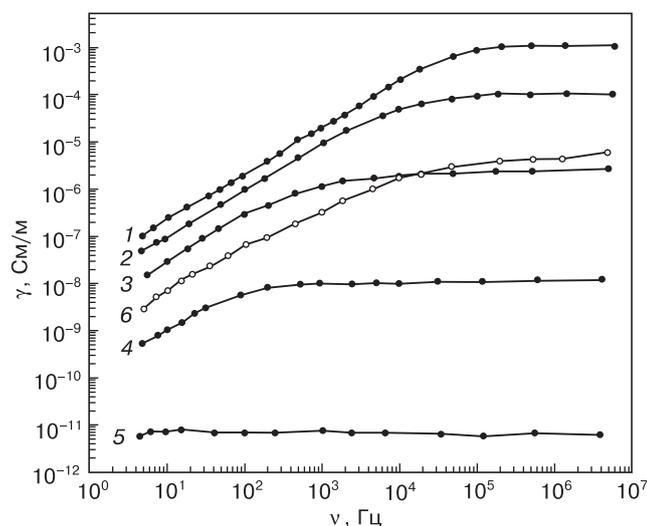


Рис. 9. Частотная зависимость удельной электрической проводимости кристаллов α -LiIO₃ вдоль оси C_6 при температурах:

1 — 297 К; 2 — 265; 3 — 229; 4 — 183; 5 — 125, и перпендикулярно оси C_6 ; кривая 6 при температуре 297 К

Fig. 9. Frequency dependence of the specific electrical conductivity of α -LiIO₃ crystals along the C_6 axis at temperatures:

(1) 297 K; (2) 265; (3) 229; (4) 183; (5) 125 and perpendicular to the C_6 axis: curve 6 at a temperature of 297 K

пии. Значит предлагаемая технология применима как к пироэлектрикам, так и к кристаллам, не являющимися пироэлектриками.

Для кристаллов слюды мусковита (рис. 8) вдоль главной оптической оси C_6 получены 7 максимумов ТСТД, имеющие аналогичный характер поведения при изменении различных параметров и примесей. Получить спектр ТСТД перпендикулярно главной оптической оси для кристаллов слюды мусковита не представляется возможным, так как толщина пластинки слюды составляет 5 мкм. Эти кристаллы не обладают пироэлектрическими свойствами, так как у них нет максимумов пиротока. Но наличие спектров ТСТД, аналогичных спектру ТСТД иодата лития подтверждает наличие у них анизотропии. Аналогичные выводы можно сделать по кристаллам флогопита и ряду других кристаллов.

Выводы, сделанные по спектрам ТСТД, подтверждаются исследованием ИК-спектров [18] и удельной электрической проводимости (рис. 9).

Из рис. 9 видно, что величина электропроводности вдоль оси C_6 (кривая 1) почти на три порядка выше, чем в направлении перпендикулярно этой оси (кривая 2), что подтверждается данными, приведенными в работах [19—21]. Исследование оптических кристаллов с протонной проводимостью типа иодата лития [22, 23] на наличие анизотропии при помощи мощных световых пучков нецелесообразно, так как при контакте излучения с поверхностью кристалла происходит накопление напряжений и растрескивание по плоскостям спайности или границам блоков,

что приводит к уменьшению лучевой прочности кристалла, росту плотности дислокаций и поглощению света в кристалле и в итоге к рассеиванию пучка и уменьшению мощности лазера. После проведения электрических измерений этих явлений не наблюдается.

Заключение

Как видно из приведенных экспериментов, предлагаемая технология дает возможность определять не только наличие анизотропии и направление оптических осей, но и качество оптических кристаллических материалов. Применение методов исследования термостимулированных токов деполяризации позволило полностью решить поставленные задачи и заложить основу технологии диагностики анизотропии и оптических осей в кристаллических материалах.

Разработанная технология, очевидно, представляет интерес как с фундаментальной научной точки зрения для изучения туннельного эффекта, так и с практической точки зрения как метод исследования качества кристаллических материалов на достаточно высоком научно-техническом уровне, не применяемом ранее, что позволило в дальнейшем разработать способ спектральной диагностики оптических осей и типов колебательных центров в кристаллах с водородными связями. Низкотемпературные исследования особенно важны для районов крайнего Севера и Антарктиды, где температура опускается ниже 50 °С, при которой изменяются электрофизические и оптические параметры кристаллических материалов.

Библиографический список

1. Bucci C. Ionic thermocurrents in alkali halide crystals containing substitutional beryllium ions // *Phys. Rev.* 1967. V. 164, Iss. 3. P. 1200. DOI: 10.1103/PhysRev.164.1200
2. Bucci C., Fieschi R. Ionic thermoconductivity. Method for the investigation of polarization in insulators // *Phys. Rev. Lett.* 1964. V. 12, Iss. 1. P. 16—19. DOI: 10.1103/PhysRevLett.12.16
3. Johary G. P., Jones S. J. Study of the low-temperature “transition” in ice I_h by thermally stimulated depolarization measurements // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62, Iss. 10. P. 4213—4223. DOI: 10.1063/1.430303
4. Takei I., Maeno N. Dielectric properties of single crystals of HCl-doped ice // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81, Iss. 12. P. 6186—6190. DOI: 10.1063/1.447573
5. Гороховатский Ю. А. Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981. 173 с.
6. Пат. 2348045 (РФ). Многофункциональное устройство для исследования физико-технических характеристик полупроводников, диэлектриков и электроизоляционных материалов / В. М. Тимохин, 2009.
7. Пат. 2442972 (РФ). Способ определения положения оптической оси фазовой анизотропной кристаллической пластинки $\lambda/4$ / О. Ю. Пиккуль, 2012.
8. Авт. св. 737822 (СССР). Способ определения вида дефектов, их количества, энергии активации, времени релаксации, активационных объемов дефектов кристаллической решетки диэлектриков и полупроводников и устройство для его реализации / В. И. Булах, В. А. Миронов, М. П. Тонконогов, 1980.
9. Пат. 2347216 (РФ). Способ определения температуры появления туннельного эффекта в диэлектриках и электроизоляционных материалах / В. М. Тимохин, 2009.

10. Timokhin V. M. Tunnel effect in widezone crystals with proton conductivity // *J. Nano and Electronic Phys.* 2014. V. 6, N 3. P. 03048 (3pp).
11. Тимохин В. М. Физика диэлектриков. Термоактивационная и диэлектрическая спектроскопия кристаллических материалов. Протонный транспорт. М.: Издательский дом МИСиС, 2013. 258 с.
12. Bhalla A. S. Low temperature piroelectric properties of α -LiIO₃ single crystals // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 55, N 4. P. 1229—1230. DOI: 10.1063/1.333170
13. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Spectral diagnostics of oscillation centers in crystals with hydrogen bonds // *Mod. Electron. Mater.* 2019. V. 5, N 2. P. 61—68. DOI: 10.3897/j-moem.5.2.51353
14. Timokhin V. M. Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Infrared spectroscopy and tunneling of protons in crystals with hydrogen bonds // *Optics and Spectroscopy.* 2017. V. 122, N 6. P. 889—895. DOI: 10.1134/S0030400X17060224
15. Tedzhetov V. A., Podkopaev A. V., Sysoev A. A. Study of the energy band structure of Lu₂SiO₅: Ce³⁺ single crystals by thermally stimulated luminescence method // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 525. P. 012044. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012044
16. Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000. 432 с.
17. Fillaux Fr. Proton transfer in the KHCO₃ and acid crystals: a quantum view // *J. Molecular Structure.* 2007. V. 844—845. P. 308—318. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.05.046
18. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: МГУ, 1967. 190 с.
19. Ярославцев А. Б. Протонная проводимость неорганических гидратов // *Успехи химии.* 1994. Т. 63, № 5. С. 449—455.
20. Иванов Ю. Н., Суховский А. А., Александрова И. П., Тотц Й., Михель Д. Механизм протонной проводимости в кристаллах NH₄SeO₄ // *ФТТ.* 2002. Т. 44, Вып. 6. С. 1032—1038.
21. Тимохин В. М. Механизм диэлектрической релаксации и протонная проводимость в наноструктуре α -LiIO₃ // *Известия вузов. Физика.* 2009. Т. 52, № 3. С. 46—50.
22. Пат. 2566389 (РФ). Термостимулированный способ диагностики анизотропии оптических осей кристаллов / В. М. Тимохин, 2015.
23. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tarasov V. P. NMR spectra and translational diffusion of protons in crystals with hydrogen bonds // *Phys. Solid State.* 2015. V. 57, N 7. P. 1314—1317. DOI: 10.1134/S1063783415070331

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-32-00656 мол_а (Исследование взаимосвязи оптико-люминесцентных и механических явлений, обусловленной обратимой ионизацией активатора Ce³⁺ в монокристаллах Lu₂SiO₅: Ce³⁺).

Статья поступила в редакцию 10 марта 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 2, pp. 99—108. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-99-108

Technology for thermostimulated diagnostics of anisotropy and optical axes of crystals

V. M. Timokhin^{1,2,§}, V. M. Garmash³, V. A. Tedzhetov²

¹ *Admiral Ushakov State Maritime University,
93 Lenin's Avenue, Novorossisk, Krasnodar Region 353900, Russia*

² *Scientific and Technological Center of Unique Instrumentation of the Russian Academy of Sciences,
15 Butlerova Str., Moscow 117342, Russia*

³ *National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

Abstract. To implement the technology of thermally stimulated diagnostics of anisotropy and optical axes of crystals, the sample is thermostated at a temperature not exceeding the melting point, an electric field not exceeding the breakdown field is applied to the sample, polarization is produced for a time greater than the relaxation time at this temperature. After that, without disconnecting the electric field, cooling to the temperature of liquid nitrogen is performed, then the field is switched off, the sample is linearly heated to a temperature above the polarization temperature and the obtained thermally stimulated depolarization (TSD) spectra taken along and perpendicular to the optical axis of the sixth order C₆ crystal are examined. When comparing the obtained spectra, the presence of anisotropy is determined, and the exact direction of the optical axes is determined by the magnitude and presence of the TSD maxima.

Keywords: diagnostics, crystalline materials, anisotropy, optical axis, thermally stimulated currents

References

1. Bucci C. Ionic thermocurrents in alkali halide crystals containing substitutional beryllium ions. *Phys. Rev.*, 1967, vol. 164, no. 3, pp. 1200. DOI: 10.1103/PhysRev.164.1200

Information about authors:

Viktor M. Timokhin^{1,2,§}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assistant Professor, Professor of RAE, (t.v.m@inbox.ru); **Vladimir M. Garmash**³: Dr. Sci. (Eng.), Professor (garmash1@mail.ru); **Valentin A. Tedzhetov**²: Leading Engineer–Programmer (vtedzhetov@imet.ac.ru)

§ Corresponding author

2. Bucci C., Fieschi R. Ionic thermoconductivity. Method for the investigation of polarization in insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 1964, vol. 12, no. 1, pp. 16—19. DOI: 10.1103/PhysRevLett.12.16
3. Johary G. P., Jones S. J. Study of the low-temperature “transition” in ice I_h by thermally stimulated depolarization measurements. *J. Chem. Phys.*, 1975, vol. 62, no. 10, pp. 4213—4223. DOI: 10.1063/1.430303
4. Takei I., Maeno N. Dielectric properties of single crystals of HC1-doped ice. *J. Chem. Phys.*, 1984, vol. 81, no. 12, pp. 6186—6190. DOI: 10.1063/1.447573
5. Gorokhovatsky Yu. A. *Osnovy termodepolarizatsionnogo analiza* [Fundamentals of thermodepolarization analysis]. Moscow: Nauka, 1981, 173 p. (In Russ.)

6. Pat. 2348045 (RF). *Mnogofunktsional'noe ustroistvo dlya issledovaniya fiziko-tekhnicheskikh kharakteristik poluprovodnikov, dielektrikov i elektroizolyatsionnykh materialov* [Multifunctional device for research of physical and technical characteristics of semiconductors, dielectrics and electrical insulating materials] / V. M. Timokhin, 2009. (In Russ.)
7. Pat. 2442972 (RF). *Sposob opredeleniya polozheniya opticheskoi osi fazovoi anizotropnoi kristallicheskoj plastinki $\lambda/4$* [Method for determining the position of the optical axis of the phase anisotropic crystal plate $\lambda/4$]. O. Yu. Pikul, 2012. (In Russ.)
8. Certificate of authorship 737822 (USSR). *Sposob opredeleniya vida defektov, ikh kolichestva, energii aktivatsii, vremeni relaksatsii, aktivatsionnykh obemov defektov kristallicheskoj reshetki dielektrikov i poluprovodnikov i ustroistvo dlya ego realizatsii* [Method for determining the type of defects, their number, activation energy, relaxation time, activation volumes of crystal lattice defects in dielectrics and semiconductors and a device for its implementation] / V. I. Bulakh, V. A. Mironov, M. P. Tonkonogov, 1980. (In Russ.)
9. Pat. 2347216 (RF). *Sposob opredeleniya temperatury poyavleniya tunnel'nogo effekta v dielektrikakh i elektroizolyatsionnykh materialakh* [Method for determining the temperature of the tunnel effect in dielectrics and electrical insulation materials] / V. M. Timokhin, 2009. (In Russ.)
10. Timokhin V. M. Tunnel effect in widezone crystals with proton conductivity. *J. Nano and Electronic Phys.*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 03048 (3pp).
11. Timokhin V. M. *Fizika dielektrikov. Termoaktivatsionnaya i dielektricheskaya spektroskopiya kristallicheskih materialov. Protonnyi transport* [Physics of dielectrics. Thermal activation and dielectric spectroscopy of crystalline materials. Proton transport]. Moscow: Izdatel'skiy dom MISiS, 2013, 258 p. (In Russ.)
12. Bhalla A. S. Low temperature pyroelectric properties of α -LiIO₃ single crystals. *J. Appl. Phys.*, 1984, vol. 55, no. 4, pp. 1229—1230. DOI: 10.1063/1.333170
13. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Spectral diagnostics of vibrational centers in crystals with hydrogen bonds. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2019, vol. 22, no. 1, pp. 35—44. (In Russ.) DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-35-44
14. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Infrared spectroscopy and tunneling of protons in crystals with hydrogen bonds. *Optics and Spectroscopy*, 2017, vol. 122, no. 6, pp. 889—895. DOI: 10.1134/S0030400X17060224
15. Tedzhetov V. A., Podkopaev A. V., Sysoev A. A. Study of the energy band structure of Lu₂SiO₅ : Ce³⁺ single crystals by thermally stimulated luminescence method. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, vol. 525, pp. 012044. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012044
16. Blistanov A. A. *Krystally kvantovoi i nelineinoi optiki* [Crystals for quantum and nonlinear optics]. Moscow: MISiS, 2000, 432 p. (In Russ.)
17. Fillaux Fr. Proton transfer in the KHCO₃ and acid crystals: a quantum view. *J. Molecular Structure*, 2007, vol. 844—845, pp. 308—318. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.05.046
18. Plyusnina I. I. *Infrakrasnye spektry silikatov* [Infrared spectra of silicates]. Moscow: MGU, 1967, 190 p. (In Russ.)
19. Yaroslavtsev A. B. Proton conductivity of inorganic hydrates. *Russ. Chem. Rev.*, 1994, vol. 63, no. 5, pp. 429—435. DOI: 10.1070/RC1994v063n05ABEH000095
20. Ivanov Yu. N., Sukhovskiy A. A., Aleksandrova I. P., Totz J., Michel D. The mechanism of proton conductivity in the crystals of NH₄SeO₄. *Fizika tverdogo tela*, 2002, vol. 44, no. 6, pp. 1032—1038. (In Russ.)
21. Timokhin V. M. The mechanism of dielectric relaxation and proton conductivity in α -LiIO₃ nanostructure. *Russ. Phys. J.*, 2009, vol. 52, no. 3, pp. 269—274.
22. Pat. 2566389 (RF). *Termostimulirovannyi sposob diagnostiki anizotropii opticheskikh osei kristallov* [Thermally stimulated current method of diagnosis of the anisotropy of the optical axes of the crystals]. V. M. Timokhin, 2015. (In Russ.)
23. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tarasov V. P. NMR spectra and translational diffusion of protons in crystals with hydrogen bonds. *Phys. Solid State*, 2015, vol. 57, no. 7, pp. 1314—1317. DOI: 10.1134/S1063783415070331

Acknowledgment

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research 18-32-00656 mol_a (Study of the relationship between optical-luminescent and mechanical phenomena caused by reversible ionization of the Ce³⁺ activator in Lu₂SiO₅ : Ce³⁺ single crystals)

Received March 10, 2020

* * *

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 2. С. 109—115.
DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-109-115

УДК 621.315.617.5

Моделирование полевых элементов Холла на основе наноразмерных гетероструктур «кремний на изоляторе»

© 2020 г. В. Н. Мордкович¹, К. К. Абгарян^{2,3,§}, Д. Л. Ревизников^{2,3}, А. В. Леонов¹

¹ *Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
ул. Акад. Осипьяна, д. 6, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия*

² *Вычислительный центр им. А. А. Дородницына Федерального исследовательского центра
«Информатика и управление» Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Россия*

³ *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия*

Аннотация. Статья посвящена вопросам численного моделирования полевых датчиков Холла (ПДХ) на основе структуры «кремний на изоляторе» с двумя управляющими затворами. Для решения задачи применяется двухуровневая локально–одномерная вычислительная модель. На первом уровне решается серия одномерных уравнений Шредингера—Пуассона, описывающих распределение плотности носителей заряда поперек гетероструктуры в различных сечениях. Полученная информация передается на второй уровень, где осуществляется расчет токовых характеристик элемента. Результаты численного моделирования сопоставляются с экспериментальными данными, полученными для полевых датчиков Холла. Сравнительный анализ показывает хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных. Разработанная компьютерная модель позволяет оперативно проводить многовариантный анализ различных структур ПДХ, что создает основу для оптимизации устройств рассматриваемого класса.

Ключевые слова: полевой датчик Холла, кремний на изоляторе, гетероструктура, математическое моделирование

Введение

Датчики магнитного поля, относятся к числу наиболее востребованных в самых различных общегражданских и специальных применениях (автоматика, робототехника, электротехника, авто-, авиа- и космическая радиоэлектронная аппаратура, бытовая техника, интернет вещей (*internet of things*, IoT) и т. д.). Ежегодно в мире объем их производства исчисляется миллиардами штук и возрастает

примерно на 10 %. Существенно, что переход к цифровой экономике требует не только увеличения объема производства микроэлектронных датчиков, но и улучшения их характеристик. В частности это относится к повышению чувствительности и эксплуатационной надежности, а также к уменьшению энергопотребления.

В настоящее время датчики, основанные на эффекте Холла, широко используются в промышленности, в частности, для устройств с низкой потребляемой мощностью. Также такие датчики применяются для измерения тока, определения положения объектов в пространстве и бесконтактного переключения.

В последнее время появились полевые датчики Холла на основе структуры «кремний на изоляторе» (**КНИ**), обладающие двумя управляющими за-

Мордкович Виктор Наумович¹ — доктор физ.–мат. наук, главный научный сотрудник; **Абгарян Каринэ Карленовна**^{2,3,§} — доктор физ.–мат. наук, заведующая отделом, e-mail: kristal83@mail.ru; **Ревизников Дмитрий Леонидович**^{2,3} — доктор физ.–мат. наук, профессор, e-mail: reviznikov@gmail.com; **Леонов Алексей Владимирович**¹ — канд. физ.–мат. наук, научный сотрудник

§ Автор для переписки

творами, которые получили название КНИ полевые датчики Холла (**КНИ ПДХ**) [1—5]. Использование КНИ структур в качестве исходного материала для формирования тонкопленочного кремниевого транзистора, в которых одной из полевых управляющих систем используется подложка и скрытый диэлектрический слой КНИ структуры, позволило создать новый тип датчиков. Основными преимуществами таких датчиков являются: уменьшение рабочего тока (при полностью открытом канале порядка 0,1...0,4 мА), реализация максимальной пороговой чувствительности путем повышения отношения сигнал/шум, высокая устойчивость к воздействию радиации за счет использования КНИ структуры, минимизация величины остаточного напряжения путем изменения величины затворного смещения, расширение функциональных возможностей [6—8]. Одним из важнейших достоинств КНИ приборов является возможность функционирования при таких высоких рабочих температурах, которые недоступны их кремниевым аналогам. Это преимущество связано с наличием диэлектрического слоя в КНИ структуре, предотвращающего утечки тока из слоя кремния в подложку [9, 10].

Статья посвящена разработке и тестированию на экспериментальных данных компьютерной модели, позволяющей оперативно рассчитывать вольт-амперные и ток-затворные характеристики полевых датчиков Холла с учетом квантовых эффектов в гетероструктуре.

Физическая и математическая модели

Полевой элемент (датчик) Холла (**ПДХ**) представляет собой тонкопленочный транзистор с двухзатворной управляющей системой типа металл — диэлектрик — кремний — диэлектрик — металл со встроенным $n^+—n—n^+$ -каналом, причем на боковых гранях канала сформированы два противоположащих n^+ омических (холловских) контакта, предназначенных для измерения ЭДС Холла. Схема полевого элемента Холла представлена на рис. 1. ПДХ изготавливается по технологии «кремний на изоляторе». При формировании фронтальной металл — диэлектрик — полупроводник системы используется стандартный процесс термического окисления Si и формирование на окисле электрода затвора (на основе легированного поликристаллического Si). В качестве второй (нижней) управляющей системы используется слой скрытого диэлектрика (SiO_2) КНИ структуры и Si подложка, металлизированная на поверхности.

ПДХ может функционировать как в режиме обогащения поверхностных областей электронами, так и в режиме обеднения электронами. Выбор режима определяет величину и форму магнитоиндуцированного сигнала, управляемого знаком и

величиной потенциала полевых затворов (положительный потенциал — обогащение, отрицательный — обеднение). В режиме обогащения ПДХ по сути дела представляет собой систему из двух параллельно соединенных транзисторов, каналы которых, прилегающие к $\text{SiO}_2—\text{Si}$ -интерфейсам, разделены областью Si, частично обедненной электродами. Представленные далее результаты получены в основном в режиме транзистора с обогащением, поскольку в этом режиме основные характеристики ПДХ существенно превосходят характеристики традиционных кремниевых элементов Холла и магнитополевых МОП транзисторов с индуцированным каналом.

Отметим, что в отличие от МОП-транзистора, в ПЭХ принципиально важна магнито-передаточная характеристика, т. е. зависимость ЭДС Холла V_x от знака и величины потенциалов затворов. Известно, что $V_x \approx I \cdot B$, где I — ток через элемент Холла; B — величина магнитной индукции. В ПДХ общий

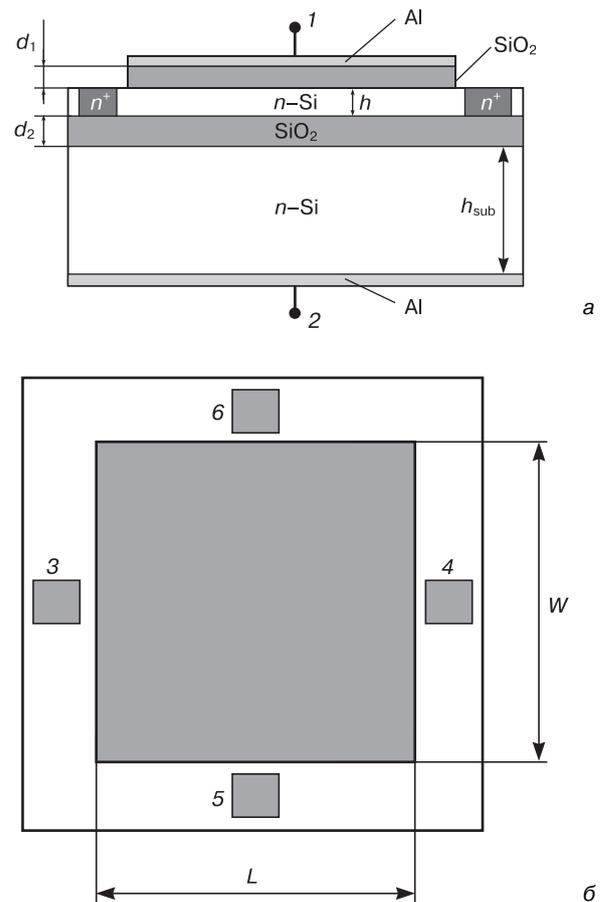


Рис. 1. Гетероструктура диэлектрик — кремний — диэлектрик:

а — поперечное сечение; б — вид сверху; 1, 2 — контакты верхнего и нижнего затворов; 3, 4 — токовые (омические) контакты; 5, 6 — боковые измерительные контакты

Fig. 1. Heterostructure dielectric — silicon — dielectric: (a) cross section, (b) top view: (1, 2) contacts of the upper and lower gates, (3, 4) current (ohmic) contacts, (5, 6) side measuring contacts

ток зависит от токов, протекающих через обогащенные области, причем в каждой из которых ток зависит не только от потенциала собственного затвора, управляющего проводимостью расположенного вблизи соответствующей поверхности канала обогащенной области, но и от потенциала другого затвора (так называемый эффект зарядовой связи, зависящий от толщины Si слоя, концентрации доноров и напряжения питания). Кроме того, как правило, толщина SiO₂ под фронтальным затвором существенно меньше, чем толщина слоя скрытого диэлектрика КНИ–структуры (в экспериментах это различие может составлять 20 и 400 нм соответственно). Следовательно, ПДХ не является осесимметричным прибором, и характеристики «верхнего» и «нижнего» аккумулярованных каналов могут существенно различаться.

При проектировании и оптимизации ПДХ необходимо учитывать большое количество взаимовлияющих параметров. Речь идет о сочетании конструктивных и геометрических параметров, физических свойствах канала, подложки, диэлектрических слоев и SiO₂–Si–интерфейсов, диапазона напряжения питания и потенциалов управляющих затворов. Существенно, что выбор этих параметров во многих случаях осложняется их взаимозависимостью. Экспериментальное определение их значений требует длительных и неоправданно дорогостоящих экспериментов.

В этой связи актуальным представляется применение вычислительной модели ПДХ, учитывающей многообразие взаимовлияющих факторов. В ВЦ ФИЦ ИУ РАН была разработана многомасштабная вычислительная модель для расчета многослойных полупроводниковых структур, которая показала достаточно высокую точность моделирования как в плане расчета концентрации носителей в двумерном электронном газе, так и касательно подвижности электронов [11–14]. В настоящей работе эта модель была модифицирована применительно к расчету полевых элементов Холла.

Ключевую роль в анализе играет распределение плотности носителей заряда поперек слоистой структуры. Математическая модель, описывающая это распределение, представляет собой систему уравнений Шредингера и Пуассона [15]:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{m^*(z)} \frac{d\psi}{dz} \right) + V(z)\psi(z) = E\psi(z), \quad (1)$$

$$\frac{d}{dz} \left(\varepsilon(z) \frac{d\phi}{dz} \right) = -e(N_d(z) - N_a(z) - n(z)), \quad (2)$$

$$V(z) = -e\phi(z) + \Delta E_c(z), \quad (3)$$

$$n(z) = \sum_i (\psi_i(z))^2 n_i(z), \quad (4)$$

$$n_i(z) = k_B T \frac{m^*(z)}{\pi \hbar^2} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{E_F - E_i}{k_B T} \right) \right], \quad (5)$$

Здесь E_i и $\psi_i(z)$ — энергетические уровни и соответствующие им волновые функции; $n(z)$ — электронная плотность; \hbar — постоянная Планка; e — заряд электрона; m^* — эффективная масса электрона; E_F — положение уровня Ферми; $\phi(z)$ — электростатический потенциал; ε — диэлектрическая постоянная материала; ΔE_c — сдвиг зоны проводимости материала; k_B — постоянная Больцмана; T — температура. Функция $u(z)$ описывает распределение легирующих примесей в системе, $N_d(z)$, $N_a(z)$ — концентрации донорной и акцепторной примесей, соответственно. В модели (1)–(5) отражен тот факт, что значения m^* , ε и ΔE_c могут меняться от слоя к слою. При этом температура в гетероструктуре предполагается постоянной.

На границах системы ($z = 0$, $z = H$, где H — общая толщина слоистой структуры) должны выполняться условия равенства нулю волновых функций:

$$\psi(0) = 0, \quad \psi(H) = 0. \quad (6)$$

Также на границах задается смещение ϕ_g вследствие приложенного напряжения на затворе. Кроме того, возможно задание потенциального барьера ϕ_b , образующегося в приконтактном слое, граничащим с затвором. Таким образом, граничные условия для уравнения Пуассона имеют вид:

$$\phi(0) = \phi_{b0} + \phi_{g0}, \quad \phi(H) = \phi_{bH} + \phi_{gH}. \quad (7)$$

Решение спектральной задачи (1) (уравнение Шредингера) зависит от электростатического потенциала ϕ , распределение которого в структуре $\phi(z)$ определяется уравнением Пуассона (2). При этом в правую часть уравнения Пуассона входит электронная плотность $n(z)$, которая, в свою очередь, определяется энергетическими уровнями E_i и волновыми функциями $\psi_i(z)$ согласно статистике Ферми–Дирака (4), (5). Самосогласованное решение этой системы дает искомые энергетические уровни E_i и соответствующие им волновые функции $\psi_i(z)$, профиль потенциальной ямы $V(z)$, а также распределение электронной плотности в гетероструктуре $n(z)$.

Алгоритмы решения задачи (1)–(7) подробно изложены в работе [11, 12]. Основные вычислительные сложности связаны со сходимостью глобальных итераций, необходимых для согласования решений уравнений Шредингера и Пуассона. С целью ускорения вычислительного процесса был реализован подход, основанный на аппроксимации нелинейной зависимости электронной плотности от потенциала в сочетании с линеаризацией уравнения Пуассона.

Полученная информация поступает в модель следующего масштабного уровня, где осуществляется расчет токовых характеристик элемента. Ток в проводящем канале рассчитывается следующим образом [16]:

$$I_D = \frac{eW}{L} \int_{u_s}^{u_d} \mu(u)N(u)du,$$

где L , W — длина и ширина кремниевого канала; $u = v_g - v$, v_g — значение потенциала на затворе, v — текущее значение потенциала в канале; u_s — потенциал источника (полагается равным нулю); u_d — потенциал стока; μ — подвижность электронов в канале; N — слоевая концентрация электронов

в канале $N = \int_0^H n(z)dz$.

Подвижность электронов в канале определяется различными механизмами рассеяния. При этом существенный вклад в ограничение подвижности вносит рассеяние на границе Si—SiO₂, интенсивность которого зависит от близости центра распределения электронной плотности к границе [17]. Последняя, в свою очередь, зависит от разности потенциалов u , что учтено в выражении для расчета подвижности:

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + \alpha u},$$

где μ_0 — объемная подвижность носителей заряда, которая для кремния принимается равной 0,13 м²/(В·с); α — фактор уменьшения подвижности, принимаемый равным 0,5 [18]. Математическая модель, таким образом, имеет локально одномерный характер, продольное распределение слоевой концентрации электронов определяется в результате решения серии одномерных задач (1)—(7) с различными граничными условиями, после чего рассчитывается ток в проводящем канале. Такой подход в сочетании с оптимизированным алгоритмом нахождения самосогласованного решения уравнений Шредингера—Пуассона позволяет довольно оперативно рассчитывать вольт-амперные и ток-затворные характеристики ПДХ, что создает основу для многовариантного анализа и оптимизации рассматриваемых устройств.

Результаты экспериментов и численного моделирования

Эксперименты проводились на образце ПЭХ, изготовленном в ИПТМ РАН. Параметры образца следующие (рис. 1): толщина рабочего слоя кремния $h = 194$ нм, концентрация доноров в Si — $5 \cdot 10^{14}$ см⁻³, толщина верхнего подзатворного диэлектрика (SiO₂) $d_1 = 342$ нм, толщина скрытого диэлектрика КНИ-структуры (SiO₂) $d_2 = 323$ нм,

толщина подложки $h_{\text{sub}} = 400$ мкм; длина кремниевого канала $L = 500$ мкм, ширина кремниевого канала $W = 500$ мкм. Размеры контактов (3, 4, 5, 6) — 10×10 мкм².

На рис. 2 приведено фото сечения КНИ ПДХ.

Верхний затвор изготовлен из сильнолегированного поликристаллического кремния, слой SiO₂ выращен термическим окислением. Нижний затвор состоит из Si подложки, на внешней поверхности которого нанесен металлический контакт, слой SiO₂ изготовлен методом имплантации кислорода и последующего отжига. ПДХ КНИ собран в стандартном металлкерамическом корпусе (рис. 3). Размер кристалла составляет 500×500 мкм².

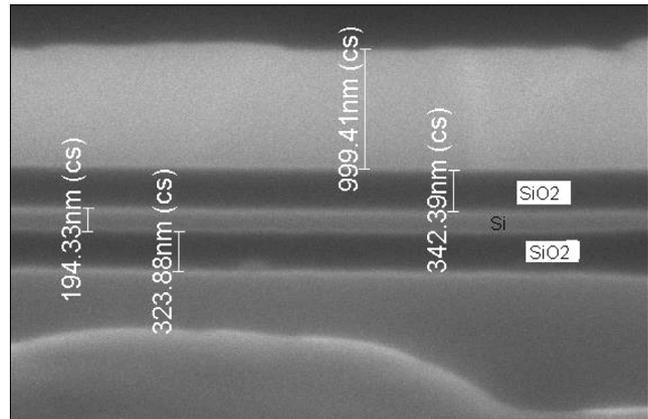


Рис. 2. РЭМ фотография структуры МДПДМ ПДХ
Fig. 2. SEM photograph of the structure of MDPDM PDH

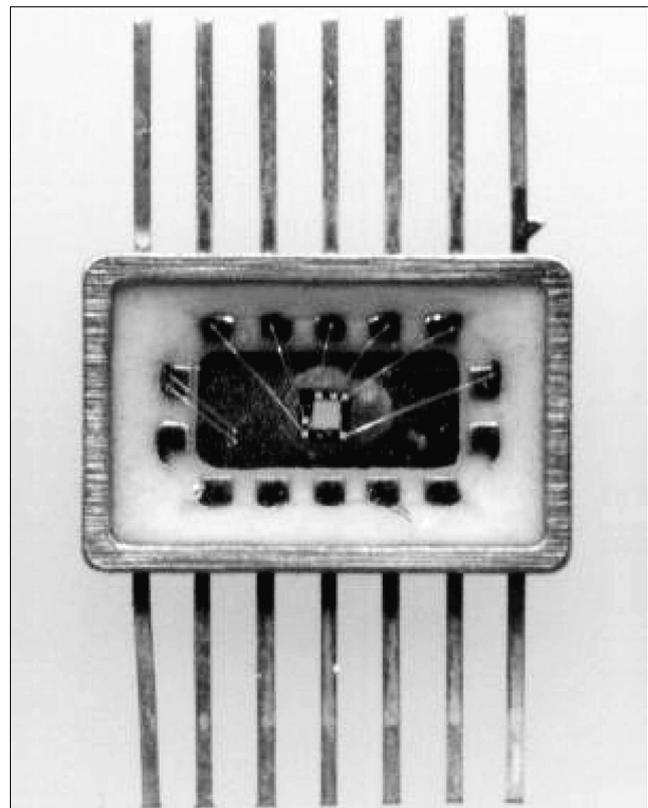


Рис. 3. Фото ПДХ КНИ в металлкерамическом корпусе
Fig. 3. Photo of PDH SOI in a metal-ceramic case

В экспериментах варьировались величины напряжений на затворах, получены вольт–амперные, ток–затворные и холл–затворные характеристики ПДХ. Здесь остановимся на сравнении вольт–амперных характеристик, полученных экспериментально и численно. В расчетах полагалось, что потенциалы плоских зон на обеих сторонах структуры одинаковы и равны — 1,5 В. Нижний затвор, состоящий из Si подложки, на внешней поверхности которого нанесен металлический контакт, рассматривался как металлический контакт. При этом не учитывается, что в реальности у границ окисла с подложкой существует область объемного заряда такая же, как в канале ПДХ, в которой в рабочих режимах повышена концентрация электронов.

Рассмотрим вариант, когда на затвор подается напряжение 5 В. При этом возможны случаи, когда на обоих затворах потенциалы равны, и когда на одном из затворов потенциал равен нулю. На рис. 4

приведены распределения электронной плотности по толщине проводящего канала в различных продольных сечениях. Штриховой кривой на рис. 4, а показано распределение, соответствующее несимметричной подаче напряжения на затворы, когда потенциал на нижнем затворе равен нулю. Видно, что мере движения от истока к стоку электронная плотность выравнивается по толщине канала и ее уровень постепенно понижается.

Из рис. 5 видно, что расчетные и экспериментальные данные неплохо согласуются. Отметим, что для случаев несимметричной подачи напряжения на затворы результаты очень близки, а полученные токи значительно ниже, чем в варианте с симметричной подачей напряжения на затворы, что является следствием существенного уменьшения электронной плотности у поверхности с нулевым потенциалом (см. рис. 4, а).

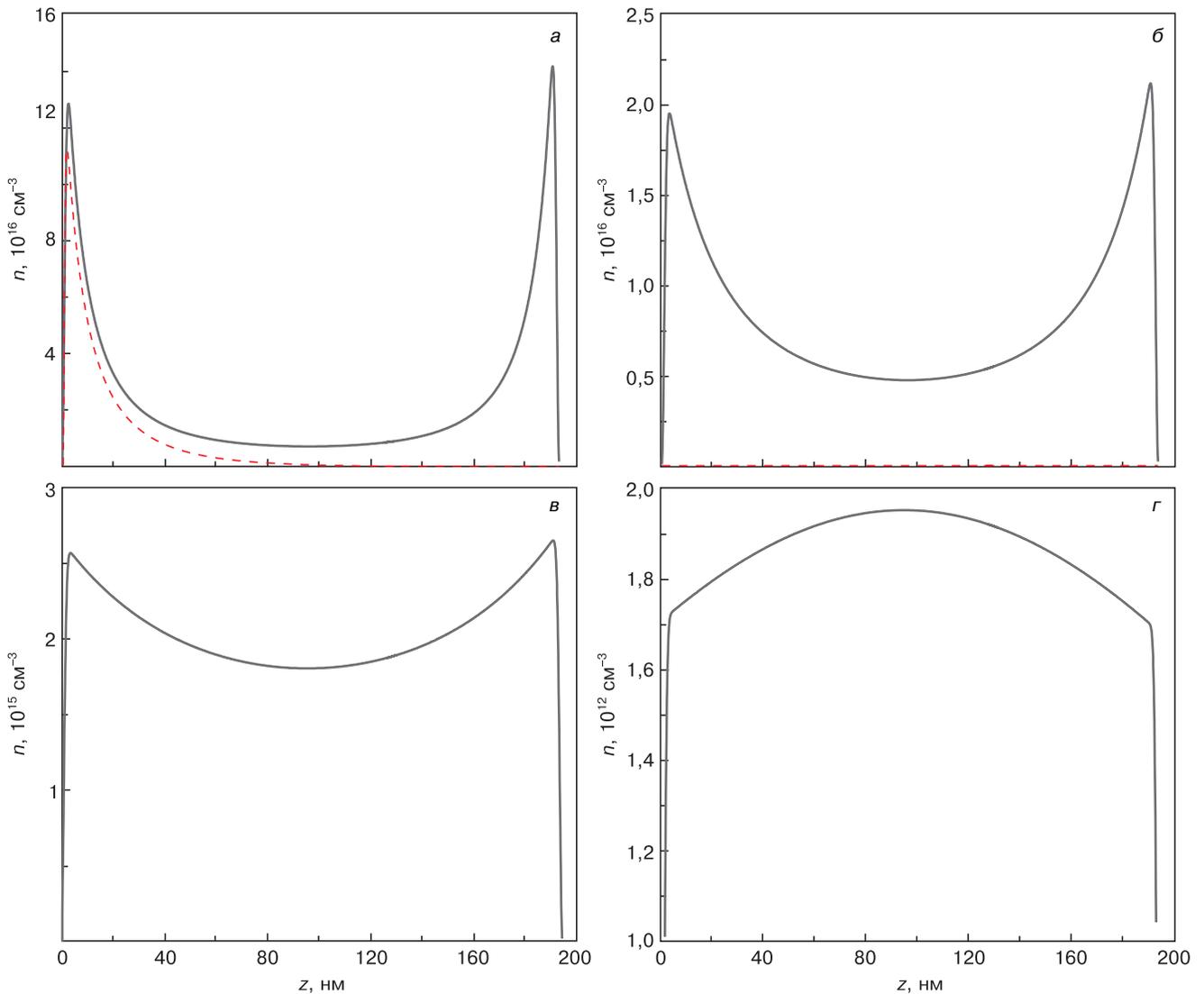


Рис. 4. Распределения электронной плотности по толщине проводящего канала в различных продольных сечениях: а — $U = 5$ В; б — 2,5 В; в — 1,5 В; г — 1 В

Fig. 4. Distribution of electron density over the thickness of the conducting channel in different longitudinal sections: (a) $U = 5$ V, (б) 2.5, (в) 1.5, (г) 1

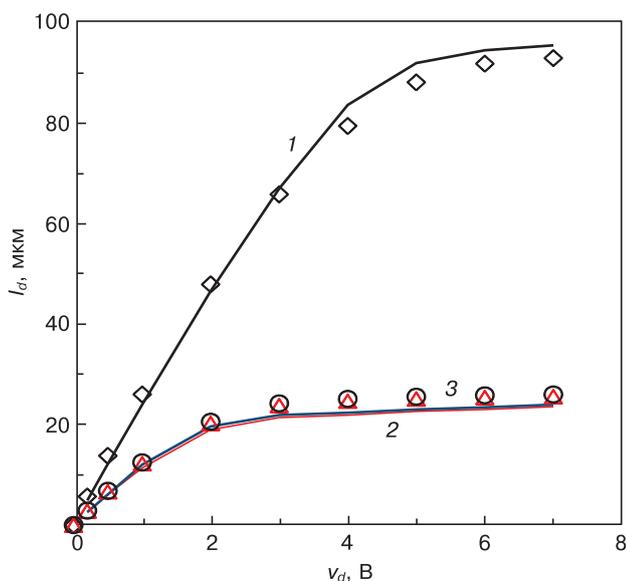


Рис. 5. Расчетные (сплошные кривые) и экспериментальные (маркеры) для трех вариантов напряжения на затворах: 1 — потенциалы на обоих затворах равны 5 В; 2 — потенциал на верхнем затворе — 5 В, на нижнем — 0; 3 — потенциал на верхнем затворе равен нулю, на нижнем — 5 В

Fig. 5. Calculated (solid curves) and experimental (markers) for three voltage options at the gates: (1) potentials at both gates are 5 V; (2) potential at the upper gate 5 V, at the lower 0; (3) the potential at the upper gate is zero, at the lower gate 5 V

Заклучение

Рассмотрены вопросы численного моделирования полевых датчиков Холла на основе структуры «кремний на изоляторе» с двумя управляющими затворами. Апробирована локально-одномерная вычислительная модель, согласно которой продольное распределение слоевой концентрации электронов в проводящем канале определяется в результате решения серии одномерных уравнений Шредингера—Пуассона с различными граничными условиями, после чего осуществляется расчет токовых характеристик элемента. Проведенные вычислительные эксперименты показали, что результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными для ПДХ. Разработанная компьютерная модель позволяет оперативно проводить многовариантный анализ различных структур ПДХ, что создает основу для оптимизации устройств рассматриваемого класса.

Библиографический список

1. Мордкович В. Н. Датчики на основе структур «кремний на изоляторе» // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 2008. Вып. 2. С. 34—44.

2. Popovich R. S. Hall Effect Devices. Bristol (Philadelphia): IOP Publishing Ltd, 2004. 419 p.

3. Baranochnikov M. L., Leonov A. V., Mordkovich V. N., Pazhin D. M., Filatov M. M. Some features of magnetometric and sensor devices based on the field effect Hall sensor // Advanced Electromagnetics Symposium. Proceedings. Paris (France), 2012. P. 455—459.

4. Мордкович В. Н., Бараночников М. Л., Леонов А. В., Мокрушин А. Д., Омеляновская Н. М., Пажин Д. М. Полевой датчик холла — новый тип преобразователя магнитного поля // Датчики и системы. 2003. Вып. 7. С. 33—38.

5. Королев М. А., Павлюк М. И., Девликанова С. С. Физическая модель полевого датчика Холла на основе КНИ структуры // Известия высших учебных заведений. Электроника. 2017. № 2. С. 166—170. DOI: 10.24151/1561-5405-2017-22-2-166-170

6. Щербачев К. Д., Бублик В. Т., Мордкович В. Н., Пажин Д. М. Особенности образования радиационных дефектов в слое кремния структур «кремний на изоляторе» // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, Вып. 6. С. 754—758.

7. Мордкович В. Н., Пажин Д. М., Громов Д. В., Скоробогатов П. К., Релаксационные эффекты в полевых датчиках Холла при воздействии импульса ионизирующего облучения // Электронная техника. Серия 2: Полупроводниковые приборы. 2011. № 1. С. 19—26.

8. Королев М. А., Козлов А. В., Петрунина С. С. Особенности функционирования полевого датчика Холла на основе КНИ структур, предназначенного для работы в телекоммуникационных сетях // Труды МФТИ. 2015. Т. 7, № 3. С. 91—95.

9. Леонов А. В., Малых А. А., Мордкович В. Н., Павлюк М. И. Тонкопленочный кремниевый магниточувствительный полевой транзистор холловского типа с расширенным до 350 °С диапазоном рабочих температур // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42, Вып. 2. С. 30—36. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42789>

10. Leonov A. V., Malykh A. A., Mordkovich V. N., Pavlyuk M. I. Field controlled Si Hall element with extended operation temperature range from liquid helium temperature up to 650 K // Proc. Engineering. 2015. V. 120. P. 1197—1200. DOI: 10.1016/j.pro-eng.2015.08.786

11. Абгарян К. К., Ревизников Д. Л. Вычислительные алгоритмы в задачах моделирования и оптимизации полупроводниковых гетероструктур. М.: МАКС Пресс, 2016. 120 с.

12. Абгарян К. К., Ревизников Д. Л. Численное моделирование распределения носителей заряда в наноразмерных полупроводниковых гетероструктурах с учетом поляризационных эффектов // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2016. Т. 56, № 1. С. 155—166. DOI: 10.7868/S004446691601004X

13. Abgaryan K. K., Mutigullin I. V., Reviznikov D. L. Computational model of 2DEG mobility in the AlGaIn/GaN heterostructures // Phys. Status Solidi (c). 2015. V. 12, N. 4–5. P. 460—465. DOI: 10.1002/pssc.201400200

14. Abgaryan K. K., Mutigullin I. V., Reviznikov D. L. Theoretical investigation of 2DEG concentration and mobility in the AlGaIn/GaN heterostructures with various Al concentrations // Phys. Status Solidi (c). 2015. V. 12, N. 12. P. 1376—1382. DOI: 10.1002/pssc.201510159

15. Vasileska D., Goodnick S. M., Goodnick S. Computational Electronics: Semiclassical and Quantum Device Modeling and Simulation, CRC Press, 2010.

16. Stengel F., Noor Mohammad S., Morkoç H. Theoretical investigation of electrical characteristics of AlGaIn/GaN modulation doped field-effect transistors // J. Appl. Phys. 1996. V. 80, Iss. 5. P. 3031—3042. DOI: 10.1063/1.363162

17. Наумова О. В., Зайцева Э. Г., Фомин Б. И., Ильницкий М. А., Попов В. П., Зависимость подвижности электронов в режиме обогащения от их плотности в полностью обедняемых пленках кремний-на-изоляторе // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49, Вып. 10. С. 1360—1365. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42306>

18. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. Т. 2. 453 с.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19–08–01191.

Статья поступила в редакцию 13 июля 2020 г.

Simulation of Hall field elements based on nanoscale silicon–on–insulator heterostructures

V. N. Mordkovich¹, K. K. Abgaryan^{2,3,§}, D. L. Reviznikov^{2,3}, A. V. Leonov¹

¹ *Institute of Microelectronics Technology and High–Purity Materials of the Russian Academy of Sciences, 6 Academician Ossipyan Str., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia*

² *Dorodnicyn Computing Centre of the Russian Academy of Sciences, 44 Vavilov Str., Moscow 119333, Russia*

³ *Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamskoe shosse, 4, Moscow 125993, Russia*

Abstract. The article is devoted to the issues of numerical simulation of field Hall sensors based on the “silicon on insulator” structure with two control gates. To solve the problem, a two–level local–one–dimensional computational model is used. At the first level, a series of one–dimensional Schrödinger–Poisson equations are solved, which describe the distribution of the electron density across the heterostructure in different sections. The obtained information is transmitted to the second level, where the current characteristics of the element are calculated. The numerical simulation results are compared with the experimental data obtained for field Hall sensors. Comparative analysis shows good agreement between calculated and experimental data. The developed computer model makes it possible to carry out a multivariate analysis of various heterostructures, which creates the basis for optimizing devices of the class under consideration.

Keywords: field Hall sensor, silicon on insulator, heterostructure, mathematical modeling

References

- Mordkovich V. N. Sensors based on silicon–on–insulator structures. *Elektronnaya tekhnika. Series. 2. Poluprovodnikovye pribory = Electronic engineering. Ser. 2. Semiconductor devices*, 2008, no. 2, pp. 34–44. (In Russ.)
- Popovich R. S. Hall Effect Devices. Bristol (Philadelphia): IOP Publishing Ltd, 2004. 419 p.
- Baranochnikov M. L., Leonov A. V., Mordkovich V. N., Pazhin D. M., Filatov M. M. Some features of magnetometric and sensor devices based on the field effect Hall sensor. *Advanced Electromagnetics Symposium. Proceedings*. Paris (France), 2012, pp. 455–459.
- Mordkovich V. N., Baranochnikov M. L., Leonov A. V., Mokrushin A. D., Omelianovskaya N. M., Pazhin D. M. Field Hall device – a new type of magnetic field transducer. *Datchiki i sistemy = Sensors and Systems*, 2003, no. 7, pp. 33–38. (In Russ.)
- Korolev M. A., Pavlyuk M. I., Devlikanova S. S. Physical model of SOI field–effect Hall sensor. *Izvestiya vuzov. Elektronika = Proceedings of universities. Electronics*, 2017, no. 2, pp. 166–170. (In Russ.). DOI: 10.24151/1561-5405-2017-22-2-166-170
- Shcherbachev K. D., Bublik V. T., Mordkovich V. N., Pazhin D. M. Specific features of formation of radiation defects in the silicon layer in “silicon–on–insulator” structures. *Semiconductors*, 2011, vol. 45, no. 6, pp. 738–742. DOI: 10.1134/S1063782611060224
- Mordkovich V. N., Pazhin D. M., Gromov D. V., Skorobogatov P. K. Relaxation effects in field Hall sensors influence of impulse ionizing irradiation. *Elektronnaya tekhnika. Series. 2. Poluprovodnikovye pribory = Electronic engineering. Ser. 2. Semiconductor devices*, 2011, no. 1, pp. 19–26. (In Russ.)
- Korolev M. A., Kozlov A. V., Petrunina S. S. Functioning features of the SOI field–effect hall sensor designed for application in telecommunications networks. *Trudy MFTI*, 2015, vol. 7, no. 3, pp. 91–95. (In Russ.)
- Leonov A. V., Malykh A. A., Mordkovich V. N., Pavlyuk M. I. A magnetosensitive thin–film silicon Hall–type field–effect tran-

sistor with operating temperature range expanded up to 350 °C. *Tech. Phys. Lett.*, 2016, vol. 42, no. 1, pp. 71–74. DOI: 10.1134/S1063785016010272

10. Leonov A. V., Malykh A. A., Mordkovich V. N., Pavlyuk M. I. Field controlled Si Hall element with extended operation temperature range from liquid helium temperature up to 650 K. *Proc. Engineering*, 2015, vol. 120, pp. 1197–1200. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.08.786

11. Abgaryan K. K., Reviznikov D. L. *Vychislitel'nye algoritmy v zadachakh modelirovaniya i optimizatsii poluprovodnikovykh geterostruktur* [Computational algorithms in problems of modeling and optimization of semiconductor heterostructures]. Moscow: MAKS Press, 2016, 120 p. (In Russ.)

12. Abgaryan K. K., Reviznikov D. L. Numerical simulation of the distribution of charge carrier in nanosized semiconductor heterostructures with account for polarization effects. *Comput. Math. and Math. Phys.*, 2016, vol. 56, pp. 161–172. DOI: 10.1134/S0965542516010048

13. Abgaryan K. K., Mutigullin I. V., Reviznikov D. L. Computational model of 2DEG mobility in the AlGaIn/GaN heterostructures. *Phys. Status Solidi (c)*, 2015, vol. 12, no. 4–5, pp. 460–465. DOI: 10.1002/pssc.201400200

14. Abgaryan K. K., Mutigullin I. V., Reviznikov D. L. Theoretical investigation of 2DEG concentration and mobility in the Al–GaIn/GaN heterostructures with various Al concentrations. *Phys. Status Solidi (c)*, 2015, vol. 12, no. 12, pp. 1376–1382. DOI: 10.1002/pssc.201510159

15. Vasileksa D., Goodnick S. M., Goodnick S. *Computational Electronics: Semiclassical and Quantum Device Modeling and Simulation*, CRC Press, 2010.

16. Stengel F., Noor Mohammad S., Morkoç H. Theoretical investigation of electrical characteristics of AlGaIn/GaN modulation doped field–effect transistors. *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 80, no. 5, pp. 3031–3042. DOI: 10.1063/1.363162

17. Naumova O. V., Zaitseva E. G., Fomin B. I., Ilnitsky M. A., Popov V. P. Density dependence of electron mobility in the accumulation mode for fully depleted SOI films. *Semiconductors*, 2015, vol. 49, no. 10, pp. 1316–1322. DOI: 10.1134/S106378261510017

18. Sze S. M. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley–Interscience, 1981, 880 p.

Acknowledgment. This work was supported by the RFBR grant No. 19–08–01191.

Information about authors:

Victor N. Mordkovich¹: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher; **Karine K. Abgaryan**^{2,3,§}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Department (kristal83@mail.ru); **Dmitry L. Reviznikov**^{2,3}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor (reviznikov@gmail.com); **Alexey V. Leonov**¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher

§ Corresponding author

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 2 С. 116—126.

DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-116-126

УДК 621.315

Исследование наностержней коллоидного золота в жидких дисперсиях методами, основанными на рассеянии света

© 2020 г. П. В. Шалаев[§], П. А. Монахова, С. А. Терещенко

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

Аннотация. Проведены исследования пяти образцов жидких дисперсий наностержней коллоидного золота с различными аспектными отношениями методами, основанными на рассеянии света. В качестве эталонного применялся метод просвечивающей электронной микроскопии. Показаны преимущества и недостатки применения методов динамического рассеяния света и анализа траекторий наночастиц при определении геометрических параметров наночастиц, их концентрации, степени монодисперсности образцов, а также при обнаружении крупных агрегатов частиц и квазисферических примесей. Показано, что для определения геометрических параметров жидких дисперсий наностержней коллоидного золота может применяться метод деполяризованного динамического рассеяния света. При этом на результаты измерений в значительной степени влияет наличие крупных примесей либо агрегатов частиц в образце. Наличие крупных частиц в дисперсии, в свою очередь, может быть определено при помощи методов динамического рассеяния света или анализа траекторий наночастиц. Причем метод динамического рассеяния света более чувствителен к наличию в образце даже небольшого количества крупных примесей либо агрегатов. Степень монодисперсности жидкой дисперсии наностержней также может быть оценена методами динамического рассеяния света и анализа траекторий наночастиц, причем, в сравнении с электронной микроскопией, результаты измерений можно считать в большей степени статистически достоверными, за счет анализа большего количества частиц. Установлено, что с увеличением концентрации сферических частиц в составной дисперсии наносфер и наностержней коллоидного золота, вклад вращательной моды в общую интенсивность рассеяния уменьшается. Представлены результаты измерения концентрации квазисферических примесей в образцах жидких дисперсий наностержней коллоидного золота на основе измерения степени деполяризации рассеянного света.

Ключевые слова: несферические наночастицы, наностержни, коллоидное золото, динамическое рассеяние света, анализ траекторий наночастиц, деполяризация света

Введение

Стремительное развитие науки и технологий способствует появлению новых наноматериалов и областей их применения. Например, в электронной технике, биологии, медицине все чаще применяются наночастицы золота, обладающие уникальными оптическими, каталитическими и ферромагнитными свойствами. Причем особый интерес вызывают несферические наночастицы, такие как наностержни, поскольку оптические свойства таких частиц обуславливаются плазмонными колебаниями электронов в металле и могут настраиваться путем изменения их геометрических параметров [1].

В наночастицах золота, как и других благородных металлов, происходят плазмонные колебания электронов у их поверхности. Это означает, что частицы способны удерживать резонансные фотоны таким образом, чтобы вызывать когерентные поверхностные плазмонные колебания электронов в зоне проводимости. При возбуждении внешней электромагнитной волной поверхностного плазмона

Шалаев Павел Владимирович[§] — аспирант, e-mail: shalaev.pv@gmail.com; **Монахова Полина Андреевна** — студент, e-mail: mpolina09@mail.ru; **Терещенко Сергей Андреевич** — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: tsa@miee.ru

[§] Автор для переписки

на его резонансной частоте (локализованный поверхностный плазмонный резонанс) происходит резкое увеличение сечения экстинкции [2]. Из всех возможных форм наночастиц, с точки зрения данного свойства, особенно интересны золотые наностержни, поскольку они создают сильные плазмонные колебания электронов на их поверхности, меняющиеся в зависимости от аспектного отношения частиц. А возможность регулировать диапазон пика плазмонного резонанса открывает широкий спектр применения золотых наностержней в качестве настраиваемого оптического материала [3—6].

Использование одномерных наноструктур, таких как наностержни, в электронике и оптоэлектронике позволяет существенно улучшить физические параметры приборов, увеличить скорость их работы, а также снизить энергопотребление и сделать их более экономически выгодными. Они могут применяться при производстве полевых транзисторов, диодов, ультрафиолетовых приемников, химических датчиков и нанолазеров [7].

Перспективным направлением в применении золотых наностержней также являются фотоэлектрические преобразователи энергии [8]. Если в активный слой полимерной солнечной батареи добавить золотые наностержни с заостренными наконечниками, производительность повышается на 30 %. Теоретически и экспериментально были показаны улучшения в оптическом поглощении и емкости передаваемого устройством заряда [9].

В качестве одного из возможных применений этих частиц были также предложены оптические диски высокой плотности, используемые для хранения данных. Для их получения золотые наностержни с различными аспектными отношениями наносятся на кремниевую подложку высокоинтенсивным импульсным лазерным излучением. При мощном облучении лазером происходит деформация отдельных частиц в следствие их плавления и фрагментации. За счет изменения параметров излучения и использования сочетания частиц с различными аспектными отношениями можно осуществлять передачу данных. Этому способствует тот факт, что для такой деформации частиц необходимо, чтобы длина волны лазера совпадала с пиком плазмонного резонанса наностержней. Описанная технология позволяет увеличить емкость оптических носителей [10]. Это же свойство нашло применение в записывающих оптических устройствах [11].

Наночастицы золота отличаются химической стабильностью, биосовместимы с живыми тканями и нетоксичны, как и само золото. Эти свойства, в сочетании с оптическими свойствами золотых наностержней, находят применение в диагностике и терапии опухолей [12, 13]. Преимуществом данных частиц при использовании *in vivo* является их настраиваемый плазмонный резонанс в ближнем

ИК-диапазоне, что предпочтительно для проведения диагностики живых тканей. Кроме того, золотые наностержни демонстрируют оптические свойства, аналогичные свойствам сферических частиц больших размеров. Это также имеет значение в биомедицинских применениях, поскольку чем частицы меньше, тем легче они выводятся из организма [14].

Точность определения размеров наночастиц также играет большую роль в биомедицине. При верно определенных параметрах, достаточно крупные частицы не смогут проникнуть в здоровую сосудистую сеть, в отличие от частиц размером порядка 1 нм. Правильно сконструированные наночастицы размером от 10 до 100 нм и обладающие слегка отрицательным или положительным поверхностным зарядом, способны проникать в опухоли при введении в кровеносную систему. Это открывает широкий спектр возможностей применения наночастиц в терапевтических целях [15].

Плазмонно-резонансная фототермическая терапия показала себя как действенный и перспективный метод лазерной терапии, использующий нагрев наночастиц для разрушения тканей опухоли. Именно наночастицы золота чаще всего используются при проведении данного метода лечения онкологических заболеваний, поскольку хорошо поглощают энергию излучения и преобразуют ее в тепловую. Так, например, было показано, что золотые наностержни размером $28 \times 8 \text{ нм}^2$ являются крайне эффективными в плазмонном фототермическом выделении тепла [16].

В связи с широким применением несферических наночастиц становится актуальной задача измерения их геометрических параметров.

Основным методом определения геометрических параметров наночастиц на сегодняшний день является электронная микроскопия. Благодаря высокой разрешающей способности, электронная микроскопия позволяет визуализировать наночастицы диаметром до субнанометрового и характеризовать их по размеру и форме, а также позволяет исследовать сложные структуры из наночастиц.

Однако применение электронной микроскопии для анализа жидких дисперсий наночастиц имеет ряд недостатков, основной из которых связан с тем, что результаты анализа в большой степени зависят от способа и условий пробоподготовки (например, данным методом невозможно определить, произошла ли агрегация в исходной суспензии частиц или при высушивании образца на подложке). К прочим недостаткам электронной микроскопии относятся отсутствие информации о концентрации частиц и высокая стоимость проведения анализа.

Методы, основанные на рассеянии света, позволяют анализировать наночастицы в коллоидной форме без пробоподготовки, что делает их наиболее удобными для быстрого анализа, например, в тех-

нологическом процессе, а также для исследования различных процессов в жидких дисперсиях наночастиц в динамике (агрегация частиц, различные химические реакции, фазовые переходы, и т. п.).

Однако в существующих приборах получение информации о размерах частиц основано на предположении об их сферической форме. Получение информации о геометрических параметрах несферических наночастиц на основе анализа характеристик рассеянного света является значительно более сложной задачей и носит в настоящее время исследовательский характер.

Образцы и методы исследований

В рамках данной работы были исследованы пять образцов водных дисперсий наностержней коллоидного золота, синтезированных методом селективного травления [17]. Образцы наностержней, синтезированные данным методом, характеризуются гарантированно одинаковым числом частиц, одинаковой толщиной стержней, одинаковым числом побочных продуктов и отличаются лишь длиной. Для удобства образцы обозначены номерами 2—6, при том, что номер образца соответствует аспектовому отношению частиц в дисперсии.

Предварительно было проведено измерение размеров исследуемых образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) при помощи просвечивающего электронного микроскопа FEI Tecnai G2 (FEI Company, США). Ускоряющее напряжение во время работы микроскопа было равно 200 кВ. Для получения статистически достоверных результатов было получено не менее 10 микрофотографий для каждого образца при разном увеличении.

Для автоматического анализа ПЭМ-изображений использовалось ПО ImageJ (НИН, США). Отдельные частицы идентифицировались по пороговому значению яркости на изображении. При анализе принималась во внимание форма частиц и отдельно учитывались количество и размеры квазисферических примесей в составе образцов.

Образцы наностержней были также исследованы несколькими методами, основанными на рассеянии света.

Метод динамического рассеяния света (**ДРС**) позволяет измерять коэффициент диффузии и, как следствие, гидродинамический радиус наночастиц в жидких дисперсиях на основе анализа временной автокорреляционной функции (**АКФ**) интенсивности рассеянного света.

Измерения методом ДРС были проведены с помощью анализатора размеров частиц Photocor Complex (ООО «Фотокор», Россия). Облучение образцов проводилось лазером с длиной волны 657 нм. Измерения проводились при температуре 23 °С. При

расчете гидродинамического радиуса частиц использовалось значение вязкости воды при заданной температуре (0,9 сП) и показатель преломления среды 1,332. АКФ измерялась для угла рассеяния 90°, время накопления АКФ составляло 30 с. Для каждого образца проводилось не менее 10 измерений.

В классическом методе ДРС получение информации о размерах частиц основано на предположении об их сферической форме. Поэтому, в случае несферических наночастиц, таких как наностержни, измерения и анализ с использованием встроенного программного обеспечения не дают данных о геометрических параметрах частиц. Однако известен подход для анализа геометрических параметров цилиндрических частиц на основе модифицированного метода ДРС, при котором дополнительно измеряется вращательная диффузия несферических частиц — метод деполяризованного динамического рассеяния света (**ДДРС**) [18].

В методе ДДРС, осуществляется регистрация вертикально (**VV**) и горизонтально (**VH**) поляризованных компонент интенсивности рассеянного света. АКФ VH-компоненты рассеянного света позволяет оценить коэффициент вращательной диффузии для несферических частиц, и, с его помощью, рассчитать геометрические параметры несферических наночастиц [19].

Измерения образцов наностержней коллоидного золота методом ДДРС также проводились с использованием анализатора Photocor Complex, который был дополнительно модифицирован автоматическим поляризатором. Последующий анализ получаемых распределений интенсивности рассеянного света по времени корреляции проводился с использованием модели Тирадо и Гарсии Де Ла Торре [20] в вычислительной среде MATLAB (The MathWorks, США).

Еще одним возможным методом исследования жидких дисперсий цилиндрических наночастиц является измерение степени деполяризации рассеянного лазерного излучения.

В рамках данной работы, для исследуемых образцов были измерены значения относительной концентрации квазисферических примесей при помощи разработанной ранее модели зависимости степени деполяризации лазерного излучения при рассеянии в жидких дисперсиях цилиндрических наночастиц от их среднего аспектного отношения [21].

Образцы также были исследованы методом анализа траекторий наночастиц (**АТН**). В данном методе осуществляется визуализация наночастиц в жидкости за счет освещения их лазерным лучом и регистрации рассеяния света на отдельных частицах при помощи видеокамеры с микрообъективом. В ходе анализа записывается видеозапись броуновского движения частиц в жидкости, которая затем обрабатывается программным обеспечением.

На основе анализа траекторий движения отдельных частиц рассчитывается коэффициент диффузии частиц, который затем пересчитывается в гидродинамический радиус при помощи соотношения Стокса–Эйнштейна.

Измерения методом АТН проводились с помощью анализатора траекторий наночастиц Photocor Nanotrack (ООО «Фотокор», Россия). Облучение образцов проводилось лазером с длиной волны 405 нм. Время измерения составляло 30 с. Параметры скорости затвора и усиления при измерении каждого образца подбирались индивидуально для получения оптимального соотношения сигнал/шум на получаемых видеозаписях броуновского движения частиц. Для каждого образца проводилось не менее десяти измерений. Поскольку при измерении методом анализа траекторий наночастиц слишком высокая концентрация частиц затрудняет анализ получаемых видеофайлов их броуновского движения, перед исследованием образцы разбавлялись дистиллированной водой.

В методе АТН, как и в ДРС, получение информации о размерах частиц основано на предположении об их сферической форме. Поэтому для цилиндрических частиц анализ не позволяет с достаточной точностью измерять их геометрические параметры. Тем не менее, как будет показано далее, исследование образцов жидких дисперсий наностержней коллоидного золота методом АТН позволяет сделать ряд выводов о таких параметрах образцов как наличие крупных примесей либо агрегатов частиц, степень монодисперсности, концентрация частиц.

Результаты и их обсуждение

Геометрические параметры. Наибольший интерес при исследовании жидких дисперсий наночастиц вызывают их геометрические параметры — размеры и форма частиц.

На основе микрофотографий, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1, а), были определены геометрические параметры частиц исследуемых образцов. На полученных изображениях можно наблюдать, что наностержни имеют форму цилиндров со скругленными концами. Был проведен анализ в среднем 150 частиц для каждого образца по нескольким полученным изображениям и определены такие параметры, как длина, диаметр и аспектное отношение наностержней (рис. 1, б).

Одним из недостатков метода можно считать то, что число частиц, которое удастся обнаружить на получаемых изображениях, как правило, не превышает нескольких сотен, в то время как в миллилитре коллоида может содержаться несколько миллиардов частиц. Поэтому следует учитывать, что при анализе результатов измерений методами электронной

микроскопии имеет место обобщение данных, полученных на основе исследования небольшой выборки на весь образец.

Известен также подход, позволяющий определить аспектное отношение наностержней по измерению степени деполяризации лазерного излучения в жидкой дисперсии [21]. Однако применение данного подхода для анализа геометрических параметров наностержней имеет ряд ограничений. Во-первых, результаты в значительной степени зависят от наличия и концентрации в образце квазисферических примесей. Во-вторых, с использованием данного метода возможно определение только аспектного отношения наностержней, но не длины и диаметра цилиндрических наночастиц по отдельности.

Было проведено измерение геометрических параметров образцов жидких дисперсий наностержней

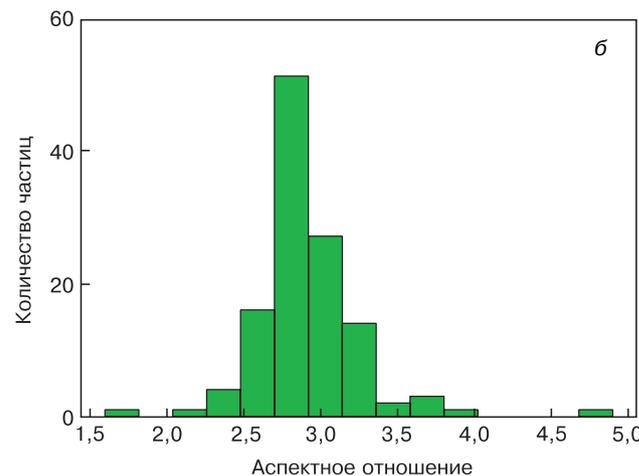
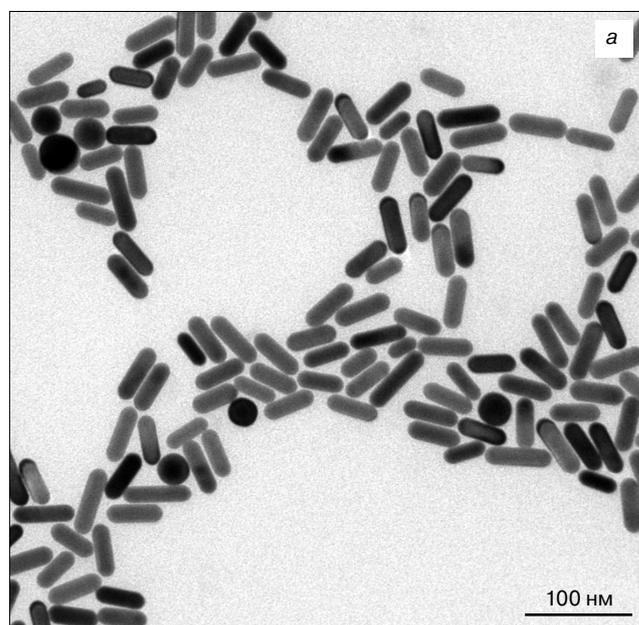


Рис. 1. Фрагмент микрофотографии образца № 3, полученной методом ПЭМ (а); распределение частиц в образце по аспектным отношениям, полученное на основе анализа микрофотографии (б)

Fig. 1. Fragment of a micrograph of sample No. 3, obtained by TEM (a); distribution of particles in a sample by aspect ratios, obtained on the basis of analysis of a micrograph (b)

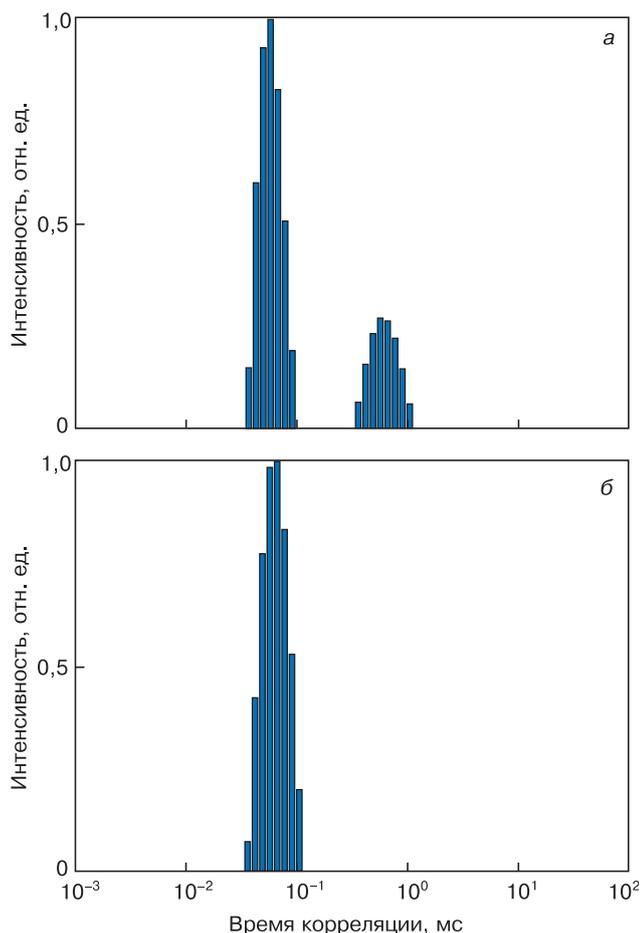


Рис. 2. Распределения времени корреляции для образца № 5 для случаев VV-поляризации (а), и VH-поляризации (б)
 Fig. 2. Distribution of the correlation time for sample No. 5 for the cases of VV polarization (a), and VH polarization (b)

ней на основе анализа характеристик рассеянного света, методом ДДРС.

В ходе эксперимента для каждого образца проводилось не менее десяти измерений по 30 с автокорреляционной функции рассеянного света для случаев VV- и VH-поляризации. Измерение проводилось в автоматическом режиме при помощи программного обеспечения анализатора Photocor Complex.

На основе анализа АКФ для случаев VV- и VH-поляризации были получены характерные значения времени корреляции, связанные с поступательной и вращательной диффузией наночастиц (поступательная и вращательная мода). Для большинства измерений полученные распределения времени корреляции содержали два пика для VV-поляризации, и один пик для VH поляризации (рис. 2).

Поскольку известно, что для случая VV-поляризации характерные значения времени корреляции определяются поступательной и вращательной диффузией наночастиц, а для случая VH-поляризации только вращательной диффузией наночастиц, сопоставление полученных распределений позволило однозначно идентифицировать

поступательную и вращательную моды, на основе которых были рассчитаны коэффициенты поступательной и вращательной диффузии.

Следует отметить, что для каждого из исследованных образцов значения времени корреляции поступательной и вращательной моды значительно отличались друг от друга (на два порядка для наностержней с аспектным отношением, равным 2, и на порядок для наностержней с аспектным отно-

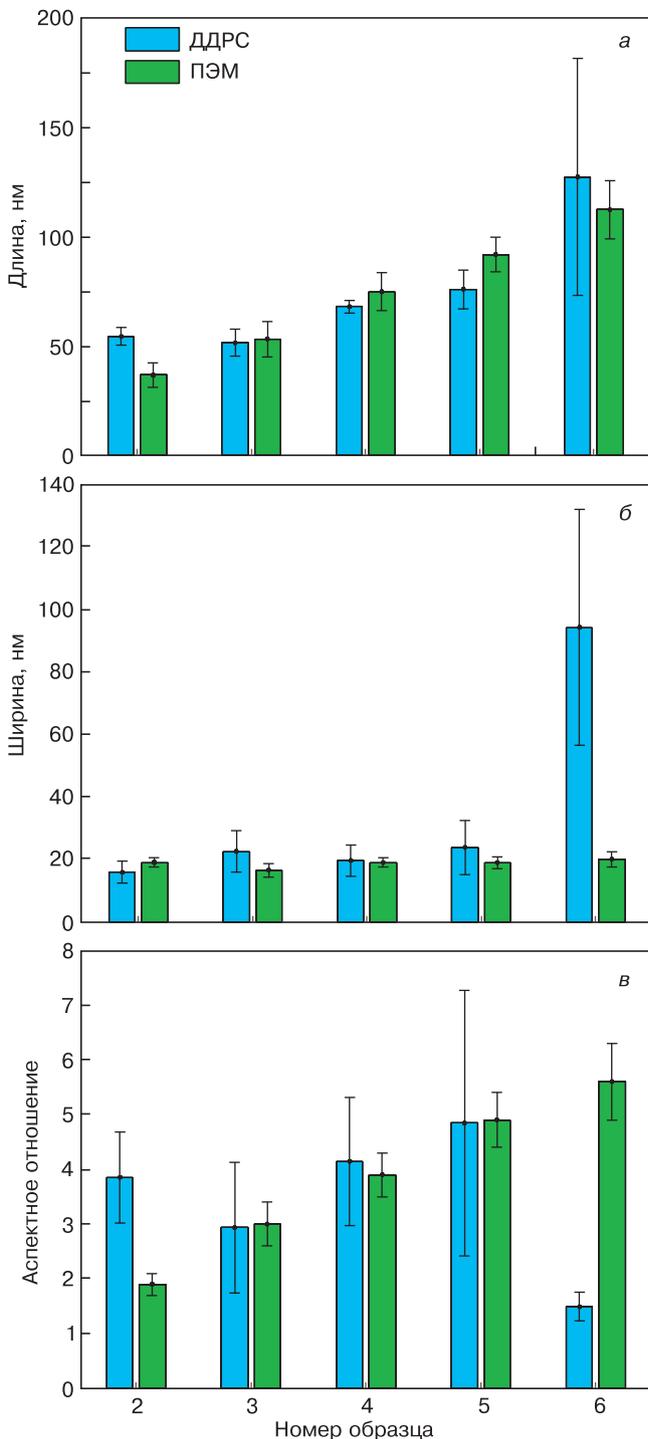


Рис. 3. Измеренные методами ДДРС и ПЭМ значения длины (а), ширины (б) и аспектного отношения (в)
 Fig. 3. The values of length (a), width (б) and aspect ratio (в) measured by DDS and TEM methods

шением, равным 6). Принимая во внимание данный факт, можно сделать вывод о том, что, при наличии предварительной информации о геометрических параметрах исследуемых частиц (например, если известен диапазон возможных аспектных отношений для исследуемых образцов наностержней), проведение измерений при VН-поляризации не является необходимым.

Полученные результаты в сравнении с результатами анализа ПЭМ-изображений представлены на рис. 3.

Полученные результаты показывают, что для образцов № 3, 4 и 5 измеренные методом ДДРС значения находятся в достаточно хорошем соответствии с данными ПЭМ, в то время как для образцов № 2 и 6 характерны расхождения с данными ПЭМ. Это может объясняться следующим образом.

Для образца № 2 с аспектным отношением ~2 погрешность определения геометрических параметров, вероятно, связана с тем, что используемая модель применима для цилиндрических частиц с аспектными отношениями в диапазоне от 2 до 20 [20]. Таким образом, образец № 2 находится на границе допустимого диапазона. Следует также отметить, что реальная форма частиц отличается от идеальных цилиндров (за счет скругленных концов), причем, для образцов с меньшими аспектными отношениями это отличие более значительно (так для образца № 2 отношение площади боковой поверхности цилиндра к площади скругленных концов составляет ~0,8, в то время как для образца № 3 уже ~1,6).

В то же время, для образца № 6 расхождение результатов с данными ПЭМ может быть связано с особенностями самого образца жидкой дисперсии наночастиц, который более склонен к агрегации, нежели другие исследуемые образцы. Данное предположение далее подтверждается измерениями методами ДРС и АТН.

Наличие крупных примесей либо агрегатов частиц. Несмотря на то что классические методы ДРС и АТН не применимы для анализа геометрических параметров несферических наночастиц, исследование образцов жидких дисперсий наностержней данными методами позволяет сделать ряд выводов о некоторых других важных характеристиках, таких как наличие в образцах крупных примесей либо агрегатов частиц.

Так, в результате исследования образцов № 2—6 методами ДРС и АТН было установлено, что в распределении по размерам частиц образца № 6 присутствуют пики в районе нескольких десятков мкм, что может свидетельствовать о его загрязнении посторонними частицами, либо об агрегации частиц в образце.

Обработка ультразвуком в течение 10 мин. с частотой 22 кГц и мощностью 75 Вт привела к тому,

что при повторном измерении пик, соответствующий частицам больших размеров, почти полностью исчез, что подтверждает предположение о том, что частицы в образце № 6 склонны к агрегации при длительном хранении.

В результате проведенных исследований был сделан вывод о том, что метод ДРС более чувствителен к наличию в образцах жидкой дисперсии наночастиц крупных примесей либо агрегатов частиц в сравнении с методом АТН. Это связано с тем, что в процессе измерения методом ДРС регистрируется излучение, рассеянное одновременно на большом числе частиц. В то же время, из теории рассеяния света хорошо известна формула Рэлеевского рассеяния для малых частиц радиуса R , с показателем преломления n_1 в жидкости с показателем преломления n_2 :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{16\pi^4 R^6}{r^2 \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \Psi, \quad (1)$$

где λ — длина волны падающего светового пучка; n — относительный показатель преломления (n_2/n_1); I_0 — интенсивность падающего излучения; I — интенсивность рассеянного излучения; r — расстояние от области рассеяния до точки наблюдения; Ψ — угол между направлением поляризации падающей волны и направлением рассеяния. Из формулы (1) можно видеть, что интенсивность рассеянного света определяется радиусом частицы в шестой степени. Таким образом, при анализе методом ДРС образцов наночастиц различных размеров, вклад в интенсивность рассеянного света от больших частиц будет значительно больше. В связи с этим, метод позволяет зарегистрировать даже небольшие концентрации крупных частиц в образце жидкой дисперсии.

Метод АТН также позволяет обнаружить присутствие в образце крупных частиц, однако, из-за того, что количество частиц, анализируемых в ходе одного измерения меньше, чем в методе ДРС, он менее чувствителен к наличию в образцах больших частиц.

В то же время, исследовать образец жидкой дисперсии наночастиц на предмет наличия агрегатов частиц с использованием метода ПЭМ весьма затруднительно, поскольку результаты анализа в большой степени зависят от способа и условий пробоподготовки. Как правило, невозможно определить, произошла ли агрегация в исходной суспензии частиц или при высушивании образца на подложке.

Степень монодисперсности. Важной характеристикой жидких дисперсий наночастиц является также степень монодисперсности образцов.

В первую очередь разброс частиц в образцах по размерам был оценен по результатам анализа изображений ПЭМ. Было установлено, что исследуемые образцы можно считать монодисперсными с отно-

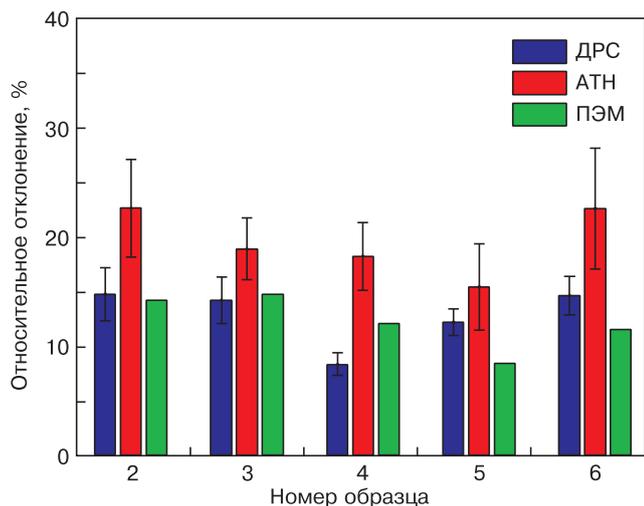


Рис. 4. Значения относительного отклонения размеров частиц на основе измерений методами ДРС, АТН и ПЭМ
Fig. 4. Values of the relative deviation of particle sizes based on measurements by DLS, ATN and TEM

сительными отклонениями по длине в 8—15 % и по диаметру в 7—12 %. Однако, следует учитывать, что при анализе ПЭМ-изображений в расчет принимается сравнительно малое количество частиц.

Для более статистически достоверной оценки степени монодисперсности исследуемых образцов применялись методы ДРС и АТН. Несмотря на то, что в обоих методах гидродинамический радиус автоматически рассчитывается в приближении для частиц сферической формы, степень монодисперсности образца можно оценить по значению полуширины пика в распределении частиц по размерам. При этом, особенно в методе ДРС, результат основан на анализе значительно большего количества частиц.

Поскольку распределения концентрации частиц в АТН и интенсивности рассеянного света в ДРС имеют форму, близкую к нормальному распределению, можно установить связь между полушириной пика F , определенной данными методами, и дисперсией σ^2 следующим образом:

$$F = 2\sqrt{2\ln(2)}\sigma \approx 2,355\sigma. \quad (2)$$

На рис. 4 представлено сравнение значений относительного отклонения по длине наностержней для ПЭМ и эквивалентному гидродинамическому радиусу частиц для ДРС и АТН. Можно видеть, что значения находятся в достаточно хорошем соответствии между собой.

Также было проведено измерение смеси образцов № 2 и 3 методами ДРС и АТН. Полученные значения относительного отклонения составили 27,3 % для ДРС и 34,5 % для АТН.

Таким образом, было показано, что на основе измерений методами ДРС и АТН возможно оценить степень монодисперсности жидкой дисперсии наностержней, что может быть полезно, например, для

оценки качества синтезированного образца наночастиц, оценки состояния образца жидкой дисперсии после длительного хранения и т. д.

Наличие квазисферических примесей. В случае таких частиц, как наностержни коллоидного золота, в образце жидкой дисперсии помимо цилиндрических частиц может присутствовать некоторое количество квазисферических примесей (рис. 1, а). Это связано с особенностями синтеза наностержней коллоидного золота.

В ряде практических применений наностержней коллоидного золота, а также для оценки качества синтезированного образца наночастиц в целом, важно иметь представление о наличии и концентрации квазисферических примесей в образце.

Количество квазисферических примесей может быть оценено на основании анализа ПЭМ изображений. Так, в ходе автоматического анализа изображений для исследуемых образцов наностержней квазисферические примеси были идентифицированы по значению параметра округлости k_c :

$$k_c = 4\pi \frac{A}{P^2}, \quad (3)$$

где A — площадь частицы; P — длина ее внешней границы на изображении. Таким образом значение $k_c = 1$ соответствует идеальной окружности, а значения k_c , приближающиеся к 0, соответствуют более вытянутой форме частиц.

По результатам анализа изображений было установлено, что количество примесей в образцах не превышает 10 % (рис. 5).

Очевидно, что оценка концентрации примесей в образце по данным ПЭМ является довольно грубой, поскольку при этом имеет место обобщение данных, полученных на основе исследования небольшой выборки на весь образец.

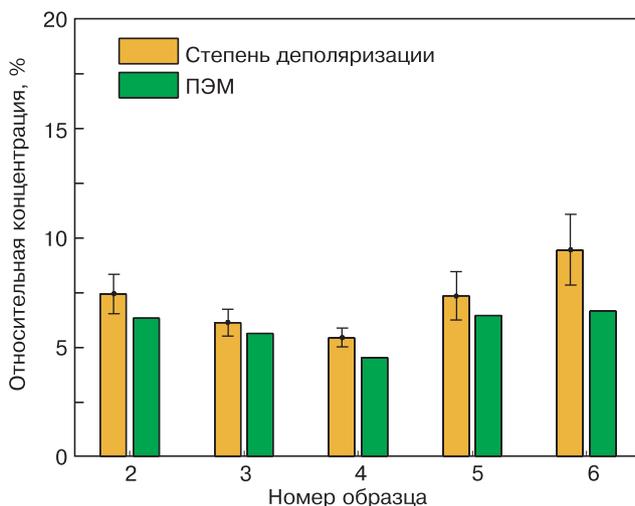


Рис. 5. Относительная концентрация квазисферических примесей на основе измерений степени деполяризации и ПЭМ

Fig. 5. Relative concentration of quasi-spherical impurities based on measurements of the degree of depolarization and TEM

Были проведены исследования образцов, представляющих собой дисперсии, содержащие смесь сферических и несферических наночастиц методами, основанными на рассеянии света.

При исследовании такими методами как ДРС и АТН, отличить на получаемых распределениях наностержни от квазисферических примесей возможно, только когда размеры примесей в значительной степени отличаются от размеров наностержней. В противном случае, разрешающей способности

методов оказывается недостаточно для того, чтобы отличить частицы разной формы, но близких размеров. Особенно это актуально для метода ДРС, который позволяет достоверно различать размеры фракций в полидисперсной системе только в случае, когда размер частиц отличается в 2 и более раз. В случае же, когда размеры примесей сопоставимы с размерами наностержней, различить их по результатам измерений обоими методами крайне затруднительно.

Однако, в ходе экспериментов было установлено, что по результатам измерений методом ДРС, информацию о концентрации квазисферических примесей в дисперсии цилиндрических наночастиц можно получить из соотношения вкладов в интенсивность рассеяния вращательной и трансляционной мод.

Так, из анализа распределений интенсивности рассеянного света для составной дисперсии наностержней коллоидного золота (образец № 3, средняя длина 51 нм, средний диаметр 17 нм, аспектное отношение 3) и наносфер коллоидного золота диаметром 90 нм, можно сделать вывод, что с увеличением концентрации наносфер в составной дисперсии вклад вращательной моды в общую интенсивность рассеяния уменьшается.

Из рис. 6 можно видеть, что для составной дисперсии наностержней и наносфер вклад вращательной моды (первый пик в распределении) в общую интенсивность рассеяния меньше, чем для исходной дисперсии наностержней (рис. 6, а и б).

Наличие небольшого пика, соответствующего вращательной моде, на распределении для дисперсии наносфер (рис. 6, в) связано с незначительным отличием формы наночастиц коллоидного золота от сферической.

Для распределений, представленных на рис. 5, вклады вращательной и поступательной мод в общую интенсивность рассеяния для исходной дисперсии наностержней составили 53 и 47 % соответственно, для составной дисперсии — 22 и 78 %, для дисперсии наносфер — 4 и 96 %.

Было установлено, что зависимость соотношения вкладов в интенсивность рассеяния вращательной и трансляционной мод от концентрации сферических частиц в смеси носит линейных характер. Таким образом, при условии предварительной калибровки, подход, основанный на измерении указанного соотношения, может быть использован для оценки концентрации квазисферических примесей в образцах жидких дисперсий наностержней.

Существует также подход к измерению концентрации квазисферических примесей в образцах несферических наночастиц, основанный на измерении степени деполяризации рассеянного света.

С использованием разработанной ранее модели для описания зависимости степени деполяризации лазерного излучения при рассеянии в жидкой

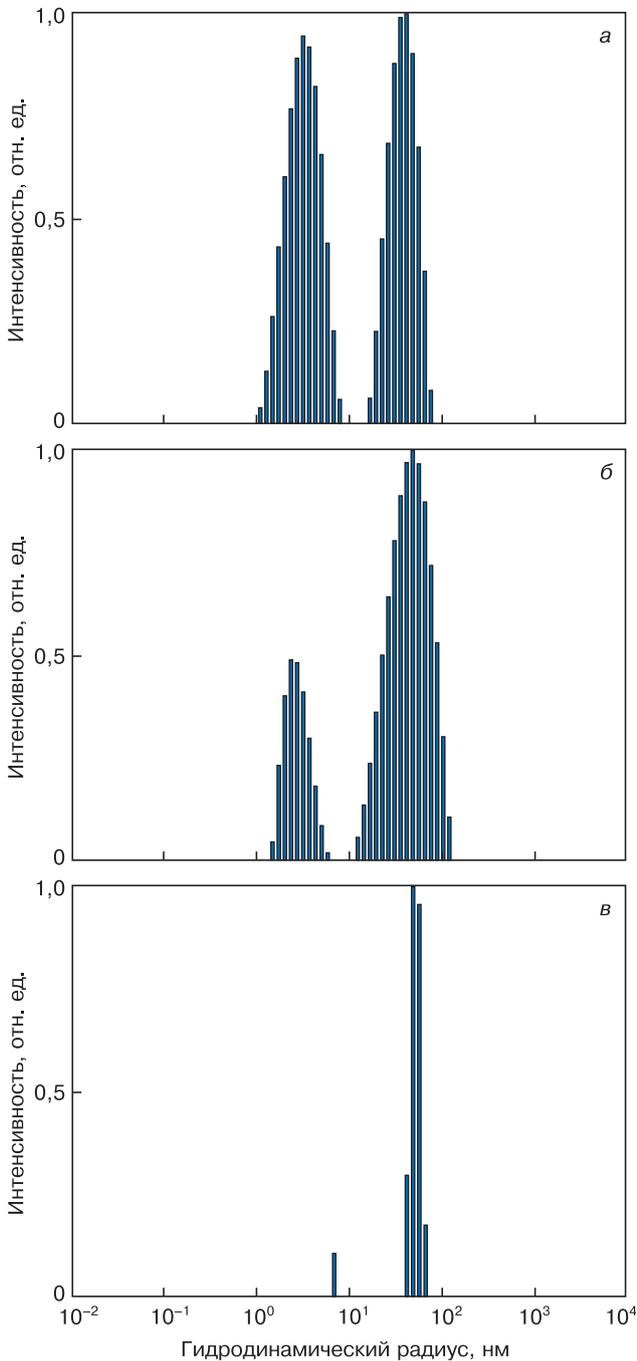


Рис. 6. Распределения интенсивности рассеянного света для дисперсии наностержней (а), составной дисперсии наностержней и наносфер (б), дисперсии наносфер (в)

Fig. 6. Distributions of scattered light intensity for dispersion of nanorods (a), composite dispersion of nanorods and nanospheres (b), dispersion of nanospheres (v)

дисперсии цилиндрических нанообъектов от их среднего аспектного отношения [21], были рассчитаны значения относительной концентрации примесей сферической формы в образцах № 2—6 (см. рис. 5).

Можно видеть, что результаты находятся в хорошем соответствии с данными ПЭМ. Однако, следует учитывать, что подход, основанный на измерении степени деполяризации лазерного излучения, применим только в случае, когда заведомо известно аспектное отношение наностержней в исследуемых дисперсиях наностержней.

Концентрация частиц в жидкой дисперсии.

В ряде практических применений наночастиц важным параметром является также концентрация частиц.

Среди рассмотренных методов только метод АТН дает возможность достаточно быстро и эффективно оценить концентрацию частиц в образце.

Была проведена оценка концентрации частиц в исследуемых образцах методом АТН. Она основывалась на измерении количества частиц в известном рассеивающем объеме, попадающем в кадр в процессе анализа (который определяется по известным геометрическим параметрам лазерного луча, а также полю зрения и глубине резкости системы регистрации прибора). Точность определения концентрации с использованием прибора контролировалась за счет проведения измерений калибровочных наночастиц полистирольного латекса в известной концентрации.

Измеренная концентрация частиц в образцах составила от 10^7 до 10^9 частиц на мл. В ходе измерений было установлено, что, поскольку имеет место обобщение данных, полученных на основе исследования сравнительно небольшой выборки на весь образец, результаты отдельных измерений одного образца могут в значительной степени варьироваться, особенно в случае малых концентраций частиц. Поэтому, для получения статистически достоверных результатов измерений концентрации методом АТН является необходимым проведение ряда повторных измерений одного образца.

Заключение

Были проведены исследования пяти образцов жидких дисперсий наностержней коллоидного золота с различными аспектными отношениями методами, основанными на рассеянии света: ДРС, ДДРС, АТН, измерение степени деполяризации. В качестве эталонного использовался метод ПЭМ.

Показаны преимущества и недостатки применения указанных методов при определении таких параметров жидких дисперсий наночастиц, как геометрические параметры, степень монодисперсности, концентрация частиц, наличие крупных примесей

либо агрегатов частиц, наличие квазисферических примесей.

Показано, что для измерения геометрических параметров жидких дисперсий наностержней коллоидного золота может применяться метод ДДРС. В сравнении с методом ПЭМ результаты измерений данным методом могут быть получены за короткое время, без использования дорогостоящего оборудования, являясь при этом более статистически достоверными, за счет измерений большего количества частиц. Однако при этом необходимо учитывать, что на результаты измерений данным методом может в значительной степени влиять присутствие крупных примесей либо агрегатов частиц в образце.

Наличие больших частиц в дисперсии, в свою очередь, может быть определено при помощи методов ДРС и АТН. При этом, метод ДРС более чувствителен к наличию в образце даже небольшого количества крупных примесей либо агрегатов. В то же время, исследовать образцы на предмет наличия агрегатов частиц с использованием метода ПЭМ, как правило, невозможно.

Степень монодисперсности жидкой дисперсии наностержней также может быть успешно оценена методами ДРС и АТН, причем в сравнении с ПЭМ результаты измерений можно считать в большей степени статистически достоверными, за счет анализа большего количества частиц.

Наличие и концентрация квазисферических примесей в образцах жидких дисперсий наностержней могут быть оценены на основе данных, полученных методом ДРС, а также на основе измерения степени деполяризации рассеянного света. В первом случае, для количественной оценки необходима предварительная калибровка с использованием эталонных частиц с известными геометрическими параметрами. Во втором случае, для получения информации о концентрации квазисферических примесей, необходимо иметь представление об аспектных отношениях наностержней в исследуемых дисперсиях, которая может быть получена с использованием таких методов как ДДРС либо ПЭМ.

Представленные результаты могут иметь практическое значение при исследовании жидких дисперсий несферических наночастиц.

Библиографический список

1. Huang X., Neretina S., El-Sayed M. Gold nanorods: from synthesis and properties to biological and biomedical applications // *Adv. Mater.* 2009. V. 21, Iss. 48. P. 4880—4910. DOI: 10.1002/adma.200802789
2. Хлебцов Н. Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // *Квантовая электроника.* 2008. Т. 38, № 6. С. 504—529.
3. Lee K. C. J., Chen Y.-H., Lin H.-Y., Cheng C.-C., Chen P.-Y., Wu T.-Y., Shih M.-H., Wei K.-H., Li L.-J., Chang C.-W. Plasmonic gold nanorods coverage influence on enhancement of the photoluminescence of two-dimensional MoS₂ monolayer // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. Art. No. 16374. DOI: 10.1038/srep16374

4. Liang Z., Sun J., Jiang Y., Jiang L., Chen X. Plasmonic enhanced optoelectronic devices // *Plasmonics*. 2014. V. 9. P. 859—866. DOI: 10.1007/s11468-014-9682-7
5. Reiser B., González-García L., Kanelidis I., Maurera J. H. M., Kraus T. Gold nanorods with conjugated polymer ligands: sintering-free conductive inks for printed electronics // *Chem. Sci*. 2016. Iss. 7. P. 4190—4196. DOI: 10.1039/c6sc00142d
6. Wu B., Liu D., Mubeen S., Chuong T. T., Moskovits M., Stucky G. D. Anisotropic growth of TiO₂ onto gold nanorods for plasmon-enhanced hydrogen production from water reduction // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138, Iss. 4. P. 1114—1117. DOI: 10.1021/jacs.5b11341
7. Shen G., Chen D. One-dimensional nanostructures for electronic and optoelectronic devices // *Front. Optoelectron. China*. 2010. V. 3, Iss. 2. P. 125—138. DOI: 10.1007/s12200-010-0001-4
8. Mahmoud A. Y., Zhang J., Ma D., Izquierdo R., Truong V.-V. Optically-enhanced performance of polymer solar cells with low concentration of gold nanorods in the anodic buffer layer // *Organic Electron.* 2012. V. 13, Iss. 12. P. 3102—3107. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.09.015
9. Liu C., Zhao C., Zhang X., Guo W., Liu K., Ruan S. Unique gold nanorods embedded active layer enabling strong plasmonic effect to improve the performance of polymer photovoltaic devices // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120, Iss. 11. P. 6198—6205. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00459
10. Chon J. W. M., Bullen C., Zijlstra P., Gu M. Spectral encoding on gold nanorods doped in a silica sol-gel matrix and its application to high-density optical data storage // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17, Iss. 6. P. 875—880. DOI: 10.1002/adfm.200600565
11. Zijlstra P., Chon J., Gu M. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods // *Nature*. 2009. V. 459. P. 410—413. DOI: 10.1038/nature08053
12. Du Y., Jiang Q., Beziere N., Song L., Zhang Q., Peng D., Chi C., Yang X., Guo H., Diot G., Ntziachristos V., Ding B., Tian J. DNA-nanostructure-gold-nanorod hybrids for enhanced in vivo optoacoustic imaging and photothermal therapy // *Adv. Mater.* 2016. V. 28, Iss. 45. P. 10000—10007. DOI: 10.1002/adma.201601710
13. Li Z., Huang H., Tang S., Li Y., Yu X.-F., Wang H., Li P., Sun Z., Zhang H., Liu C., Chu P. K. Small gold nanorods laden macrophages for enhanced tumor coverage in photothermal therapy // *Biomaterials*. 2016. V. 74. P. 144—154. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2015.09.038
14. Jain P. K., Lee K. S., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110, Iss. 14. P. 7238—7248. DOI: 10.1021/jp057170o
15. Davis M., Chen Z., Shin D. Nanoparticle therapeutics: an emerging treatment modality for cancer // *Nature Rev. Drug Discovery*. 2008. V. 7, Iss. 9. P. 771—782. DOI: 10.1038/nrd2614
16. Mackey M., Ali M., Austin L., Near R., El-Sayed M. The most effective gold nanorod size for plasmonic photothermal therapy: theory and in vitro experiments // *J. Phys. Chem. B*. 2014. V. 118, Iss. 5. P. 1319—1326. DOI: 10.1021/jp409298f
17. Буров А. М., Ханадеев В. А., Хлебцов Б. Н., Хлебцов Н. Г. Настройка плазмонного резонанса золотых наностержней методом контролируемого травления // *Коллоидный журнал*. 2015. Т. 77, № 5. С. 659—668.
18. Xu R. Light scattering: A review of particle characterization applications // *Particuology*. 2014. V. 18. P. 11—21. DOI: 10.1016/j.partic.2014.05.002
19. Lehner D., Lindner H., Glatter O. Determination of the translational and rotational diffusion coefficients of rod-like particles using depolarized dynamic light scattering // *Langmuir*. 2000. V. 16, Iss. 4. P. 1689—1695. DOI: 10.1021/la9910273
20. Tirado M., Martínez C., de la Torre J. G. Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rod-like macromolecules. Application to short DNA fragments // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81, Iss. 4. P. 2047—2052. DOI: 10.1063/1.447827
21. Терещенко С., Бурнаевский И., Долгушин С., Шалаев П. Определение состава жидких полидисперсий цилиндрических микроорганизмов по степени деполяризации лазерного излучения // *Медицинская техника*. 2016. № 6. С. 17—21.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 14.584.21.0021, идентификатор RFMEFI58417X0021).

Авторы выражают благодарность Б. Н. Хлебцову, сотруднику лаборатории нанобиотехнологии ИБФРМ РАН, за предоставленные образцы наночастиц коллоидного золота.

Статья поступила в редакцию 17 апреля 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 2, pp. 116—126. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-116-126

Study of colloidal dispersions of gold nanorods using light scattering methods

P. V. Shalaev^{1,§}, P. A. Monakhova¹, S. A. Tereshchenko¹

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

Abstract. Five samples of colloidal dispersions of gold nanorods with various aspect ratio were studied using methods based on light scattering. Transmission electron microscopy was used as a reference method. The advantages and disadvantages of the dynamic light scattering and nanoparticle tracking analysis methods for determination of the geometric parameters of nanoparticles, their concentration, monodispersity, as well as for detection of large aggregates and quasispherical impurities were given. It was shown that the method of depolarized dynamic light scattering can be used for determination of the geometric parameters of liquid dispersions of colloidal gold nanorods. Moreover, it was found that the presence of large impurities or particle aggregates in the sample strongly affects the measurement results. The presence of large

Information about authors:

Pavel V. Shalaev^{1,§}: PhD Student (shalaev.pv@gmail.com); **Polina A. Monakhova**^{1,§}: Student (mpolina09@mail.ru); **Sergey A. Tereshchenko**^{1,§}: Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor (tsa@miee.ru)

§ Corresponding author

particles in the dispersion can be determined using dynamic light scattering or nanoparticle tracking analysis methods. The method of dynamic light scattering was also found to be more sensitive to the presence of even a small amount of large impurities or aggregates in the sample. The monodispersity of a liquid dispersion of nanorods can also be estimated by dynamic light scattering and nanoparticle tracking analysis methods, and, comparing to electron microscopy, the measurement results can be considered more statistically reliable due to the analysis of a larger number of particles. It was found that the increase of spherical particles concentration in the composite dispersion of nanospheres and nanorods leads to a decrease in the contribution of the rotational mode in the total scattering intensity. In addition, the concentration of quasi-spherical impurities in samples of liquid dispersions of colloidal gold nanorods was calculated based on measurements of the depolarization degree of scattered light.

Keywords: nonspherical nanoparticles, nanorods, colloidal gold, dynamic light scattering, nanoparticle tracking analysis, depolarization of light

References

- Huang X., Neretina S., El-Sayed M. Gold nanorods: from synthesis and properties to biological and biomedical applications. *Adv. Mater.* 2009, vol. 21, no. 48, pp. 4880—4910. DOI: 10.1002/adma.200802789
- Khlebtsov N. Optics and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance. *Quantum Electronics.* 2008, vol. 38, no. 6, pp. 504—529. (In Russ.). DOI: 10.1070/QE2008v038n06A-BEH013829
- Lee K. C. J., Chen Y.-H., Lin H.-Y., Cheng C.-C., Chen P.-Y., Wu T.-Y., Shih M.-H., Wei K.-H., Li L.-J., Chang C.-W. Plasmonic gold nanorods coverage influence on enhancement of the photoluminescence of two-dimensional MoS₂ monolayer. *Sci. Rep.* 2015, vol. 5, p. 16374. DOI: 10.1038/srep16374
- Liang Z., Sun J., Jiang Y., Jiang L., Chen X. Plasmonic enhanced optoelectronic devices. *Plasmonics.* 2014, vol. 9, pp. 859—866. DOI: 10.1007/s11468-014-9682-7
- Reiser B., González-García L., Kanelidis I., Maurera J. H. M., Kraus T. Gold nanorods with conjugated polymer ligands: sintering-free conductive inks for printed electronics. *Chem. Sci.* 2016, no. 7, pp. 4190—4196. DOI: 10.1039/c6sc00142d
- Wu B., Liu D., Mubeen S., Chuong T. T., Moskovits M., Stucky G. D. Anisotropic growth of TiO₂ onto gold nanorods for plasmon-enhanced hydrogen production from water reduction. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, vol. 138, no. 4, pp. 1114—1117. DOI: 10.1021/jacs.5b11341
- Shen G., Chen D. One-dimensional nanostructures for electronic and optoelectronic devices. *Front. Optoelectron. China.* 2010, vol. 3, no. 2, pp. 125—138. DOI: 10.1007/s12200-010-0001-4
- Mahmoud A. Y., Zhang J., Ma D., Izquierdo R., Truong V.-V. Optically-enhanced performance of polymer solar cells with low concentration of gold nanorods in the anodic buffer layer. *Organic Electron.* 2012, vol. 13, no. 12, pp. 3102—3107. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.09.015
- Liu C., Zhao C., Zhang X., Guo W., Liu K., Ruan S. Unique gold nanorods embedded active layer enabling strong plasmonic effect to improve the performance of polymer photovoltaic devices. *J. Phys. Chem. C.* 2016, vol. 120, no. 11, pp. 6198—6205. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00459
- Chon J. W. M., Bullen C., Zijlstra P., Gu M. Spectral encoding on gold nanorods doped in a silica sol-gel matrix and its application to high-density optical data storage. *Adv. Funct. Mater.* 2007, vol. 17, no. 6, pp. 875—880. DOI: 10.1002/adfm.200600565
- Zijlstra P., Chon J., Gu M. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods. *Nature.* 2009, vol. 459, pp. 410—413. DOI: 10.1038/nature08053
- Du Y., Jiang Q., Beziere N., Song L., Zhang Q., Peng D., Chi C., Yang X., Guo H., Diot G., Ntziachristos V., Ding B., Tian J. DNA-nanostructure—gold-nanorod hybrids for enhanced in vivo optoacoustic imaging and photothermal therapy. *Adv. Mater.* 2016, vol. 28, no. 45, pp. 10000—10007. DOI: 10.1002/adma.201601710
- Li Z., Huang H., Tang S., Li Y., Yu X.-F., Wang H., Li P., Sun Z., Zhang H., Liu C., Chu P. K. Small gold nanorods laden macrophages for enhanced tumor coverage in photothermal therapy. *Biomaterials.* 2016, vol. 74, pp. 144—154. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2015.09.038
- Jain P. K., Lee K. S., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. *J. Phys. Chem. B.* 2006, vol. 110, no. 14, pp. 7238—7248. DOI: 10.1021/jp057170o
- Davis M., Chen Z., Shin D. Nanoparticle therapeutics: an emerging treatment modality for cancer. *Nature Rev. Drug Discovery.* 2008, vol. 7, no. 9, pp. 771—782. DOI: 10.1038/nrd2614
- Mackey M., Ali M., Austin L., Near R., El-Sayed M. The most effective gold nanorod size for plasmonic photothermal therapy: theory and in vitro experiments. *J. Phys. Chem. B.* 2014, vol. 118, no. 5, pp. 1319—1326. DOI: 10.1021/jp409298f
- Khanadeev V., Khlebtsov N., Burov A., Khlebtsov B. Tuning of plasmon resonance of gold nanorods by controlled etching. *Colloid Journal.* 2015, vol. 77, no. 5, pp. 652—660. DOI: 10.1134/S1061933X15050117
- Xu R. Light scattering: A review of particle characterization applications. *Particuology.* 2014, vol. 18, pp. 11—21. DOI: 10.1016/j.partic.2014.05.002
- Lehner D., Lindner H., Glatter O. Determination of the translational and rotational diffusion coefficients of rod-like particles using depolarized dynamic light scattering. *Langmuir.* 2000, vol. 16, no. 4, pp. 1689—1695. DOI: 10.1021/la9910273
- Tirado M., Martínez C., de la Torre J. G. Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rod-like macromolecules. Application to short DNA fragments. *J. Chem. Phys.* 1984, vol. 81, no. 4, pp. 2047—2052. DOI: 10.1063/1.447827
- Tereshchenko S., Burnaevsky I., Dolgushin S., Shalaev P. Determination of the composition of liquid polydispersions of cylinder-like microorganisms from the laser depolarization degree. *Biomedical Engineering.* 2017, vol. 50, no. 6, pp. 385—389. DOI: 10.1007/s10527-017-9661-3

Acknowledgment. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (agreement No. 14.584.21.0021, identifier RFMEFI58417X0021). *The authors express their gratitude to the employee of the Laboratory of Nanobiotechnology of the Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences B. N. Khlebtsov, for the provided samples of colloidal gold nanoparticles.*

Received April 17, 2020

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 2. С. 127—133.
DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-127-133

УДК 621.315.592

Оптимизация процесса пассивации при изготовлении СВЧ–транзисторов на основе AlGaIn/GaN гетероструктур методом ICP CVD

© 2020 г. А. А. Слепцова¹, С. В. Черных^{1,2}, Д. А. Подгорный^{1,§}, И. А. Жильников²

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

² *АО «НПП «Пульсар»,
Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Россия*

Аннотация. Рассмотрено влияние режимов нанесения пассивирующих диэлектрических пленок нитрида кремния SiN_x методом плазмохимического осаждения из газовой фазы в индуктивно–связанной плазме (ICP CVD) на параметры транзисторов с высокой подвижностью электронов (HEMT) на основе гетероструктур AlGaIn/GaN. На основании результатов исследования параметров полученных слоев диэлектрического материала определено влияние RF и ICP мощностей, соотношения потоков рабочих газов на скорость роста пленок и их совершенство, а также их влияние на вольт–амперные характеристики пассивируемых HEMT. Скорость осаждения при увеличении RF мощности практически не менялась, однако при увеличении ICP мощности наблюдался ее рост. При этом крутизна транзистора сильно снижалась с ростом RF мощности, ее максимум достигался при минимальной мощности RF = 1 Вт. В начальный момент роста, даже при невысоких значениях RF мощности (уже при 3 Вт), структура транзистора становилась полностью неработоспособной. Показано, что процесс осаждения диэлектрика для пассивации HEMT необходимо начинать при максимально низких значениях RF мощности. Отработан технологический процесс пассивации AlGaIn/GaN СВЧ HEMT, позволяющий осаждать конформные пленки и получать низкие токи сток–исток транзисторов в закрытом состоянии без ухудшения характеристик в открытом состоянии — на уровне не более 15 и 100 мкА соответственно для общей ширины T–образного затвора 1,25 и 5 мм ($U_3 = -8$ В и $U_{с-и} = 50$ В).

Ключевые слова: нитрид кремния, плазмохимическое осаждение, ICP CVD, AlGaIn/GaN HEMT, пассивация, вольт–амперные характеристики

Введение

На сегодняшний день достигнут значительный прогресс в технологии гетероструктур AlGaIn/GaN и приборов на их основе. В последнее десятилетие началось массовое производство таких приборов. Интерес к данной технологии, прежде всего, связан с уникальными характеристиками материала: высокой подвижностью электронов в двумерном электронном газе (2DEG), высоким значением дрейфовой

скорости насыщения электронов, радиационной и температурной стойкостью и высоким значением критического поля пробоя материала. В числе наиболее широко используемых приборов на основе гетероструктуры AlGaIn/GaN можно выделить СВЧ–транзисторы с высокой подвижностью электронов (*High Electron Mobility Transistor* — HEMT) [1], которые способны работать при высоких значениях рассеиваемой мощности и жестких условиях эксплуатации.

Слепцова Анастасия Алексеевна¹ — аспирант, e-mail: anastasiaa.sleptsova@gmail.com; **Черных Сергей Владимирович**^{1,2} — ассистент (1), начальник лаборатории (2), ORCID 0000-0001-9821-7045, e-mail: chsv_84@mail.ru; **Подгорный Дмитрий Андреевич**^{1,§} — канд. физ.–мат. наук, доцент, заместитель заведующего кафедрой Материаловедения полупроводников и диэлектриков, e-mail: podgorny_d@isis.ru; **Жильников Илья Анатольевич**² — техник, e-mail: Zhilnikov_ia@pulsarnpp.ru

§ Автор для переписки

На современном этапе существует ряд проблем в технологии таких транзисторов, одной из которых является получение низких токов утечки затвора и высоких напряжений пробоя сток–исток [2]. Ток утечки обусловлен несколькими составляющими, такими как обратный ток термоэлектронной эмиссии через барьер Шотки [3], туннельный ток через объемные ловушки (эмиссия Френкеля—Пула) в барьерном слое и ток утечки по поверхности, вызванный поверхностными состояниями [4]. Также одной из принципиальных задач является предотвращение коллапса тока [5]. Это явление связано с захватом носителей заряда ловушками в барьерном слое и на поверхности [6]. В то время как наличие ловушек в барьерном слое можно контролировать при помощи режимов выращивания гетероструктуры [7, 8], плотность поверхностных состояний, из-за которых возникают ловушки на поверхности, может быть уменьшена химической обработкой или пассивацией.

Для обеспечения высокого напряжения пробоя AlGaIn/GaN HEMT обычно увеличивают расстояние затвор–сток, но при этом наблюдается увеличение сопротивления канала в открытом состоянии R_{ON} . Кроме того, для достижения высокого напряжения пробоя можно увеличить толщину буферного слоя и улучшить его качество, однако стоит принять во внимание, что рост толстого буферного слоя приводит к ухудшению качества интерфейса [9]. Также для увеличения напряжения пробоя используют создание полевой платы.

Как было замечено ранее, одним из эффективных методов борьбы с описанными выше проблемами при производстве AlGaIn/GaN HEMT является пассивация поверхности [10]. В качестве пассивирующего слоя для AlGaIn/GaN HEMT применяется широкий спектр относительно новых диэлектрических материалов (Al_2O_3 , HfO_2 и ZrO_2), в основном получаемых методами атомно–слоевого осаждения, а также широко используемых в электронике диэлектрических материалов (SiO_x , SiN_x , SiO_xN_y) [11]. Каждый материал имеет свои преимущества и недостатки, например, SiO_x позволяет получать высокие пробивные напряжения, но слабо влияет на снижение токов утечки [12]. Диэлектрические пленки нитрида кремния SiN_x , в свою очередь, эффективно уменьшают токи утечки. Перспективным вариантом для применения в качестве пассивирующего слоя является оксинитрид кремния SiO_xN_y , так как он сочетает в себе преимущества обоих материалов: и SiO_x и SiN_x [13]. Зачастую используются сочетания пассивирующих покрытий.

Существует множество методов осаждения диэлектрических пленок: PECVD, LPCVD, ICP CVD, ALD и другие [14]. Химическое осаждение из газовой фазы с источником индуктивно–связанной плазмы (*Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor*

Deposition, ICP CVD) является усовершенствованным видом традиционного химического газофазного осаждения, стимулированного плазмой (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD*). В процессах PECVD подложка располагается на подогреваемом электроде, который электрически соединен с корпусом камеры. Высокочастотный сигнал (RF мощность) подается к верхнему расположенному параллельно подложке электроду, который оборудован газовым душем для подачи и распределения смеси реакционных газов. В процессах ICP CVD рабочие газы подаются сверху в ICP источник (азот, аммиак или закись азота) и из расположенного вблизи подложкодержателя (стола) газораспределительного кольца (моносилан). Высокочастотный сигнал подается как на стол (RF мощность), так и на катушку, расположенную сверху (ICP мощность) [15]. Значения ICP мощности контролируют диссоциацию молекул рабочих газов и плотность ионов в камере, а значения RF мощности определяют напряжение автосмещения на подложке, т. е. энергию ионов на образце. По сравнению с методом PECVD осаждение пленок методом ICP CVD позволяет получать качественные диэлектрические пленки Si_3N_4 , SiO_2 при низких температурах процесса [16–18]. Также особенностью данного метода является то, что область формирования плазмы отделена от области осаждения пленки, чем достигается минимальное воздействие плазмы на поверхность образца [19]. К тому же возможность изменения параметров режима осаждения в методе ICP CVD позволяет контролировать характеристики и выбирать наиболее оптимальные режимы с целью достижения высокого качества диэлектрических пленок [20]. Основными влияющими на характеристики пленки параметрами осаждения являются RF мощность, ICP мощность, соотношение потоков рабочих газов, рабочее давление, температура осаждения.

Цель работы — выбор оптимального режима получения диэлектрических пленок SiN_x для пассивации диодных меза–структур и T–образных затворов AlGaIn/GaN HEMT, а также создания пассивных элементов монолитных интегральных схем на их основе.

Образцы и методы исследования

Осаждение пленок нитрида кремния проводилось на установке плазмохимического осаждения Oxford Plasmalab 100 при рабочем давлении в камере $P = 10$ мторр и температуре $T = 200$ °C. Остаточное давление в камере перед проведением процесса осаждения составляло не более $3 \cdot 10^{-7}$ торр (1 торр = 133,32 Па). Остальные параметры процесса, такие как соотношение потоков рабочих газов, RF и ICP мощности изменялись в ходе проведения эксперимента.

Осаждение пленок проводили в системе SiH_4/N_2 , в качестве рабочих газов использовали азот N_2 марки ОСЧ 6.0 и моносилан SiH_4 марки ОСЧ 5.0. При исследовании влияния рабочих мощностей на параметры пленок соотношение потоков рабочих газов оставалось постоянным и было равно $\text{SiH}_4/\text{N}_2 = 13,9/13,1$ — при данном соотношении состав пленки близок к стехиометрическому Si_3N_4 (значение показателя преломления равно 2.00). Для изучения влияния соотношения потоков SiH_4 и N_2 на характеристики осаждаемых пленок потоки рабочих газов изменялись в следующих пределах: моносилан — от 10,9 до 16,9 н.см³/мин (н.см³ — нормальный кубический сантиметр), азот — от 16,1 до 10,1 н.см³/мин. Для обеспечения теплообмена между столиком и подложкодержателем подавался гелий (He) под давлением $P = 10$ торр. RF мощность менялась от 1 до 20 Вт с шагом 2 Вт, а ICP мощность варьировалась в пределах от 500 и до 2100 Вт с шагом 200 Вт.

При исследовании того, как изменение параметров режима осаждения влияет на характеристики получаемых диэлектрических пленок, осаждение проводилось на кремниевые подложки. Для исследований зависимости электрических характеристик транзисторов при различных режимах пассивации изготавливали тестовые образцы HEMT (длина затвора 1 мкм, расстояние сток—исток 8 мкм, ширина от 100 до 500 мкм). Схематическое изображение тестовой структуры представлено на рис. 1.

В качестве исходной подложки использовалась гетероструктура AlGaN/GaN , выращенная на подложке сапфира (Al_2O_3) диаметром 75 мм и толщиной 450 мкм. Параметры гетероструктуры были следующие: барьерный слой $\text{Al}_{0,27}\text{Ga}_{0,73}\text{N}$ толщиной 16 нм, промежуточный слой AlN толщиной 0,7 нм и буферный нелегированный GaN слой толщиной 2,5 мкм. Слоевое сопротивление, подвижность электронов и слоевая концентрация в двумерном электронном газе измерялись бесконтактным вихретоковым методом и составили 245 Ом/□, 1990 см²/(В·с) и 1,13 × 10¹³ см⁻² соответственно.

На первом этапе изготавливали омические контакты на основе системы металлизации Mo/Al/Mo/Au, формирование которой производилось методом электронно—лучевого напыления [21]. После напыления проводился отжиг изготовленных контактов при температуре 850 °С в течение 30 с в атмосфере азота. Перед формированием барьера Шоттки на тестовых образцах была проведена изоляция активной области методом ионной имплантации аргоном Ag на установке HVE 100. В качестве барьера Шоттки выступала система металлизации Ni/Au, которая также формировалась методом электронно—лучевого напыления [3]. Термический отжиг барьера Шоттки проводился при температуре 350 °С в течение 10 мин в атмосфере азота. После чего, в целях уменьшения последовательного сопротивления напыленных

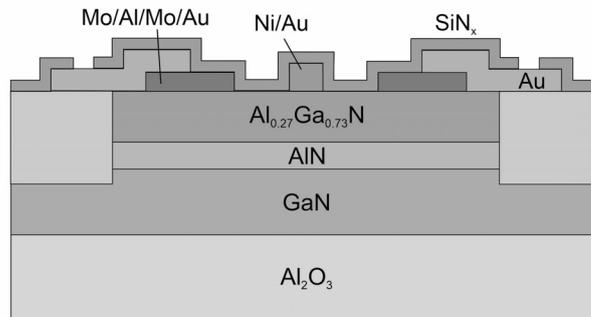


Рис. 1. Схематическое изображение тестовой структуры HEMT

Fig. 1. Schematic of test HEMT structure

контактов, осаждалось гальваническое золото (Au) толщиной 2 мкм.

Непосредственно перед осаждением диэлектрика для удаления собственного оксида использовался травитель на основе 20%-ного раствора сульфида аммония, время травления составляло 1 мин. На тестовые транзисторные структуры осаждались пленки толщиной 200 нм.

Толщина осаждаемых на кремниевые подложки пленок нитрида кремния, необходимых для контроля параметров диэлектрика, была 100 нм. Для подготовки рабочей поверхности кремниевые пластины отмывались в стандартном травителе — смеси гидроксида аммония и перекиси водорода $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$ в соотношении 1 : 4, в течение 3 мин с предварительным нагревом травителя; затем пластины промывались в деионизованной воде и сушились сжатым воздухом.

Измерение толщины пленок и показателя преломления n осуществлялось методом эллипсометрии на установке ЛЭМ–2М. Изображения срезов тестовых образцов были сделаны методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке JEOL JSM–6480LV с использованием остророфокусированного ионного пучка на установке FEI–601.

Измерение вольт—амперных характеристик (ВАХ) тестовых образцов проводилось с помощью анализатора характеристик полупроводниковых приборов Agilent B1500A и зондовой станции Cascade Microtech PA200. Семейство выходных характеристик транзистора измерялось до напряжения смещения сток—исток 20 В, напряжение на затворе изменялось от 0 до –5 В с шагом 0,5 В, максимальная крутизна вольт—амперной характеристики определялась при напряжении $U_{с-и} = 10$ В. Токи утечки (неотсечки) сток—исток в закрытом состоянии измерялись при $U_{с-и} = 50$ В.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе измеряли значения показателя преломления и скорости роста диэлектрических пленок в зависимости от режимов осаждения (ме-

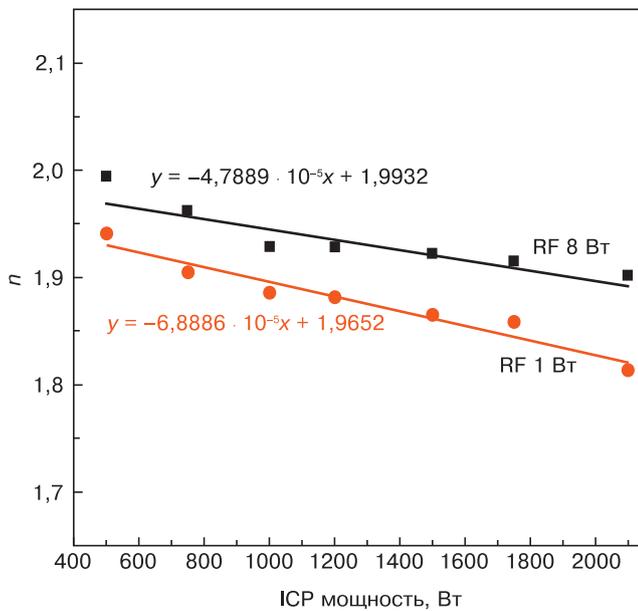


Рис. 2. Зависимость показателя преломления n от значений ICP и RF мощности

Fig. 2. Refraction index n as a function of ICP and RF power

нялись значения RF и ICP мощностей, соотношение потоков рабочих газов). Скорость осаждения при увеличении RF мощности практически не менялась, тогда как при увеличении ICP мощности наблюдался ее рост. Так, например, при RF = 1 Вт и ICP = 500 Вт скорость составила 0,25 нм/с, а при RF = 1 Вт и ICP = 2100 Вт она равнялась 0,75 нм/с.

На рис. 2 представлено изменение показателя преломления n пленки в зависимости от RF и ICP мощности. Из рис. 2 видно, что при увеличении ICP мощности от 500 до 2100 Вт происходит некоторое уменьшение значения показателя преломления, при изменении RF мощности с 1 до 8 Вт показатель преломления увеличивается. Наблюдаемое поведение показателя преломления с изменением RF и ICP мощностей можно связать с изменением состава получаемой диэлектрической пленки [22, 23]. При увеличении ICP мощности в пленке увеличивается содержание азота, что связано с увеличением степени диссоциации молекул азота в ICP источнике — это и приводит к уменьшению величины показателя преломления. Увеличение же RF мощности ведет к более интенсивному разложению молекул моносилана (моносилан подается через «душ» вблизи подложки), что соответственно приводит к увеличению показателя преломления из-за увеличения вхождения кремния в пленку.

На изготовленных тестовых образцах AlGaN/GaN гетероструктур с пассивацией нитридом кремния SiN_x были сделаны изображения срезов методом СЭМ. На рис. 3 продемонстрировано СЭМ-изображение среза тестового образца. Как видно из рис. 3, толщина пленки осажденного диэлектрика составила порядка 215 ± 10 нм, толщина пленки на

боковой поверхности — 150 ± 10 нм. Таким образом, осаждение можно считать практически конформным.

На тестовых образцах транзисторов были получены семейства выходных ВАХ. На рис. 4 продемонстрирована выходная характеристика для образца, пассивированного в следующем режиме: $P = 10$ мторр, $T = 100$ °С, RF = 1 Вт, ICP = 1200 Вт, SiH₄/N₂ = 13,9/13,1. Ток насыщения $I_{c-и}$ в открытом состоянии составил порядка 90 мА (ширина затвора 200 мкм), насыщение тока при нулевом напряжении на затворе достигалось при $U_{c-и} = 4$ В. Отсечка тестового транзистора происходила при $U_3 = -4,2$ В, ток исток—сток в закрытом состоянии был равен $I_{неотс} = 1,8$ мкА при 50 В напряжения смещения исток—сток.

Кроме того, в режиме, описанном выше, было получено наибольшее значение крутизны, которая составила $S = 115$ мСм/мм. Было выявлено, что крутизна транзистора сильно снижается с ростом RF мощности, ее максимум достигался при минимальной мощности RF = 1 Вт. Это связано с тем, что с увеличением RF мощности повышается автосмещение между плазмой и столиком, которое приводит к увеличению энергии бомбардирующих подложку ионов, что при невысоком давлении (10—100 мторр) приводит к сильным радиационным повреждениям поверхности. Как показал эксперимент, в начальный момент роста, даже при низких значениях RF мощности (3 Вт), структура транзистора становится полностью неработоспособной. Из этого следует, что процесс осаждения диэлектрика для пассивации НЕМТ необходимо начинать при максимально низких значениях RF мощности.

Разработанная технология была апробирована при производстве СВЧ НЕМТ с общей шири-

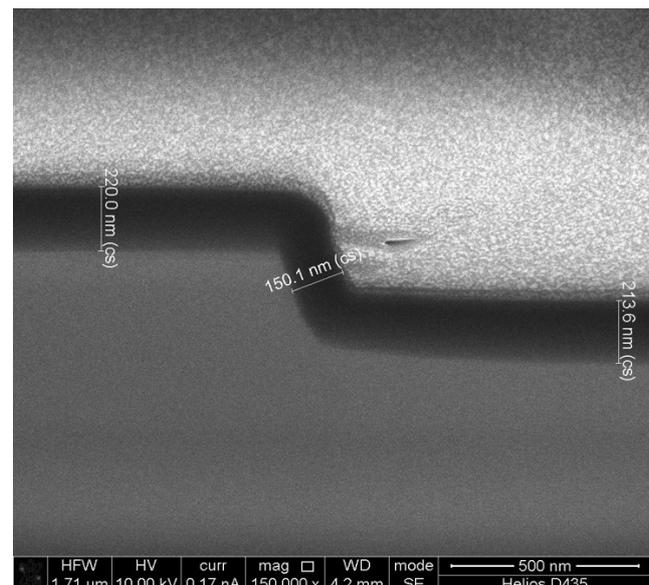


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности тестового образца

Fig. 3. SEM image of test specimen surface

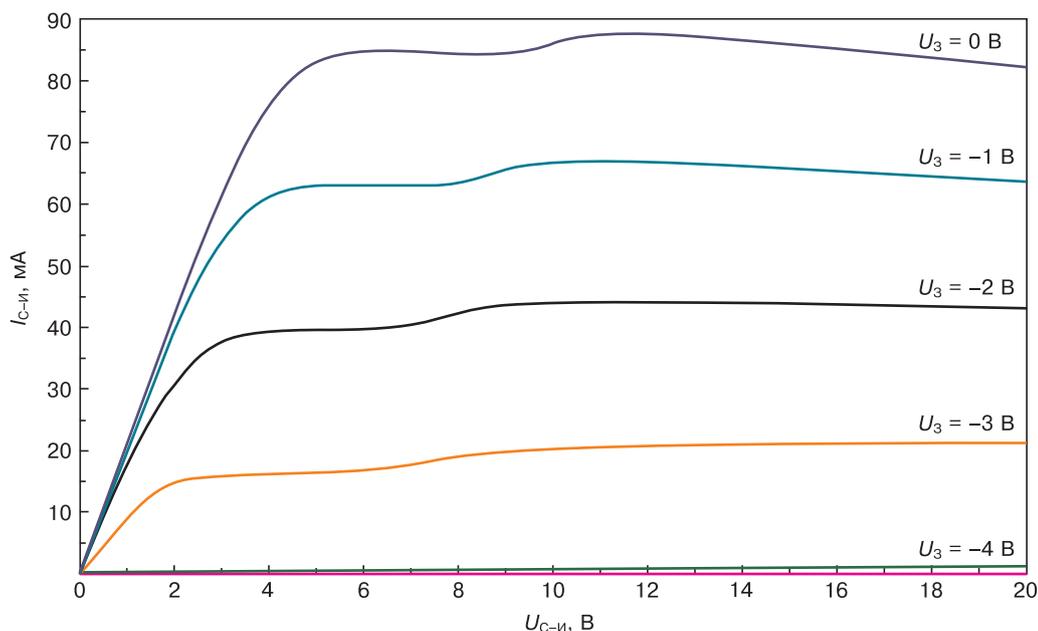


Рис. 4. Семейство выходных ВАХ AlGaIn/GaN HEMT с шириной затвора 200 мкм

Fig. 4. Output current vs voltage curves for 200 μm wide gate AlGaIn/GaN HEMT

ной T-образного затвора от 1,25 до 5 мм, что позволило получить достаточно низкие токи транзисторов в закрытом состоянии без ухудшения характеристик в открытом состоянии: на уровне не более 15 и 100 мкА соответственно ($U_3 = -8$ В и $U_{C-и} = 50$ В).

Заключение

Показано, что метод ICP CVD позволяет получать конформные диэлектрические пленки SiN_x для пассивации AlGaIn/GaN HEMT.

Выбран и отработан базовый технологический процесс пассивации HEMT со следующими значениями параметров: $P = 10$ мторр, $T = 100$ °C, $\text{RF} = 1$ Вт, $\text{ICP} = 1200$ Вт, $\text{SiH}_4/\text{N}_2 = 13,9/13,1$. При таком режиме осаждения диэлектрика на тестовом образце AlGaIn/GaN HEMT были получены наименьшие токи в закрытом состоянии и наибольшая крутизна выходной ВАХ.

Отработанный режим пассивации позволяет получать низкие токи мощных СВЧ HEMT в закрытом состоянии без ухудшения характеристик в открытом состоянии.

Библиографический список

1. Арендаренко А. А., Орешкин В. А., Свешников Ю. Н., Цыпленков И. Н. Тенденции развития эпитаксиальной технологии нитридных соединений // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 1. С. 5—15. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-1-5-15
2. Sun H., Liu M., Liu P., Lin X., Cui X., Chen J., Chen D. Performance optimization of lateral AlGaIn/GaN HEMTs with cap gate on 150-mm silicon substrate // Solid-State Electronics. 2017. V. 130. P. 28—32. DOI: 10.1016/j.sse.2017.01.006
3. Sleptsov E. V., Chernykh A. V., Chernykh S. V., Dorofeev A. A., Gladysheva N. B., Kondakov M. N., Sleptsova A. A., Panichkin A. V., Konovalov M. P., Didenko S. I. Investigation of the thermal annealing effect on electrical properties of Ni/Au, Ni/Mo/Au and Mo/Au Schottky barriers on AlGaIn/GaN heterostructures

// J. Phys.: Conf. Series. 2017. V. 816. P. 012039. DOI: 10.1088/1742-6596/816/1/012039

4. Kaushik J. K., Balakrishnan V. R., Mongia D., Kumar U., Dayal S., Panwar B. S., Muralidharan R. Investigation of surface related leakage current in AlGaIn/GaN High Electron Mobility Transistors // Thin Solid Films. 2016. V. 612. P. 147—152. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.06.003

5. Huang H., Sun Z., Cao Y., Li F., Zhang F., Wen Z., Zhang Z., Liang Y. C., Hu L. Investigation of surface traps-induced current collapse phenomenon in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors with Schottky gate structures // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51, N 34. P. 345102. DOI: 10.1088/1361-6463/aad455

6. Huang H., Liang Yu. C., Samudra G. S., Chang T.-F., Huang C.-F. Effects of gate field plates on the surface state related current collapse in AlGaIn/GaN HEMTs // IEEE Transactions On Power Electronics. 2014. V. 29, N 5. P. 2164—2173. DOI: 10.1109/TPEL.2013.2288644

7. Енишерлова К. Л., Медведев Б. К., Темпер Э. М., Корнеев В. И. Влияние технологических факторов на характеристики омических контактов мощных AlGaIn/GaN/SiC-HEMT // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 3. С. 182—193. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-182-193

8. Абгарян К. К. Задачи оптимизации наноразмерных полупроводниковых гетероструктур // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 2. С. 108—114. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-2-108-114

9. Chander S., Gupta S., Ajay, Gupta M. Enhancement of breakdown voltage in AlGaIn/GaN HEMT using passivation technique for microwave application // Superlattices and Microstructures. 2018. V. 120. P. 217—222. DOI: 10.1016/j.spmi.2018.05.039

10. Zhu G., Liang G., Zhou Y., Chen X., Xu X., Feng X., Song A. Reactive evaporation of SiO_x films for passivation of GaN high-electron-mobility transistors // J. Phys. Chem. Solids. 2019. V. 129. P. 54—60. DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.12.021

11. Zhu G., Wang H., Wang Y., Feng X., Song A. Performance enhancement of AlGaIn/AlN/GaN high electron mobility transistors by thermally evaporated SiO passivation // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109, N 11. P. 113503. DOI: 10.1063/1.4962894

12. Arulkumaran S., Egawa T., Ishikawa H., Jimbo T., Sano Y. Surface passivation effects on AlGaIn/GaN high-electron-mobility transistors with SiO_2 , Si_3N_4 , and silicon oxynitride // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84, N 4. P. 613—615. DOI: 10.1063/1.1642276

13. Kim H.-S., Han S.-W., Jang W.-H., Cho C.-H., Seo K.-S., Oh J., Cha H.-Y. Normally-off GaN-on-Si MISFET using PECVD SiON gate dielectric // IEEE Electron Device Lett. 2017. V. 38, Iss. 8. P. 1090—1093. DOI: 10.1109/LED.2017.2720719

14. Karouta F., Krämer M. C. J. C. M., Kwaspens J. J. M., Grzegorzczak A., Hageman P., Hoex B., Kessels W. M. M., Klootwijk J., Tim-

mering E., Smit M. K. influence of the structural and compositional properties of PECVD silicon nitride layers on the passivation of Al-GaN/GaN HEMTs // ECS Transactions. 2008. V. 16, N 7. P. 181—191. DOI: 10.1149/1.2983174

15. Сейдман Л. А. Формирование трехмерных структур в подложках карбида кремния плазмохимическим травлением // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 3. С. 157—171. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-3-157-171

16. Lee J. J. Application of inductively coupled plasma to CVD and PVD // Surface & Coatings Technology. 2005. V. 200, Iss. 1—4. P. 31—34. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.113

17. Dutta G., DasGupta N., DasGupta A. Low-temperature ICP-CVD SiN_x as gate dielectric for GaN-based MIS-HEMTs // IEEE Transactions On Electron Devices. 2016. V. 63, Iss. 12. P. 4693—4701. DOI: 10.1109/TED.2016.2618421

18. Lee J. W., Mackenzie K. D., Johnson D., Sasserath J. N., Pearton S. J., Ren F. Low temperature silicon nitride and silicon dioxide film processing by inductively coupled plasma chemical vapor deposition // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147, N. 4. P. 1481—1486. DOI: 10.1149/1.1393382

19. Thomas O. Inductively coupled plasma chemical vapour deposition (ICP-CVD) // Oxford Instruments Plasma Technology.

2010. URL: <https://plasma.oxinst.com/campaigns/technology/icpcvd> (дата обращения: 24.07.2020).

20. Cho H.-J., Her J.-C., Lee K., Cha H.-Y., Seo K.-S. Low damage SiN_x surface passivation using remote ICP-CVD for Al-GaN/GaN HEMTs // Extended Abstracts of the 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials. Tsukuba (Japan), 2008. P. 504—505.

21. Кондаков М. Н., Черных С. В., Черных А. В., Подгорный Д. А., Гладышева Н. Б., Дорофеев А. А., Диденко С. И., Капров Д. Б., Жукова Т. А. Влияние режимов отжига на электрические параметры, морфологию и микроструктуру омических контактов на основе Mo/Al/Mo/Au к гетероструктурам AlGaN/GaN // Электронная техника. Серия 2: Полупроводниковые приборы. 2018. № 2. С. 40—47. URL: http://j.pulsarnpp.ru/images/journal/issues/2018/2_249/kondakov.pdf (дата обращения: 24.07.2020).

22. Gereth R., Scherber W. Properties of ammonia-free nitrogen - Si₃N₄ films produced at low temperatures // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119, N 9. P. 1248—1254. DOI: 10.1149/1.2404452

23. Han I. K., Lee Y. J., Jo J. W., Lee J. I., Kang K. N. Growth and characterization of silicon-nitride films by plasma-enhanced chemical vapor deposition // Appl. Surf. Sci. 1991. V. 48—49. P. 104—110. DOI: 10.1016/0169-4332(91)90313-9

Статья поступила в редакцию 11 марта 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 2, pp. 127—133. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-127-133

Optimization of passivation in AlGaN/GaN heterostructure microwave transistor fabrication by ICP CVD

A. A. Sleptsova¹, S. V. Chernykh^{1,2}, D. A. Podgorny^{1,§}, I. A. Zhilnikov²

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

² *JSC “S&PE “Pulsar”,
27 Okrzhnoy Proezd, Moscow 105187, Russia*

Abstract. In present study is considered the influence of the regimes of passivating dielectric silicon nitride SiN_x films deposition by the chemical vapor deposition in an inductively coupled plasma (ICP CVD) on the parameters of the high electron mobility transistors (HEMT) based on AlGaN/GaN heterostructures. By the investigation of dielectric material layers' parameters was revealed the influence of RF and ICP generators power, working gases flows ratio on the films growth rate and perfection, also their effect on the CVC of passivated HEMT. With RF power increasing the deposition rate did not change, while its growth was observed with ICP power increasing. The transistor slope strongly decreases with RF power increasing, its maximum was achieved with a minimum RF power of 1 W. At the initial moment of deposition even at low values of RF power (at 3 W already) the transistor structure becomes completely inoperative. Shown, that the deposition process of dielectrics for the HEMT passivation must begin at the lowest possible RF power. An AlGaN/GaN UHF HEMT structure passivation process has been developed, allowing the deposition of conformal films and obtaining low drain-source currents in turn-off transistors without deterioration in the open state — at no more than 15 and 100 μA for 1,25 and 5 mm T-gate width respectively ($U_G = -8$ V and $U_{SD} = 50$ V).

Keywords: silicon nitride, plasma chemical vapour deposition, ICP CVD, AlGaN/GaN HEMT, passivation, current-voltage characteristics

References

1. Arendarenko A. A., Oreshkin V. A., Sveshnikov Yu. N., Tsyplenkov I. N. Trends in the Development of the Epitaxial Nitride Compounds Technology. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii.*

Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering, 2015, vol. 18, no. 1, pp. 5—15. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2015-1-5-15

Information about authors:

Anastasia A. Sleptsova¹: Postgraduate Student (anastasiaa.sleptsova@gmail.com); **Sergey V. Chernykh**^{1,2}: Assistant (1), Head of Laboratory (2), ORCID 0000-0001-9821-7045 (chsv_84@mail.ru); **Dmitry A. Podgorny**^{1,§}: Cand. Sci. (Phys.-Math.) Associate Professor, Deputy Head of the Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics (podgorny_d@misis.ru); **Ilya A. Zhilnikov**²: Technician (Zhilnikov_ia@pulsarnpp.ru)

§ Corresponding author

2. Sun H., Liu M., Liu P., Lin X., Cui X., Chen J., Chen D. Performance optimization of lateral AlGaIn/GaN HEMTs with cap gate on 150-mm silicon substrate. *Solid-State Electronics*, 2017, vol. 130, pp. 28—32. DOI: 10.1016/j.sse.2017.01.006
3. Sleptsov E. V., Chernykh A. V., Chernykh S. V., Dorofeev A. A., Gladysheva N. B., Kondakov M. N., Sleptsova A. A., Panichkin A. V., Kononov M. P., Didenko S. I. Investigation of the thermal annealing effect on electrical properties of Ni/Au, Ni/Mo/Au and Mo/Au Schottky barriers on AlGaIn/GaN heterostructures. *J. Phys.: Conf. Series*, 2017, vol. 816, p. 012039. DOI: 10.1088/1742-6596/816/1/012039
4. Kaushik J. K., Balakrishnan V. R., Mongia D., Kumar U., Dayal S., Panwar B. S., Muralidharan R. Investigation of surface related leakage current in AlGaIn/GaN High Electron Mobility Transistors. *Thin Solid Films*, 2016, vol. 612, pp. 147—152. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.06.003
5. Huang H., Sun Z., Cao Y., Li F., Zhang F., Wen Z., Zhang Z., Liang Y. C., Hu L. Investigation of surface traps-induced current collapse phenomenon in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors with Schottky gate structures. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2018, vol. 51, no. 34, p. 345102. DOI: 10.1088/1361-6463/aad455
6. Huang H., Liang Yu. C., Samudra G. S., Chang T.-F., Huang C.-F. Effects of gate field plates on the surface state related current collapse in AlGaIn/GaN HEMTs. *IEEE Transactions On Power Electronics*, 2014, vol. 29, no. 5, pp. 2164—2173. DOI: 10.1109/TPEL.2013.2288644
7. Enisherlova K. L., Medvedev B. K., Temper E. M., Korneev V. I. Influence of technological factors on the characteristics of ohmic contacts of powerful AlGaIn/GaN/SiC HEMT. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2018, vol. 21, no. 3, pp. 182—193. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-182-193
8. Abgaryan K. K. Optimization problems of nanoscale semiconductor heterostructures. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2016, vol. 19, no. 2, pp. 108—114. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2016-2-108-114
9. Chander S., Gupta S., Ajay, Gupta M. Enhancement of breakdown voltage in AlGaIn/GaN HEMT using passivation technique for microwave application. *Superlattices and Microstructures*, 2018, vol. 120, pp. 217—222. DOI: 10.1016/j.spmi.2018.05.039
10. Zhu G., Liang G., Zhou Y., Chen X., Xu X., Feng X., Song A. Reactive evaporation of SiO_x films for passivation of GaN high-electron-mobility transistors. *J. Phys. Chem. Solids*, 2019, vol. 129, pp. 54—60. DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.12.021
11. Zhu G., Wang H., Wang Y., Feng X., Song A. Performance enhancement of AlGaIn/AlN/GaN high electron mobility transistors by thermally evaporated SiO passivation. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, vol. 109, no. 11, p. 113503. DOI: 10.1063/1.4962894
12. Arulkumar S., Egawa T., Ishikawa H., Jimbo T., Sano Y. Surface passivation effects on AlGaIn/GaN high-electron-mobility transistors with SiO₂, Si₃N₄, and silicon oxynitride. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 84, no. 4, pp. 613—615. DOI: 10.1063/1.1642276
13. Kim H.-S., Han S.-W., Jang W.-H., Cho C.-H., Seo K.-S., Oh J., Cha H.-Y. Normally-off GaN-on-Si MISFET using PECVD SiON gate dielectric. *IEEE Electron Device Lett.*, 2017, vol. 38, no. 8, pp. 1090—1093. DOI: 10.1109/LED.2017.2720719
14. Karouta F., Krämer M. C. J. C. M., Kwaspas J. J. M., Grzegorzczak A., Hageman P., Hoex B., Kessels W. M. M., Klootwijk J., Timmering E., Smit M. K. influence of the structural and compositional properties of PECVD silicon nitride layers on the passivation of AlGaIn/GaN HEMTs. *ECS Transactions*, 2008, vol. 16, no. 7, pp. 181—191. DOI: 10.1149/1.2983174
15. Seidman L. A. Formation of three-dimensional structures in silicon carbide substrates by plasmochemistry etching. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2015, vol. 18, no. 3, pp. 157—171. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2015-3-157-171
16. Lee J. J. Application of inductively coupled plasma to CVD and PVD. *Surface & Coatings Technology*, 2005, vol. 200, no. 1-4, pp. 31—34. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.113
17. Dutta G., DasGupta N., DasGupta A. Low-temperature ICP-CVD Si_n as gate dielectric for GaN-based MIS-HEMTs. *IEEE Transactions On Electron Devices*, 2016, vol. 63, no. 12, pp. 4693—4701. DOI: 10.1109/TED.2016.2618421
18. Lee J. W., Mackenzie K. D., Johnson D., Sasserath J. N., Pearton S. J., Ren F. Low temperature silicon nitride and silicon dioxide film processing by inductively coupled plasma chemical vapor deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 4, pp. 1481—1486. DOI: 10.1149/1.1393382
19. Thomas O. Inductively coupled plasma chemical vapour deposition (ICP-CVD). *Oxford Instruments Plasma Technology*. 2010. URL: <https://plasma.oxinst.com/campaigns/technology/icpcvd> (accessed: 24.07.2020).
20. Cho H.-J., Her J.-C., Lee K., Cha H.-Y., Seo K.-S. Low damage Si_n surface passivation using remote ICP-CVD for AlGaIn/GaN HEMTs. *Extended Abstracts of the 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials*. Tsukuba (Japan), 2008, pp. 504—505.
21. Kondakov M. N., Chernykh S. V., Chernykh A. V., Podgorny D. A., Gladysheva N. B., Dorofeev A. A., Didenko S. I., Kaprov D. B., Zhukova T. A. Effect of annealing conditions on electrical properties, surface morphology and microstructure of Mo/Al/Mo/Au ohmic contacts on AlGaIn/GaN heterostructures. *Electronic Engineering. Series 2. Semiconductor Devices*. 2018, no. 2, pp. 40—47. (In Russ.). URL: http://j.pulsarnpp.ru/images/journal/issues/2018/2_249/kondakov.pdf (accessed: 24.07.2020).
22. Gereth R., Scherber W. Properties of ammonia-free nitrogen-Si₃N₄ films produced at low temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, no. 9, pp. 1248—1254. DOI: 10.1149/1.2404452
23. Han I. K., Lee Y. J., Jo J. W., Lee J. I., Kang K. N. Growth and characterization of silicon-nitride films by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.*, 1991, vol. 48-49, pp. 104—110. DOI: 10.1016/0169-4332(91)90313-9

Received March 11, 2020

Моделирование напряжений в многослойных полупроводниковых структурах автомобильных регуляторов и прогнозирование надежности их работы

© 2020 г. С. А. Адарчин¹, В. Г. Косушкин^{1,§}, В. М. Гурин², Л. В. Кожитов³,
М. С. Васютин², В. Г. Бебенин⁴

¹ *Московский государственный технический университет
имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет) (калужский филиал),
ул. Баженова, д. 2, Калуга, 248000, Россия*

² *ООО «Фокон»,
Грабцевское ш., д. 73, Калуга, 248035, Россия,*

³ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

⁴ *Московский политехнический университет,
ул. Б. Семеновская, д. 38, Москва, 107023, Россия*

Аннотация. Автомобильная и силовая электроника — это одна из самых инновационных и динамичных областей современного производства электронных компонентов. К наиболее важным элементам автомобильных систем относится регулятор напряжения — часть генераторной установки, предназначенная для стабилизации напряжения, как важнейшего фактора отказоустойчивости и безопасности автомобиля. Рассмотрены проблемы повышения надежности микроэлектромеханических систем на примере автомобильного регулятора напряжения. Предложена модель процесса и проведено исследование влияния температуры на формирование полей напряжений в полупроводниковых структурах активных элементов регулятора. Исследования построены на основе предположения о возможной причине изменения параметров регулятора из-за возникновения дефектов кристаллической структуры полупроводникового материала, используемого в структурах интегральных регуляторов напряжения. Для исследования была предложена математическая модель, описывающая поведение полупроводникового элемента реального регулятора напряжения автомобиля. В результате моделирования в системе Comsol Multiphysics установлено, что распределение напряжений в структурах неравномерно и максимума значение напряжений достигает у краев. Увеличение градиентов температуры в структурах регуляторов приводит к формированию дислокаций, которые изменяют электрические характеристики приборов. В результате моделирования установлено, что возникающие в процессе изготовления и функционирования полупроводниковых структур регулятора термоупругие напряжения в регуляторах данного типа могут вызывать изменение структуры полупроводникового прибора за счет релаксаций упругих напряжений на дислокациях. Результаты расчетов получили экспериментальное подтверждение при металлографических исследованиях структуры реальных регуляторов напряжения, проработавших разное время в автомобилях. Предложены меры, включающие термостатирование чувствительных элементов микроэлектромеханических структур, что позволит увеличить ресурс их работы.

Ключевые слова: надежность, электронные регуляторы, моделирование

Введение

Обычно надежность приборов определяется периодом времени, в течение которого изделие сохра-

няет свои параметры в заданных пределах. Особую роль параметры надежности играют в производстве аппаратов, которые работают в автономных условиях. Первопричиной снижения надежности микро-

Адарчин Сергей Александрович¹ — канд. техн. наук, доцент, e-mail: adarchin@rambler.ru; Косушкин Виктор Григорьевич^{1,§} — доктор техн. наук, профессор, e-mail: vic_kos@mail.ru; Гурин Виталий Михайлович² — инженер-технолог, e-mail: vityal.gurin918@yandex.ru; Кожитов Лев Васильевич³ — доктор техн. наук, профессор, e-mail: kozitov@rambler.ru; Васютин Максим Сергеевич² — генеральный директор, e-mail: maksim.vasiutin@gmail.com; Бебенин Вячеслав Геннадьевич⁴ — профессор

§ Автор для переписки

структур являются деградационные процессы, связанные с формированием и накоплением дефектов в активных элементах приборов [1—5].

Стандартные методики анализа дефектов в чувствительных элементах полупроводниковых измерительных преобразователей и силовых полупроводниковых приборах, а также степень их влияния на функциональные характеристики приборов в настоящее время не определены. Также недостаточно адекватных физических моделей образования дефектов в полупроводниковых структурах приборов, подверженных постоянному влиянию знакопеременных механических и электрических нагрузок, а также случайных воздействий, возникающих в процессе эксплуатации. В работе [6] рассмотрены проблемы надежности электронных компонентов, используемых в космической отрасли. Установлено, что одной из важнейших причин отказов являются дефекты кристаллов, на базе которых производятся электронные системы.

Ниже представлены результаты исследования влияния дефектов, формируемых в структурах приборов, работающих в автомобильной технике. Результаты этого исследования позволяют дополнить имеющиеся данные [7—20] и установить некоторые базовые закономерности отказов приборов в реальных условиях эксплуатации.

Автомобильная и силовая электроника — это одна из самых инновационных и динамичных областей современного производства электронных компонентов. Электронные системы современных автомобилей включают системы безопасности, комфорта, электронного дистанционного контроля, освещения, управления двигателем и коробкой передач, информационно-развлекательные системы, навигацию, системы эффективности использования энергии, цифровые дисплеи и т. п.

Одним из наиболее важных элементов автомобильных систем является регулятор напряжения. Регулятор напряжения — часть генераторной установки, предназначенная для стабилизации на-

пряжения как важнейшего фактора отказоустойчивости и безопасности автомобиля.

Регулятор поддерживает напряжение бортовой сети в заданных пределах во всех режимах работы при изменении частоты вращения ротора генератора, электрической нагрузки, температуры окружающей среды.

Кроме того, он может выполнять дополнительные функции — защищать элементы генераторной установки в аварийных режимах и перегрузках, автоматически включать в бортовую сеть цепь обмотки возбуждения или систему сигнализации аварийной работы генераторной установки [15].

В работе [20] приведено подробное описание принципов работы реле и регуляторов напряжения. Необходимо отметить, что современный регулятор напряжения является твердотельным полупроводниковым прибором, а по классификации попадает в группу силовой электроники.

Цель работы — определение причин возникновения отказов полупроводниковых структур автомобильных интегральных регуляторов напряжения в реальных условиях эксплуатации. Для исследований была использована математическая модель из современного пакета Comsol Multiphysics.

Моделирование величины упругих напряжений в структурах датчиков и регуляторов

На основе анализа экспериментальных данных, полученных в наших исследованиях [12—16] и литературных источников [17—20] было сделано предположение о возможной причине изменения параметров интегральных регуляторов напряжения вследствие возникновения дефектов кристаллической структуры полупроводникового материала. С целью проверки данной гипотезы был проведен расчет величины упругих напряжений в полупроводниковых структурах регулятора напряжения (рис. 1).

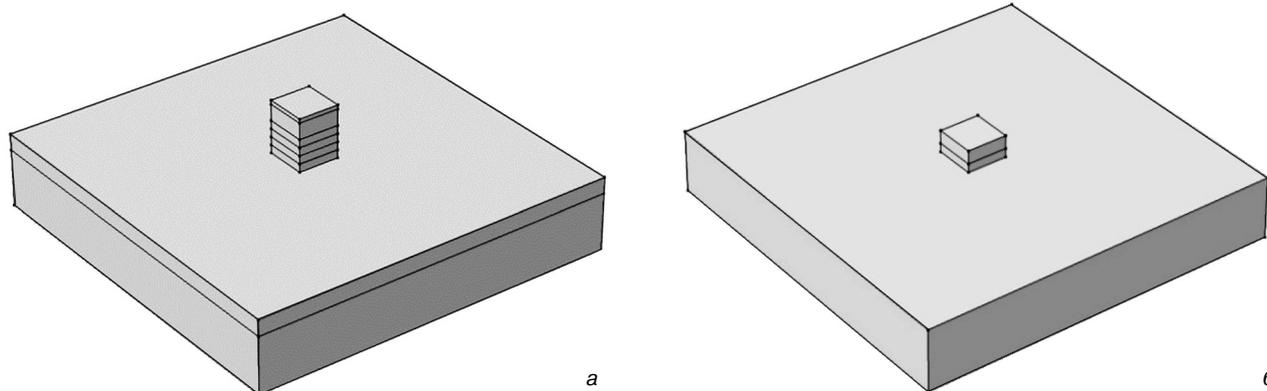


Рис. 1. Структура конструкции прибора:

а — конструкция (интегрального восьмислойного); б — упрощенная модель интегрального регулятора напряжения

Fig. 1. The structure of the device:

(a) dconstruction (integral eight-layer); (b) simplified model of an integral voltage regulator

Таблица 1

Параметры слоев интегрального измерительного восьмислойного регулятора напряжения
 [Layer parameters of the integrated measuring eight-layer voltage regulator]

Параметр	Номер слоя							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Материалы	Сталь10	Ni	Sn ₆₃ Pb ₃₇	Ag	Ni	Ti	Si	SiO ₂
Толщина, мкм	2000	9000	1000	400	3000	100	4000	6000
Модуль Юнга, Н/м ²	200	210	40	80	210	112	109	69
Коэффициент Пуассона	0,3	0,28	0,37	0,367	0,28	0,32	0,266	0,17
Плотность, кг/м ³	7800	8800	8400	10500	8800	4510	2330	2600
КТР, К ⁻¹	11,5	14	23,3	19,5	14	8,15	5,1	5,85

КТР — коэффициент термического расширения.

Для исследования была предложена математическая модель, описывающая поведение полупроводникового элемента реального регулятора напряжения автомобиля. Структура конструкции реального прибора показана на рис. 1, а. Параметры слоев приведены в табл. 1.

Поскольку исходная структура содержит слои, толщины которых различаются на порядки, а влияние тонких слоев пренебрежимо мало на систему в целом, то она была упрощена без потери информативности по методике, описанной в работе [18] (рис. 1, б). Параметры слоев упрощенной структуры приведены в табл. 2.

Рассмотрим регулятор напряжения, сформированный на трехслойной квадратной пластине размером 0,045 × 0,045 м² (см. рис. 1, б, что соответствует размерам реального регулятора. Физико-механические характеристики слоев характеризуются параметрами: E_k — модуль упругости; ν_k — коэффициент Пуассона; α_k — температурный

коэффициент линейного расширения (**ТКЛР**); T_k — температура; h_k — толщина k -го слоя; k — номер слоя ($k = 1, 2, 3$).

Для расчетов была выбрана наиболее часто используемая модель

$$\sigma_{\text{терм.}} = E(\alpha_{\text{пл.}} - \alpha_{\text{подл.}})\Delta T. \tag{1}$$

где $\alpha_{\text{пл.}}$, $\alpha_{\text{подл.}}$ — температурные коэффициенты расширения пленки и подложки соответственно; ΔT — разница температур; E — модуль Юнга пленки.

В программном пакете COMSOL Multiphysics определение величины упругих напряжений производится с использованием уравнения

$$0 = \nabla \times S + F_v, \tag{2}$$

где ∇ — дивергенция; S — тензор напряжений; F_v — внешние объемные силы.

В качестве варьируемого параметра модели была принята температура.

Методика расчетов. В процессе эксплуатации регуляторов напряжения, его составляющие слои подвергаются температурному воздействию и могут нагреваться до температур, значения которых приведены ниже. Из-за воздействия температуры и различных температурных коэффициентов расширения материалов регулятора, его элементы подвергаются воздействию упругих механических напряжений. Поэтому для их расчетов в качестве параметров модели были использованы температуры, до которых нагреваются слои.

Номер слоя	Температура, К
1	523,15
2	293,15
3	233,15

Таблица 2

Параметры слоев интегрального регулятора напряжения

[The parameters of the layers of the integrated voltage regulator]

Параметр	Номер слоя		
	1	2	3
Материалы	Сталь10	Sn ₆₃ Pb ₃₇	Si
Толщина, мкм	2000	100	500
Модуль Юнга, Н/м ²	200	40	109
Коэффициент Пуассона	0,3	0,37	0,266
Плотность, кг/м ³	7800	8400	2330
КТР, К ⁻¹	11,5	23,3	5,1

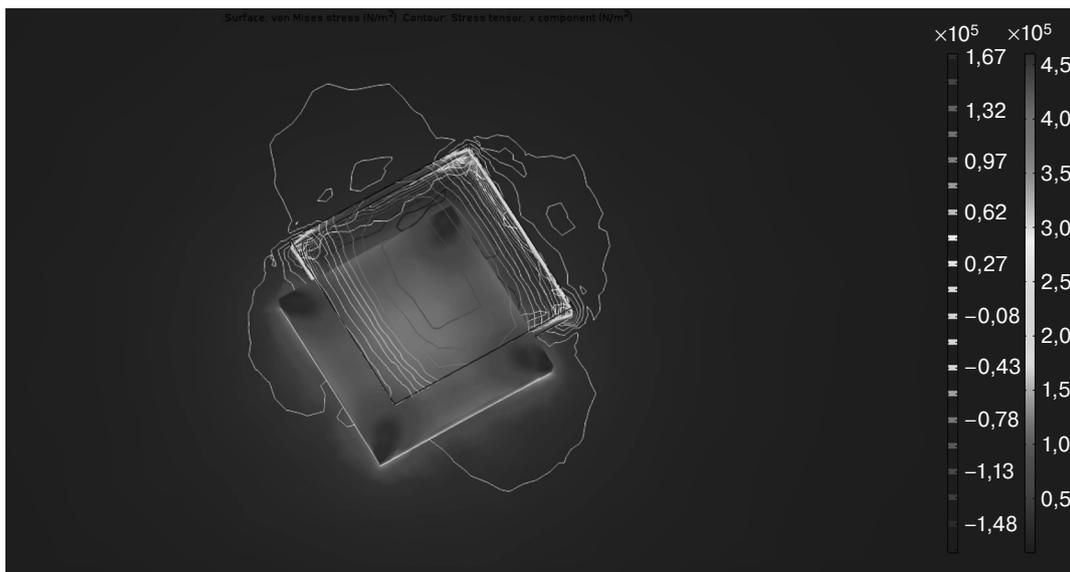


Рис. 2. Результаты расчетов упругих напряжений в полупроводниковой структуре, припое и основании регулятора напряжения
 Fig. 2. The results of calculating elastic stresses in a semiconductor structure, solder and the base of the voltage regulator

Физико-химические свойства материалов соответствовали структуре прибора, отображенной в табл. 2 и задавались разделе Materials (Материалы) программного пакета COMSOL Multiphysics.

Результаты моделирования и их обсуждение

Результаты расчетов упругих напряжений в структуре, припаянной к основанию, (см. рис. 1, б) представлены на рис. 2—5.

На рис. 2 показано распределение упругих напряжений в полупроводниковой структуре в трехмерной проекции, припое и основании регулятора напряжения.

Приведенные на рис. 2 поля упругих напряжений, в свою очередь, приводили к деформации материалов элементов, составляющих регулятор (рис. 3).

Для наиболее точного определения областей с максимальными упругими напряжениями были построены диаграммы (рис. 4 и 5), демонстрирующие наиболее критические зоны.

В результате расчетов установлено, что упругие напряжения в активном элементе регулятора распределялись неравномерно и достигали максимума на краях кристалла. Постоянное воздействие упругих напряжений, превышавших критическое значение образования дислокаций, приводило к деградации материала, а знакопеременные нагрузки (термоциклы) усугубляли этот процесс, что было подтверждено в работе [14].

Таким образом, в результате моделирования установлено, что возникающие в процессе функционирования полупроводниковых структур регу-

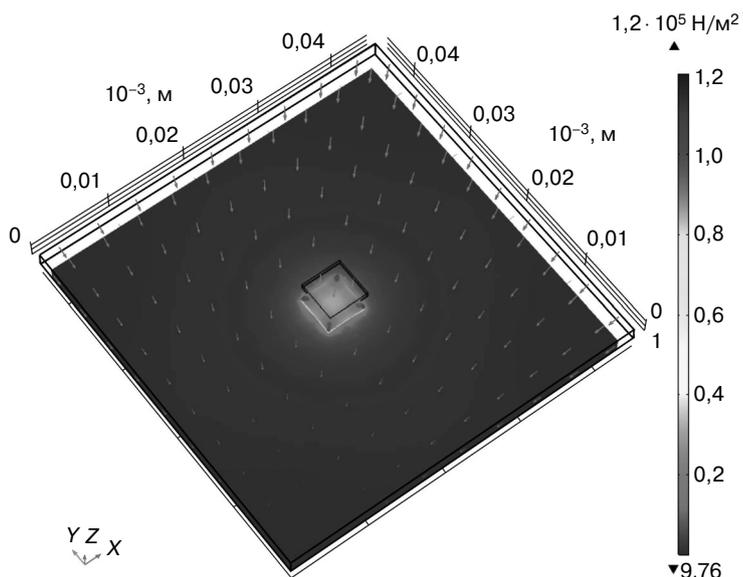


Рис. 3. Распределение упругих напряжений в полупроводниковой структуре, припое и основании

Fig. 3. Distribution of elastic stresses in the semiconductor structure, solder and base

лятора термоупругие напряжения в регуляторах данного типа могут вызывать изменение структуры полупроводникового прибора. Для подтверждения этого вывода, основанного на результатах модельных исследований, были изучены чувствительные элементы интегральных регуляторов напряжения, проработавших в условиях реальной эксплуатации автомобилей.

Экспериментальное исследование формирования дислокационной структуры в упругих элементах регулятора напряжения

Методика исследования. Для изучения были взяты образцы реальных интегральных регулято-

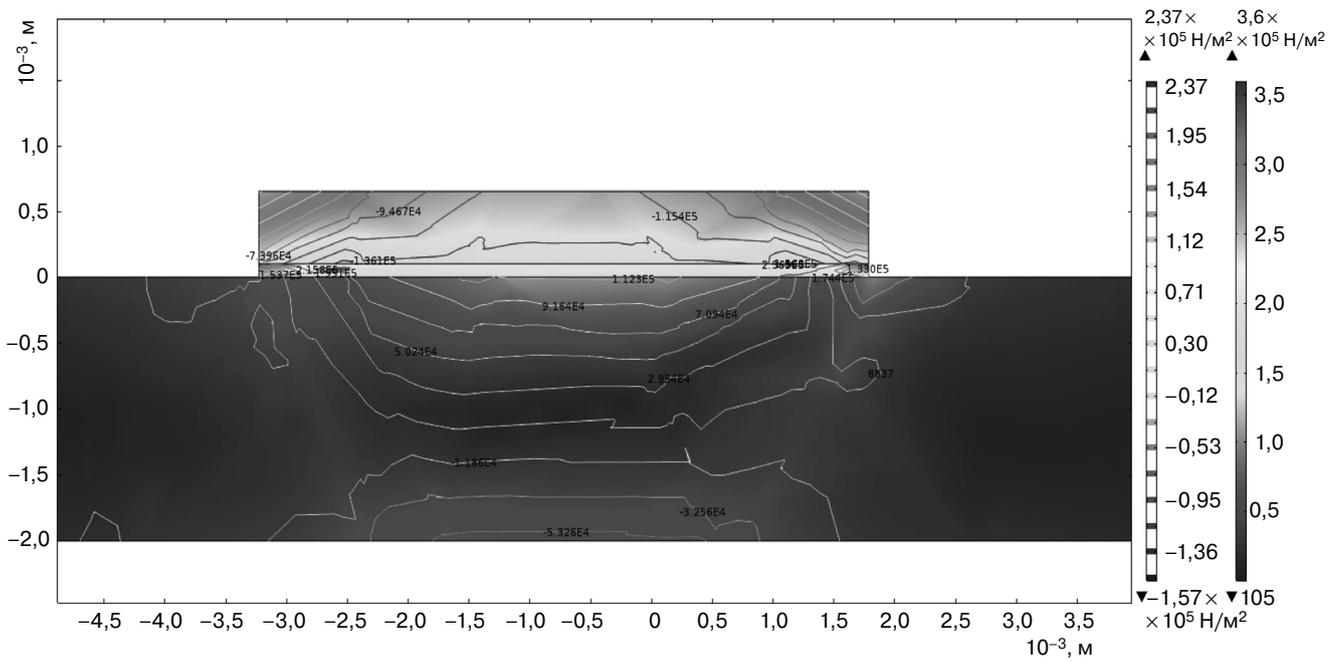


Рис. 4. Распределение упругих напряжений в плоскости YZ
Fig. 4. Distribution of elastic stresses in the YZ plane

ров напряжения с восьмислойной структурой. Методом металлографии были исследованы следующие элементы:

- прошедшие двукратные ресурсные испытания (наработка 2);
- прошедшие однократные ресурсные испытания (наработка 1);
- не подвергавшиеся испытаниям.

Для выявления дефектов на поверхности микроструктур использовали селективное травление. В качестве травителя применяли раствор на основе CrO₃. Количество и характер распределения дефектов, выявляемых этим травителем, определяли на исследовательском металлографическом микроскопе марки «Е» при увеличении $\times 200$ и $\times 500$. Погрешность при измерении составляла $\pm 50\%$.

Результаты и их обсуждение. Характер распределения дислокаций после проведения испытаний показан на рис. 6. Для элементов, не подвергавшихся испытаниям, свойственно отсутствие ямок травления и на рис. 6 он не приведен. Значения плотности дислокаций для каждого вида приборов приведены ниже.

Прибор	Плотность дислокаций, см ⁻²
Исходный кремний	$\ll 10^2$
До наработки	$< 10^2$
Наработка 1	$< 10^5$
Наработка 2	$\leq 10^6$

Из рис. 6 и данных, приведенных выше, видно, что с увеличением времени наработки происходит увеличение плотности дислокаций от исходной

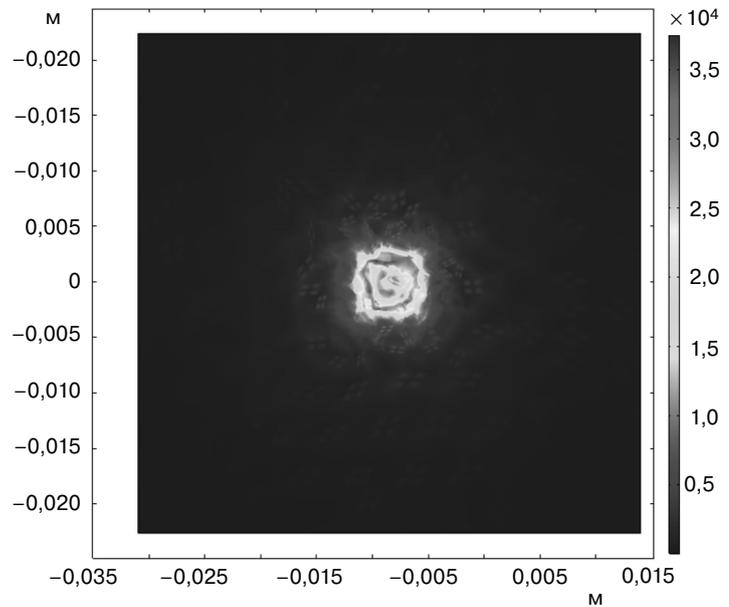


Рис. 5. Распределение упругих напряжений в плоскости XY полупроводникового кристалла
Fig. 5. Distribution of elastic stresses in the XY plane of a semiconductor crystal

плотности 10^2 см⁻² до более, чем 10^6 см⁻². Характер распределения дислокаций коррелирует с результатами модельного расчета.

Полученные результаты сравнения модельных расчетов и натурных измерений плотности дислокаций позволяют говорить о корреляции между изменением параметров приборов и увеличением плотности дислокаций. Так же они доказывают справедливость сделанных ранее предположений и верность физической модели деградации, предложенной в предыдущих работах [12—16].

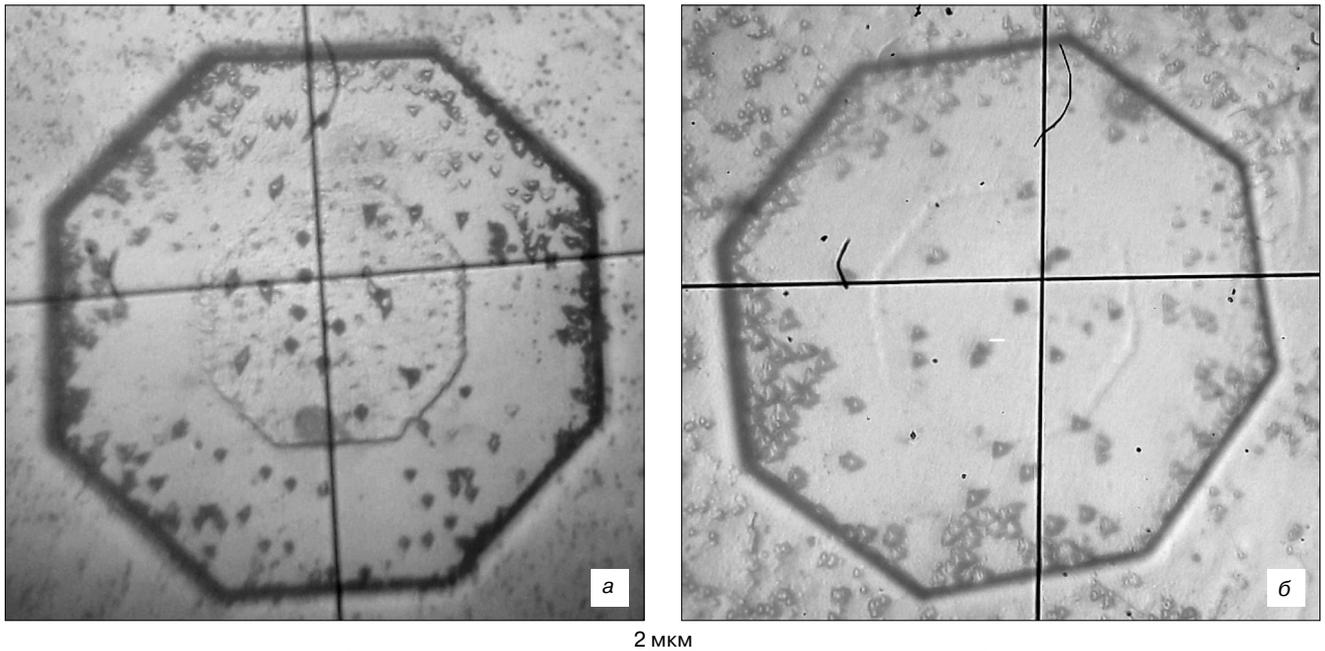


Рис. 6. Характер распределения дислокаций:
 а — образец прошедший 26 тыс. ч наработки (наработка 2); б — образец прошедший 13 тыс. ч наработки (наработка 1)

Fig. 6. The nature of the distribution of dislocations:
 (a) sample that has passed 26 thousand hours of operating time (operating time 2); (b) sample that has passed 13 thousand hours of operating time (operating time 1)

Заключение

Установлено, что в процессе эксплуатации и наработки образцов изделий автомобильной электроники наблюдается увеличение плотности дислокаций в микроэлектромеханических и электронных структурах, подверженных знакопеременным электрическим или механическим нагрузкам: от бездислокационного состояния до плотности дислокаций, превышающей 10^5 – 10^6 см $^{-2}$. Это неизбежно приводило к изменениям электрических параметров приборов. Для повышения надежности работы таких приборов следует предусматривать средства их термостатирования, предотвращающие возможность изменения структуры регуляторов при изменении температуры их эксплуатации.

Библиографический список

1. Bai H., Pekarek S., Tichenor J., Eversman W., Buening D., Holbrook G., Hull M., Krefta R., Shields S. Analytical derivation of a coupled circuit model of a claw-pole alternator with concentrated stator windings // IEEE Trans. Energ. Convers. 2002. V. 17, Iss. 1. P. 32–38. DOI: 10.1109/60.986434
2. Zhang Y., Rajagopalan S., Salman M. A practical approach for beltsip detection in automotive electric power generation and storage system // Aerosp. Conf. Big Sky (MT, USA): IEEE, 2010. DOI: 10.1109/AERO.2010.5446832
3. Caliskan V. Modeling and simulation of a claw-pole alternator: Detailed and average models. Tech. Rep. 00–009. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, Laboratory for Electromagnetic and Electronic Systems, 2000.
4. Ruf F., Barthels A., Walla G., Winter M., Kohler T. P., Michel H.–U., Froeschl J., Herzog H.–G. Autonomous load shutdown mechanism as a voltage stabilization method in automotive power nets // Vehicle Power and Propulsion Conference. Seoul: IEEE, 2012. P. 1261–1265. DOI: 10.1109/VPPC.2012.6422712

5. Scacchioli A., Rizzoni G., Pisu P. Model-based fault diagnosis design for an electrical automotive system // Proc. Int. Mech. Eng. Congr. Expo (ASME 2006). Chicago (IL, USA), 2006. P. 315–324. DOI: 10.1115/IMECE2006-14504
6. Абгарян К. К., Харченко В. В. Типовая модель гетероструктуры для СВЧ-устройств. Известия вузов. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 1. С. 43–49. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-1-43-49
7. Абгарян К. К. Применение оптимизационных методов для проектирования многослойных полупроводниковых наносистем // Труды Института системного анализа Российской академии наук. Динамика неоднородных систем. 2010. Т. 53, № 3. С. 6–9.
8. Харченко В. А. Проблемы надежности электронных компонентов. Известия вузов. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 1. С. 52–57. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-1-52-57
9. Петухов Б. В. Влияние динамического старения дислокаций на деформационное поведение примесных полупроводников // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36, Вып. 2. С. 129–133.
10. Власов Н. М., Зазноба В. А. Влияние атомов примеси на процесс размножения краевых дислокаций // Журнал технической физики. 2001. Т. 71, Вып. 1. С. 53–56. URL: journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/38691
11. Петухов Б. В. Статистическая теория движения дислокаций при наличии спонтанных процессов блокирования — деблокирования // Физика твердого тела. 2001. Т. 43, Вып. 5. С. 813–817.
12. Глотова О. Н., Адарчин С. А. Влияние качества тонких пленок на надежность интегральных микросхем // Электромагнитные волны и электронные системы. 2016. Т. 21, № 5. С. 3–7.
13. Адарчин С. А., Бережанский В. Р., Косушкин В. Г., Кожитов Л. В., Червяков Л. М. Дислокации, как один из факторов, определяющих параметрическую надежность полупроводниковых датчиков физических величин // Труды XIII Международной конференции «Технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». Курск, 2016. С. 106–114.
14. Адарчин С. А., Бережанский В. Р., Косушкин В. Г., Кожитов Л. В., Червяков Л. М. Влияние механических напряжений на электрофизические свойства микроэлектромеханических датчиков давления // Труды XIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». Курск, 2016. С. 127–132.

15. Адарчин С. А., Бережанский В. Р., Косушкин В. Г. Особенности деградации чувствительных элементов датчиков // Сб. трудов XXXV Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы эффективности и безопасности функционирования сложных технических и информационных систем». Ч. 6. Серпухов: Военная акад. РВСН им. Петра Великого (фил. в г. Серпухове Московской обл.), 2016. С. 125—129.

16. Адарчин С. А., Косушкин В. Г., Бережанский И. Р., Кулагина Н. С., Емельянов С. Г., Кожитов Л. В. Формирование наноразмерных дефектов в упругих элементах полупроводниковых датчиков давления // Сб. научн. статей 3-й Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур». В 2-х т. Курск: ЗАО «Университетская книга», 2017. С. 170—174.

17. Шияев И. А., Белоножкин П. А., Алешин А. Е. Моделирование механических напряжений в структурах Ge/Si // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2014. № 1–2. С. 116—121.

18. Кравченко Н. И. Математическая модель образования погрешностей обработки плоских поверхностей, вызываемых упругими деформациями технологической системы // Машиностроение и компьютерные технологии. 2018. № 9. С. 1—14.

19. Шестеркин А. Н. Система моделирования и исследования радиоэлектронных устройств Multisim 10. М.: ДМК Пресс, 2012. 360 с.

20. Горохов Д. А. Моделирование регулятора напряжения автомобильной генераторной установки // Научные труды Кубанского государственного технологического университета. 2017. № 3. С. 57—62.

Статья поступила в редакцию 11 мая 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 2, pp. 134—141. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-134-141

Stresses modeling in multilayer semiconductor structures of automobile regulators and predicting the reliability of their operation

S. A. Adarchin¹, V. G. Kosushkin^{1,§}, V. M. Gurin², L. V. Kozhitov³,
M. S. Vasyutin², V. G. Bybenin⁴

¹ *Federal State Budgetary Educational Institution
of Higher Education «Bauman Moscow State Technical University» (Kaluga Branch),
2 Bazhenov Str., Kaluga 248035, Russia*

² *Fokon LLC,
73 Grabtsevskoye shosse, Kaluga 248035, Russia*

³ *National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

⁴ *Moscow Polytechnic University,
38 Bolshaya Semyonovskaya Str., Moscow 107023, Russia*

Abstract. The problems of increasing the reliability of microelectromechanical systems are considered on the example of an automobile voltage regulator. A model of the process is proposed and a study of the effect of temperature on the formation of stress fields in semiconductor structures of active elements of the controller is carried out. The studies assumed of a possible reason for the change in the parameters of the regulator due to the appearance of defects in the crystal structure of the semiconductor material in the structures of integrated voltage regulators. For the study, a mathematical model was proposed that describes the behavior of a semiconductor element of a real car voltage regulator. It was found that the distribution of stresses in the structures is uneven and the maximum value of stresses reaches the edges. An increase in temperature gradients in the structures of regulators leads to the formation of dislocations that change the electrical characteristics of devices. As a result of modeling, it has been established that thermoelastic stresses arising in the process of manufacturing and functioning of semiconductor structures of a regulator in regulators of this type can cause a change in the structure of a semiconductor device due to relaxation of elastic stresses at dislocations. in cars. Measures are proposed, including thermostating of the sensitive elements of microelectromechanical structures, which will increase their service life.

Keywords: reliability, electronic regulators, modeling

References

1. Bai H., Pekarek S., Tichenor J., Eversman W., Buening D., Holbrook G., Hull M., Krefta R., Shields S. Analytical derivation of a coupled-circuit model of a claw-pole alternator with concentrated stator windings. *IEEE Trans. Energ. Convers.*, 2002, vol. 17, no. 1, pp. 32—38. DOI: 10.1109/60.986434

2. Zhang Y., Rajagopalan S., Salman M. A practical approach for beltsip detection in automotive electric power generation and storage system. *Aerosp. Conf. Big Sky (MT, USA): IEEE*, 2010. DOI: 10.1109/AERO.2010.5446832

3. Caliskan V. Modeling and simulation of a claw-pole alternator: Detailed and average models. Tech. Rep. 00–009. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, Laboratory for Electromagnetic and Electronic Systems, 2000.

Information about authors:

Sergey A. Adarchin¹: Associate Professor (adarchin@rambler.ru); **Victor G. Kosushkin**^{1,§}: Professor (vic_kos@mail.ru); **Vitaly M. Gurin**²: Engineer–Technologist (vitaly.gurin918@yandex.ru); **Lev V. Kozhitov**³: Dr. Sci. (Eng.), Professor (kozhitov@rambler.ru); **Maxim S. Vasyutin**²: General Director (maksim.vasiutin@gmail.com); **Vyacheslav G. Bybenin**⁴: Professor.

§ Corresponding author

4. Ruf F., Barthels A., Walla G., Winter M., Kohler T. P., Michel H.-U., Froeschl J., Herzog H.-G. Autonomous load shutdown mechanism as a voltage stabilization method in automotive power nets. *Vehicle Power and Propulsion Conference*. Seoul: IEEE, 2012, pp. 1261—1265. DOI: 10.1109/VPPC.2012.6422712
5. Scacchioli A., Rizzoni G., Pisu P. Model-based fault diagnosis design for an electrical automotive system. *Proc. Int. Mech. Eng. Congr. Expo (ASME 2006)*. Chicago (IL, USA), 2006, pp. 315—324. DOI: 10.1115/IMECE2006-14504
6. Abgaryan K. K., Kharchenko V. A. standard model heterostructures for microwave devices. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2016, vol. 19, no. 1, pp. 43—49. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2016-1-43-49
7. Abgaryan K. K. Application of optimization methods for modelling of semiconductor film nanosystems. *Trudy Instituta sistemnogo analiza Rossiiskoi akademii nauk. Dinamika neodnorodnykh system*, 2010, vol. 53, no. 3, pp. 6—9.
8. Kharchenko V. A. Problems of reliability of electronic components. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2015, vol. 18, no. 1, pp. 52—57. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2015-1-52-57
9. Petukhov B. V. Effect of dynamic aging of dislocations on the deformation behavior of extrinsic semiconductors. *Semiconductors*, 2002, vol. 36, no. 2, pp. 121—125. DOI: 10.1134/1.1453422
10. Vlasov N. M., Zaznoba V. A. Influence of impurity atoms on the process of multiplication of edge dislocations. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Journal of technical physics*, 2001, vol. 71, no. 1, pp. 53—56. (In Russ.). URL: journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/38691
11. Petukhov B. V. The statistical theory of dislocation motion in spontaneous locking–unlocking processes. *Physics of the Solid State*, 2001, vol. 43, no. 5, pp. 845—849. DOI: 10.1134/1.1371363
12. Glotova O. N., Adarchin S. A. Influence of quality thin dielectric films on the reliability of integrated circuits. *Elektromagnitnye volny i elektronnye sistemy*, 2016, vol. 21, no. 5, pp. 3—7. (In Russ.)
13. Adarchin S. A., Berezhansky B. R., Kosushkin V. G., Kozhitov L. V., Chervyakov L. M. Dislocations as one of the factors determining the parametric reliability of semiconductor sensors of physical quantities. *Trudy XIII Mezhdunarodnoi konferentsii «Tekhnologii, oborudovanie i analiticheskie sistemy dlya materialovedeniya i nanomaterialov» = Proc. XIII International conference “Technologies, equipment and analytical systems for materials science and nanomaterials”*. Kursk, 2016, pp. 106—114. (In Russ.)
14. Adarchin S. A., Berezhansky B. R., Kosushkin V. G., Kozhitov L. V., Chervyakov L. M. Effect of mechanical stresses on the electrophysical properties of microelectromechanical pressure sensors. *Trudy XIII Mezhdunarodnoi konferentsii “Perspektivnye tekhnologii, oborudovanie i analiticheskie sistemy dlya materialovedeniya i nanomaterialov” = Proc. XIII International Conference “Advanced Technologies, equipment and analytical systems for materials science and nanomaterials”*. Kursk, 2016, pp. 127—132. (In Russ.)
15. Adarchin S. A., Berezhansky B. R., Kosushkin V. G. Features of degradation of sensitive elements of sensors. *Sb. trudov XXXV Vserossiiskoi nauchno–tekhnicheskoi konferentsii «Problemy effektivnosti i bezopasnosti funktsionirovaniya slozhnykh tekhnicheskikh i informatsionnykh sistem» = Proceedings of the XXXV All–Russian Scientific and Technical Conference “Problems of the efficiency and safety of functioning of complex technical and information systems”*. Pt 6. Serpukhov: Voennaya akad. RVSN im. Petra Velikogo, 2016, pp. 125—129. (In Russ.)
16. Adarchin S. A., Kosushkin V. G., Berezhansky B. R., Kulagina N. S., Emelyanov S. G., Kozhitov L. V. Formation of nanoscale defects in elastic elements of semiconductor pressure sensors. *Sb. nauchn. statei 3–i Mezhdunarodnoi nauchno–prakticheskoi konferentsii «Fizika i tekhnologiya nanomaterialov i struktur» = Sci. Art. 3rd International Scientific and Practical Conference “Physics and Technology of Nanomaterials and Structures”*. Kursk: ZAO “Universitetskaya kniga”, 2017, pp. 170—174. (In Russ.)
17. Shilyaev P. A., Belonozhkin P. A., Aleshin A. E. Simulation of mechanical strains in Ge/Si heterostructures. *Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod*, 2014, no. 1–2, pp. 116—121. (In Russ.)
18. Kravchenko I. I. Mathematical model of flat surface machining inaccuracies due to elastic strains of technological system. *Mashinostroenie i kompyuternye tekhnologii*, 2018, no. 9, pp. 1—14. (In Russ.)
19. Shesterkin A. N. *Sistema modelirovaniya i issledovaniya radioelektronnykh ustroystv Multisim 10* [System of modeling and research of radioelectronic devices Multisim 10. Moscow: DMK Press, 2012. 360 p. (In Russ.)
20. Gorokhov D. A. Modeling of the voltage regulator of automobile generator set. *Scientific works of the Kuban State Technological University*, 2017, no. 3, pp. 57—62. (In Russ.)

Received May 15, 2020

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 2 С. 142—150.

DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-142-150

УДК 621.315.592

Влияние самоорганизации поверхностного заряда на затворно–индуцированные электронную и дырочную двумерные системы

© 2020 г. В. А. Ткаченко^{1,2,§}, О. А. Ткаченко¹, Д. Г. Бакшеев², О. П. Сушков³

¹ *Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
просп. Академика Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Россия*

² *Новосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, д. 1, Новосибирск, 630090, Россия*

³ *School of Physics, University of New South Wales,
Sydney, 2052, Australia*

Аннотация. Предложена простая модель для описания самоорганизации локализованных зарядов и квантового рассеяния в нелегированных структурах GaAs/AlGaAs, в которых двумерный газ электронов, или дырок создается соответствующим напряжением на затворе. Сделано предположение, что в такой структуре «металл—диэлектрик—нелегированный полупроводник» доминирует рассеяние носителей на локализованных поверхностных зарядах, которые могут находиться в любой точке плоскости, имитирующей интерфейс между GaAs и диэлектриком. Предложенная модель рассматривает эти поверхностные заряды и соответствующие заряды изображения в металлическом затворе как замкнутую систему в термостате. Электростатическая самоорганизация для данной системы в состояниях термодинамического равновесия исследована численно с помощью алгоритма Метрополиса в широком диапазоне температур. Показано, что при $T > 100$ К простая формула, выведенная из теории двумерной однокомпонентной плазмы, дает почти такое же поведение структурного фактора при малых волновых числах, как алгоритм Метрополиса. Времена рассеяния затворно–индуцированных носителей описываются формулами, в которых структурный фактор характеризует замороженный беспорядок в данной системе. В этих формулах определяющим является поведение структурного фактора при малых волновых числах. Расчет по этим формулам при беспорядке, отвечающем бесконечной T , дал в два–три раза меньшие времена рассеяния, чем в соответствующих экспериментах. Показано, что теория согласуется с экспериментом при температуре замерзания беспорядка $T \approx 1000$ К в случае образца с двумерным электронным газом и $T \approx 700$ К для образца с двумерным дырочным газом. Найденные величины являются оценкой сверху температуры замерзания в изучаемых структурах, поскольку модель игнорирует другие источники беспорядка, кроме температуры.

Ключевые слова: нелегированные структуры, затворно–индуцированные двумерные системы, поверхностный заряд, температура замораживания беспорядка

Введение

Зарядка поверхностных и интерфейсных дефектов является одним из основных физических

явлений в полупроводниковой электронике [1—4]. Однако об этом явлении в нелегированных структурах GaAs/AlGaAs мало что известно. Недавно начато исследование таких структур с затворно–

Ткаченко Виталий Анатольевич^{1,2,§} — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail:vtkach@isp.nsc.ru, **Ткаченко Ольга Александровна**¹ — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail:otkach@isp.nsc.ru, **Бакшеев Дмитрий Георгиевич**² — канд. физ.–мат. наук, ассистент, e-mail:bd@mail.ru, **Сушков Олег Петрович**² — доктор физ.–мат. наук, профессор, sushkov@unsw.edu.au

§ Автор для переписки

индуцированными двумерными квантовыми системами электронов, или дырок [5—12]. Ситуация с тонким подзатворным диэлектриком и не глубоким расположением затворно-индуцированных систем интересна для изучения роли поверхностных зарядов [11, 12], а также для создания квантовых систем с предельно малым латеральным характерным размером [13]. Цель работы — краткое описание предложенной авторами [14] простой модели влияния электростатической самоорганизации поверхностных зарядов на затворно-индуцированный двумерный газ (ДГ) электронов, или дырок.

Объект исследования и предлагаемая модель

В контрасте с обычным методом модуляционного легирования, ДГ в рассматриваемом случае

создается при низкой температуре под действием напряжения V_g между металлическими затвором и контактами к рабочему слою GaAs [5—11]. Заряд на поверхности защитного слоя GaAs возникает в равновесии при $V_g = 0$ и высокой температуре вместе с зарядом изображения в металле и установлением общего уровня Ферми E_F в структуре «металл—диэлектрик—нелегированный полупроводник» (рис. 1, а и б). Общий уровень Ферми закреплен состояниями дефектов возле центра запрещенной зоны на границах эпитаксиальной гетероструктуры с изолятором и полуизолирующей подложкой GaAs, что дает плоские зоны в полупроводнике. Толщина d подзатворного диэлектрика Al_2O_3 (20—30 нм) и разница работ выхода A_e из прилегающих к нему слоя GaAs и затвора Ti (рис. 1, б) определяют, согласно теореме Гаусса, концентрацию n_c отрицательных зарядов на по-

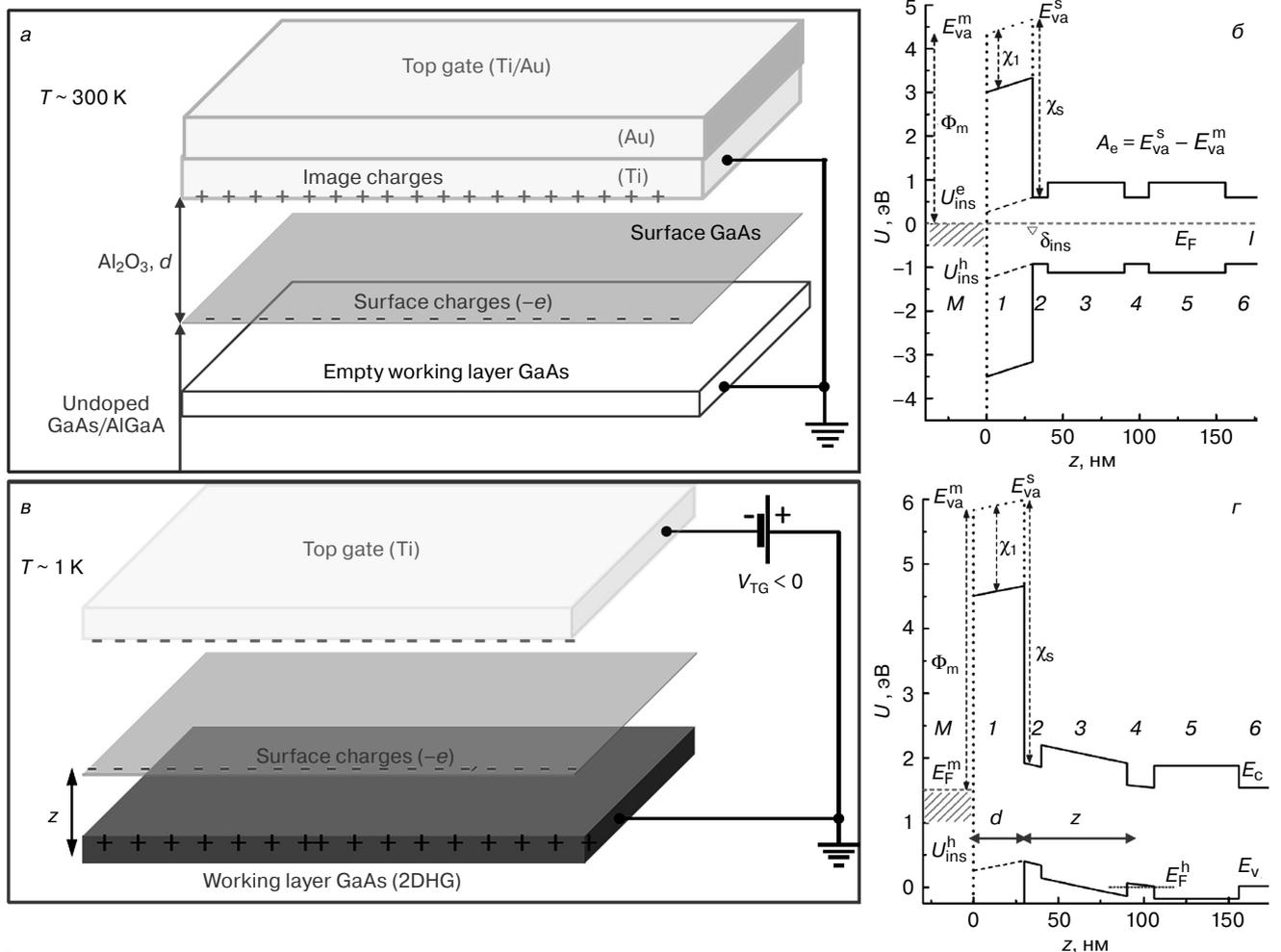


Рис. 1. Схематические изображения объекта изучения: а, б — структура металл—диэлектрик—нелегированный полупроводник и зонная диаграмма в термодинамическом равновесии соответственно (M — металл (Ti); 1 — Al_2O_3 ; 2, 4, 6 — GaAs; 3, 5 — AlGaAs; Φ_m — работа выхода из Ti; χ_1, χ_s — электронное сродство Al_2O_3 и GaAs. Рабочий слой 4 пуст); в, г — вариант рабочего режима, отвечающий дырочному ДГ ($T \sim 1$ K, $eV_{TG} < 0$ — разность уровней Ферми в рабочем слое и верхнем затворе)

Fig. 1. Schematic images of the object of study: (a, б) metal—dielectric—undoped semiconductor structure and band diagram in thermodynamic equilibrium: M — metal (Ti), (1) Al_2O_3 , (2, 4, 6) GaAs, (3, 5) AlGaAs, Φ_m is work function of Ti, (χ_1, χ_s) electron affinity of Al_2O_3 and GaAs, working layer 4 is empty. (B, г) — a variant of the operating mode corresponding to a 2DHG ($T \sim 1$ K, $eV_{TG} < 0$ is the difference of the Fermi levels in the working layer and the upper gate)

верхности защитного слоя GaAs и положительных на границе металла с диэлектриком:

$$n_{\sigma} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{ins}} \frac{A_e}{ed}. \quad (1)$$

Здесь ε_0 — диэлектрическая постоянная; $\varepsilon_{\text{ins}} \approx 8$ — диэлектрическая проницаемость Al_2O_3 ; $A_e \approx 0,3$ эВ; $e > 0$ — элементарный заряд. При охлаждении структуры с заземленным затвором до $T \sim 1$ К ее зонная диаграмма и величины A_e и n_{σ} остаются такими же, как в равновесии. Концентрация $n_{\sigma} \sim 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ предполагается неизменной, даже в случае $V_g \neq 0$ и появления ДГ при низкой температуре (рис. 1, в и г). Зоны в этом случае перестают быть плоскими в слоях 2, 3, 4 (см. рис. 1, г).

Формула (1) дает среднюю по площади концентрацию зарядов, которые захвачены при $V_g = 0$ и достаточно большой температуре точечными дефектами (ловушками) на поверхности защитного слоя GaAs. При температурах ниже некоторой «температуры замерзания» распределение поверхностных зарядов уже не меняется. Эта температура обусловлена энергией выброса электрона на уровень протекания из глубоких ловушек, в которых оказались заряды. Однако в случае нелегированных структур она неизвестна. Замороженный беспорядок в расположении поверхностных зарядов и, следовательно, зарядов изображения в металле дает статические флуктуации электростатического потенциала, на которых при температурах ~ 1 К рассеиваются подвижные носители в ДГ, если ДГ размещен близко ($z = 30\text{--}60$ нм) под поверхностью [11, 12].

Мы моделируем этот беспорядок и вычисляем время рассеяния носителей в ДГ в рамках простой модели [14]. В ней пренебрегается различием энергии связи электрона с ловушками на поверхности GaAs (т. е. они считаются химически эквивалентными [4]). Учитывается, что концентрация точечных ловушек на поверхности GaAs очень велика ($\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ [1, 4]) по сравнению с n_{σ} . Предполагается, что в термодинамическом равновесии процесс обмена электронами между соседними ловушками на поверхности гораздо интенсивнее, чем между поверхностью, затвором и объемом полупроводника. Для простоты считается, что точечные заряды могут оказаться в любой точке идеальной плоскости, имитирующей реальную границу GaAs/ Al_2O_3 .

Распределение по состояниям такой изолированной по числу частиц системы зарядов в термостате является каноническим распределением Гиббса, и система в термодинамическом равновесии сходна с двумерной однокомпонентной классической плазмой [15, 16]. В предложенной модели все факторы беспорядка, кроме равновесной температуры, выключены, а сам беспорядок и его влияние на время рассеяния в ДГ могут быть описаны аналитически.

Основные определения и конечные формулы модели

Распределение точечных поверхностных зарядов, задаваемое радиус-векторами $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$ удобно характеризовать преобразованием Фурье:

$$\rho_{\mathbf{q}} = \sum_i e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}. \quad (2)$$

Пусть число зарядов N и площадь системы A стремятся к бесконечности, а беспорядок в $\rho_{\mathbf{q}}$ изотропен:

$$|\rho_{\mathbf{q}}|^2 = N n_{\sigma} (2\pi)^2 \delta(\mathbf{q}) + |\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}|^2, \quad |\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}|^2 = n_{\sigma} A \times F_{\mathbf{q}}. \quad (3)$$

Член с дельта-функцией при решении уравнения Пуассона дает постоянный потенциал, который отбрасываем. Важны лишь флуктуации потенциала, обусловленные изотропным структурным фактором $F_{\mathbf{q}}$. При независимых друг от друга полностью случайных \mathbf{r}_i имеем $F_{\mathbf{q}} = 1$, и формула (3) описывает белый шум.

Отличие $F_{\mathbf{q}}$ от 1 в результате кулоновского взаимодействия зарядов можно учесть в рамках теории двумерной слабонеидеальной однокомпонентной плазмы [15, 16]. Важным при рассмотрении любой такой плазмы является способ, которым обеспечивается электрическая нейтральность системы. Как правило, это делается формальным введением однородного нейтрализующего фонового заряда в тот же ультратонкий слой, который занимает однокомпонентная плазма [15—18]. Напротив, электронной нейтральность в изучаемой нами ситуации при нулевом затворном напряжении обеспечивается существованием заряда изображения в металле (Ti/Au) для каждого точечного заряда на поверхности полупроводника. Кроме n_{σ} , параметром теории является температура T . В адаптированной к данному случаю теории получилась следующая простая формула:

$$F_{\mathbf{q}} = \left[1 - \frac{\tilde{k}_T}{q + \tilde{k}_T} \right]. \quad (4)$$

Здесь $\tilde{k}_T = k_T C_d$, $k_T = \frac{2\pi e^2 n_{\sigma}}{\varepsilon T}$, $C_d = \frac{1 - \exp(-2qd)}{1 - \lambda \exp(-2qd)}$,

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}, \quad \lambda = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{GaAs}}, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{ins}}. \text{ При вы-}$$

воде формулы (4) пренебрегали различием диэлектрических проницаемостей в слоях GaAs и AlGaAs, и, по аналогии с работой [20], были учтены заряды изображения в металлическом затворе.

Заметим, что для обычных структур, создаваемых методом удаленного легирования, давно разработана теория влияния ультратонких слоев заряженных примесей на низкотемпературные

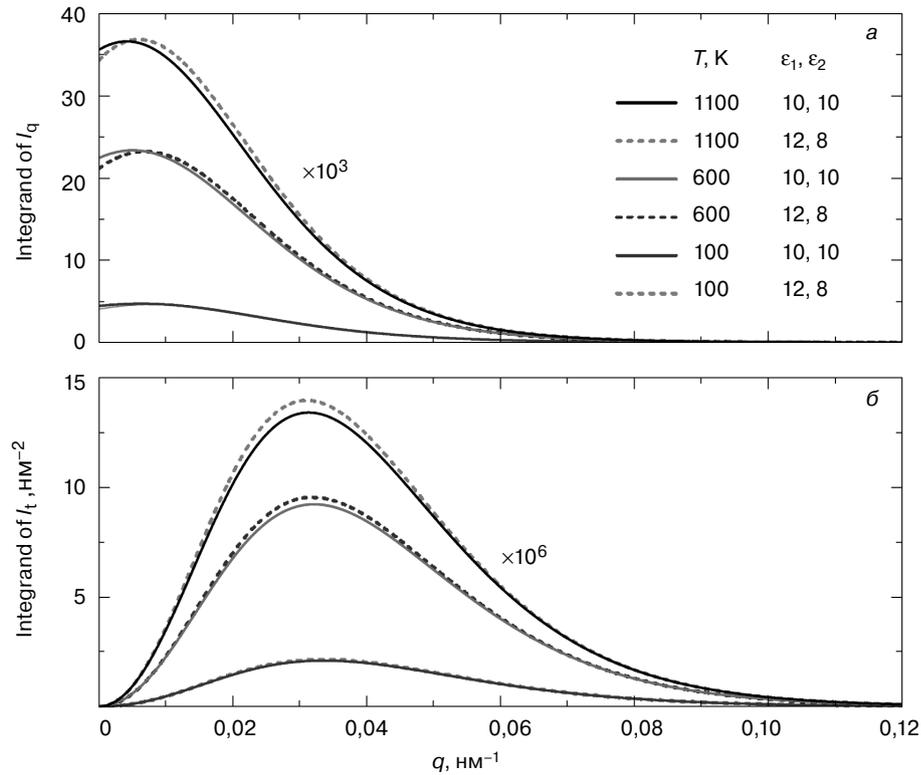


Рис. 2. Поведение подинтегральных выражений для τ_q (а) и τ_t (б) в формулах (5) для различных T и структуры с электронным ДГ, в которой $d = 25$ нм, $z = 45$ нм, $n_\sigma = 5 \cdot 10^{11} \text{см}^{-2}$

Fig. 2. The behavior of the integrands in formulas (5) for the indicated T and structure with a 2DEG in which $d = 25$ nm, $z = 45$ nm, $n_\sigma = 5 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$

характеристики высокоподвижных двумерных носителей [17—19]. В ее основе лежит знание изотропных F_q для распределения заряженных примесей в слое дельта-легирования. Для изученных нами нелегированных структур построена аналогичная теория, в которой, подобно работе [20], учтено присутствие металлического затвора. В построенной теории квантовое (τ_q) и транспортное (τ_t) время рассеяния носителей в ДГ можно выразить следующими формулами:

$$\tau_q^{-1} = \frac{\pi n_\sigma}{2m^*} I_q, \quad I_q = \frac{2}{p_F} \int_0^\infty \frac{F_q}{\left(\frac{q}{k} + D_z\right)^2} e^{-2qz} C_d^2 dq;$$

$$\tau_t^{-1} = \frac{\pi n_\sigma}{2m^*} I_t, \quad I_t = \frac{2}{p_F^3} \int_0^\infty \frac{F_q}{\left(\frac{q}{k} + D_z\right)^2} e^{-2qz} C_d^2 q^2 dq; \quad (5)$$

$$k = \frac{2m^* e^2}{\epsilon}, \quad D_z = 1 + e^{-2qz} \frac{\lambda - \exp(-2qd)}{1 - \lambda \exp(-2qd)}.$$

Здесь p_F — импульс Ферми в ДГ; F_q находим из формулы (3) для замороженных при некоторой неизвестной равновесной температуре распределений \mathbf{r}_i . Отметим, что формулы (5) являются следствием уравнения Пуассона с учетом затворного экранирования и самоэкранирования носителей в ДГ

в приближении Томаса—Ферми, а также следствием золотого правила Ферми с матричным элементом взаимодействия, найденным по невозмущенным волновым функциям движения носителей в ДГ.

На рис. 2 показан пример поведения подинтегральных выражений в формулах (5) для τ_q , τ_t с определением F_q в адаптированной теории однокомпонентной плазмы (4). Очевидно, что интегралы в формулах (5) достаточно вычислять на интервале $0 < q < 0,1 \text{ нм}^{-1}$, и вместо диэлектрических проницаемостей Al_2O_3 и GaAs можно использовать среднее значение.

Расчеты алгоритмом Метрополиса

Для систем с фиксированным числом взаимодействующих частиц в термостате давно существует универсальный, эффективный и мощный вариант метода Монте-Карло — алгоритм Метрополиса [21—24], позволяющий численно решать одну из основных задач статистической физики. Алгоритм находит положение максимума распределения внутренней энергии $W(E)$ системы при заданной температуре, т. е. наиболее вероятное значение E , а также соответствующие распределения взаимодействующих частиц \mathbf{r}_i . Заметим, что данный алгоритм делает это по данным о \mathbf{r}_i и внутренней энергии системы, т. е. не требует расчетов энтропии и свободной энергии изученной системы. Вы-

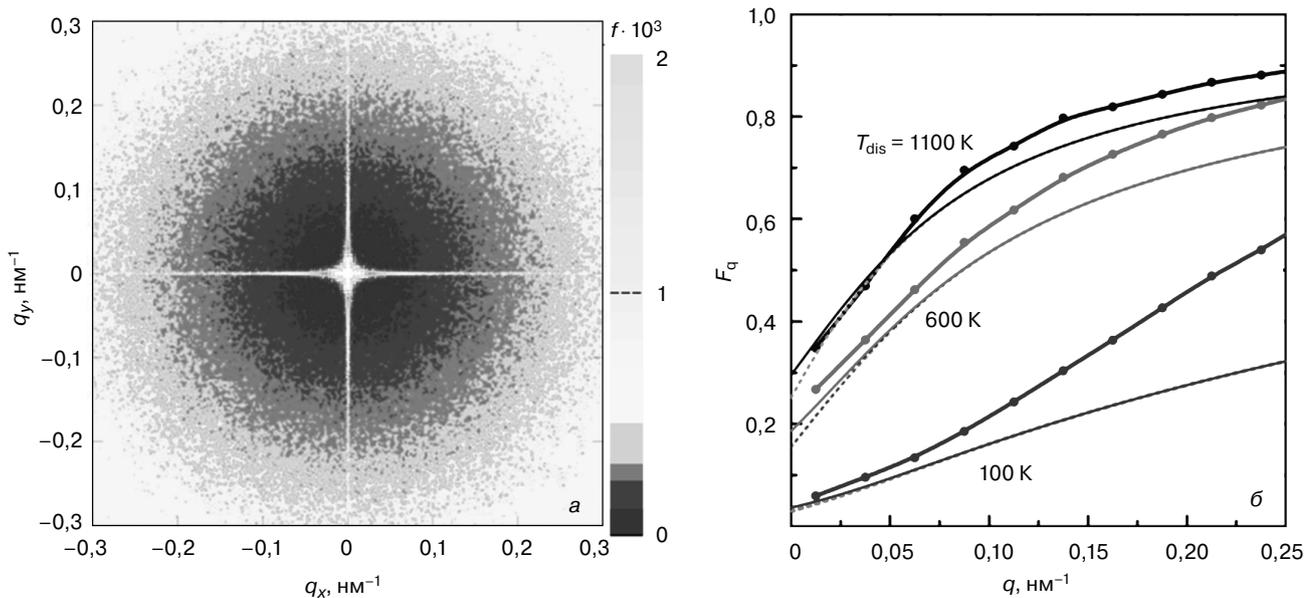


Рис. 3. Пример усредненного распределения $|\rho_{\mathbf{q}}|^2$ в случае $n_{\sigma} = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ в равновесном состоянии с температурой $T = 100 \text{ К}$ при расчете методом Монте-Карло (а) и зависимость изотропного структурного фактора $F_{\mathbf{q}}$ для той же n_{σ} и указанных T (б).

Толстые сплошные линии получены методом Монте-Карло. Тонкие сплошные и пунктирные линии – по теории однокомпонентной плазмы

Fig. 3. (a) example of the averaged distribution $|\rho_{\mathbf{q}}|^2$ in the case of $n_{\sigma} = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ in an equilibrium state with a temperature $T = 100 \text{ K}$ Monte Carlo calculation, (б) dependence of the isotropic structural factor $F_{\mathbf{q}}$ for the same n_{σ} and indicated T . Thick solid lines were obtained by the Monte Carlo method. Thin solid and dotted lines are calculated according to the theory of a one-component plasma

численный алгоритм отношение вероятностей пребывания системы в двух разных состояниях отвечает каноническому распределению Гиббса [24]. Расчеты этим алгоритмом были основными при численном моделировании двумерной однокомпонентной плазмы [16]. В оригинальном варианте алгоритмом моделировались системы достаточно тяжелых частиц, и при расчете E пренебрегалось вкладом кинетической энергии [21, 22]. В нашем случае этим вкладом тоже можно пренебречь, поскольку рассматриваются локализованные заряды, которые длительно находятся в предположительно эквивалентных химических ловушках и лишь в относительно редких событиях перескока меняют свои координаты. В предложенной простой модели системы точечных поверхностных зарядов q_0 , лежащих в идеальной плоскости и имеющих изображения в металле, равновесные состояния существуют при сколь угодно низких T .

Мы находили такие состояния численно алгоритмом Метрополиса, в том числе наблюдали формирование двумерного вигнеровского кристалла и его плавление при $T > 1 \text{ К}$ [16]. Обнаружено, что при $T > 5 \text{ К}$ структурный фактор $F_{\mathbf{q}}$ зависит только от модуля q волнового вектора \mathbf{q} . Расчеты проводились для прямоугольной области площадью $A > 2 \times 2 \text{ мкм}^2$ с числом точечных зарядов $N = n_{\sigma}A$ до 60000 ($n_{\sigma} \sim 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$).

С учетом зарядов изображения в затворе полная энергия системы сводится к сумме по-

парных взаимодействий вертикальных диполей длины $2d$:

$$U_{ij} = \frac{1}{2} \frac{q_0^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0} \left[r_{ij}^{-1} - (r_{ij}^2 + 4d^2)^{-\frac{1}{2}} \right],$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij}. \quad (6)$$

Множитель $1/2$ в U_{ij} учитывает отличие заряда изображения от реального заряда. Область расчетов замыкалась в тор, и для расчета U_{ij} брались наименьшие расстояния r_{ij} на торе. Кинетической энергией зарядов пренебрегалось. Для каждого заряда q_i задавалось смещение в произвольном направлении на некоторое случайное расстояние, не больше среднего между зарядами, и после этого энергия всей системы пересчитывалась. Если энергия уменьшалась $\Delta E < 0$, то новое положение заряда q_i принималось, а при $\Delta E \geq 0$ новое положение принималось, только если $e^{-\frac{\Delta E}{T}} \geq r$, где r — случайное число от 0 до 1.

Итерации продолжаются и после выхода на «постоянное» E . Из-за конечного числа N относительная ширина $\delta E/E$ распределения внутренней энергии системы не является бесконечно малой: $\delta E/E \sim 1/N^{1/2} \sim 0,01$. Для каждого E , флуктуирующего вблизи наиболее вероятного значения, находятся распределения \mathbf{r}_i , вычисляются $\rho_{\mathbf{q}}$, $|\rho_{\mathbf{q}}|^2$ по форму-

лам (2) и (3). Затем находится среднее распределение $|\rho_q|^2$ по многим таким итерациям. Тем самым имитируется $|\rho_q|^2$ для гораздо большей системы, чем пробная площадка. Пример усредненного распределения $|\rho_q|^2$ показан на рис. 3, а. Белый крест с уширением в центре связан с конечным размером области счета на плоскости (x, y) . Из рис. 3 видно, что вне этого креста структурный фактор не имеет угловой зависимости. Соответствующей обработкой распределения $|\rho_q|^2$ найдена зависимость структурного фактора от модуля волнового числа F_q (рис. 3, б). На рис. 3 видно, что зависимости $F(q)$ при $q < 0,1 \text{ нм}^{-1}$ в диапазоне температур $100 \text{ К} \leq T \leq 1100 \text{ К}$ получились близкими в аналитическом расчете по формуле (4) и в моделировании по Монте–Карло. Существенное понижение $F(q)$ по сравнению со случаем белого шума $F_q = 1$ наглядно показывает электростатическую самоорганизацию поверхностного заряда в предложенной простой модели.

Результат сравнения расчетов с экспериментом

Сотрудники университета Южного Уэльса (Австралия) (*University of New South Wales, Australia*) экспериментально изучили структуры с затворно-индуцированным ДГ электронов ($d = 25 \text{ нм}$, $z = 45 \text{ нм}$) и дырок ($d = 20 \text{ нм}$, $z = 68 \text{ нм}$). Мы сравнили вычисленное по формулам (4) и (5), а также экспериментальное время рассеяния τ_q и τ_t для этих образцов. Экспериментальное время рассеяния (время жизни) находили известным способом [25—28]. Транспортное время рассеяния τ_t в эксперименте определялось по подвижности носителей μ , а квантовое время τ_q находилось по измеренным магнитополевым зависимостям амплитуды осцилляций Шубникова—де Гааза. Параметром в этих случаях была измеренная плотность затворно-индуцированного ДГ, т. е. импульс Ферми в формулах (5). Исходные данные и детали их обработки для получения экспериментальных τ_q будут опубликованы отдельно. Здесь сообщается основной результат с точки зрения моделирования. При характерных плотностях электронного ($n_e \sim 1,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$) и дырочного ($n_h \sim 0,6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$) ДГ измеренные τ_t оказались в два–три раза выше вычисленных в предположении полного беспорядка в распределении поверхностных зарядов ($F_q = 1$), что соответствует бесконечной температуре T в данной модели. Квантовое время рассеяния τ_q в экспериментах тоже оказалось больше вычисленного в предположении $F_q = 1$. Понижение теоретических значений времени рассеяния τ_{theor} по сравнению с экспериментальными τ_{exp} невозможно ликвидировать естественным допущением, что в эксперименте присутствуют неучтенные теорией механизмы рассеяния, характеризующиеся временем τ_0 . Действительно, учет этих

механизмов в теории еще сильнее понизил бы вычисленные времена ($\tau_{\text{new}} < \tau_{\text{theor}} < \tau_{\text{exp}}$) в согласии с обычным правилом:

$$\frac{1}{\tau_{\text{new}}} = \frac{1}{\tau_{\text{theor}}} + \frac{1}{\tau_0}. \tag{7}$$

Напротив, из формул (5) ясно, что самоорганизация поверхностных зарядов, понижая $F(q)$ (см. рис. 3, б), увеличивает время рассеяния носителей в ДГ по сравнению со случаем $F_q = 1$. При $F_q \neq 1$ в формулах (4) и (5) имеется лишь один свободный параметр – температура T замерзания распределения r_i . Ограничение единственным свободным параметром удобно для нахождения замороженного $F(q)$ из подгонки модели под эксперимент при характерной плотности ДГ. В результате этой подгонки найдена температура замерзания беспорядка $T \approx 1000 \text{ К}$ в случае образца с двумерным электронным газом и $T \approx 700 \text{ К}$ для образца с двумерным дырочным газом. Успешность подгонки служит свидетельством самоорганизации поверхностного заряда в изученных структурах. Поскольку в простой модели мы пренебрегли всеми факторами беспорядка, кроме температуры, в термодинамическом равновесии, найденные значения T являются оценкой сверху для реальной температуры замораживания беспорядка, которая для систем этого типа неизвестна. Тем не менее, беспорядок в r_i , отвечающий найденным T , вероятно, близок к тому, который был в реальности заморожен. Отметим также, что найденные в модели значения температуры замораживания локализованных зарядов почти в два выше, чем реальные температуры, при которых выполняются постростовые операции по нанесению диэлектрика и затвора [5—12].

Заключение

Рассмотрена самоорганизация локализованных зарядов на границе подзатворного диэлектрика с нелегированной полупроводниковой гетероструктурой, содержащей затворно-индуцированный двумерный газ электронов или дырок. В предложенных аналитических формулах и расчетах методом Монте–Карло использован лишь один свободный параметр — температура замораживания беспорядка в координатах точечных зарядов на идеальной плоскости. Эта температура найдена сравнением вычисленных и измеренных транспортного и квантового времени рассеяния двумерных носителей.

Библиографический список

1. Cowley A. M., Sze S. M. Surface states and barrier height of metal–semiconductor systems // *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36, Iss. 10. P. 3212—3220. DOI: 10.1063/1.1702952
2. Sze S. M. *Physics of semiconductor devices*. New York: John Wiley, 1981. 868 p.
3. Spicer W. E., Lindau I., Skeath P., Su C. Y. Unified defect model and beyond // *J. Vac. Sci. Technol.* 1980. V. 17, Iss. 5. P. 1019—1027. DOI: 10.1116/1.570583

4. Darling R. B. Defect–state occupation, Fermi–level pinning, and illumination effects on free semiconductor surfaces // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 43, Iss. 5. P. 4071–4083. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.4071
5. Harrell R. H., Pyshkin K. S., Simmons M. Y., Ritchie D. A., Ford C. J. B., Jones G. A. C., Pepper M. Fabrication of high–quality one– and two–dimensional electron gases in undoped GaAs/AlGaAs heterostructures // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74, Iss. 16. P. 2328–2330. DOI: 10.1063/1.123840
6. Tkachenko O. A., Tkachenko V. A., Baksheyev D. G., Pyshkin K. S., Harrell R. H., Linfield E. H., Ritchie D. A., Ford C. J. B. Electrostatic potential and quantum transport in a one–dimensional channel of an induced two–dimensional electron gas // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89, Iss. 9. P. 4993–5000. DOI: 10.1063/1.1352024
7. Chen J. C. H., Wang D. Q., Klochan O., Micolich A. P., Das Gupta K., Sfigakis F., Ritchie D. A., Reuter D., Wieck A. D., Hamilton A. R. Fabrication and characterization of ambipolar devices on an undoped AlGaAs/GaAs heterostructure // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100, Iss. 5. P. 052101. DOI: 10.1063/1.3673837
8. Chen J. C. H., Klochan O., Micolich A. P., Das Gupta K., Sfigakis F., Ritchie D. A., Trunov K., Reuter D., Wieck A. D., Hamilton A. R. Fabrication and characterisation of gallium arsenide ambipolar quantum point contacts // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106, Iss. 18. P. 183504. DOI: 10.1063/1.4918934
9. Taneja D., Sfigakis F., Croxall A. F., Das Gupta K., Narayan V., Waldie J., Farrer I., Ritchie D. A. N–type ohmic contacts to undoped GaAs/AlGaAs quantum wells using only front–sided processing: application to ambipolar FETs // *Semicond. Sci. Technol.* 2016. V. 31, Iss. 6. P. 065013. DOI: 10.1088/0268–1242/31/6/065013
10. Miserev D. S., Srinivasan A., Tkachenko O. A., Tkachenko V. A., Farrer I., Ritchie D. A., Hamilton A. R., Sushkov O. P. Mechanisms for strong anisotropy of In–plane g–factors in hole based quantum point contacts // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 119, Iss. 11. P. 116803. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.116803
11. Mak W. Y., Das Gupta K., Beere H. E., Farrer I., Sfigakis F., Ritchie D. A. Distinguishing impurity concentrations in GaAs and AlGaAs using very shallow undoped heterostructures // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97, Iss. 24. P. 242107. DOI: 10.1063/1.3522651
12. Wang D. Q., Chen J. C. H., Klochan O., Das Gupta K., Reuter D., Wieck A. D., Ritchie D. A., Hamilton A. R. Influence of surface states on quantum and transport lifetimes in high–quality undoped heterostructures // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87, Iss. 19. P. 195313. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.195313
13. Tkachenko O. A., Tkachenko V. A., Terekhov I. S., Sushkov O. P. Effects of Coulomb screening and disorder on an artificial graphene based on nanopatterned semiconductor // *2D Mater.* 2015. V. 2, N 1. P. 014010. DOI: 10.1088/2053–1583/2/1/014010
14. Ткаченко О. А., Бакшеев Д. Г., Ткаченко В. А., Сушков О. П. Моделирование самоорганизации локализованных зарядов на границе полупроводника с подзатворным диэлектриком // Труды Международной конференции «Актуальные проблемы вычислительной и прикладной математики» (АПВПМ–2019). Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. С. 515–521. DOI: 10.24411/9999–016A–2019–10082
15. Fetter A. L. Electrodynamics and thermodynamics of a classical electron surface layer // *Phys. Rev. B*. 1974. V. 10, Iss. 9. P. 3739–3745. DOI: 10.1103/PhysRevB.10.3739
16. Gann R. C., Chakravarty S., Chester G. V. Monte Carlo simulation of the classical two–dimensional one–component plasma // *Phys. Rev. B*. 1979. V. 20, Iss. 1. P. 326–344. DOI: 10.1103/PhysRevB.20.326
17. Efros A. L., Pikus F. G., Samsonidze G. G. Maximum low–temperature mobility of two–dimensional electrons in heterojunctions with a thick spacer layer // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41, Iss. 12. P. 8295–8301. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.8295
18. Das Sarma S., Hwang E. H., Kodyalam S., Pfeiffer L. N., West K. W. Transport in two–dimensional modulation–doped semiconductor structures // *Phys. Rev. B*. 2015. V. 91, Iss. 20. P. 205304. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.205304
19. Das Sarma S., Stern F. Single–particle relaxation time versus scattering time in an impure electron gas // *Phys. Rev. B*. 1985. V. 32, Iss. 12. P. 8442–8444. DOI: 10.1103/PhysRevB.32.8442
20. Chaplik A. V. Possible crystallization of charge carriers in low–density inversion layers // *J. Experimental and Theoretical Physics*. 1972. V. 62, N 2. P. 395–398. URL: http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_035_02_0395.pdf
21. Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21, Iss. 6. P. 1087. DOI: 10.1063/1.1699114
22. Rosenbluth M. N., Rosenbluth A. W. Further results on Monte Carlo equations of state // *J. Chem. Phys.* 1954. V. 22, Iss. 5. P. 881. DOI: 10.1063/1.1740207
23. Chib S., Greenberg E. Understanding the Metropolis–Hastings algorithm // *The American Statistician*. 1995. V. 49, N 4. P. 327–335. DOI: 10.2307/2684568
24. Коткин Г. Л. Лекции по статистической физике: учебник. М.; Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2006. 190 с.
25. Harrang J. P., Higgins R. J., Goodall R. K., Jay P. R., Laviron M., Delescluse P. Quantum and classical mobility determination of the dominant scattering mechanism in the two–dimensional electron gas of an AlGaAs/GaAs heterojunction // *Phys. Rev. B*. 1985. V. 32, Iss. 12. P. 8126–8135. DOI: 10.1103/PhysRevB.32.8126
26. Mani R. G., Anderson J. R. Study of the single–particle and transport lifetimes in GaAs/Al_xGa_{1–x}As // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37, Iss. 8. P. 4299–4302. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.4299
27. Coleridge P. T., Stoner R., Fletcher R. Low–field transport coefficients in GaAs/Ga_{1–x}Al_xAs heterostructures // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. P. 1120–1124. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.1120
28. Bystrov S. D., Kreshchuk A. M., Tuan L., Novikov S. V., Polyanskaya T. A., Savelev I. G., Shik A. Y. Shubnikov–de Hass oscillations in a nonuniform 2D electron–gas // *Semiconductors*. 1994. V. 28, Iss. 1. P. 55–58.

Работа поддержана грантом 19–72–30023 Российского научного фонда. Расчеты выполнялись с использованием вычислительных ресурсов МСЦ РАН в рамках Государственного задания 0306–2019–0011. Мы благодарны сотрудникам университета Нового Южного Уэльса (Австралия) А. Р. Hamilton, О. Klochan и D. Q. Wang за возможность сравнения расчетов и теории с экспериментальными данными.

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2019 г.

The effect of surface charge self-organization on gate-induced electron and hole two-dimensional systems

V. A. Tkachenko^{1,2,§}, O. A. Tkachenko¹, D. G. Baksheev², O. P. Sushkov³

¹ *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Akad. Lavrent'eva Ave., 13, Novosibirsk, 630090, Russia*

² *Novosibirsk State University, Pirogova Str., 1, Novosibirsk, 630090, Russia*

³ *University of New South Wales, Sydney, 2052, Australia*

Abstract. A model is proposed for describing the self-organization of localized charges and quantum scattering in undoped GaAs/AlGaAs structures in which a two-dimensional gas of electrons or holes is created by the corresponding gate voltage. We assume that in such a metal-dielectric-undoped semiconductor structure carrier scattering on surface charges localized at the interface between GaAs and the dielectric dominates. Proposed model considers these charges and the corresponding image charges in the metal gate as a closed system in a thermostat. The electrostatic self-organization for this system in thermodynamic equilibrium is studied numerically using the Metropolis algorithm in a wide temperature range. It is shown that, at $T > 100$ K, a simple formula derived from the theory of two-dimensional one-component plasma gives almost the same behavior of the structural factor at low wave numbers as the Monte Carlo calculation. The scattering times of gate-induced carriers are described by formulas in which the structural factor characterizes the frozen disorder in the given system. In these formulas, the behavior of the structural factor at small wave numbers is decisive. A calculation using these formulas with disorder corresponding to infinite T gives two to three times shorter scattering times than in the corresponding experiments. We found that the theory is consistent with experiment at a freezing point of disorder $T \approx 1000$ K for a sample with a two-dimensional electron gas and $T \approx 700$ K for a sample with a two-dimensional hole gas. The found values are an upper estimate of the freezing temperature in the studied structures, since the model ignores sources of disorder other than temperature.

Keywords: undoped structures, gate-induced two-dimensional systems, surface charge, disorder freezing temperature

References

1. Cowley A. M., Sze S. M. Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems. *J. Appl. Phys.*, 1965, vol. 36, no. 10, pp. 3212–3220. DOI: 10.1063/1.1702952
2. Sze S. M. Physics of semiconductor devices. New York: John Wiley, 1981, 868 p.
3. Spicer W. E., Lindau I., Skeath P., Su C. Y. Unified defect model and beyond. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1980, vol. 17, no. 5, pp. 1019–1027. DOI: 10.1116/1.570583
4. Darling R. B. Defect-state occupation, Fermi-level pinning, and illumination effects on free semiconductor surfaces. *Phys. Rev. B*, 1991, vol. 43, no. 5, pp. 4071–4083. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.4071
5. Harrell R. H., Pyshkin K. S., Simmons M. Y., Ritchie D. A., Ford C. J. B., Jones G. A. C., Pepper M. Fabrication of high-quality one- and two-dimensional electron gases in undoped GaAs/AlGaAs heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, vol. 74, no. 16, pp. 2328–2330. DOI: 10.1063/1.123840
6. Tkachenko O. A., Tkachenko V. A., Baksheev D. G., Pyshkin K. S., Harrell R. H., Linfield E. H., Ritchie D. A., Ford C. J. B. Electrostatic potential and quantum transport in a one-dimensional channel of an induced two-dimensional electron gas. *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, no. 9, pp. 4993–5000. DOI: 10.1063/1.1352024
7. Chen J. C. H., Wang D. Q., Klochan O., Micolich A. P., Das Gupta K., Sfigakis F., Ritchie D. A., Reuter D., Wieck A. D., Hamilton A. R. Fabrication and characterization of ambipolar devices on

an undoped AlGaAs/GaAs heterostructure. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, vol. 100, no. 5, p. 052101. DOI: 10.1063/1.3673837

8. Chen J. C. H., Klochan O., Micolich A. P., Das Gupta K., Sfigakis F., Ritchie D. A., Trunov K., Reuter D., Wieck A. D., Hamilton A. R. Fabrication and characterisation of gallium arsenide ambipolar quantum point contacts. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, vol. 106, no. 18, p. 183504. DOI: 10.1063/1.4918934

9. Taneja D., Sfigakis F., Croxall A. F., Das Gupta K., Narayan V., Waldie J., Farrer I., Ritchie D. A. N-type ohmic contacts to undoped GaAs/AlGaAs quantum wells using only front-sided processing: application to ambipolar FETs. *Semicond. Sci. Technol.*, 2016, vol. 31, no. 6, p. 065013. DOI: 10.1088/0268-1242/31/6/065013

10. Miserev D. S., Srinivasan A., Tkachenko O. A., Tkachenko V. A., Farrer I., Ritchie D. A., Hamilton A. R., Sushkov O. P. Mechanisms for strong anisotropy of In-plane g-factors in hole based quantum point contacts. *Phys. Rev. Lett.*, 2017, vol. 119, no. 11, p. 116803. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.116803

11. Mak W. Y., Das Gupta K., Beere H. E., Farrer I., Sfigakis F., Ritchie D. A. Distinguishing impurity concentrations in GaAs and AlGaAs using very shallow undoped heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 97, no. 24, p. 242107. DOI: 10.1063/1.3522651

12. Wang D. Q., Chen J. C. H., Klochan O., Das Gupta K., Reuter D., Wieck A. D., Ritchie D. A., Hamilton A. R. Influence of surface states on quantum and transport lifetimes in high-quality undoped heterostructures. *Phys. Rev. B*, 2013, vol. 87, no. 19, p. 195313. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.195313

13. Tkachenko O. A., Tkachenko V. A., Terekhov I. S., Sushkov O. P. Effects of Coulomb screening and disorder on an artificial graphene based on nanopatterned semiconductor. *2D Mater.*, 2015, vol. 2, no. 1, p. 014010. DOI: 10.1088/2053-1583/2/1/014010

14. Tkachenko O. A., Baksheev D. G., Tkachenko V. A., Sushkov O. P. Modeling of localized charges self-organization at the boundary of a semiconductor with a gate dielectric. *Proceedings of the International Conference "Advanced Mathematics, Computa-*

Information about authors:

Vitaly A. Tkachenko^{1,2,§}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Scientist (vtkach@isp.nsc.ru); **Olga A. Tkachenko**¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Scientist (otkach@isp.nsc.ru); **Dmitry G. Baksheev**²: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assistant Lecturer (bd@mail.ru); **Oleg P. Sushkov**³: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Full Professor (sushkov@unsw.edu.au)

§ Corresponding author

tions and Applications 2019" (AMCA-2019). Novosibirsk: NSU, 2019, pp. 515—521 (In Russ.). DOI: 10.24411/9999-016A-2019-10082

15. Fetter A. L. Electrodynamics and thermodynamics of a classical electron surface layer. *Phys. Rev. B*, 1974, vol. 10, no. 9, pp. 3739—3745. DOI: 10.1103/PhysRevB.10.3739

16. Gann R. C., Chakravarty S., Chester G. V. Monte Carlo simulation of the classical two-dimensional one-component plasma. *Phys. Rev. B*, 1979, vol. 20, no. 1, pp. 326—344. DOI: 10.1103/PhysRevB.20.326

17. Efros A. L., Pikus F. G., Samsonidze G. G. Maximum low-temperature mobility of two-dimensional electrons in heterojunctions with a thick spacer layer. *Phys. Rev. B*, 1990, vol. 41, no. 12, pp. 8295—8301. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.8295

18. Das Sarma S., Hwang E. H., Kodyalam S., Pfeiffer L. N., West K. W. Transport in two-dimensional modulation-doped semiconductor structures. *Phys. Rev. B*, 2015, vol. 91, no. 20, p. 205304. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.205304

19. Das Sarma S., Stern F. Single-particle relaxation time versus scattering time in an impure electron gas. *Phys. Rev. B*, 1985, vol. 32, no. 12, pp. 8442—8444. DOI: 10.1103/PhysRevB.32.8442

20. Chaplik A. V. Possible crystallization of charge carriers in low-density inversion layers. *J. Experimental and Theoretical Physics*, 1972, vol. 62, no. 2, pp. 395—398. URL: http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_035_02_0395.pdf

21. Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 1953, vol. 21, no. 6, p. 1087. DOI: 10.1063/1.1699114

22. Rosenbluth M. N., Rosenbluth A. W. Further results on Monte Carlo equations of state. *J. Chem. Phys.*, 1954, vol. 22, no. 5, p. 881. DOI: 10.1063/1.1740207

23. Chib S., Greenberg E. Understanding the Metropolis-Hastings algorithm. *The American Statistician*, 1995, vol. 49, no. 4, pp. 327—335. DOI: 10.2307/2684568

24. Kotkin G. L. Lectures on statistical physics. Moscow; Izhevsk: Regul'yarnaya i khaoticheskaya dinamika, 2006, 190 p. (In Russ.)

25. Harrang J. P., Higgins R. J., Goodall R. K., Jay P. R., Lavi-ron M., Delescluse P. Quantum and classical mobility determination of the dominant scattering mechanism in the two-dimensional electron gas of an AlGaAs/GaAs heterojunction. *Phys. Rev. B*, 1985, vol. 32, no. 12, pp. 8126—8135. DOI: 10.1103/PhysRevB.32.8126

26. Mani R. G., Anderson J. R. Study of the single-particle and transport lifetimes in GaAs/Al_xGa_{1-x}As. *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, no. 8, pp. 4299—4302. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.4299

27. Coleridge P. T., Stoner R., Fletcher R. Low-field transport coefficients in GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs heterostructures. *Phys. Rev. B*, 1989, vol. 39, pp. 1120—1124. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.1120

28. Bystrov S. D., Kreshchuk A. M., Tuan L., Novikov S. V., Polyanskaya T. A., Savelev I. G., Shik A. Y. Shubnikov-de Hass oscillations in a nonuniform 2D electron-gas. *Semiconductors*, 1994, vol. 28, no. 1, pp. 55—58.

Acknowledgements.

This work was supported by Grant No. 19-72-30023 of the Russian Research Foundation. The calculations were carried out using computing resources of the Joint Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences under State Assignment No. 0306-2019-0011. We are grateful to colleagues A.R. Hamilton, O. Klochan and D.Q. Wang from the University of New South Wales, Australia, for the opportunity to compare calculations and theory with experimental data.

Received December 26, 2019

УДК 620.193.+669.715+541.127

Коррозия алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного индием

© 2020 г. И. Н. Ганиев^{1,§}, Ф. А. Алиев², Х. О. Одиназода³, А. М. Сафаров¹, Р. Усмонов¹

¹ *Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан,
ул. Садриддина Айни, д. 299/2, Душанбе, 734063, Таджикистан*

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

³ *Таджикский технический университет имени М.С. Осими,
ул. Раджабовых, д. 10, Душанбе, 734042, Таджикистан*

Аннотация. Влияние примесей на электросопротивление алюминия хорошо изучено. Известно, что проводимость алюминия составляет 65,45 % от проводимости меди. Прочность алюминиевых проводов при растяжении — 150—170 МПа, что составляет при равной проводимости порядка 65 % прочности медного провода. Такая прочность алюминиевых проводов, достаточная для выдерживания собственного веса, может оказаться недостаточной при перегрузке снегом, льдом или ветром.

Одним из путей увеличения прочности алюминиевых проводов является применение алюминиевых сплавов, имеющих повышенную прочность при достаточно высокой проводимости, например сплава E–AlMgSi (алдрей). Основной упрочнитель сплава E–AlMgSi (алдрей) — это фаза Mg₂Si, которая придает алюминию высокие механические свойства.

В работе представлены результаты исследования кинетики высокотемпературного окисления и электрохимической коррозии алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного индием. Методом термогравиметрии показано, что добавки индия и температура увеличивают окисляемость сплава E–AlMgSi (алдрей). При этом кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов уменьшается с 120,5 до 91,8 кДж/моль. Результаты измерения скорости окисления сплавов, определенной потенциостатическим методом в среде электролита NaCl, показали, что по коррозионной устойчивости сплавы с индием на 20—30 % превосходят исходным сплав. С ростом концентрации электролита NaCl электрохимические потенциалы сплавов уменьшаются, а скорость коррозии увеличивается независимо от их состава.

Ключевые слова: алюминиевый сплав E–AlMgSi (алдрей), термогравиметрический метод, потенциостатический метод, скорость окисления, кажущаяся энергия активации, электролит NaCl, потенциалы коррозии и питтингообразования, скорость коррозии

Введение

Основные требования, предъявляемые к проводниковым алюминиевым сплавам, — это высокая электропроводность и механическая прочность, сопротивляемость атмосферной коррозии, способность подаваться механической обработке давлением, прежде всего прокатке и протяжке в горячем и холодном состояниях [1, 2].

Проводниковые материалы в первую очередь характеризуются такими показателями, как удельное электросопротивление и его температурный коэффициент. Электропроводность чистых металлов является периодической функцией атомного номера металла, хотя эта зависимость не имеет четко выраженного характера, как другие физико-химические свойства элементов Периодической таблицы [3].

Недостатком алюминия как проводника является низкая механическая прочность. Поэтому

Ганиев Изатулло Наврузович^{1,§} — доктор хим. наук, профессор, академик Национальной академии наук Таджикистана, зав. лабораторией, e-mail: ganiev48@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2791-6508>; Алиев Фирдавс Алиевич² — ассистент кафедры «Сельского строительства, гидротехника и геологии», e-mail: firdavs.aliev.2016@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5762-9112>; Одиназода Хайдар Одина³ — чл.-кор. АН Республики Таджикистан, доктор техн. наук, профессор, ректор, e-mail: haydar.odinazoda@mail.ru; Сафаров Ахрор Мирзоевич¹ — доктор техн. наук, профессор, директор, e-mail: safarov-am@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1245-1621>; Усмонов Рахмажон¹ — доктор хим. наук, главный научный сотрудник лаборатории «Гидросиликлических соединений», e-mail: usmonov1947@mail.ru

§ Автор для переписки

часто вместо чистого алюминия используется его сплав E-AlMgSi (алдрей), состава Al + 0,5 % (мас.) Mg + 0,5 % (мас.) Si. Соотношение магния и кремния в сплаве должно соответствовать образующейся в сплаве фазе Mg₂Si, которая является упрочнителем, сообщаящим сплаву высокие механические свойства [4].

Механизм упрочняющего действия Mg₂Si состоит в том, что растворимость его в твердом алюминии с понижением температуры падает. Если нагретый выше 773 К сплав типа алдрея, в котором при этой температуре весь Mg₂Si находится в твердом растворе, быстро охладить, то получится пересыщенный раствор Mg₂Si в алюминии. При естественном или искусственном старении сплава (при 423—473 К) из твердого раствора в виде тонкодисперсной структурной составляющей выделяется избыток Mg₂Si, которая и обуславливает увеличение механической прочности сплава. Прочность на разрыв у алдрея вдвое выше, чем у алюминия [1]. Что касается устойчивости алюминия к атмосферной коррозии, то она обусловлена покрывающей его сплошной тонкой оксидной пленкой [5].

Цель работы — исследование влияния добавок индия на высокотемпературную (окисление) и электрохимическую коррозию алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей).

Образцы и методы исследования

Исследование процесса окисления сплавов E-AlMgSi (алдрей) проводили методом термогравиметрии, который основан на непрерывном взвешивании образцов. Для проведения исследований была собрана установка, принцип работы которой описан в работах [6—12]. Тигель с исследуемым металлом помещали в изотермическую зону печи. Температуру повышали со скоростью 2—3 К/мин. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точки отсчета и в течение нагрева контролировали изменение массы образца. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчета.

Изменение массы образца фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовали тигли из оксида алюминия диаметром 18—20 мм и высотой 25—26 мм. Тигли перед опытом прокаливали при температуре 1273—1473 К в окислительной среде в течение 1,5 ч до достижения постоянной массы. Массу образца из исследуемого сплава параллельно контролировали до и после опыта на аналитических весах.

В качестве прибора, регистрирующего температуру, использовали потенциометр ПП-63. По окончании опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную

пленку снимали с поверхности образца и изучали ее структуру с помощью растрового электронного микроскопа.

Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления:

$$k = \frac{g}{st},$$

где g — масса металла; s — поверхность реагирования; t — время.

Вычисленная относительная ошибка эксперимента складывается из суммы относительных ошибок

$$\frac{\Delta k}{k} = \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 + \left(\frac{\Delta s}{s}\right)^2 + \frac{\Delta t}{t}.$$

Она составила: $\frac{\Delta k}{k} = (2,71)^2 + (1,5)^2 + 0,027 = 9,62 \%$.

Температуру замеряли платина-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры составляла ± 2 К. Ошибка измерения

температуры $\frac{\Delta T}{T} = 2 \left(\frac{100 \text{ }^\circ\text{C}}{900^\circ}\right) = 0,22 \%$. Подробная ме-

тодика исследование кинетики окисления сплавов описана в работах [6—12].

Исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов E-AlMgSi (алдрей) проводили потенциостатическим методом с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и самописца ЛКД-4-002. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, а вспомогательным — платиновый. Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с. Методика снятия поляризационной кривой для сплава E-AlMgSi (алдрей) приведена в работах [13—22].

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

Расчет тока коррозии проводили с учетом тафеловской наклонной $v_k = 0,12$ 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

$$K = i_{кор.}k,$$

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

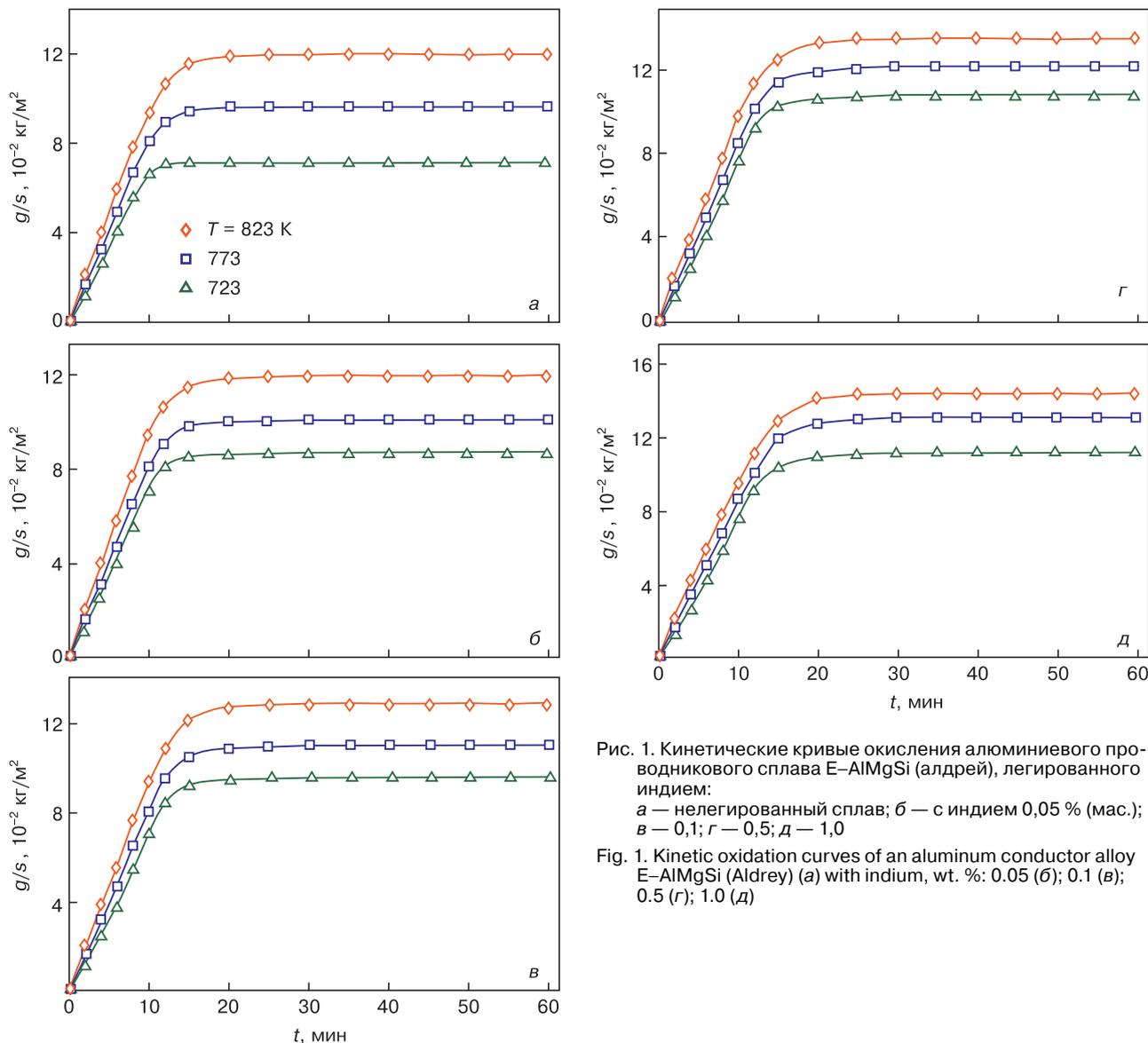


Рис. 1. Кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного индием: а — нелегированный сплав; б — с индием 0,05 % (мас.); в — 0,1; г — 0,5; д — 1,0

Fig. 1. Kinetic oxidation curves of an aluminum conductor alloy E-AlMgSi (Aldrey) (a) with indium, wt. %: 0.05 (б); 0.1 (в); 0.5 (г); 1.0 (д)

Синтез сплавов проводили в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ (сопротивление шахтное опытное лабораторное) при температуре 1023—1073 К. В качестве шихты для получения сплава E-AlMgSi использовали алюминий марки А6, который дополнительно легировали расчетным количеством кремния и магния. При легировании алюминия кремнием учитывали имеющийся в составе первичного алюминия металлический кремний (0,1 % (мас.)). Магний, завернутый в алюминиевую фольгу, вводили в расплав алюминия с помощью колокольчика. Металлический индий также вводили в расплав 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 веса сплавов более чем на 1—2 % (отн.) синтез сплавов проводили заново. Далее из распла-

ва удаляли шлак и выполняли литье образцов для коррозионно-электрохимических исследований, в графитовую изложницу. Полученные образцы цилиндрической формы имели диаметр 10 мм и длину 140 мм [13].

Влияние индия на кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей) в твердом состоянии

Для исследования кинетики окисления проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного индием, была синтезирована серия сплавов, содержащих 0,05, 0,1, 0,5 и 1,0 % (мас.) индия. Результаты исследования процесса окисления сплавов приведены на рис. 1—4 и в табл. 1 и 2.

Характер кинетических кривых окисления проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей) показывает, что окисление в начальных стадиях протекает интенсивно, о чем свидетельствует рост удельной мас-

Таблица 1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного индием, в твердом состоянии
 [Kinetic and energy parameters of the oxidation of aluminum indium alloyed E–AlMgSi (Aldrey) conductor alloy in solid state]

Содержание индия в сплаве, % (мас.)	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, 10^4 кг/(м ² ·с)	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0	723	2,67	128,5
	773	2,89	
	823	3,28	
0,05	723	2,76	114,1
	773	2,95	
	823	3,39	
0,1	723	2,86	109,6
	773	3,05	
	823	3,47	
0,5	723	3,04	99,4
	773	3,20	
	823	3,57	
1,0	723	3,14	91,8
	773	3,27	
	823	3,70	

сы образцов (см. рис. 1, а). Истинная скорость окисления сплава E–AlMgSi (алдрей) в зависимости от температуры изменялась в пределах от $2,67 \cdot 10^{-4}$ до $3,28 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Кажущаяся энергия активации процесса окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K(1/T)$, составляла 128,5 кДж/моль (табл. 1).

Окисление проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей), содержащего 0,05 % (мас.) индия, в твердом состоянии, проводили при температурах 723, 773 и 823 К. Кинетические кривые окисления сплава в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Однако рост удельной массы образца к 20 мин приобретает постоянное значение, равное $3,39 \cdot 10^{-4}$ кг/м² при 823 К. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 114,1 кДж/моль (табл. 1).

Легирование сплава E–AlMgSi (алдрей) 0,1 и 0,5 % (мас.) индием способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления (см. рис. 1, в и г) и, следовательно, уменьшению значения энергии активации окисления по сравнению со сплавом, содержащим 0,05 % (мас.) индия. Так, если при темпера-

турах 723 и 823 К значение истинной скорости окисления сплава, содержащего 0,1 % (мас.) индия, изменяется от $2,86 \cdot 10^{-4}$ до $3,47 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) с энергией активации 109,6 кДж/моль, то при этих же температурах скорость окисления сплава E–AlMgSi (алдрей), содержащего 0,5 и 1,0 % (мас.) индия, характеризуется значениями от $3,04 \cdot 10^{-4}$ до $3,57 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) и от $3,14 \cdot 10^{-4}$ до $3,70 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с) соответственно. При этом значения кажущейся энергии активации составляют 99,4 и 91,8 кДж/моль соответственно (см. табл. 1).

На рис. 2 приведены зависимости $\lg K(1/T)$ для сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного индием. Из рис. 2 видно, что с ростом температуры и содержания индия скорость окисления растет. При окислении сплавов наблюдается медленное, но плавное

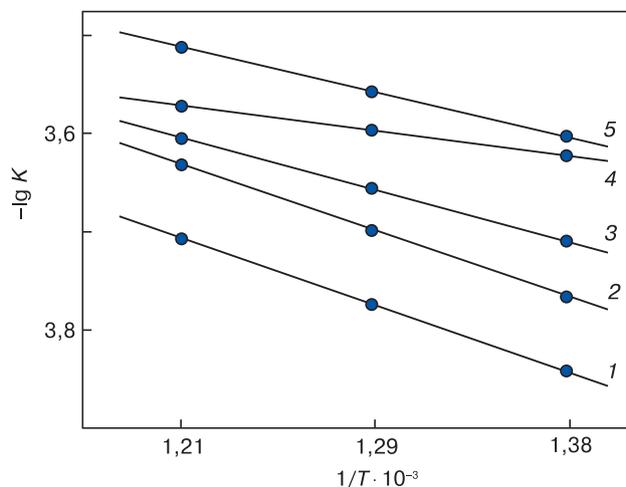


Рис. 2. Зависимости $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного индием: 1 — нелегированный сплав; 2 — с индием 0,05 % (мас.); 3 — 0,1; 4 — 0,5; 5 — 1,0

Fig. 2. The dependence of $\lg K$ on $1/T$ for the aluminum conductor alloy E–AlMgSi (Aldrey) (1) with indium, wt.%. 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5)

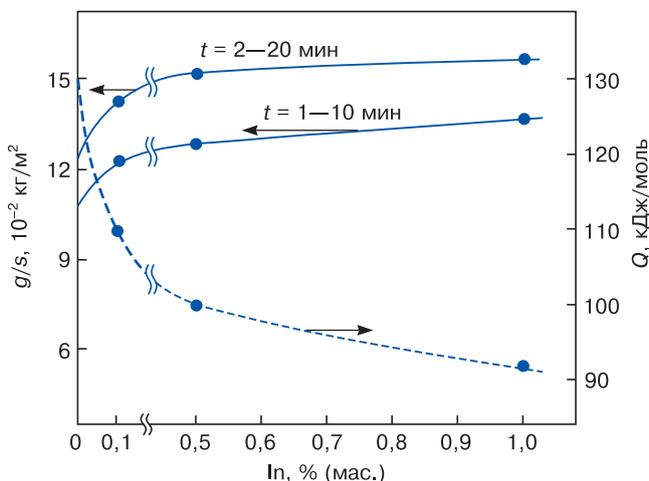


Рис. 3. Изохроны окисления алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей) с индием при 823 К

Fig. 3. Oxidation isochrones of aluminum conductor alloy E–AlMgSi (Aldrey) with indium at 823 K

нарастание толщины оксидной пленки, которая при 20 мин полностью предотвращает процесс окисления. По мере роста толщины оксидной пленки скорость процесса окисления резко затормаживается, а с увеличением температуры растет. Добавки индия

в пределах до 0,05 % (мас.) незначительно влияют на окисляемость проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей). Дальнейшее увеличение концентрации индия в сплаве повышает скорость окисления исходного сплава E-AlMgSi (алдрей) (рис. 3).

Таблица 2

Полиномы кривых окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного индием, в твердом состоянии [Solid state polynomials of the oxidation curves of an aluminum conductor alloy E-AlMgSi (Aldrey) doped with indium]

Содержание индия в сплаве, % (мас.)	Температура окисления, К	Полиномы кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии (R ²)
0	723	$y = -0,6 \cdot 10^5 x^4 + 0,001 x^3 - 0,044 x^2 + 0,973 x$	0,981
	773	$y = -0,6 \cdot 10^5 x^4 + 0,001 x^3 - 0,038 x^2 + 1,109 x$	0,988
	823	$y = -0,6 \cdot 10^8 x^4 + 0,001 x^3 - 0,041 x^2 + 1,289 x$	0,994
0,05	723	$y = -0,5 \cdot 10 x^4 - 0,001 x^3 - 0,021 x^2 + 0,889 x$	0,983
	773	$y = -0,5 \cdot 10 x^4 - 0,001 x^3 - 0,028 x^2 + 1,042 x$	0,989
	823	$y = -0,5 \cdot 10 x^4 + 0,001 x^3 - 0,039 x^2 + 1,267 x$	0,992
0,1	723	$y = -0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001 x^3 - 0,001 x^2 + 0,779 x$	0,985
	773	$y = -0,5 \cdot 10^2 x^4 - 0,001 x^3 - 0,012 x^2 + 0,967 x$	0,991
	823	$y = -0,5 \cdot 10^2 x^4 - 0,001 x^3 - 0,019 x^2 + 1,164 x$	0,993
0,5	723	$y = -0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001 x^3 + 0,007 x^2 + 0,775 x$	0,986
	773	$y = -0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001 x^3 - 0,001 x^2 + 0,934 x$	0,992
	823	$y = -0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001 x^3 - 0,018 x^2 + 1,169 x$	0,994
1,0	723	$y = -0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001 x^3 + 0,006 x^2 + 0,798 x$	0,991
	773	$y = -0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001 x^3 + 0,004 x^2 + 0,920 x$	0,995
	823	$y = -0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001 x^3 - 0,013 x^2 + 1,158 x$	0,997

Обозначения: y — удельный привес сплавов; x — продолжительность времени окисления.

Таблица 3

Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей) с индием, в среде электролита NaCl [Corrosion-electrochemical characteristics of an aluminum conductor alloy E-AlMgSi (Aldrey) with indium in a NaCl electrolyte]

Среда NaCl, % (мас.)	Содержание индия в сплаве, % (мас.)	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор.} \cdot 10^2, \text{А/м}^2$	$K \cdot 10^3, \text{г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$
0,03	—	0,860	1,100	0,600	0,720	0,049	16,41
	0,05	0,833	1,070	0,580	0,700	0,046	15,41
	0,1	0,820	1,055	0,568	0,692	0,044	14,74
	0,5	0,809	1,043	0,557	0,686	0,042	14,07
	1,0	0,800	1,030	0,544	0,681	0,040	13,40
0,3	—	0,890	1,180	0,680	0,768	0,066	22,11
	0,05	0,861	1,154	0,648	0,748	0,064	21,44
	0,1	0,852	1,137	0,637	0,740	0,061	20,43
	0,5	0,843	1,120	0,629	0,737	0,059	19,76
	1,0	0,830	1,109	0,620	0,735	0,057	19,09
3,0	—	0,919	1,240	0,735	0,800	0,082	27,47
	0,05	0,895	1,214	0,708	0,771	0,075	25,12
	0,1	0,887	1,209	0,700	0,765	0,073	24,45
	0,5	0,878	1,198	0,691	0,764	0,071	23,78
	1,0	0,870	1,187	0,680	0,755	0,068	22,78

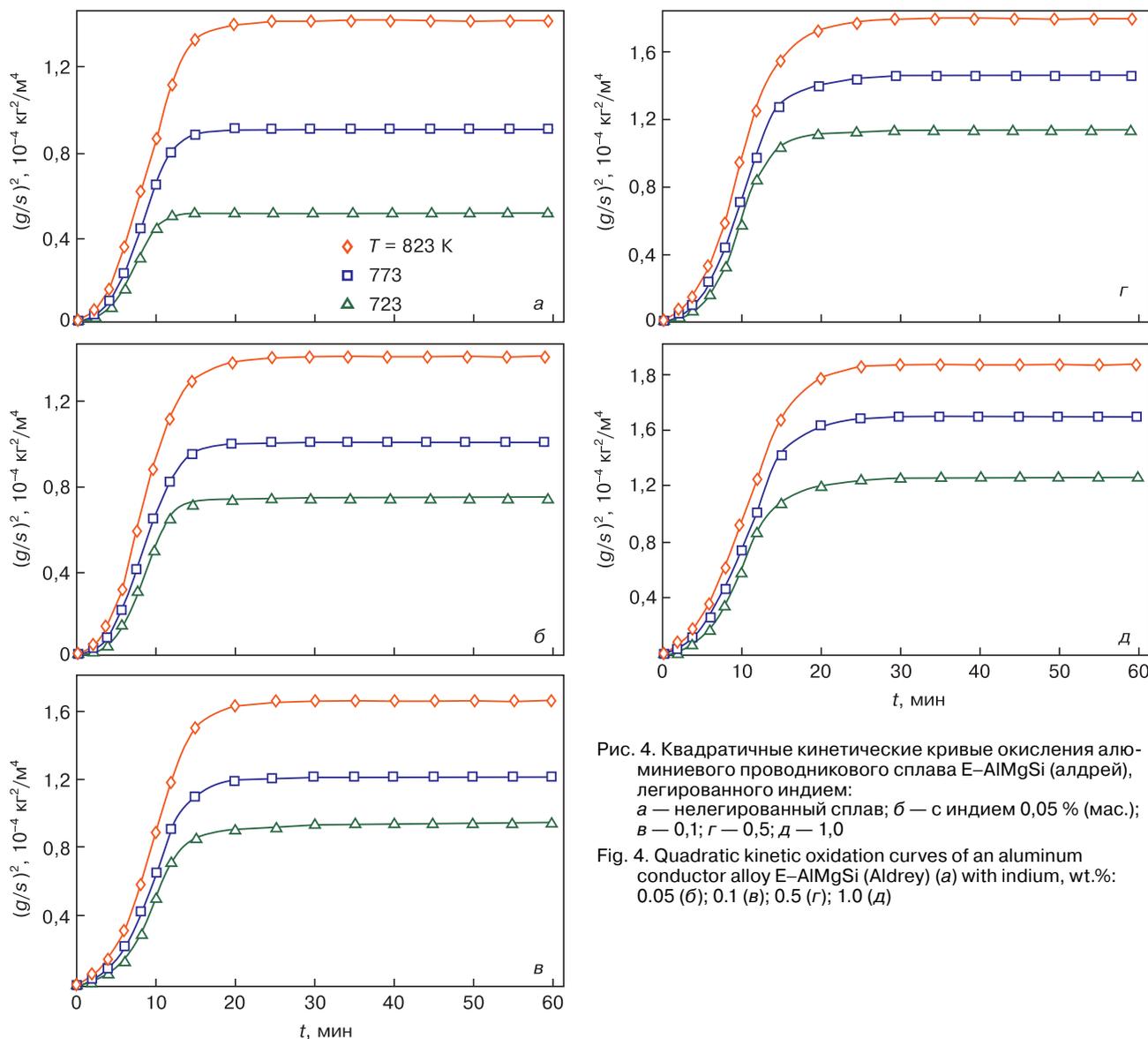


Рис. 4. Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного индием: а — нелегированный сплав; б — с индием 0,05 % (мас.); в — 0,1; г — 0,5; д — 1,0
 Fig. 4. Quadratic kinetic oxidation curves of an aluminum conductor alloy E-AlMgSi (Aldrey) (a) with indium, wt.%: 0.05 (б); 0.1 (в); 0.5 (г); 1.0 (д)

В табл. 2 приведены результаты обработки квадратичных кинетических кривых окисления сплавов в виде зависимости $(g/s)^2-t$ для проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), содержащего до 1,0 % (мас.) индия (рис. 4). Следует отметить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости, т. к. в уравнении $y = kx^n$, значение n изменяется от 2 до 4 (см. табл. 2).

Увеличение окисляемости сплава E-AlMgSi (алдрей) при его легировании индием объясняется механизмом действия образующегося оксида индия In_2O_3 на главный защитный продукт окисления сплавов — Al_2O_3 . Между оксидами Al_2O_3 и In_2O_3 не образуются шпинелеобразные оксиды типа $Al_xIn_yO_z$. Следовательно, образующийся при окислении сплавов оксид индия In_2O_3 , проникая в оксид алюминия на поверхности реагирования, ухудшает его защитные качества из-за роста пористости пленки Al_2O_3 и тем самым увеличивает доступ кислорода к поверхности реакции.

Влияние индия на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей) в среде электролита NaCl

Результаты коррозионно-электрохимических исследований алюминиевого сплава E-AlMgSi (алдрей) с индием в среде электролита NaCl представлены в табл. 3 и на рис. 5 и 6. На рис. 5 приведена графическая зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) от времени для образцов из сплава E-AlMgSi (алдрей) с индием в среде электролита NaCl. Из рис. 5 видно, что при погружении образцов сплавов в электролит NaCl происходит смещение потенциала свободной коррозии в положительную область.

Обобщенные результаты исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов, представленные в табл. 3, свидетельствуют о том, что добавки индия в пределах 0,05—1,0 % (мас.)

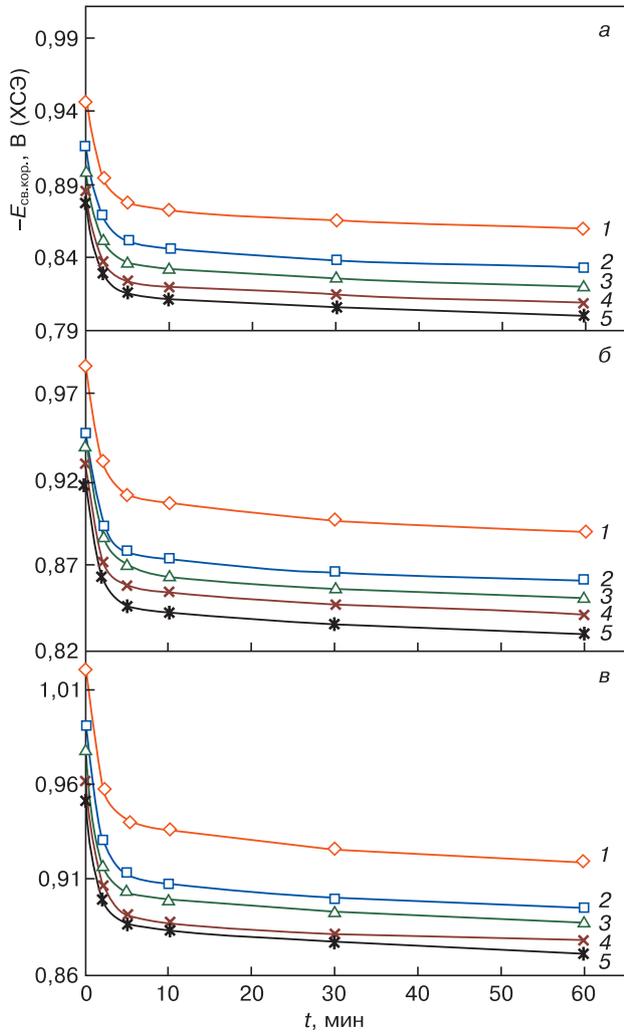


Рис. 5. Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), содержащего индий, в среде электролита 0,03 % (а); 0,3 % (б) и 3%-ного (в) NaCl: 1 — нелегированный сплав; 2 — с индием 0,05 % (мас.); 3 — 0,1; 4 — 0,5; 5 — 1,0

Fig. 5. Temporal dependence of the potential (HSE) of free corrosion ($-E_{св.кор.}$, V) of the aluminum conductor alloy E-AlMgSi (Aldrey) (1) containing indium, 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

к исходному сплаву AlMgSi (алдрей) в исследуемых средах сдвигают потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования в положительную область значений.

Добавление индия к сплаву E-AlMgSi (алдрей) уменьшает скорость его коррозии на 20—30 % во всех исследованных средах электролита NaCl. При этом рост концентрации электролита NaCl (хлорид-иона) способствует увеличению скорости коррозии сплавов. Скорость коррозии и плотность тока коррозии сплава E-AlMgSi (алдрей) имеют минимальное значение при концентрации 1,0 % (мас.) индия. Следовательно, указанный состав сплавов является оптимальным в коррозионном отношении.

Анодные ветви поляризационных кривых алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (ал-

дрей) с индием приведены на рис. 6. Как видно из хода кривых на рис. 6, с повышением содержания третьего компонента — индия 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 индием

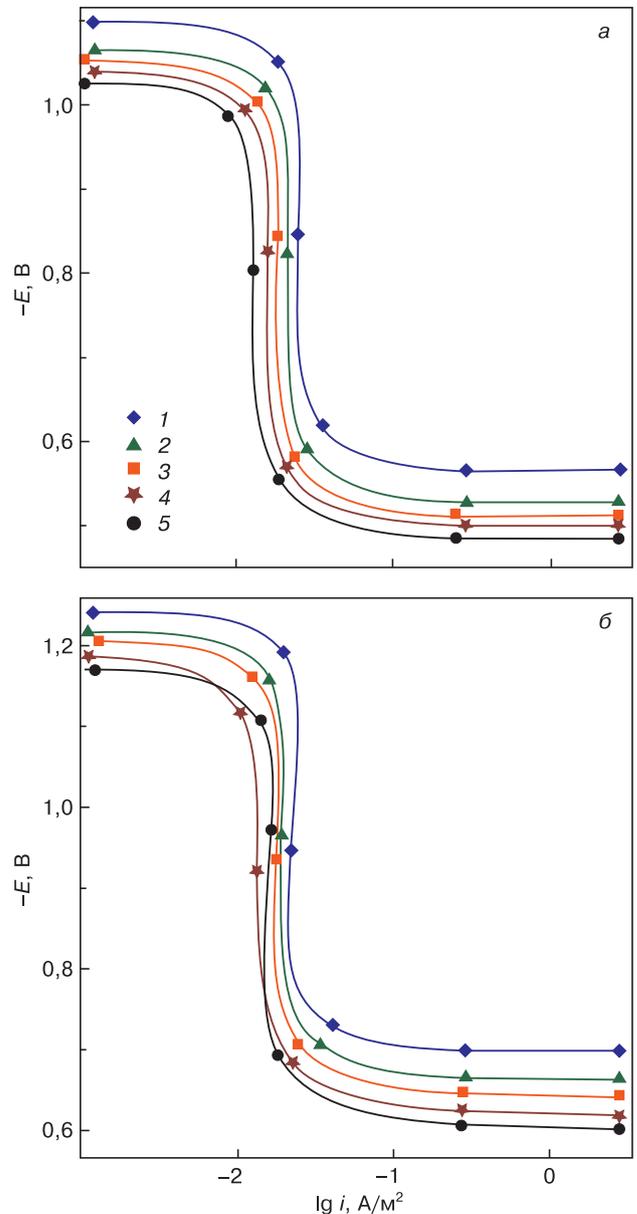


Рис. 6. Анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), содержащего индий, в среде электролита 0,03 % (а) и 3%-ного (б) NaCl: 0,03 % (а); 0,3 % (б) и 3%-ного (в) NaCl: 1 — нелегированный сплав; 2 — с индием 0,05 % (мас.); 3 — 0,1; 4 — 0,5; 5 — 1,0

Fig. 6. Anode polarization (2 mV/s) curves of the aluminum conductor alloy E-AlMgSi (Aldrey) (1) containing indium, wt.%: 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.5 (5), in the electrolyte medium 0.03 % (a) and 3 % (б) NaCl

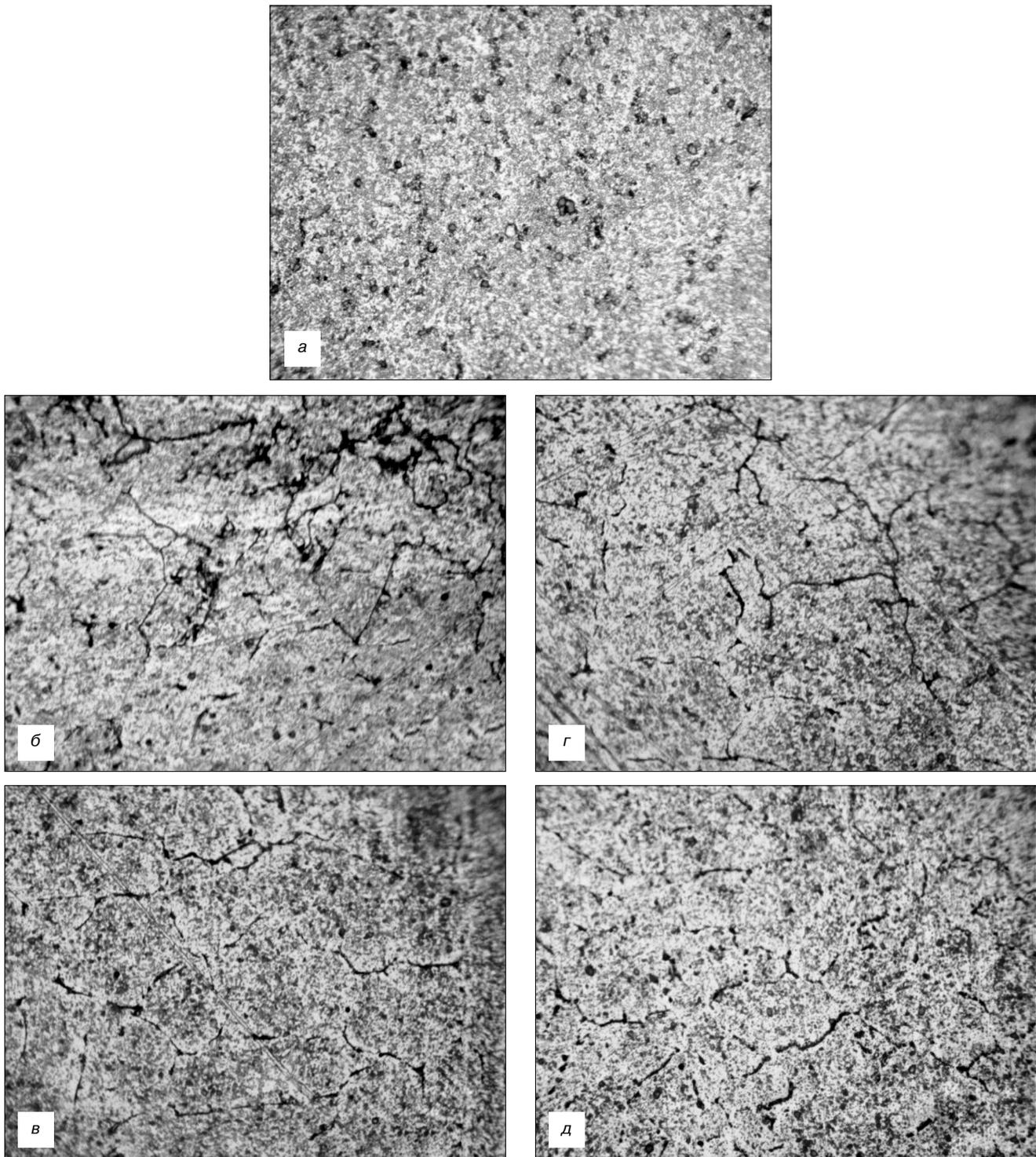


Рис. 7. Микроструктуры ($\times 650$) сплава E-AlMgSi (алдрей) (а), легированного индием: а — нелегированный сплав; б — с индием 0,05 % (мас.); в — 0,1; г — 0,5; д — 1,0

Fig. 7. Microstructures ($\times 650$) of the E-AlMgSi alloy (Aldrey) (a) doped with indium, wt. %: 0.05 (б), 0.1 (в), 0.5 (г) and 1.0 (д)

можно объяснить ростом степени гетерогенности структуры сплавов (рис. 7).

Стандартный электродный потенциал алюминия составляет $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66$ В, что свидетельствует об его низкой термодинамической устойчивости. На воздухе алюминий моментально покрывается пленкой оксида Al_2O_3 . Толщина его достигает 5,0—20,0 нм. Формирование оксидной пленки Al_2O_3 повы-

шает электродный потенциал алюминия. Например, в среде 3,0%-ного электролита NaCl электродный потенциал алюминия составляет $-0,55$ В.

При таком значении электродного потенциала алюминий может корродировать в нейтральных растворах электролитов и в воде. Процесс растворения протекает и с кислородной, и с водородной деполяризацией.

При взаимодействии первичных продуктов коррозии катионов Al^{3+} и анионов OH^- при $pH > 4$ на поверхности электрода формируется труднорастворимый гидроксид $Al(OH)_3$. Этот продукт коррозии алюминия затем превращается в оксид алюминия $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Образующиеся в результате коррозии оксидная и гидроксидная пленки обладают защитными свойствами, и поэтому в нейтральных растворах алюминий имеет высокую коррозионную стойкость.

Добавки индия к алюминию, стандартный электродный потенциал которого составляет $-0,342$ В, что намного выше, чем у алюминия, сообщает более высокую устойчивость сплавам системы $Al-In$ в среде электролита $NaCl$ (см. табл. 3). В процессе коррозии сплавов наряду с $Al(OH)_3$ и $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ возможно образование гидроксидов типа $Al(OH)_3 \cdot Ga(OH)_3$ и оксидов $Al \cdot Ga_yO_z \cdot nH_2O$, которые обеспечивают более высокий уровень устойчивости сплавов в электрохимической среде.

Заключение

Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава $E-AlMgSi$ (алдрей), легированного индием. Показано, что добавки индия и температура увеличивают скорость окисления исходного сплава в твердом состоянии, что подтверждается уменьшением кажущейся энергии активации сплава $E-AlMgSi$ (алдрей) от 128,5 до 91,8 для сплава с 1 % (мас.) индием.

Установлены полиномы кинетических кривых окисления сплавов, с помощью которых показано, что окисление протекает по механизму тонких пленок и подчиняется гиперболическому уравнению типа $y = kx^n$, где значение n составляет от 2 до 4.

Потенциостатическим методом при скорости развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение алюминиевого проводникового сплава $E-AlMgSi$ (алдрей) в среде электролита $NaCl$. Установлено, что легирование исходного сплава индием смещает в область положительных значений основные электрохимические потенциалы сплавов.

Показано, что добавки легирующего компонента индия на 20—30 % повышают коррозионную устойчивость сплава $E-AlMgSi$ (алдрей) в среде электролита $NaCl$. Выявлено, что с ростом концентрации электролита $NaCl$ (хлорид-иона) значения электрохимических потенциалов сплавов уменьшаются, что сопровождается ростом скорости коррозии сплавов независимо от их состава.

На основе выполненных исследований разработан состав сплава, который на 20—30 % по коррозионной стойкости превосходит используемый в настоящее время проводниковый алюминиевый 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 / Отв. ред. Л. Х. Райтбарга. 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. Кинетика окисления твердого сплава $AlMg_2$, модифицированного скандием // Цветная металлургия. 2012. № 12. С. 82—85.
7. Назаров Ш. А., Ганиев И. Н., Калляри И., Бердиев А. Э., Ганиева Н. И. Кинетика окисления сплава $Al+6\%Li$, модифицированного лантаном, в твердом состоянии // Металлы. 2018. № 1. С. 34—40.
8. Ганиев И. Н., Ганиева Н. И., Эшова Д. Б. Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами // Металлы. 2018. № 3. С. 39—47.
9. Норова М. Т., Ганиев И. Н., Эшов Б. Б. Кинетика окисления сплава $AlMg_{0.2}$ с лантаном, празеодимом и неодимом, в твердом состоянии // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (технологического университета). 2018. № 44. С. 35—39.
10. Наврузов Х. П., Ганиев И. Н., Махмадуллозова Х. А., Эшов Б. Б., Муллоева Н. М. Кинетика окисления сплавов системы $Pb-Cd$, в твердом состоянии кислородом газовой фазы // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23, № 2. С. 59—63.
11. Джайлоев Дж. Х., Ганиев И. Н., Ганиева Н. И., Якубов У. Ш., Хакимов А. Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава $AlZn_{1.8}$, модифицированного стронцием // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2019. № 4. С. 34—39.
12. Назаров Ш. А., Ганиев И. Н., Эшов Б. Б., Ганиева Н. И. Кинетика окисления сплава $Al+6\%Li$, модифицированного церием // Металлы. 2018. № 3. С. 33—38.
13. Ганиев И. Н., Абдулаков А. П., Джайлоев Д. Х., Алиев Ф. А., Рашидов А. Р. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого проводникового сплава $E-AlMgSi$ (алдрей) с оловом в среде электролита $NaCl$ // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 2. С. 128—134. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-128-134
14. Бердиев А. Э., Ганиев И. Н., Ниезов Х. Х. Влияние иттрия на анодное характеристики сплава $AlMg_2$ // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 224—227. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-224-227
15. Джайлоев Дж. Х., Ганиев И. Н., Амонов И. Т., Якубов У. Ш. Анодное поведение сплава $Al+2.18\%Fe$, легированного стронцием, в среде электролита $NaCl$ // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2019. № 1. С. 42—46.
16. Ганиев И. Н., Якубов У. Ш., Сангов М. М., Хакимов А. Х. Анодное поведение сплава $AlZn_{5K10}$, модифицированного стронцием, в среде электролита $NaCl$ // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 4. С. 57—62.
17. Якубов У. Ш., Ганиев И. Н., Сангов М. М. Электрохимическая коррозия сплава $AlZn_{5K10}$, модифицированного барием, в среде электролита $NaCl$ // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 43. С. 21—25.
18. Одинаев Ф. Р., Ганиев И. Н., Сафаров А. Г., Якубов У. Ш. Стационарные потенциалы и анодное поведение сплава $AlZn_{4.5}$, легированного висмутом // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2017. № 38. С. 8—12.

19. Якубов У. Ш., Ганиев И. Н., Сангов М. М., Ганиева Н. И. О коррозионном потенциале сплава АЖ5К10, 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

20. Якубов У. Ш., Ганиев И. Н., Сангов М. М., Амини Р. Н. Влияние добавок кальция на коррозионно-электрохимическое поведение сплава АЖ5К10, в водных растворах NaCl // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Метал-

лургия. 2018. Т. 18, № 3. С. 5—15. DOI: 10.14529/met180301

21. Ганиев И. Н., Аминбекова М. С., Эшов Б. Б., Якубов У. Ш., Муллоева Н. М. Анодное поведение свинцового сплава ССу3 с кадмием, в среде электролита NaCl // Вестник Казанского технологического университета. 2019. Т. 22, № 1. С. 42—46.

22. Ганиев И. Н., Джайлоев Дж. Х., Амонов И. Т., Эсанов Н. Р. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение сплава Al+2.18 %Fe, в нейтральной среде // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 3. С. 40—44.

Статья поступила в редакцию 24 апреля 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 2, pp. 151—161. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-151-161

Corrosion of aluminum conductive alloy E–AlMgSi (Aldrey) alloyed by indium

I. N. Ganiev^{1,§}, F. A. Aliev², X. O. Odinezoda³, A. M. Safarov¹, P. Usmonov¹

¹ *Institute of Chemistry named after V.I. Nikitina, AS RT, 299/2, Sadriddin Ayni Str., Dushanbe 734063, Tajikistan*

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

³ *Tajik Technical University named after academician M.S. Osimi, 10 Radjabov Ave., Dushanbe 734042, Tajikistan*

Abstract. The effect of impurities on the electrical resistance of aluminum is well understood. It is known that the conductivity of aluminum is 65.45 % of the conductivity of copper. The tensile strength of aluminum wires is 150—170 MPa, which, with equal conductivity, is about 65 % of the strength of a copper wire. Such strength of aluminum wires is sufficient to support its own weight and may be insufficient when overloaded with snow, ice or wind.

One of the ways to increase the strength of aluminum wires is the use of aluminum alloys having increased strength with a sufficiently high conductivity. One representative of the group of such alloys is the alloy E–AlMgSi (Aldrey). The main hardener of this alloy is the Mg₂Si phase, which gives aluminum high mechanical properties.

The paper presents the results of a study of the kinetics of high-temperature oxidation and electrochemical corrosion of indium-doped aluminum conductor alloy E–AlMgSi (Aldrey). Using thermogravimetry, it was shown that indium additives and temperature increase the oxidizability of the E–AlMgSi alloy (Aldrey). In this case, the apparent activation energy of the oxidation of alloys decreases from 120.5 to 91.8 kJ/mol. The oxidation rate of alloys determined by the potentiostatic method in a NaCl electrolyte showed that the corrosion resistance of alloys with indium is 20—30 % higher than that of the original alloy. With increasing concentration of NaCl electrolyte in the electrochemical potentials of the alloys decrease, the corrosion rate increases regardless of their composition.

Keywords: aluminum alloy E–AlMgSi (Aldrey), thermogravimetric method, potentiostatic method, oxidation rate, apparent activation energy, NaCl electrolyte, corrosion and pitting potentials, 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. 2. Moscow; Leningrad: Gosenergoizdat, 1957, 184 p. (In Russ.)

2. Drits M. E. *Alyuminievye splavy: svoistva, 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 alyuminievyye splavy* [Industrial aluminum alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 528 p. (In Russ.)

4. Belyaev A. I., Bocharov 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.)

Information about authors:

Izatullo N. Ganiev^{1,§}: Dr. Sci. (Chem.), Professor, Academician of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Head of Laboratory (ganiev48@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2791-6508>; **Firdavs A. Aliev²:** Assistant of the Department "Rural construction, hydraulic engineering and geology" (firdavs.aliev.2016@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5762-9112>; **Haydar O. Odinezoda³:** Dr. Sci. (Eng.), Professor, Corr. Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Rector of the Tajik Technical University named after M.S. Osimi, (haydar.odinezoda@mail.ru); **Ahror M. Safarov¹:** Dr. Sci. (Eng.), Professor, Director of the Institute (safarov-am@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1245-1621>; **Rakhmazhon Usmonov¹:** Dr. Sci. (Chem.), Chief Researcher, Laboratory of «Hydrocyclic Compounds» (usmonov1947@mail.ru)

§ Corresponding author

5. Keshe G. *Korroziya metallov* [Corrosion of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 400 p. (In Russ.)
6. Berdiev A. E., Ganiev I. N., Niyozov H. Kh. Oxidation kinetics of AK1M2 carbide modified with scandium. *Tsvetnye Metally*, 2012, no. 12, pp. 82—85. (In Russ.)
7. Nazarov Sh. A., Ganiev I. N., Kallyari I., Berdiev A. E., Ganieva N. I. Solid-state oxidation kinetics of the Al + 6 % Li alloy modified with lanthanum. *Metals*, 2018, no. 1, pp. 34—40. (In Russ.)
8. Ganiev I. N., Ganiev N. I., Eshova D. B. Features of the oxidation of aluminum melts with rare earth metals. *Metals*, 2018, no. 3, pp. 39—47. (In Russ.)
9. Norova M. T., Ganiev I. N., Ishov B. B. Kinetics of oxidation alloy AMr0.2 lanthanum, praseodymium and neodymium, in the solid state. *Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, 2018, no. 44, pp. 35—39. (In Russ.)
10. Navruzov Kh. P., Ganiev I. N., Mahmudullah H. A., Eshov B. B., Mulloeva N. M. The solid Pb–Cd alloys system: kinetics of oxidation by the gas phase oxygen. *Bulletin of the Technological University*, 2020, vol. 23, no. 2, pp. 59—63. (In Russ.)
11. Jayloev J. H., Ganiev I. N., Ganieva N. I., Yakubov U. Sh., Hakimov A. H. Oxidation kinetics of aluminium alloy Al+2.18Fe modified with strontium. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 2019, no. 4, pp. 34—39. (In Russ.)
12. Nazarov Sh. A., Ganiev I. N., Eshov B. B., Ganieva N. I. Oxidation kinetics of cerium–modified Al + 6 % Li alloy. *Metals*, 2018, no. 3, pp. 33—38. (In Russ.)
13. Ganiev I. N., Abulakov A. P., Jayloev J. H., Aliev F. A., Rashidov A. R. Corrosion–electrochemical behavior of an aluminum conductive E–AlMgSi alloy (aldrey) with tin in the environment of NaCl electrolyte. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2019, vol. 22, no. 2, pp. 128—134. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-128-134
14. 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
15. 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.)
16. Ganiev I. N., Yakubov U. Sh., Sangov M. M., Khakimov A. H. Anodic behavior of strontium–modified alloy АЖ5К10 in NaCl electrolyte. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 2017, no. 4, pp. 57—62. (In Russ.)
17. Yakubov U. Sh., Ganiev I. N., Sangov M. M. Electrochemical corrosion of barium–modified AlFe5S10 alloy in medium of NaCl electrolyte. *Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, 2018, no. 43, pp. 21—25. (In Russ.)
18. Odinaev F. R., Ganiev I. N., Safarov A. G., Yakubov U. Sh. Stationary potentials and anodic behavior of AF4.5 alloy doped with bismuth. *Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, 2017, no. 38, pp. 8—12. (In Russ.)
19. Yakubov U. Sh., Ganiev I. N., Sangov M. M., Ganieva N. I. On the corrosion potential of AlFe5S10 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
20. Yakubov U. Sh., Ganiev I. N., Sangov M. M., Amini R. N. Influence addition of calcium on corrosion–electrochemical behavior of alloy AF5S10 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
21. 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.)
22. 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.)

Received April 24, 2020

* * *

REVIEW ON THE BOOK

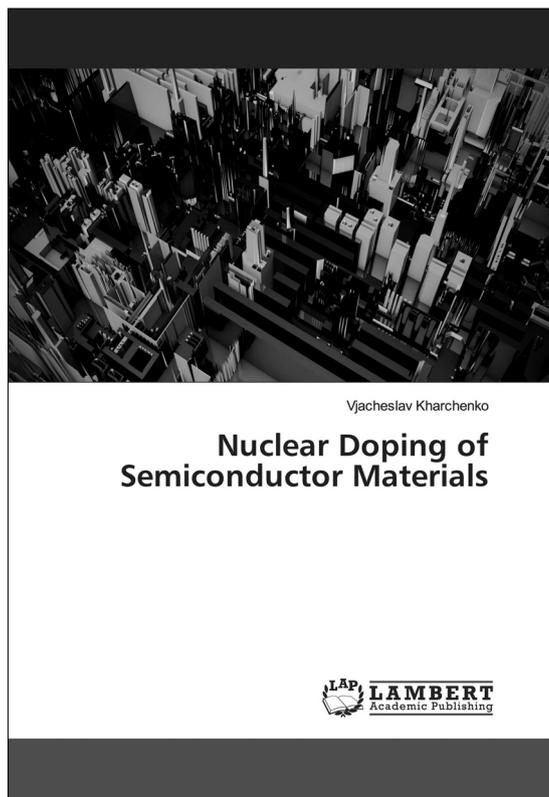
Nuclear Doping of Semiconductor Materials (second edition, revised)

ISSN 978-620-0-48643-1

Executive Editor, Dr. Sci. (Engineering) V. A. Kharchenko

Keywords: semiconductors, doping, nuclear reactions, silicon single crystals, neutron irradiation, radiation defects, annealing, electrophysical properties.

Nikolai A. Sobolev, PhD, Professor (sobolev@ua.pt),
Aveiro University (Department of Physics), Aveiro, Portugal



The discovery of nuclear reactions has led to the ultimate dream come true of alchemists – the transformation of elements, but, as it is always the case, not exactly the way they have hoped it to be. Indeed, the production of radioactive isotopes has become a profitable branch of industry, but obtaining gold through nuclear transformations has proven to be too expensive — much more expensive than gold itself. This is what we know well since schooldays. However, producing isotopes inside solid bodies is a completely different task. The possibility of producing technologically important impurities in semiconductors through matrix element transmutation reactions was first reported by Lark-Horowitz in 1951 [1]. However this possibility would have remained just a curious fact in the history of science had it not been for a special circumstance: whereas impurity atoms exhibit the tendency of clustering during crystal growth from melt, isotopes of matrix elements do not. Indeed, Si30 transmutation (the natural abundance of this isotope 3.05%) to P31 as a result of thermal neutron trapping has allowed obtaining n-type silicon with an unparalleled homogeneity of phosphorus doping which is the key requirement in a wide range of important applications. However, as it always turns out to be, the road from the birth of the idea to its practical implementation was thorny. The resultant material should not be radioactive. One should eliminate without a trace any structural defects which are an inevitable collateral effect of neutron irradiation. The

electrical and recombination parameters of transmutation doped semiconductors should comply with the highest industry standards, and, last but not least, the technology should be economically viable. All these tasks have been solved by means of neutron transmutation doping of silicon. Naturally, neutron transmutation doping of other semiconductors has also been investigated, as well as potential usage of irradiation with gamma quanta, high-energy protons and alpha particles in transmutation doping reactions, but these efforts have not yielded any practically valuable results, at least as yet.

These and many other aspects of semiconductors doping through nuclear reactions were discussed in detail in the first edition of the book written by L.S. Smirnov, S.P. Solov'ev, V.F. Stas' and V.A. Kharchenko [2]. The book was published in 1981 and has become a rare book since long. Therefore the second expanded and enlarged edition prepared by V.A. Kharchenko, an internationally renowned pioneer in neutron transmutation doping of semiconductors [3], is quite a timely publication which will doubtlessly find a wide audience of interested readers among physicists and engineers in semiconductors science and technology.

References

1. Lark-Horovitz K. Nucleon bombarded semiconductors. In: *Reading conference on semiconductor materials*. London: Butterworth's Scientific Publications, 1951: 47–78.
2. Smirnov L. S., Solov'ev S. P., Stas' V. F., Kharchenko V. A. Doping of semiconductors by nuclear reaction method. Novosibirsk: Nauka, 1981, 182 p. (In Russ.)
3. Kharchenko V. A., Soloviev S. P. Radiation doping of silicon. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 1971, vol. 5, no. 8, pp. 1641—1643. (In Russ.)