

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 25

1/22

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.
2022. Т. 25, № 1(92).*

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

Издатель: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1.

Почтовый адрес редакции:
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1,
ЦНПИ НИТУ «МИСиС», ячейка 398.

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

Отпечатано в типографии
Издательского дома «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1.
тел.: (499) 236–76–17.

Подписано в печать 14.04.2022.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 15829. Бумага офсетная.
Печ. л. 12,75. Тираж 150. Цена свободная.

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

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

Главный редактор

ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,

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

Заместители главного редактора

КИСЕЛЕВ Дмитрий Александрович, канд. физ.-мат. наук,
КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д-р физ.-мат. наук, проф.
(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Ответственный секретарь редакции

Космынина Арина Александровна

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki

Materials of Electronics Engineering

Vol. 25

1/22



Founders:

National University of Science
and Technology «MISIS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2022, vol. 25, no. 1**

*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*
- 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.), Prof., *Joint Institute
for High Temperatures Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*
- N. A. Sobolev**, Prof., *Aveiro University, Aveiro, Portugal*
- A. V. Solnyshkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Tver State
University, Tver, Russia*
- N. Yu. Tabachkova**, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
*A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian
Academy of Sciences, Moscow, Russia*
- P. A. Todua**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Research
Center for Surface and Vacuum, Moscow, Russia*
- L. Vazquez**, Ph. D., Prof., *Universidad Complutense
de Madrid, Madrid, Spain*
- A. Ya. Vul'**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Ioffe Physico–
Technical Institute, Saint Petersburg, Russia*

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

СОДЕРЖАНИЕ

А. А. Харченко, Ю. А. Федотова, В. Ю. Слабухо, А. К. Федотов, А. В. Пашкевич, И. А. Свито, М. В. Бушинский Электрические и гальваномагнитные свойства монокристаллов черного фосфора	5
--	---

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

А. В. Наумов, Д. Л. Орехов Новый этап развития рынка поликристаллического кремния	23
---	----

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

А. М. Кислюк, Т. С. Ильина, И. В. Кубасов, Д. А. Киселев, А. В. Турутин, А. А. Темиров, А. С. Шпортенко, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко Деградация электропроводности заряженной доменной стенки в кристаллах восстановленного ниобата лития	39
---	----

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Н. А. Каланда, М. В. Ярмолич, А. Л. Гурский, А. В. Петров, А. Л. Желудкевич, О. В. Игнатенко, М. Сердечнова Кислородная нестехиометрия и магнитные свойства легированных манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$	52
--	----

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

С. В. Борознин Углеродные наноструктуры, содержащие примесные атомы бора: особенности получения, физико–химические свойства и возможности применения	64
---	----

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

К. Д. Щербачев, М. И. Воронова Применение методов рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии для анализа нарушенного слоя полярных граней ZnO после химико–механической обработки поверхности	92
--	----

CONTENTS

A. A. Kharchenko, J. A. Fedotova, V. Yu. Slabukho, A. K. Fedotov, A. V. Pashkevich, I. A. Svito, M. V. Bushinsky	
Electrical and galvanomagnetic properties of black phosphorus single crystals	5—22

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

A. V. Naumov, D. L. Orehov	
The modern phase of the polysilicon market	23—38

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

A. M. Kislyuk, T. S. Ilina, I. V. Kubasov, D. A. Kiselev, A. A. Temirov, A. V. Turutin, A. S. Shportencko, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko	
Degradation of the electrical conductivity of the charged domain wall in reduced lithium niobate	39—51

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

N. A. Kalanda, M. V. Yarmolich, A. L. Gurskii, A. V. Petrov, A. L. Zhaludkevich, O. V. Ignatenko, M. Serdechnova	
Oxygen nonstoichiometry and magnetic properties of doped manganites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	52—63

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

S. V. Boroznin	
Carbon nanostructures containing boron impurity atoms: synthesis, physicochemical properties and potential applications	64—91

ATOMIC STRUCTURES AND STRUCTURAL STUDY METHODS

K. D. Shcherbachev, M. I. Voronova	
Application of X-ray diffraction and reflectometry methods for analysis of damaged layers on polar faces of ZnO after surface chemical–mechanical treatment	92—102

УДК 621.315

Электрические и гальваномагнитные свойства монокристаллов черного фосфора

© 2022 г. А. А. Харченко¹, Ю. А. Федотова¹, В. Ю. Слабухо², А. К. Федотов^{1,✉},
А. В. Пашкевич^{1,2}, И. А. Свито², М. В. Бушинский³

¹ *НИИ ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220004, Республика Беларусь*

² *Белорусский государственный университет,
просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Республика Беларусь*

³ *Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь*

✉ Автор для переписки: fedotov@bsu.by

Аннотация. Исследованы монокристаллы черного фосфора (b-P) с *n*-типом электрической проводимости, изготовленные в установке высокого давления (~1 ГПа) с шестью алмазными наковальнями при температуре 800 °С. Время синтеза составило 12 ч. Зависимости электрической проводимости $\sigma(T, B)$ и постоянной Холла $R_H(T, B)$ от температуры в диапазоне $2 < T < 300$ К и от магнитного поля с индукцией $0 < B < 8$ Тл рассмотрены на основе однозонной и двухзонной моделей. Подгонка экспериментальных кривых $\sigma(T, B)$ и $R_H(T, B)$ на основе этих моделей указывает на следующие главные особенности исследованных монокристаллов: (1) собственный характер проводимости, (2) приблизительное равенство концентраций и подвижностей электронов и дырок, (3) анизотропия проводимости, концентрации и подвижности электронов и дырок, а также (4) сочетание отрицательного и положительного вкладов в магнитосопротивление (МС, магниторезистивный эффект). В нулевом магнитном поле и при температуре ниже 50—70 К коэффициент анизотропии ($\alpha = [\sigma_a(T) - \sigma_c(T)]/\sigma_c(T)$) положителен, в то время как выше 220 К его знак изменяется на отрицательный вследствие специфического сочетания температурных зависимостей концентрации и подвижности носителей заряда, движущихся вдоль кристаллографических осей *a* и *c*. Показано, что отрицательный знак относительного МС преобладает при $T < 25$ К и $B < 6$ Тл и, предположительно, обусловлен эффектами сильной локализации вследствие структурного беспорядка. Положительный знак МС (положительный магниторезистивный эффект) обусловлен движением носителей заряда под действием силы Лоренца и проявляется при температурах выше 25 К и в магнитных полях 6—8 Тл.

Ключевые слова: черный фосфор, анизотропия проводимости, магнитосопротивление, электротранспорт, двухзонная модель

Для цитирования: Харченко А.А., Федотова Ю.А., Слабухо В.Ю., Федотов А.К., Пашкевич А.В., Свито И.А., Бушинский М.В. Электрические и гальваномагнитные свойства монокристаллов черного фосфора. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2022; 25(1): 5—22. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-5-22>

Electrical and galvanomagnetic properties of black phosphorus single crystals

A. A. Kharchenko¹, J. A. Fedotova¹, V. Yu. Slabukho², A. K. Fedotov^{1,✉},
A. V. Pashkevich^{1,2}, I. A. Svito², M. V. Bushinsky³

¹ *Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,
11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Belarus*

² *Belarusian State University, 4 Nezalezhnosti Ave., Minsk 220030, Belarus*

³ *Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus,
19 P. Brovki Str., Minsk 220072, Belarus*

✉ Corresponding author: fedotov@bsu.by

Abstract. Black phosphorus (b-P) single crystals having the *n*-type electrical conductivity produced in a high pressure set-up (~1 GPa) with six diamond anvils at 800 °C for 12 h have been studied. The electrical conductivity $\sigma(T, B)$ and the Hall constant $R_H(T, B)$ have been analyzed within one-band and two-band models as functions of temperature in the $2 < T < 300$ K range and magnetic field in the $0 < B < 8$ T range. Fitting of the experimental $\sigma(T, B)$ and $R_H(T, B)$ curves suggests the following key properties of the crystals: (1) intrinsic conductivity type, (2) approximately equal electron and hole concentrations and mobilities, (3) anisotropic behavior of electron and hole conductivities, concentrations and mobilities and (4) combination of negative and positive contributions to magnetoresistance (magnetoresistive effect, MR). In a zero magnetic field the anisotropy coefficient $\alpha = [\sigma_a(T) - \sigma_c(T)]/\sigma_c(T)$ below 50–70 K is positive whereas above 220 K its sign changes to negative due to a specific combination of the temperature dependences of carrier concentration and mobility. It has been shown that the negative sign of relative MR (negative magnetoresistive effect) dominates at $T < 25$ K and $B < 6$ T and is presumably caused by the effects of strong localization resulting from structural disorder. The positive MR sign (positive magnetoresistive effect) is associated with the Lorentz mechanism of carrier movement and exhibits itself above 25 K in 6–8 T magnetic fields.

Keywords: black phosphorus, conductivity anisotropy, magnetoresistance, carrier transport, two-band model

For citation: Kharchenko A.A., Fedotova J.A., Slabukho V.Yu., Fedotov A.K., Pashkevich A.V., Svito I.A., Bushinsky M.V. Electrical and galvanomagnetic properties of black phosphorus single crystals. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(1): 5–22. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-5-22>

Введение

Черный фосфор (b-P) при атмосферном давлении является одной из наиболее стабильных аллотропных модификаций фосфора, относящейся к семейству материалов со слоистой двумерной структурой нового типа [1–3]. На рис. 1 приведено схематическое изображение кристаллической решетки монокристаллического b-P. Из рис. 1 видно, что его кристаллическая решетка является орторомбической (*Cmca*) с восемью атомами на элемен-

тарную ячейку и имеет двухслойную структуру складчатого (гофрированного) типа с системой параллельных гребней и провалов [6]. Атомы фосфора в слоях связаны с тремя ближайшими соседями ковалентными связями из неспаренных электронов. Согласно работам [7–9], углы между связями составляют $\theta_{213} = 96,34^\circ$ и $\theta_{145} = 102,09^\circ$, длины связей — $d_1 = 0,2224$ нм и $d_2 = 0,2244$ нм, а параметры решетки вдоль кристаллографических осей — $a = 0,4376$ нм, $b = 1,0478$ нм и $c = 0,3314$ нм. Сами слои связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса,

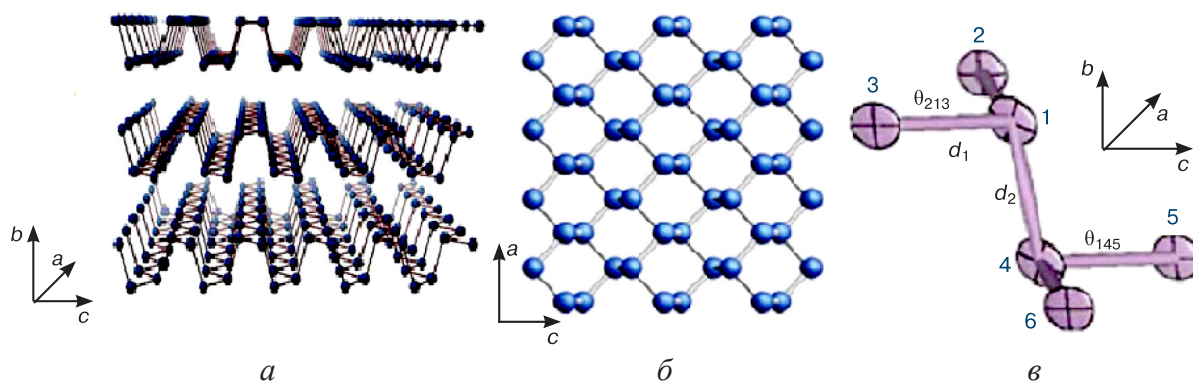


Рис. 1. Схематические изображения слоистой гофрированной структуры (а), вида сверху одного слоя (б) и фрагмента слоя (в) в решетке b-P [4, 5]

Fig. 1. (a) Schematic of ruffled layered structure, (b) layer top view and (v) layer fragment in b-P lattice [4, 5]

и расстояния между ними примерно на 50 % больше межатомных расстояний внутри слоев, что очевидно из сопоставления приведенных выше значений параметров элементарной ячейки.

Как следует на рис. 1, а, расположение атомов внутри кристаллической решетки черного фосфора дает два неэквивалентных направления: в виде «зигзага» (ZZ, параллельно гребням атомов) и в виде «кресла» (AC, перпендикулярно к гребням) [8, 10]. Эту неэквивалентность обычно характеризуют тремя осями a , b и c : оси a и c параллельны слоям и перпендикулярны друг другу и оси b , ось b в этом случае перпендикулярна слоям.

Черный фосфор в массивном (объемном) виде начал изучаться после того, как П. У. Бриджмен впервые синтезировал его в 1914 г., используя высокие давления и температуры [11]. Однако в двухтысячных годах, когда впервые была использована слоистость b-P и некоторые другие особенности его электропроводности (см. ниже), началось интенсивное изучение двумерных однослойных и мультислойных структур, подобных графену и слоистым халькогенидам переходных металлов (см. библиографические списки в монографиях и обзорах [1, 12—16]). Низкоразмерный b-P (получивший название «фосфорен») представляет большой интерес из-за таких его привлекательных свойств, как прямозонность, наличие узкой и регулируемой запрещенной зоны (от 0 до 0,3 эВ), высокая подвижность носителей заряда, сильная анизотропия в плоскости слоев, соединяемых связями Ван-дер-Ваальса, а также большая удельная поверхность. Кроме того, прикладное значение имеют интересные фототермические свойства, биосовместимость, биоразлагаемость и другие свойства фосфорена [17—19]. В связи с этим особое внимание исследователей фосфорена направлено на приложения в области преобразования и хранения энергии, выделения кислорода, электроники, оптоэлектроники, фотокаталитического гидрирования, расщепления

воды, использования в термоэлектрических генераторов и т. д.

Несмотря на очевидные успехи исследования фосфорена, в понимании и объяснении ряда свойств (в первую очередь, электрических) объемных кристаллов b-P по-прежнему остался ряд «незакрытых» вопросов. Ниже представлено краткое резюме имеющихся в литературе данных по электрическим свойствам массивных поли- и монокристаллов черного фосфора, полученных разными методами.

Статьи по свойствам объемного черного фосфора можно условно разделить на 2 группы — с 1914 по примерно 1990 год [2, 6, 20—24] и после 2014 года [1, 3—5, 7—19, 25—33], когда к b-P вновь усилился интерес в связи с появлением более совершенных монокристаллических образцов. Из литературы известно большое количество результатов по изучению удельного электрического сопротивления и эффекта Холла массивных кристаллов b-P в широком диапазоне температур и магнитных полей [20—28], а также при разных давлениях. Эти исследования показали, что при комнатной температуре электрическое сопротивление ρ_{300} и холловская подвижность μ_{300} массивных кристаллов b-P имеют довольно большой разброс значений, который соответствует диапазонам 0,02—60 Ом · см и 30—4000 см²/(В · с) соответственно. Такой широкий интервал указанных выше величин обусловлен, в первую очередь, разным структурным совершенством изучаемых кристаллов. В работах [20—28, 33] при исследовании $\rho(T)$ массивных образцов b-P в широком диапазоне температур (2—725 К) обнаружен достаточно сложный характер температурных зависимостей удельного электрического сопротивления $\rho(T)$. Согласно работам [20—28, 33], при повышении температуры $\rho(T)$ сначала снижается до тех пор, пока температура не достигнет минимума примерно при 60—100 К, а затем увеличивается и, достигнув максимума при ~250—500 К, снова начинает уменьшаться с ростом температуры.

Хотя описанная тенденция изменения удельного сопротивления с температурой довольно сложна, а области температур, где наблюдаются минимум и максимум $\rho(T)$, сильно различаются, однако, в целом, результаты качественно согласуются между собой.

Как было отмечено выше, из результатов работ [20, 24, 25, 27, 29—33] следует (см. например, рис. 3), что слоистость монокристаллов b-P проявляется в высокой степени анизотропии электропереноса, существенно влияя на характер кривых зависимостей постоянной Холла $R_H(T, B)$, а также $\rho(T, B)$ и $\mu(T, B)$ от температуры и магнитного поля при пропускании электрического тока вдоль трех разных осей (a, b и c) кристаллов. Исследования [2, 20, 23, 24, 25, 26, 29—37], показали, что в ac-плоскости монокристалла электропроводность и подвижность всегда выше, и, в целом, они уменьшаются в соответствии с последовательностью $\sigma_c > \sigma_a > \sigma_b$ [2, 23, 24, 33].

Как отмечалось в работе [24], разброс значений удельного электрического сопротивления и подвижности носителей заряда может быть обусловлен не только разным качеством кристаллов, но и выборкой и точностью ориентации осей кристаллов относительно направления пропускания тока через них. Влияние дефектности в кристаллах b-P на анизотропию электрических свойств детально было изучено в работах [2, 24, 33]. Авторы работ [2, 24, 33] показали, что разброс данных по удельному электрическому сопротивлению вдоль оси b (перпендикулярно к слоям, соединенным связями Ван-дер-Ваальса) и противоречие с результатами по изучению эффективных масс носителей заряда (особенно при понижении температуры) обусловлены наличием дефектов упаковки и других типов несовершенств в кристаллах вдоль этой оси. Кроме того, согласно работам [20, 30, 36], анизотропия атомной структуры черного фосфора приводит к сильной анизотропии закона дисперсии и эффективной массы носителей заряда в разрешенной зоне, что также обуславливает зависимость подвижности носителей заряда и проводимости от ориентации не только в монокристаллах, но и в одно- и многослойных образцах b-P.

Важную роль в понимании механизмов электропереноса в анизотропных полупроводниках и полуметаллах (особенно с нетривиальными законами дисперсии носителей заряда) играет их поведение в магнитном поле. Первые результаты исследования магниторезистивного эффекта в кристаллах b-P, насколько нам известно, были проведены в ряде ранних публикаций [23, 24], в которых было отмечено сосуществование двух вкладов в магниторезистивный эффект МР = $[\rho(B) - \rho(0)] / \rho(0) \times 100\%$: положительного (**ПМР**) при высоких ($T > 77$ К) температурах и отрица-

тельного (**ОМР**) при уменьшении температуры (при $T < 4$ К). Появившиеся после 2014 г. немногочисленные исследования [20, 32—40] содержали противоречивые результаты по поведению электрического сопротивления в монокристаллах черного фосфора в магнитном поле. Наиболее детальное исследование МР было проведено в работе [35] при следующих условиях эксперимента: ток был направлен вдоль оси c, а вектор B — перпендикулярен плоскости ac монокристалла. В работе [35] сообщалось об отсутствии ОМР и наблюдении гигантского ПМР, достигавшего 510 % в магнитном поле с индукцией $B = 7$ Тл при $T = 30$ К. Авторы работы [35] отмечали, что изученный монокристалл характеризовался переходом от параболической (лоренцевой) к линейной зависимости $\rho(B)$. Вследствие неоднородности изученных монокристаллов, линейный магнеторезистивный эффект (**ЛМР**) был приписан влиянию крупномасштабного потенциального рельефа (**КМР**), который приводил к флуктуациям подвижности носителей заряда. Параболический лоренцев вклад в ПМР, преобладавший при $B < B_L$, подтверждался выполнением правила Колера [37], что указывает на существование единственного процесса рассеяния в исследованном монокристалле b-P.

В работе [38] был подтвержден переход от ПМР к ОМР в результате охлаждения монокристалла черного фосфора ниже 10 К, который наблюдался в области индукций магнитного поля B до 5 Тл. При более высоких температурах значения ПМР росли с увеличением температуры, и после достижения максимума порядка 100 % при 40 К ПМР вклад падал с ростом температуры до ~10 % при 300 К. Кроме того, в работе [37] отмечалось, что значение ПМР всегда было выше при ориентации вектора индукции параллельно оси c по сравнению с значением аналогичной величины для ориентации B параллельно оси b. В работе [38, 39] были отмечены две интересные особенности влияния магнитного поля на перенос носителей заряда под действием электрического поля:

1. Продольный вклад в тензор сопротивления $\rho_{xx}(B)$ с ростом магнитного поля в области ПМР не переходит к насыщению, а в области ОМР — наоборот насыщается.

2. Холловское сопротивление $\rho_{xy}(B)$ линейно растет с увеличением магнитного поля при температурах 3 и 300 К, но становится нелинейным во всей области промежуточных температур 20—200 К.

Особенность поведения $\rho_{xx}(B)$ в магнитном поле в первом случае приводит к необходимости его описания двумя моделями — классической модели сетки резисторов (как следствие беспорядка) и модели магнитных поляронов (следствие высокоомности кристалла) [38, 39]. Первая модель преоб-

ладает при более высоких температурах, а вторая — при низких.

Особенность поведения $\rho_{xy}(B)$ в магнитном поле во втором случае объясняется на основе двухзонных моделей проводимостей с участием двух типов носителей заряда.

Анализ литературы по переносу носителей заряда в объемных кристаллах черного фосфора дает широкий спектр моделей, на основе которых строится описание их электрических свойств. Следует отметить, что в контексте температурных зависимостей удельного электрического сопротивления, а также магниторезистивного эффекта и эффекта Холла, эффекта Зеебека и других вопросов о влиянии на них технологических особенностей получения кристаллов b-P (в первую очередь, давления, температуры, длительности и атмосферы синтеза), а также их дефектного состояния (моно- или поликристалл, тип и количество других дефектов, деформации), режимов измерения (число циклов нагрев-охлаждение, время и атмосфера хранения) в литературе рассмотрен явно недостаточно. Именно поэтому ряд вопросов относительно природы формирования электрических свойств массивных кристаллов так и не был прояснен до конца, вплоть до настоящего времени.

Ниже представлены результаты исследования температурных зависимостей электропроводности, магнитосопротивления и эффекта Холла нескольких объемных монокристаллов b-P из одной партии, изготовленной компанией 2D Semiconductors (США).

Образцы и методы исследования

Монокристаллы были изготовлены в установке высокого давления (~1 ГПа) с шестью алмазными

наковальнями при температуре 800 °С (время синтеза составляло 12 ч) по методике, близкой к описанной в работе [41]. Структура кристаллов была паспортизована производящей компанией методами рентгеновского дифракционного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 2).

Стандартные измерения электросопротивления $R(T, B)$ и постоянной Холла $R_h(T, B)$ монокристаллов черного фосфора проводили в области температур $2 < T < 300$ К и индукции магнитного поля $0 \leq B < 8$ Тл. Измерения выполняли на прямоугольных образцах, длинные ребра которых (и, следовательно, направления вектора тока) были направлены или вдоль кристаллографической оси a (образец 1), или вдоль оси c (образец 2), а вектор $\mathbf{B}$ всегда был перпендикулярен плоскости ac , т. е. направлен вдоль оси b . Зависимости $R(T, B)$ и $R_h(T, B)$ определяли с помощью бескриогенной измерительной системы компании Cryogenics Ltd (Великобритания) на базе рефрижератора замкнутого цикла. При измерениях ток через образец задавался и измерялся с помощью прибора Keithley 6430, который позволял определять электрическое сопротивление образцов в диапазоне от 100 мкОм до 10 ГОм с точностью не хуже 0,1 %. Температуру образцов контролировали термодиодами LakeShore, откалиброванными с точностью 0,0005 К и имеющими воспроизводимость 0,001 К. Стабилизацию и измерение температуры осуществляли с помощью контроллера LakeShore 331. Точность измерения удельной проводимости σ и постоянной Холла R_h была не хуже 5 %, что определялось в основном неточностью измерения геометрических размеров образцов, ширины потенциальных электрических контактов и расстояний между ними. Как показали измерения эффекта Холла и знака эффекта Зеебека при

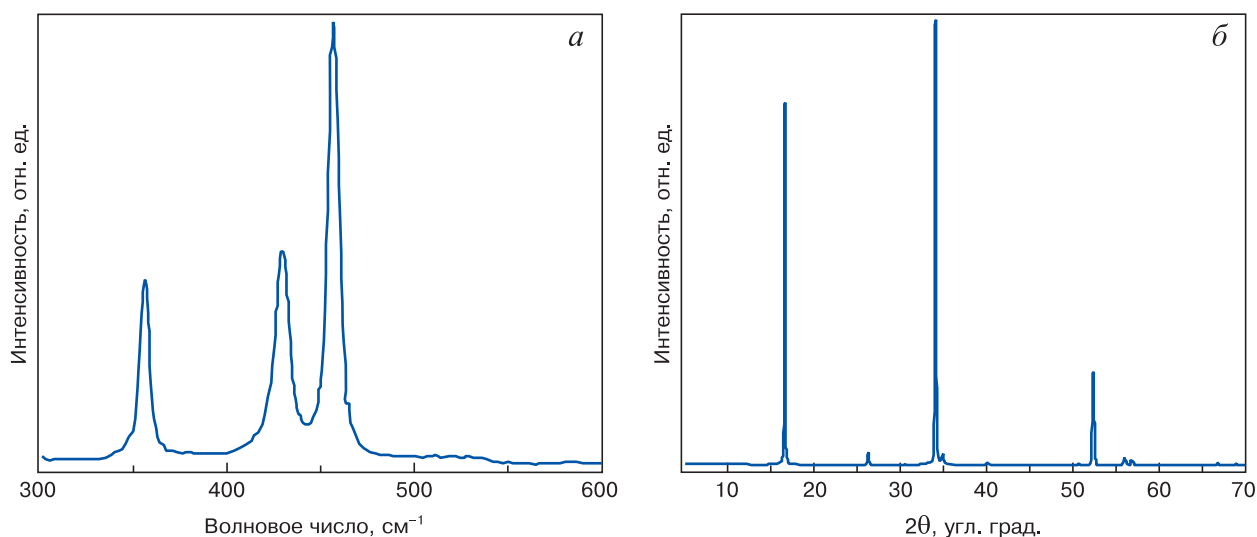


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния (а) и рентгеновская дифрактограмма (б) монокристаллического черного фосфора

Fig. 2. (a) Raman spectrum and (b) X-ray diffraction pattern of black phosphorus single crystal

комнатной температуре, исследованные кристаллы характеризовались n -типом проводимости. Неизменность знака эффекта Холла свидетельствовала о преобладании электронного типа проводимости во всем диапазоне изученных температур. Для проверки качества контактов на всех образцах выполняли предварительное измерение вольт-амперных характеристик при $T = 300$ К, которые оказались линейными при токах менее 1 мА.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены типичные температурные зависимости проводимости и постоянной Холла для двух кристаллов (образцы 1 и 2), ток в которых был ориентирован вдоль длинных ребер (вдоль осей a и c соответственно, а магнитное поле всегда было перпендикулярно широкой грани, т. е. плоскости ac).

Исследования показали, что в изученных образцах b -P наблюдается сильная анизотропия проводимости, которая проявляется, в первую очередь, в различии характера поведения кривых $\sigma_a(T)$ и $\sigma_c(T)$ в изученной области температур при ориентации вектора тока вдоль осей a или c соответственно. Как следует из рис. 3, a , при пропускании тока вдоль оси c ход кривой $\sigma_c(T)$ для образца 2 во всем интервале температур 2—300 К (кривая 2) соответствует поведению, характерному для полупроводника. В то же время, характер зависимости $\sigma_a(T)$ у образца 1 (т. е. при пропускании тока вдоль оси a , рис. 3, a , кривая 1) выше температур 50—70 К практически аналогичен зависимости $\sigma(T)$ металла. При этом в полупроводниковой области всегда

$\sigma_a(T) > \sigma_c(T)$, т. е. наличие «гребней» в атомной структуре b -P создает дополнительные барьеры на пути движения носителей заряда. В области температур ниже 50—70 К коэффициент анизотропии $\alpha = [\sigma_a(T) - \sigma_c(T)]/\sigma_c(T)$ положителен, в то время как выше 220 К его знак изменяется на отрицательный, так что кривая $\sigma_a(T)$ на рис. 3, a лежит ниже $\sigma_c(T)$. Дополнительной особенностью кривых $\sigma_a(T)$ и $\sigma_c(T)$ является их стремление к насыщению при охлаждении образцов ниже 10 К (см. вставку на рис. 3, a).

Исследования показали, что $R_h(B)$ в полях выше 1 Тл при всех температурах практически не зависит от величины магнитного поля. На рис. 3, b представлены температурные зависимости постоянной Холла $R_h(T)$ в магнитном поле с индукцией $B = 8$ Тл для образцов 1 и 2. Схожее поведение этих зависимостей указывает на слабую анизотропию: измеренная вдоль оси a кривая $R_h(T)$ в среднем оказалась не более чем на 20 % ниже соответствующей кривой, измеренной вдоль оси c . Поскольку в случае одного типа носителей заряда концентрация последних обратно пропорциональна постоянной Холла, такое поведение $R_h(T)$ в области низких температур коррелирует с поведением кривых $\sigma_a(T)$ и $\sigma_c(T)$. Кроме того, из вставки к рис. 3, b следует, что температурный ход холловской концентрации электронов $1/eR_h$ (8 Тл в аррениусовом масштабе линеаризуется в области температур выше 70 К, что позволило оценить энергию ионизации дефектов E_i и эффективную концентрацию электронов n_0 монокристаллов b -P в рамках однозонной модели [24, 41, 42]. Согласно этой оценке, величины E_i для образцов 1 и 2 равны 9,13 и 9,39 мэВ соответственно, а значения n_0 составили $2,12 \cdot 10^{-23}$ и $1,79 \cdot 10^{-23} \text{ м}^{-3}$.

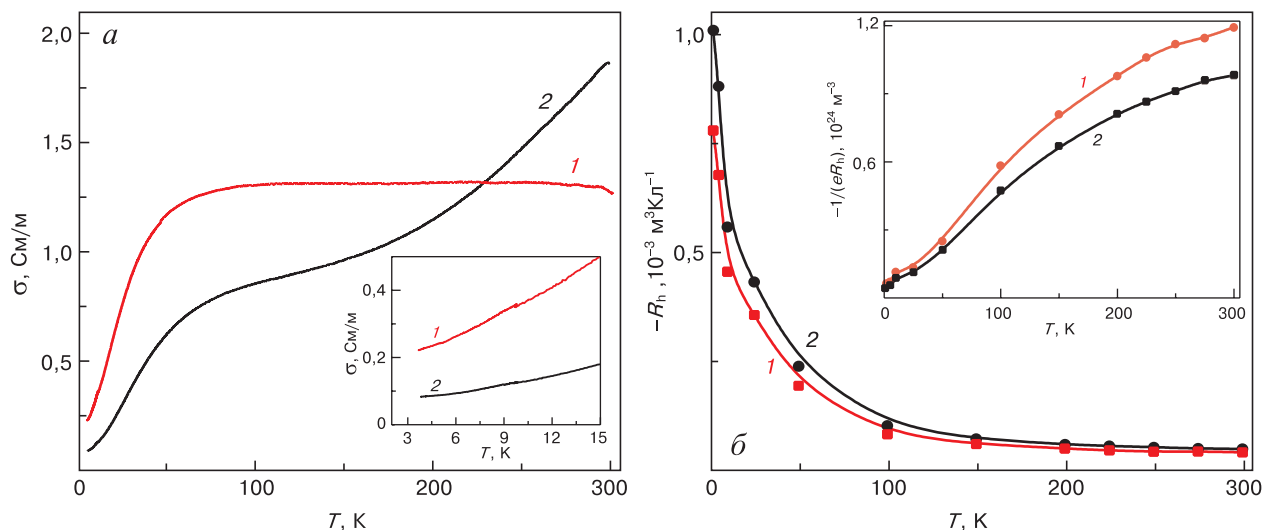


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости σ (a) и постоянной Холла R_h в магнитном поле с индукцией $B = 8$ Тл (b) при пропускании тока вдоль оси a (1) и оси c (2) для массивных монокристаллов b -P. Вставки: a — $\sigma(T)$ в области температур ≤ 15 К; b — зависимость холловской концентрации носителей заряда для однозонной модели

Fig. 3. Temperature dependences of (a) conductivity σ and (b) Hall constant R_h in $B = 8$ T magnetic field for current flow along (1) the a axis and (2) the c axis of b -P bulk crystals. Insets: (a) $\sigma(T)$ at $T \leq 15$ K and (b) Hall carrier concentration for the single-band model

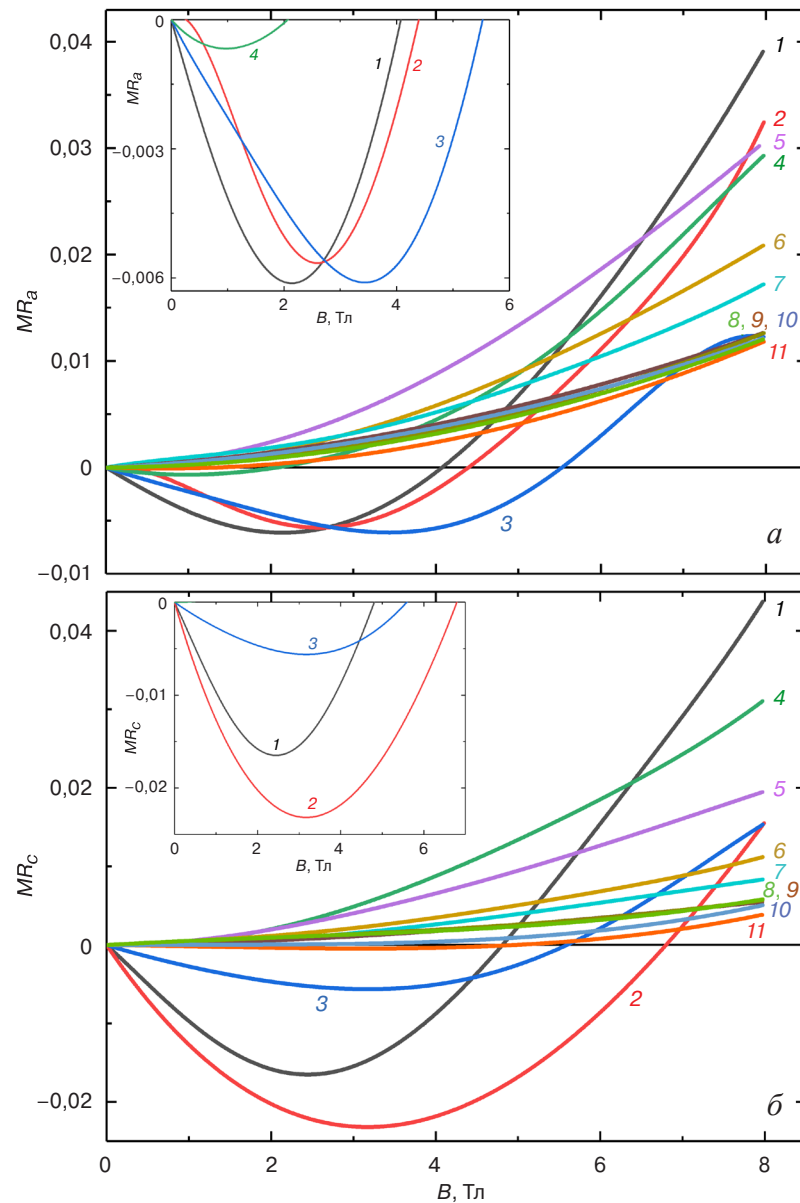


Рис. 4. Зависимости относительного магнетосопротивления $MR(B, T)$ образцов 1 (а) и 2 (б) черного фосфора от индукции магнитного поля B для различных температур T , К: 1 — 2; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 25; 5 — 50; 6 — 100; 7 — 150; 8 — 200; 9 — 250; 10 — 275; 11 — 300

Fig. 4. Relative magnetoresistance $MR(B, T)$ for black phosphorus specimens (a) 1 and (б) 2 as a function of magnetic field B at different temperatures T , K: (1) 2; (2) 5; (3) 10; (4) 25; (5) 50; (6) 100; (7) 150; (8) 200; (9) 250; (10) 275; (11) 300

соответственно. Отметим, что в изученных образцах значения E_i более чем в 3 раза меньше ширины запрещенной зоны $E_g \approx 0,31 \div 0,37$ эВ, приведенных в работах [2, 22, 24, 41] для собственных кристаллов б-Р. Указанные оценочные величины E_i оказались близки к более ранним литературным данным, полученным также в рамках однозонной модели. однако концентрации электронов показали завышенные значения по сравнению с результатами наших [42] и литературных [22, 39] оценок на основе двухзонной модели (см. ниже), которая предполагает существование у кристаллов б-Р двух типов носителей заряда разного знака.

Для правильной оценки концентраций носителей заряда и адекватного описания меха-

низмов электропереноса в образцах 1 и 2 монокристаллического б-Р были дополнительно исследованы зависимости относительного магнетосопротивления $MR(B, T) = [R(B) - R(0)]/R(0)$ от магнитного поля и температуры, представленные на рис. 4. Приведенные на рисунке кривые показывают, что в исследованных образцах конкурируют два вклада в ход $MR(B, T)$: в магнитных полях с индукцией $B < 6$ Тл преобладает вклад ОМР, а при $B > 6$ Тл — вклад ПМР, что коррелирует с литературными данными [23, 38, 36]. При этом, как видно из вставок на рис. 4, максимальное значение модуля ОМР-эффекта в образце 2 (MR_c) практически в 3 раза выше, чем величина MR_a . Кроме того, можно допол-

нительно отметить следующие факты. Область ОМР-эффекта на рис. 4 совпадает с областью насыщения на температурных зависимостях проводимости $\sigma(T)$ при низких температурах (см. вставку на рис. 3, а). При этом величины максимальных по модулю отрицательных значений $MR_a(B, T)$ для образца 1, а также значения магнитной индукции B_m , вплоть до которых ОМР наблюдается (см. кривые на вставке к рис. 4, а) в области $2 < T \leq 10$ К, практически не зависят от температуры, но резко уменьшаются в диапазоне $10 < T \leq 50$ К. При этом у образца 2 величина $MR_c(B, T)$ в области ОМР монотонно падает с повышением температуры при $T \leq 25$ К, хотя само положение B_m практически не зависит от температуры. Возможные причины существования ОМР-эффекта и его поведения в зависимости от температуры и магнитного поля, а также корреляции между $MR(B, T)$ и $\sigma(T)$ в изученных образцах будут обсуждены ниже.

Анализ показал, что в магнитных полях выше B_m значения модуля ОМР-эффекта и во всей области существования вклада ПМР кривые $MR(B) \sim B^2$, что указывает на его лоренцеву природу. При этом следует отметить ряд особенностей поведения этого вклада при изменении температуры. При температуре 10 К величина магнеторезистивного эффекта (даже за вычетом вклада ОМР) минимальна (практически нулевая) по сравнению с его значениями при более высоких температурах, хотя, как известно из литературы [37, 43], величина лоренцева вклада в $MR(B)$ обычно с ростом температуры уменьшается, а не растет. Кроме того, именно при $T = 10$ К полностью исчезает анизотропия магнитосопротивления, поскольку ход кривых $MR(B)$ у образцов 1 и 2 становится абсолютно одинаковым (см. кривые 3 на рис. 4, а и б).

Как было показано выше, проведенное исследование выявило наличие сильной анизотропии удельной электропроводности и магнитосопротивления (включая смену знака коэффициента анизотропии $\alpha = [\sigma_a(T) - \sigma_c(T)]/\sigma_c(T)$). Эта анизотропия проявляется не только в зависимости значений проводимости и MR от ориентации вектора тока относительно кристаллографических осей в монокристаллах б-Р, но и в изменении характера зависимостей $\sigma(T)$ (полупроводникового или металлического) и вида зависимости магнеторезистивного эффекта $MR(B, T)$ от магнитного поля и температуры (ОМР или ПМР). Как следует из краткого обзора литературы выше, основные особенности поведения кривых $\sigma(T)$, $R_h(B, T)$ и $MR(B, T)$ в объемных кристаллах б-Р в разных литературных источниках объясняются в рамках четырех наиболее часто используемых представлений.

1. Движение одного типа носителей заряда (дырок) в собственных кристаллах б-Р (однозонная модель) [24, 41, 42].

2. Движение носителей заряда двух разных знаков и с разной эффективной массой по двум зонам [2, 22, 24, 35, 39, 41] — двухзонная модель.

3. Движение носителей заряда в КМПП, приводящем к так называемым флуктуациям подвижности [35, 46, 47].

4. Движение носителей в условиях сильной локализации (прыжковая проводимость носителей заряда или поляронов) [26, 38].

Обоснуем критерии выбора одного из перечисленных выше подходов, на который мы будем опираться при анализе полученных зависимостей $\sigma(T)$, $R_h(B, T)$ и $MR(B, T)$ и обсуждении полученных результатов измерений.

В первом случае использование однозонной модели для анализа движения одного типа носителей заряда, скорее всего, некорректно по следующим причинам. Во-первых, она применима только к нелегированному б-Р, который является собственным полупроводником и у которого должен преобладать дырочный тип проводимости, поскольку эффективная масса дырок, согласно работе [48], меньше, чем у электронов. Наши же измерения эффекта Холла и термоЭДС свидетельствуют об электронном типе проводимости, что указывает или на наличие донорных центров (примесей и (или) дефектов) в изученных образцах, или на меньшую эффективную массу у электронов по сравнению с дырками. Во-вторых, как было отмечено выше, однозонная модель дает завышенную концентрацию электронов по сравнению с известными в литературе оценками для кристаллов б-Р с электронным типом проводимости при высоких температурах (см. вставку к рис. 3, б). В-третьих, как следует из вставки к рис. 5, а, характер температурных зависимостей холловской подвижности $\mu_h(T) = \sigma(T)R_h(T)$ не соответствует ни одному из известных механизмов рассеяния электронов в полупроводниках при высоких (на фононах) и низких (на заряженных ионах примесей и дефектах) температурах. Напомним, что согласно работе [49], температурные зависимости холловской подвижности в однородном полупроводнике должны иметь степенной вид $\mu_h(T) \sim T^k$, где величина показателя степени k (наклон прямых в координатах $\text{Lg}(\mu_h) - \text{Lg}(T)$, вставка к рис. 5, а) зависит от механизма рассеяния и обычно должна быть близка к значениям +1, +3/2, -1 и -3/2.

Модель, учитывающая движение носителей заряда в КМПП, обычно используется при анализе холловской подвижности в сильно неоднородных полупроводниках, содержащих крупномасштабные дефекты структуры. В кристаллах б-Р такими дефектами могут быть границы зерен (в поликристаллах), дислокации, межслоевые трещины (из-за чрезвычайно высокой хрупкости этих кристаллов), дефекты упаковки

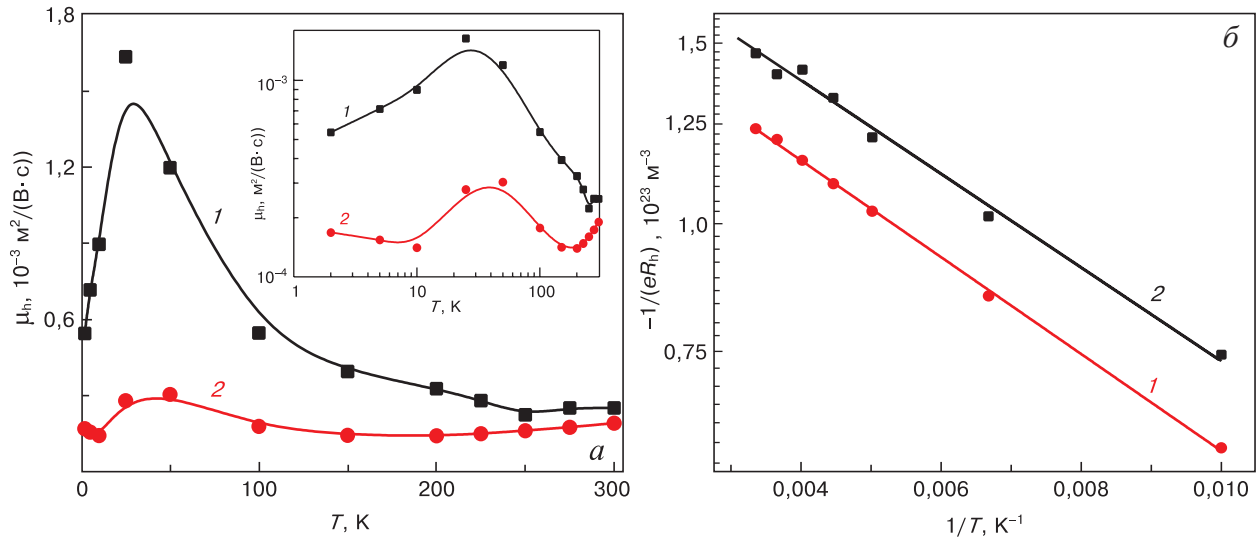


Рис. 5. Температурные зависимости холловской подвижности $\mu_h(T)$ в линейных координатах (а) и холловской концентрации $n_o(T)$ в двойных логарифмических координатах (б) для образцов 1 (1) и 2 (2).

Вставка — зависимости $\mu_h(T)$ в двойных логарифмических координатах

Fig. 5. (a) Hall mobility vs temperature dependences $\mu_h(T)$ in linear coordinates and (б) Hall concentration vs temperature dependences $n_o(T)$ in double logarithmic coordinates for Specimens (1) 1 and (2) 2. Inset: $\mu_h(T)$ dependences in double logarithmic coordinates

(нарушение правила чередования слоев атомов фосфора), а также скопления точечных дефектов. В неоднородных полупроводниковых кристаллах наличие КМПП обычно проявляется при низких температурах, когда (и если) ход температурных зависимостей $\mu_h(T)$ в двойных логарифмических координатах имеет вид прямых со сверхбольшими положительными наклонами (значениями показателя степени $k \gg 3/2$) [49]. Как видно из вставки к рис. 5, а, при низких температурах на зависимостях $\text{Lg}(\mu_h) - \text{Lg}(T)$ такие сильные наклоны в изученных кристаллах б-Р не выявлены. Вторым проявлением роли КМПП в неоднородных полупроводниках, согласно работе [49], должен быть переход к линейной зависимости магнитосопротивления от магнитного поля в области ПМР при понижении температуры. Такая зависимость $MR(B) \sim B$ для кристаллов б-Р описана в работе [35], но в приведенных выше кривых $MR(B)$ признаков линейного магниторезистивного эффекта также не выявлено (см. рис. 4).

Попытка описать движение носителей заряда в условиях сильной локализации, проявляющейся в виде прыжковой или поляронной проводимости при температурах ниже 40—50 K, также не увенчалась успехом, поскольку низкотемпературные кривые $\sigma(T)$ в координатах Мотта [50] не линеаризовались.

Проведенный анализ возможности использования четырех наиболее принятых подходов для описания зависимостей $\sigma(T)$, $R_h(B, T)$ и $MR(B, T)$ показал, что для корректного описания гальваномагнитных свойств б-Р необходимо использовать двухзонную модель. Отметим также, что при об-

суждении свойств монокристаллов б-Р мы исключаем применение теории квантовых поправок к проводимости Друде вследствие сбоя фазы носителей заряда в условиях слабой локализации, которая ранее наблюдалась только в одно- или многослойных образцах отщепленного фосфорена, графена и халькогенидов переходных металлов [38, 44, 45, 47].

Для количественной оценки параметров, характеризующих проводимость и гальваномагнитные свойства в образцах 1 и 2 монокристаллов б-Р, на основе двухзонной модели [51, 53] будем использовать следующие соотношения:

$$\sigma_{xx} = \sum_i \frac{en_i\mu_i}{1 + \mu_i^2 B^2}; \quad (1a)$$

$$\sigma_{xy} = \sum_i \frac{en_i\mu_i^2 B}{1 + \mu_i^2 B^2}; \quad (1б)$$

$$R_h = r_h \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p + n\mu_n)^2}. \quad (1в)$$

где μ_i, n_i — подвижность и концентрация носителей заряда i -го типа ($i = p, n$) соответственно; B — индукция магнитного поля, в которое помещен образец; e — заряд электрона; r_h — фактор Холла. Поскольку коэффициент Холла не зависит от магнитного поля в области полей $B > 1$ Тл, то в предположении равенства подвижностей электронов и дырок ($\mu_i = \mu$) соотношения (1a)—(1в) примут вид

$$\sigma_{xx} = \sum_i \frac{en_i\mu_i}{1 + \mu_i^2 B^2} = \sum_i \frac{en_i\mu}{1 + \mu^2 B^2} = \frac{e\mu}{1 + \mu^2 B^2} \sum_i n_i, \quad (2)$$

где

$$n = \sum_i n_i, \quad (3)$$

является суммой концентраций носителей заряда. В этом случае равенство (1а) сводится к соотношению

$$\sigma_{xx} = \frac{e\mu n}{1 + \mu^2 B^2}. \quad (4)$$

Введя соотношение

$$\begin{aligned} \rho_{xx} &= \frac{1}{\sigma_{xx}} = \frac{1 + \mu^2 B^2}{ne\mu} = \frac{1}{ne} \left(\frac{1}{\mu} + \frac{\mu^2 B^2}{\mu} \right) = \\ &= \frac{1}{ne} \left(\frac{1}{\mu} + \mu B^2 \right). \end{aligned} \quad (5)$$

получим формулу для компоненты тензора относительного магнетосопротивления.

$$\begin{aligned} MR_{xx} &= \frac{\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(B=0T)}{\rho_{xx}(B=0T)} = \\ &= \frac{\left[\left(\frac{1}{\mu} + \mu B^2 \right) - \left(\frac{1}{\mu} + \mu 0^2 \right) \right]}{\left(\frac{1}{\mu} + \mu 0^2 \right)} = \\ &= \frac{\left[\left(\frac{1}{\mu} + \mu B^2 \right) - \left(\frac{1}{\mu} \right) \right]}{\left(\frac{1}{\mu} \right)} = \frac{\mu B^2}{\frac{1}{\mu}} = \mu^2 B^2, \end{aligned} \quad (6)$$

где μ_0 — подвижность при $B = 0$. Отсюда следует равенство

$$\mu = \frac{\sqrt{MR_{xx}}}{B}. \quad (7)$$

Для двух типов носителей заряда с разными знаками (электроны и дырки) и подвижностями в классически слабых магнитных полях $\mu^2 B^2 \ll 1$, когда r_h зависит от механизма рассеяния [51], из формулы (1в) следует, что коэффициент Холла можно выразить как

$$R_h = r_h \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p + n\mu_n)^2}, \quad (8)$$

тогда как в случае $\mu_p = \mu_e = \mu$ он трансформируется в соотношение

$$R_h = r_h \frac{(p-n)}{e(p+n)^2}. \quad (9)$$

Следовательно, величина $(1/eR_h)$, взятая из экспериментов, будет связана с реальными концентрациями носителей (n и p) соотношениями

$$\frac{1}{en_1} = \frac{r_h(p-n)}{e(p+n)^2}; \quad n_1 = r_h \frac{(p+n)^2}{(p-n)}. \quad (10)$$

В этом случае проводимости при одинаковых подвижностях электронов и дырок ($\mu_p = \mu_e = \mu$) и в случае двух типов носителей заряда разного знака будут соответственно равны

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_h + \sigma_e = en\mu + ep\mu = \\ &= e\mu(n+p) = e\mu n_2, \end{aligned} \quad (11a)$$

$$\sigma = \sigma_h + \sigma_e = en\mu_e + ep\mu_h, \quad (11b)$$

откуда следует, что

$$n_2 = (n+p). \quad (12)$$

Следовательно, параметр n_1 в выражении (10) можно получить из измерения коэффициента Холла $(1/eR_h)$, параметр n_2 из формулы для проводимости (11а), а подвижность — с помощью соотношения (6) для параметра MR_{xx} :

$$n_2 = \frac{\sigma}{e\mu} = \frac{\sigma}{e \frac{\sqrt{MR_{xx}}}{B}} = \frac{\sigma B}{e \sqrt{MR_{xx}}}. \quad (13)$$

Путем несложных трансформаций соотношений (1) и (12), можно получить следующую систему уравнений для вычисления n и p

$$\begin{cases} n = (n_2 - p); \\ p = \frac{n_2^2 + n_2 n_1}{2n_1}. \end{cases} \quad (14)$$

Полученные соотношения (Метод 1) в дальнейшем будут применены при расчетах концентраций и подвижностей носителей заряда (при равенстве последних).

Для оценки этих же параметров в предположении выполнения условия электронейтральности (если кристаллы b-P считаются собственными полупроводниками), будем считать равными концентрации электронов и дырок:

$$n = p. \quad (15)$$

В этом случае проводимость, постоянная Холла и магнетосопротивление будут соответственно описываться следующими соотношениями [51, 53]:

$$\sigma = \sigma_h + \sigma_e = en\mu_e + ep\mu_h = eN(\mu_e + \mu_h), \quad (16a)$$

$$\begin{aligned} R_h &= r_h \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(p\mu_h + n\mu_e)^2} = r_h \frac{N\mu_h^2 - N\mu_e^2}{e(N\mu_h + N\mu_e)^2} = \\ &= \frac{r_h}{eN} \frac{(\mu_h - \mu_e)}{(\mu_h + \mu_e)} = r_h \frac{(\mu_h - \mu_e)}{\sigma}, \end{aligned} \quad (16b)$$

$$MR = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} = \mu_h \mu_e B^2. \quad (16b)$$

Введя соответственно обозначения

$$\mu_h - \mu_e = \frac{\sigma R_h}{r_h}; \quad (17a)$$

$$\frac{\sigma R_h}{r_h} = C; \quad (17б)$$

$$\frac{MR}{B^2} = A. \quad (17в)$$

Получим систему уравнений для определения подвижностей

$$\begin{cases} \mu_h = \frac{A}{\mu_e}; \\ \mu_e^2 + C\mu_e - A = 0; \\ D = C^2 - 4A. \end{cases} \quad (18)$$

Из которой следует два решения

$$\begin{cases} \mu_{e1} = \frac{-C + \sqrt{D}}{2}; \\ \mu_{e2} = \frac{-C - \sqrt{D}}{2}. \end{cases} \quad (18)$$

Расчеты на основе соотношений (15)–(18) — это Метод 2.

Проведем оценки некоторых параметров исследованных образцов монокристаллов b-P, используя методы 1 и 2 при обработке описанных выше гальваномагнитных свойств. Отметим, что при использовании в расчетах по обоим методам наблюдавшегося в экспериментах магниторезистивного эффекта $MR(T, B)$ при температурах ниже 25 К мы учитывали влияние ОМР на него в области полей путем вычитания модуля его мак-

симального значения при $B = B_m$ (см. вставки на рис. 4). Возможность такого способа учета (хотя бы частично) обусловлена тем, что квадратичная зависимость магнитосопротивления от B выполнялась не только в области существования ПМР, но начиналась практически сразу же при $B > B_m$, где еще был замечен вклад ОМР. Последнее, кстати, свидетельствует о том, что вклад ОМР выше B_m снижается с ростом B .

Результаты использования в процедуре подгонки обоих описанных выше методов для извлечения температурных зависимостей концентраций и подвижностей электронов и дырок дают близкие значения, которые представлены на рис. 6 и 7. Кроме того, для демонстрации этой близости в таблице приведены расчетные значения n , p , μ_n и μ_p при $T = 25$ К.

Прежде, чем обсудить зависимости на рис. 6 и 7, отметим, что отличие результатов расчета значений концентраций электронов и дырок по Методу 1 в таблице не превышает 0,23 %, а этот же расчет по Методу 2 дает результаты, лежащие между соответствующими оценками по Методу 1. Аналогично, расчет подвижностей носителей дает отличие не более, чем 0,12 %, для Метода 2, а этот же расчет по Методу 1 дает промежуточные значения между результатами расчета по Методу 2. Для того, чтобы в дальнейшем при анализе зависимостей $n(T)$, $p(T)$, $\mu_n(T)$ и $\mu_p(T)$ не приводить на рисунках все кривые, рассчитанные с помощью обоих методов и для всех температурных точек (из-за их близости), на рис. 6 и 7 представлено только по одной кривой для каждого образца.

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 6, а, показал, что значения концентраций электронов или дырок ($n = p$) для образцов 1 и 2,

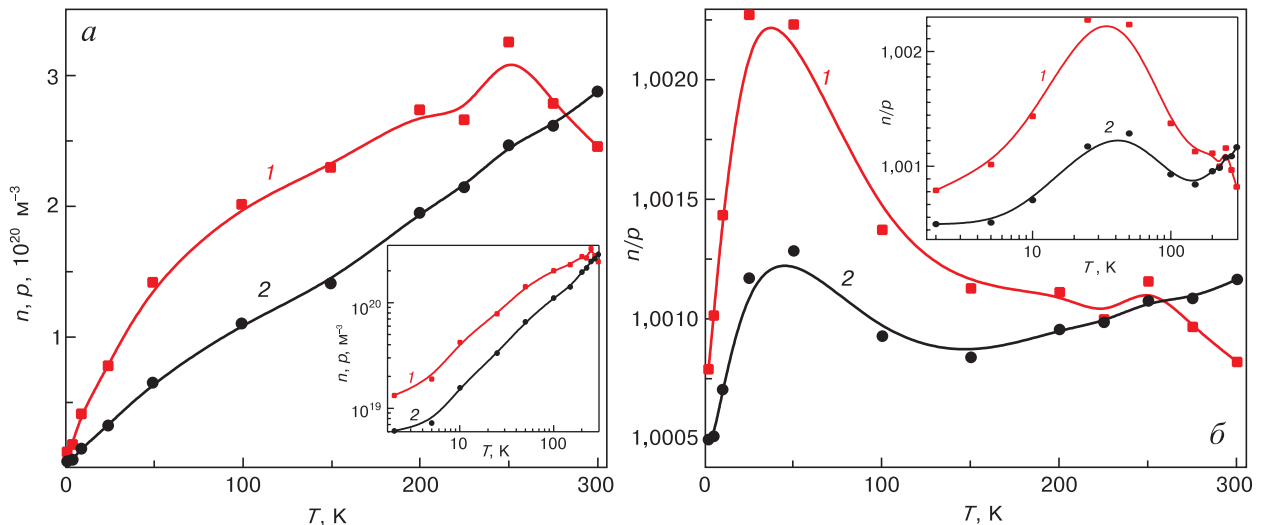


Рис. 6. Температурные зависимости концентрации электронов и дырок ($n = p$) (а) и их отношение (n/p) (б) для образцов 1 (1) и 2 (2).

Вставка – эти же зависимости в двойных логарифмических координатах

Fig. 6. (a) Electron and hole concentrations ($n = p$) vs temperature and (б) electron-to-hole concentration ratio (n/p) for Specimens (1) 1 and (2) 2. Inset: same functions in double logarithmic coordinates

Расчетные значения концентрации и подвижности носителей заряда для $T = 25$ К
Calculated carrier concentrations and mobilities for $T = 25$ К

Образец	Концентрация, 10^{19} м^{-3}			Подвижность, $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$		
	n (Метод 1)	p (Метод 1)	$n = p$ (Метод 2)	μ_n (Метод 2)	μ_p (Метод 2)	$\mu_p = \mu_n = \mu$ (Метод 1)
1	7,878	7,860	7,869	0,02212	0,02210	0,02211
2	3,328	3,332	3,330	0,02148	0,02147	0,02147

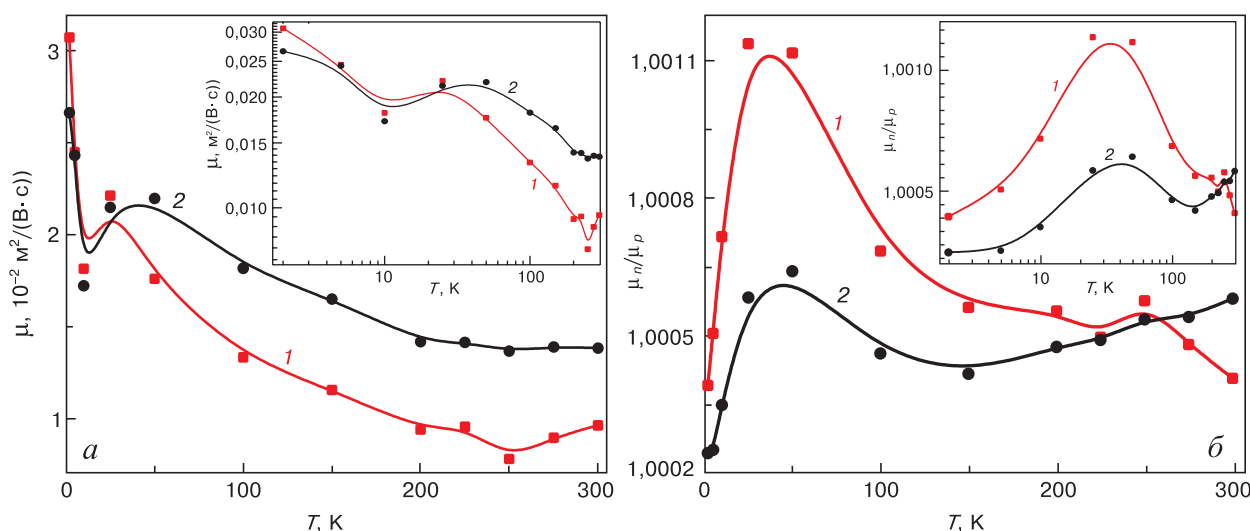


Рис. 7. Температурные зависимости подвижности электронов и дырок $\mu(T)$ (а) и их отношения (μ_n/μ_p) (б) для образцов 1 (1) и 2 (2).
 Вставка — температурные зависимости подвижности в двойном логарифмическом масштабе

Fig. 7. (a) Electron and hole mobilities $\mu(T)$ vs temperature and (б) electron-to-hole mobility ratio (μ_n/μ_p) for Specimens (1) 1 and (2) 2. Inset: mobility vs temperature in double logarithmic coordinates

полученные при расчете по методу 1 или 2, примерно на четыре порядка ниже по сравнению с оценками по однозонной модели (см. рис. 6, б и 3, б). Это коррелирует с результатами работ [2, 22, 24]. Как следует из таблицы, значения n и p для каждого из образцов близки и их значения в обычном масштабе (см. рис. 6, а), действительно, нельзя различить. Отметим, что кривые $n(T)$ и $p(T)$ на рис. 6, а для образца 1 всегда идут выше (по крайней мере, при $T < 250$ К), чем для образца 2. Кроме того, как следует из вставки к рис. 6, а, ход зависимостей $n(T)$ и $p(T)$ близок к степенному.

Описанное поведение зависимостей $n(T)$ и $p(T)$ свидетельствует о том, что изученные монокристаллы b-P являются собственными полупроводниками с преобладанием электронного типа проводимости.

Согласно рис. 7, а, температурные зависимости подвижности носителей обоих знаков и для обоих образцов ниже 25—50 К характеризуются немонотонным поведением. Выше 25—50 К подвижности носителей падают с ростом температуры и, согласно вставке к рис. 7, а, их уменьшение идет по закону, близкому к $\mu(T) \sim T^{-1}$. Подобное поведение $\mu(T)$ наблюдали в работах [21, 22, 24], оно указывает на преобладание рассеяния носителей

заряда на колебаниях решетки. Немонотонное поведение подвижности при низких температурах, скорее всего, свидетельствует о недостаточно точном учете влияния эффекта ОМР на ПМР в области низких температур, что требуется для правильного использования соотношений (1)—(18) в процедуре подгонки (фитинга). При этом, подвижность носителей, дрейфующих вдоль оси с, в большей части температурной области исследования (при $T > 50$ К) выше, чем при их движении вдоль оси а, что соответствует данным работ [2, 3].

Между рис. 3 и рис. 6 и 7 существует очевидная корреляция, которая определяет особенности анизотропии проводимости, изменяющей знак при температурах порядка 225 К. Из рис. 6, а видно, что для образца 1 концентрация носителей $n(T)$ растет с увеличением температуры, переходя к насыщению выше 200 К. В то же время $\mu(T)$ на рис. 7, а, наоборот, падает с увеличением T , также стремясь к насыщению выше 200 К. В результате такое совместное поведение зависимостей $n(T)$ и $\mu(T)$ в образце 1 обуславливает выше 70 К слабую зависимость $\sigma_a(T)$ (см. рис. 3, а).

С другой стороны, поскольку на рис. 6, а концентрация носителей заряда в образце 1 растет с температурой быстрее, чем в образце 2, то на

рис. 3, а кривая $\sigma_a(T)$ для образца 1 идет выше, чем $\sigma_c(T)$ для образца 2. Так как у образца 2 подвижность выше 150 К растет, а не падает, как в образце 1, кривая $\sigma_c(T)$ на рис. 3, а растет, а не выходит на насыщение как $\sigma_a(T)$ для образца 1.

Из сказанного выше следует, что анизотропия проводимости, в основном, определяется анизотропией концентрации носителей заряда. Поскольку у образца 1 при высоких температурах концентрация и подвижность носителей заряда выходят на насыщение, а у образца 2 концентрация все время растет с увеличением температуры, это приводит к смене знака анизотропии проводимости последнего на противоположный. Таким образом, описанная корреляция между температурным поведением проводимости на рис. 3, с одной стороны, и концентрации и подвижности электронов и дырок на рис. 6 и 7, с другой, указывает на справедливость использования двухзонной модели для анализа электропереноса в исследованных монокристаллах b-P.

Сопоставим наличие и поведение ОМР-эффекта у исследованных образцов b-P при низких температурах (см. рис. 4) с проведенным выше анализом температурных зависимостей $\sigma_a(T)$, $\sigma_c(T)$, $n(T)$ и $\mu(T)$. Обычно эффект ОМР обсуждают в рамках моделей, описывающих дрейф электронов в условиях сильного и (или) слабого атомного беспорядка в кристаллах, когда нарушается лоренцев механизм влияния магнитного поля на движение носителей заряда. В случае относительно слабого беспорядка (режим слабой локализации) взаимодействие электронов с дефектами и фононами при низких температурах является упругим или квазиупругим. В этом случае дрейф носителей заряда описывается теорией квантовых поправок (КП) к проводимости Друде [44, 54], согласно которой в кристаллах со слабой локализацией могут реализовываться так называемые самопересекающиеся траектории движения электронов. Тогда два электрона, дрейфующие по часовой и против часовой стрелке, несмотря на рассеяние, остаются когерентными, так как фаза их волновых функций не изменяется. Такие электроны интерферируют между собой, что приводит к понижению проводимости по сравнению с той, которое дается стандартной квантовой теорией проводимости Друде [43, 52]. В соответствии с моделью КП [44, 54], приложение даже относительно небольшого магнитного поля (которое обычно не превышает $B = 100$ мТл) должно приводить к сбою фазы этих двух электронов, т. е. к нарушению когерентности и как результат к интерференции их волновых функций и, следовательно, к росту проводимости (т.е. подавлению КП). По сравнению с лоренцевым механизмом роста электросопротивления в магнитном поле [43] такое поведение является аномальным, поскольку соответствует отрица-

тельному магниторезистивному эффекту. Однако в исследованных кристаллах b-P эффект ОМР наблюдается вплоть до магнитных полей с $B \sim 6$ Тл (рис. 4), что делает невозможным его описание в рамках теории КП.

Эффект ОМР часто наблюдается в сильно разупорядоченных полупроводниках (т. е. в условиях сильной локализации), когда реализуется прыжковый перенос электронов по локализованным состояниям [50]. В этом случае ход $\sigma(T)$ обычно

описывают соотношением $\sigma(T) \approx \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\eta \right]$,

где T_0 и σ_0 — параметры, зависящие от плотности локализованных состояний и радиуса локализации волновых функций носителей заряда, а показатель в экспоненте $\eta = 0,25$ в рамках модели Мотта и $\eta = 0,5$ для теории Шкловского—Эфроса. Магнитопольные зависимости удельного сопротивления $\rho(B)$ в области ОМР-эффекта описываются на основе модели [55], которая дает соотношение типа $\rho(B) = -\rho(0)\exp(\gamma/B^m)$. В этом случае константа γ в экспоненте зависит от типа легирования (дефектности) объекта и радиуса локализации волновых функций носителей заряда. Использование соответствующих процедур фитинга экспериментальных зависимостей $\sigma(T)$ и $MR(B)$, к сожалению, не позволило получить физически обоснованные значения параметров моделей [50, 55]. Тем не менее, некоторые признаки поведения зависимостей $\sigma(T)$ и $MR(B)$ косвенно указывают на существенную роль беспорядка в кристаллах b-P в изменении проводимости под действием температуры и магнитного поля. К таким признакам, в первую очередь, относятся выход на насыщение проводимости образцов при $T \rightarrow 0$ (см. вставку к рис. 3, б), а также и сам ОМР-эффект. Поэтому не исключено, что неудача с попыткой описания экспериментальных зависимостей $\sigma(T, B)$ на основе моделей КП [44, 54, 55], прыжковой проводимости [50, 55] и модели Шика для КМПП [49] обусловлена необходимостью учета в этих моделях наличия двух типов носителей заряда, а также влияния особенностей дефектов структуры, возникающих как на стадии роста кристаллов b-P, так и в процессе транспортировки образцов и их подготовки к измерениям. Возможно, что именно указанные причины как раз и объясняют разнообразие используемых в литературе моделей и подходов для описания электрических свойств кристаллов b-P, а также сильный разброс результатов их исследований, полученных различными экспериментальными группами.

Заключение

Исследование гальваномагнитных свойств монокристаллов черного фосфора (b-P) показало,

что они являются собственными полупроводниками с двумя типами носителей заряда (электронами и дырками), концентрации и подвижности которых практически равны. При этом температурный ход электрической проводимости $\sigma(T)$ определяется ориентацией вектора электрического тока относительно кристаллографических осей a и c и зависит, в первую очередь, от анизотропии концентрации носителей заряда. В области температур ниже 50—70 К коэффициент анизотропии

$\alpha = [\sigma_a(T) - \sigma_c(T)] / \sigma_c(T)$ положителен, в то время как выше 220 К его знак изменяется на отрицательный. Показано, что зависимости сопротивления от магнитного поля для обоих образцов включают два конкурирующих вклада — ОМР и ПМР. По-видимому, ОМР обусловлен структурным беспорядком и наблюдается при $T < 25$ К и $B < 6$ Тл, а ПМР — лоренцевым механизмом и проявляется при температурах выше 25 К и в магнитных полях 6—8 Тл.

Библиографический список

1. Inamuddin, Boddula R., Asiri A.M. (Eds.). Black phosphorus: synthesis, properties and applications. Springer; 2020. 191 p.
2. Narita S., Akahama Y., Tsukiyama Y., Muro K., Mori Sh., Endo S., Taniguchi M., Seki M., Suga S., Miku ni A., Kanzaki H. Electrical and optical properties of black phosphorus single crystals. *Physica B. Condensed Matter*. 1983; (117–118): 422—424. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(83\)90547-8](https://doi.org/10.1016/0378-4363(83)90547-8)
3. Akahama Y., Miyakawa M., Taniguchi T., Sano–Furukawa A., Machida Sh., Hattori T. Structure refinement of black phosphorus under high pressure. *J. Chem. Phys.* 2020; 153(1): 014704. <https://doi.org/10.1063/5.0012870>
4. Tran V., Soklaski R., Liang Y., Yang L. Layer–controlled band gap and anisotropic excitons in few–layer black phosphorus. *Phys. Rev. B*. 2014; 89(23): 817—824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.235319>
5. Brown A., Rundqvist S. Refinement of the crystal structure of black phosphorus. *Acta Cryst.* 1965; 19: 684. <https://doi.org/10.1107/S0365110X65004140>
6. Baba M., Izumida F., Takeda Y., Shibata K., Morita A., Koike Y., Fukase T. Two–dimensional Anderson localization in black phosphorus crystals prepared by bismuth–flux method. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1991; 60(11): 3777—3783. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.60.3777>
7. Li C., Tian Z. Thermal transport properties of black phosphorus: a topical review. *Nanoscale Microscale Thermophys.* 2017; 21(1): 45—57. <https://doi.org/10.1080/15567265.2016.1278413>
8. Wan B., Guo S., Sun J., Zhang Y., Wang Y., Pan C., Zhang J. Investigating the interlayer electron transport and its influence on the whole electric properties of black phosphorus. *Sci. Bull.* 2019; 64: 254—260. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.11.026>
9. Hirose K., Osada T., Uchida K., Taen T., Watanabe K., Taniguchi T., Akahama Y. Double carrier transport in electron–doped region in black phosphorus FET. *Appl. Phys. Lett.* 2018; 113(19): 193101. <https://doi.org/10.1063/1.5048233>
10. Chen X., Ponraj J.S., Fan D., Zhang H. An overview of the optical properties and applications of black phosphorus. *Nanoscale*. 2020; 12(6): 3513—3534. <https://doi.org/10.1039/C9NR09122j>
11. Bridgman P.W. Two new modifications of phosphorus. *J. Am. Chem. Soc.* 1914; 36(7): 1344—1363. <https://doi.org/10.1021/ja02184a002>
12. Gui R., Jin H., Wang Z., Li J. Black phosphorus quantum dots: synthesis, properties, functionalized modification and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2018; 47(17): 6795—6823. <https://doi.org/10.1039/C8CS00387D>
13. Xia F., Wang H., Jia Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nat. Commun.* 2014; 5(1): 4458. <https://doi.org/10.1038/ncomms5458>
14. Dhanabalan S.C., Ponraj J.S., Guo Z., Li S., Bao Q., Zhang H. Emerging trends in phosphorene fabrication towards next generation devices. *Adv. Sci.* 2017; 4(16): 1600305. <https://doi.org/10.1002/advs.201600305>
15. Fu Y., Wei Q., Zhang G., Sun S. Advanced phosphorus–based materials for lithium/sodium–ion batteries: recent developments and future perspectives. *Adv. Energy Mater.* 2018; 8(13): 1702849—1702867. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702849>
16. Chen P., Li N., Chen X., Ong W.J., Zhao X. The rising star of 2D black phosphorus beyond graphene: synthesis, properties and electronic applications. *2D Mater.* 2017; 5(1): 014002. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa8d37>
17. Khandelwal A., Mani K., Karigerasi M.H., Lahiri I. Phosphorene — the two–dimensional black phosphorus: properties, synthesis and applications. *Mater. Sci. Eng. B*. 2017; 221: 17—34. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.03.011>
18. Pumera M. Phosphorene and black phosphorus for sensing and biosensing. *Trends Anal. Chem. (TrAC Trends in Analytical Chemistry)* 2017; 93: 1—6. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.05.002>
19. Lei W., Liu G., Zhang J., Liu M. Black phosphorus nanostructures: recent advances in hybridization, doping and functionalization. *Chem. Soc. Rev.* 2017; 46(12): 3492—3509. <https://doi.org/10.1039/C7CS00021A>
20. Zhang Y., Wang J., Liu Q., Gu Sh., Sun Zh., Chu P.K., Yu X. The electrical, thermal, and thermoelectric properties of black phosphorus. *APL Materials*. 2020; 8(12): 120903. <https://doi.org/10.1063/5.0027244>
21. Keyes R.W. The electrical properties of black phosphorus. *Phys. Rev.* 1953; 92: 580—584. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.580>
22. Warschauer D. Electrical and optical properties of crystalline black phosphorus. *J. Appl. Phys.* 1963; 34(7): 1853—1860. <https://doi.org/10.1063/1.1729699>
23. Maruyama Y., Suzuki S., Kobayashi K., Tanuma S. Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals. *Physica B+C*. 1981; 105(1–3): 99—102. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(81\)90223-0](https://doi.org/10.1016/0378-4363(81)90223-0)
24. Akahama Y., Endo S., Narita S. Electrical properties of black phosphorus single cry. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1983; 52(6): 2148—2155. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.52.2148>
25. Asahina H., Shindo K., Morita A. Electronic structure of black phosphorus in self–consistent pseudopotential approach. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1982; 51: 1193—1199. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.51.1193>

26. Machida Y., Subedi A., Akiba K., Miyake A., Tokunaga M., Akahama Y., Izawa K., Behnia K. Observation of Poiseuille flow of phonons in black phosphorus. *Sci. Adv.* 2018; 4(6). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat3374>
27. Zeng Q., Sun B., Du K., Zhao W., Yu P., Zhu C., Xia J., Chen Y., Cao X., Yan Q., Shen Z., Yu T., Long Y., Koh Y.K., Liu Z. Highly anisotropic thermoelectric properties of black phosphorus crystals. *2D Mater.* 2019; 6(4): 045009. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab2816>
28. Rodrigues E.F.S., Gainza J., Serrano-Sanchez F., Lopez C., Dura O.J., Nemes N., Martinez J.L., Huttel Y., Fauth F., Fernandez-Diaz M.T., Biškup N., Alonso J.A. Structural features, anisotropic thermal expansion, and thermoelectric performance in bulk black phosphorus synthesized under high pressure. *Inorg. Chem.* 2020; 59(20): 14932—14943. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01573>
29. Fei R., Yang L. Strain-engineering the anisotropic electrical conductance of few-layer black phosphorus. *Nano Lett.* 2014; 14(5): 2884—2889. <https://doi.org/10.1021/nl500935z>
30. Qiao J., Kong X., Hu Z.-X., Yang F., Ji W. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nat. Commun.* 2014; 5(1): 4475. <https://doi.org/10.1038/ncomms5475>
31. Zeng Q., Sun B., Du K., Zhao W., Yu P., Zhu Ch., Xia J., Chen Y., Cao X., Yan Q., Shen Z., Yu Ti., Long Y., Koh Y.K., Liu Zh. Highly anisotropic thermoelectric properties of black phosphorus crystals. *2D Mater.* 2019; 6(4): 045009. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab2816>
32. Morita A. Semiconducting black phosphorus. *Appl. Phys. A: Solids and Surfaces.* 1986; 39(4): 227—242. <https://doi.org/10.1007/bf00617267>
33. Shirotani I., Maniwa R., Sato H., Fukizawa A., Sato N., Maruyama Y., Kajiwarra T., Inokuchi H., Akimoto S. *Nippon Kagaku Kaishi*. Preparation, growth of large single-crystals, and physicochemical properties of black phosphorus at high-pressures and temperatures. *Chem. Soc. Jap.* 1981; 10: 1604.
34. Tao J., Shen W., Wu S., Liu L., Feng Z., Wang C., Hu C., Yao P., Zhang H., Pang W., Duan X., Liu J., Zhou C., Zhang D. Mechanical and electrical anisotropy of few-layer black phosphorus. *ACS Nano.* 2015; 9(11): 11362—11370. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05151>
35. Hou Z., Yang B., Wang Y., Ding B., Zhang X., Yao Y., Liu E., Xi X., Wu G., Zeng Z., Liu Z., Wang W. Large and anisotropic linear magnetoresistance in single crystals of black phosphorus arising from mobility fluctuations. *Sci. Rep.* 2016; 6: 1—7. <https://doi.org/10.1038/srep23807>
36. Strutz T., Miura L.N., Akahama Y. Magnetotransport investigation on black phosphorus at low Temperatures. *Physics B: Condensed Matter.* 1994; 394—396(1-2): 1185—1186. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)90922-9](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)90922-9)
37. Kohler M. Zur magnetischen Widerstandsänderung reiner Metalle. *Annalen der Physik.* 1938; 424(1-2): 211—218. (In Ger.). <https://doi.org/10.1002/andp.19384240124>
38. Jiang X.H., Xiong F., Zhang X.W., Hua Z.H., Wang Z.H., Yang S.G. Large Magnetoresistance and hall effect in paramagnetic black phosphorus synthesized from red phosphorus. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018; 51(9): 195101. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aab6fa>
39. Akiba K., Miyake A., Akahama Y., Matsubayashi K., Uwatoko Y., Tokunaga M. Two-carrier analyses of the transport properties of black phosphorus under pressure. *Phys. Rev. B.* 2017; 95: 115126. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.115126>
40. Endo S., Akahama Y., Terada S., Narita S. Growth of large single crystals of black phosphorus under high pressure. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1982; 21(8): L482—L484. <https://doi.org/10.1143/JJAP.21.L482>
41. Keyes R. The Electrical properties of black phosphorus. *Phys. Rev.* 1988; 92: 580—584. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.580>
42. Fedotov A.K., Kharchanka A., Fedotova J., Slabuho V., Bushinski M., Svito I. Electric properties of black phosphorus single crystals. In: *IX Intern. Sci. Conf.: Actual Problems of Solid State Physics*. Minsk: Publisher A. Varaksin, 2021; 2: 47—51. http://apssp2021.site/files/APSSP-2021_Proceedings_Book_21.pdf
43. Pippard A.B. Magnetoresistance in metals. Cambridge; London: Cambridge University Press; 1989. 253 p.
44. Altshuler B.L., Aronov A.G., Khmelnitsky D.E. Effects of electron-electron collisions with small energy transfers on quantum localization. *J. Phys. C: Solid State Physics.* 1982; 15(36): 7367. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/36/018>
45. Du Y., Neal A.T., Zhou H., Peide D.Y. Weak localization in few-layer black phosphorus. *2D Materials.* 2016; 3(2): 024003. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/2/024003>
46. Parish M.M., Littlewood P.B. Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors. *Nature.* 2003; 426(6963): 162—165. <https://doi.org/10.1038/nature02073>
47. Zhang Y.W., Ning H.L., Li Y.N., Liu Y.Z., Wang J. Negative to positive crossover of the magnetoresistance in layered WS₂. *Appl. Phys. Lett.* 2016; 108(15): 153114. <https://doi.org/10.1063/1.4946859>
48. Banerjee S., Pati S.K. Charge-transport anisotropy in black phosphorus: critical dependence on the number of layers. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2016; 18(24): 16345—16352. <https://doi.org/10.1039/C6CP02129H>
49. Shik A.Y. Electronic properties of inhomogeneous semiconductors. Electrocomponent Science Monographs. CRC Press, 1995. 151 p.
50. Shklovskii B.I., Efros A.L. Electronic properties of doped semiconductors. In: *Springer Series in Solid-State Sciences*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1984, 400 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>
51. Кучис Е.В. Методы исследования эффекта Холла. М.: Радио и связь; 1990. 264 с.
52. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid state physics. New York: Saunders College Publishing; 1976.
53. Asahina H., Shindo K., Morita A. Electronic structure of black phosphorus in self-consistent pseudopotential approach. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1982; 51: 1193—1199. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.51.1193>
54. Pudalov V.M. Metallic conduction, apparent metal-insulator transition and related phenomena in two-dimensional electron liquid. In: *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*. 2004; 157: 335—356.
55. Альтшулер Б.Л., Аронов А.Г., Хмельницкий Л.Е. Об отрицательном магнетосопротивлении в полупроводниках в области прыжковой проводимости. *Письма ЖЭТФ.* 1982; 36(5): 157—160.

References

1. Inamuddin, Boddula R., Asiri A.M. (Eds.). Black phosphorus: synthesis, properties and applications. Springer, 2020, 191 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-29555-4>
2. Narita S., Akahama Y., Tsukiyama Y., Muro K., Mori Sh., Endo S., Taniguchi M., Seki M., Suga S., Miku-ni A., Kanzaki H. Electrical and optical properties of black phosphorus single crystals. *Physica B. Condensed Matter*, 1983; (117–118): 422–424. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(83\)90547-8](https://doi.org/10.1016/0378-4363(83)90547-8)
3. Akahama Y., Miyakawa M., Taniguchi T., Sano–Furukawa A., Machida Sh., Hattori T. Structure refinement of black phosphorus under high pressure. *J. Chem. Phys.*, 2020; 153(1): 014704. <https://doi.org/10.1063/5.0012870>
4. Tran V., Soklaski R., Liang Y., Yang L. Layer–controlled band gap and anisotropic excitons in few–layer black phosphorus. *Phys. Rev. B*, 2014; 89(23): 817–824. <https://doi.org/10.1103/physrevb.89.235319>
5. Brown A., Rundqvist S. Refinement of the crystal structure of black phosphorus. *Acta Cryst.*, 1965; 19: 684. <https://doi.org/10.1107/S0365110X65004140>
6. Baba M., Izumida F., Takeda Y., Shibata K., Mori-ta A., Koike Y., Fukase T. Two–dimensional Anderson localization in black phosphorus crystals prepared by bis-muth–flux method. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1991; 60(11): 3777–3783. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.60.3777>
7. Li C., Tian Z. Thermal transport properties of black phosphorus: a topical review. *Nanoscale Microscale Thermophys.*, 2017; 21(1): 45–57. <https://doi.org/10.1080/15567265.2016.1278413>
8. Wan B., Guo S., Sun J., Zhang Y., Wang Y., Pan C., Zhang J. Investigating the interlayer electron transport and its influence on the whole electric properties of black phosphorus. *Sci. Bull.*, 2019; 64: 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.11.026>
9. Hirose K., Osada T., Uchida K., Taen T., Wa-tanabe K., Taniguchi T., Akahama Y. Double carrier transport in electron–doped region in black phosphorus FET. *Appl. Phys. Lett.*, 2018; 113(19): 193101. <https://doi.org/10.1063/1.5048233>
10. Chen X., Ponraj J.S., Fan D., Zhang H. An over-view of the optical properties and applications of black phosphorus. *Nanoscale*, 2020; 12(6): 3513–3534. <https://doi.org/10.1039/c9nr09122j>
11. Bridgman P.W. Two new modifications of phospho-rus. *J. Am. Chem. Soc.*, 1914; 36(7): 1344–1363. <https://doi.org/10.1021/ja02184a002>
12. Gui R., Jin H., Wang Z., Li J. Black phosphorus quantum dots: synthesis, properties, functionalized modification and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2018; 47(17): 6795–6823. <https://doi.org/10.1039/c8cs00387d>
13. Xia F., Wang H., Jia Y. Rediscovering black phos-phorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nat. Commun.*, 2014; 5(1): 4458. <https://doi.org/10.1038/ncomms5458>
14. Dhanabalan S.C., Ponraj J.S., Guo Z., Li S., Bao Q., Zhang H. Emerging trends in phosphorene fabrication towards next generation devices. *Adv. Sci.*, 2017; 4(16): 1600305. <https://doi.org/10.1002/advs.201600305>
15. Fu Y., Wei Q., Zhang G., Sun S. Advanced phos-phorus–based materials for lithium/sodium–ion batter-ies: recent developments and future perspectives *Adv. Energy Mater.*, 2018; 8(13): 1702849–1702867. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702849>
16. Chen P., Li N., Chen X., Ong W.J., Zhao X. The ris-ing star of 2D black phosphorus beyond graphene: synthe-sis, properties and electronic applications. *2D Mater.*, 2017; 5(1): 014002. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa8d37>
17. Khandelwal A., Mani K., Karigerasi M.H., Lahiri I. Phosphorene — the two–dimensional black phosphorous: properties, synthesis and applications. *Mater. Sci. Eng. B*, 2017; 221: 17–34. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.03.011>
18. Pumera M. Phosphorene and black phosphorus for sensing and biosensing. *Trends Anal. Chem.*, 2017; 93: 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.05.002>
19. Lei W., Liu G., Zhang J., Liu M. Black phosphorus nanostructures: recent advances in hybridization, doping and functionalization. *Chem. Soc. Rev.*, 2017; 46(12): 3492–3509. <https://doi.org/10.1039/c7cs00021a>
20. Zhang Y., Wang J., Liu Q., Gu Sh., Sun Zh., Chu P.K., Yu X. The electrical, thermal, and thermoelectric properties of black phosphorus. *APL Materials*, 2020; 8(12): 120903. <https://doi.org/10.1063/5.0027244>
21. Keyes R.W. The electrical properties of black phosphorus. *Phys. Rev.*, 1953; 92: 580–584. <https://doi.org/10.1103/physrev.92.580>
22. Warschauer D. Electrical and optical properties of crystalline black phosphorus. *J. Appl. Phys.*, 1963; 34(7): 1853–1860. <https://doi.org/10.1063/1.1729699>
23. Maruyama Y., Suzuki S., Kobayashi K., Tanuma S. Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals. *Physica B+C*, 1981; 105(1–3): 99–102. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(81\)90223-0](https://doi.org/10.1016/0378-4363(81)90223-0)
24. Akahama Y., Endo S., Narita S. Electrical proper-ties of black phosphorus single cry. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1983; 52(6): 2148–2155. <https://doi.org/10.1143/jpsj.52.2148>
25. Asahina H., Shindo K., Morita A. Electronic struc-ture of black phosphorus in self–consistent pseudopotential approach. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1982; 51: 1193–1199. <https://doi.org/10.1143/jpsj.51.1193>
26. Machida Y., Subedi A., Akiba K., Miyake A., Toku-naga M., Akahama Y., Izawa K., Behnia K. Observation of Poiseuille flow of phonons in black phosphorus. *Sci. Adv.*, 2018; 4(6). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat3374>
27. Zeng Q., Sun B., Du K., Zhao W., Yu P., Zhu C., Xia J., Chen Y., Cao X., Yan Q., Shen Z., Yu T., Long Y., Koh Y.K., Liu Z. Highly anisotropic thermoelectric prop-erties of black phosphorus crystals. *2D Mater.*, 2019; 6(4): 045009. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab2816>
28. Rodrigues E.F.S., Gainza J., Serrano–Sanchez F., Lopez C., Dura O.J., Nemes N., Martinez J.L., Huttel Y., Fauth F., Fernandez–Diaz M.T., Biškup N., Alonso J.A. Structural features, anisotropic thermal expansion, and thermoelectric performance in bulk black phosphorus syn-thesized under high pressure. *Inorg. Chem.*, 2020; 59(20): 14932–14943. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01573>
29. Fei R.; Yang L. Strain–engineering the anisotropic electrical conductance of few–layer black phosphorus. *Nano Lett.*, 2014; 14(5): 2884–2889. <https://doi.org/10.1021/nl500935z>
30. Qiao J., Kong X., Hu Z.–X., Yang F., Ji W. High–mobility transport anisotropy and linear dichroism in few–layer black phosphorus. *Nat. Commun.*, 2014; 5(1): 4475. <https://doi.org/10.1038/ncomms5475>
31. Zeng Q., Sun B., Du K., Zhao W., Yu P., Zhu Ch., Xia J., Chen Y., Cao X., Yan Q., Shen Z., Yu Ti., Long Y., Koh Y.K., Liu Zh. Highly anisotropic thermoelectric prop-

- erties of black phosphorus crystals. *2D Mater.*, 2019; 6(4): 045009. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab2816>
32. Morita A. Semiconducting black phosphorus. *Appl. Phys. A: Solids and Surfaces*, 1986; 39(4): 227—242. <https://doi.org/10.1007/bf00617267>
 33. Shirotani I., Maniwa R., Sato H., Fukizawa A., Sato N., Maruyama Y., Kajiwara T., Inokuchi H., Akimoto S. Preparation, growth of large single-crystals, and physico-chemical properties of black phosphorus at high-pressures and temperatures. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1981; 10: 1604—1609. (In Jpn.). <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1981.1604>
 34. Tao J., Shen W., Wu S., Liu L., Feng Z., Wang C., Hu C., Yao P., Zhang H., Pang W., Duan X., Liu J., Zhou C., Zhang D. Mechanical and electrical anisotropy of few-layer black phosphorus. *ACS Nano*, 2015; 9(11): 11362—11370. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05151>
 35. Hou Z., Yang B., Wang Y., Ding B., Zhang X., Yao Y., Liu E., Xi X., Wu G., Zeng Z., Liu Z., Wang W. Large and anisotropic linear magnetoresistance in single crystals of black phosphorus arising from mobility fluctuations. *Sci. Rep.*, 2016; 6: 1—7. <https://doi.org/10.1038/srep23807>
 36. Strutz T., Miura L.N., Akahama Y. Magnetotransport investigation on black phosphorus at low Temperatures. *Phys. B: Condensed Matter*, 1994; 394—396(1–2): 1185—1186. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)90922-9](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)90922-9)
 37. Kohler M. Zur magnetischen Widerstandsänderung reiner Metalle. *Annalen der Physik*. 1938; 424(1–2): 211—218. (In Ger.). <https://doi.org/10.1002/andp.19384240124>
 38. Jiang X.H., Xiong F., Zhang X.W., Hua Z.H., Wang Z.H., Yang S.G. Large Magnetoresistance and hall effect in paramagnetic black phosphorus synthesized from red phosphorus. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2018; 51(9): 195101. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aab6fa>
 39. Akiba K., Miyake A., Akahama Y., Matsubayashi K., Uwatoko Y., Tokunaga M. Two-carrier analyses of the transport properties of black phosphorus under pressure. *Phys. Rev. B*, 2017; 95: 115126. <https://doi.org/10.1103/physrevb.95.115126>
 40. Endo S., Akahama Y., Terada S., Narita S. Growth of large single crystals of black phosphorus under high pressure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982; 21(8): L482—L484. <https://doi.org/10.1143/jjap.21.L482>
 41. Keyes R. The electrical properties of black phosphorus. *Phys. Rev.*, 1988; 92: 580—584. <https://doi.org/10.1103/physrev.92.580>
 42. Fedotov A.K., Kharchanka A., Fedotova J., Slabuhov V., Bushinski M., Svito I. Electric properties of black phosphorus single crystals. In: *IX Intern. Sci. Conf.: Actual Problems of Solid State Physics*. Minsk: Publisher A.Varaksin, 2021; 2: 47—51. http://apssp2021.site/files/APSSP-2021_Proceedings_Book_21.pdf
 43. Pippard A.B. Magnetoresistance in metals. Cambridge; London: Cambridge University Press; 1989. 253 p.
 44. Altshuler B.L., Aronov A.G., Khmelnitsky D.E. Effects of electron-electron collisions with small energy transfers on quantum localization. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1982; 15(36): 7367. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/36/018>
 45. Du Y., Neal A.T., Zhou H., Peide D.Y. Weak localization in few-layer black phosphorus. *2D Materials*, 2016; 3(2): 024003. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/2/024003>
 46. Parish M.M., Littlewood P.B. Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors. *Nature*, 2003; 426(6963): 162—165. <https://doi.org/10.1038/nature02073>
 47. Zhang Y.W., Ning H.L., Li Y.N., Liu Y.Z., Wang J. Negative to positive crossover of the magnetoresistance in layered WS₂. *Appl. Phys. Lett.*, 2016; 108(15): 153114. <https://doi.org/10.1063/1.4946859>
 48. Banerjee S., Pati S.K. Charge-transport anisotropy in black phosphorus: critical dependence on the number of layers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016; 18(24): 16345—16352. <https://doi.org/10.1039/c6cp02129h>
 49. Shik A.Y., Electronic properties of inhomogeneous semiconductors. Electrocomponent Science Monographs. CRC Press, 1995. 151 p.
 50. Shklovskii B.I., Efros A.L. Electronic properties of doped semiconductors. In: *Springer Series in Solid-State Sciences*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. 400 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>
 51. Kuchis E.V. Methods for studying the Hall effect. Moscow: Radio i svyaz, 1990. 264 p. (In Russ.)
 52. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid state physics. New York: Saunders College Publishing, 1976.
 53. Asahina H., Shindo K., Morita A. Electronic structure of black phosphorus in self-consistent pseudopotential approach. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1982; 51: 1193—1199. <https://doi.org/10.1143/jpsj.51.1193>
 54. Pudalov V.M. Metallic conduction, apparent metal-insulator transition and related phenomena in two-dimensional electron liquid. In: *Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi”*. 2004; 157: 335—356.
 55. Altshuler B.L., Aronov A.G., Khmelnitsky L.E. Negative magnetoresistance in semiconductors in the hopping conduction region. *JETP Letters*, 1982; 36(5): 157—160. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Харченко Андрей Андреевич — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, лаборатория физики перспективных материалов, Научно-исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7274-1380>; e-mail: XaaTM@mail.ru

Федотова Юлия Александровна — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, заместитель директора; Научно-исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4471-0552>; e-mail: Julia@hep.by

Andrei A. Kharchenko — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of Advanced Materials Physics, Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7274-1380>; e-mail: XaaTM@mail.ru

Julia A. Fedotova — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chief Researcher, Deputy-Director; Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4471-0552>; e-mail: Julia@hep.by

Слабухо Валерия Юрьевна — студент, Белорусский государственный университет, просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Беларусь; e-mail: vs.4550817@gmail.com

Федотов Александр Кириллович — доктор физ.-мат. наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов, Научно-исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7008-847X>; e-mail: fedotov@bsu.by

Пашкевич Алексей Владимирович — младший научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов, Научно-исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Беларусь; аспирант, Белорусский государственный университет, просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7787-4449>; e-mail: alexei.paschckevich@yandex.by

Свито Иван Антонович — канд. физ.-мат. наук, заместитель заведующего кафедрой, ведущий научный сотрудник, доцент кафедры энергофизики физического факультета, Белорусский государственный университет, просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4510-0190>; e-mail: ivansvito184@gmail.com

Бушинский Максим Владиславович — канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией неметаллических ферромагнетиков, Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7234-6866>; e-mail: bushinsky@physics.by

Valeryia Yu. Slabukho — Student; Belarusian State University, 4 Nezalezhnosti Ave., Minsk 220030, Belarus; e-mail: vs.4550817@gmail.com

Alexander K. Fedotov — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chief Researcher, Laboratory of Advanced Materials Physics, Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7008-847X>; e-mail: fedotov@bsu.by

Alexey V. Pashkevich — Junior Researcher, Laboratory of Advanced Materials Physics, Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Belarus; Postgraduate Student, Belarusian State University, 4 Nezalezhnosti Ave., Minsk 220030, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7787-4449>; e-mail: alexei.paschckevich@yandex.by

Ivan A. Svito — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Deputy Head of the Department, Leading Researcher, Associate Professor of Energy Physics, Faculty of Physics, Belarusian State University, 4 Nezalezhnosti Ave., Minsk 220030, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4510-0190>; e-mail: ivansvito184@gmail.com

Maxim V. Bushinsky — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of Laboratory Nonmetallic Ferromagnets, SSPA “Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus”, 19 P. Brovki Str., Minsk 220072, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7234-6866>; e-mail: bushinsky@physics.by

*Поступила в редакцию 29.11.2021; поступила после доработки 20.02.2022 принята к публикации 21.02.2022
Received 29 November 2021; Revised 20 February 2022; Accepted 21 February 2022*

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 1. С. 23—38.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-1-23-38

УДК 621.315.592

Новый этап развития рынка поликристаллического кремния

© 2022 г. А. В. Наумов¹, Д. Л. Орехов²

¹ АО «ОКБ «Астрон»,
ул. Парковая, д. 1, Лыткарино, Московская область, 140080, Россия

² ООО «НТЦ «Тонкопленочных технологий в энергетике»,
Политехническая ул., д. 28, Санкт-Петербург, 194021, Россия

✉ Автор для переписки: naumov_arkadii@mail.ru

Аннотация. Рассмотрено текущее состояние и перспективы развития мирового рынка полупроводникового поликристаллического кремния (ПКК). Отмечено, что после долгого периода низких цен на ПКК, что препятствовало росту инвестиций в отрасль, наступает период выравнивания цен до уровня инвестиционной привлекательности. Приведены оценки баланса спроса и предложения до 2024 г. и в долгосрочной перспективе. Проанализированы основные технологические схемы получения ПКК в современных условиях. Отмечено, что некоторый профицит рынка ПКК сохранится в ближайшей и среднесрочной перспективе. Однако провозглашенный всеми правительствами «зеленый поворот» в энергетике, развитие локальных рынков и восстановление цен до инвестиционно-привлекательного уровня, способствовали появлению новых проектов заводов по производству ПКК. Важным для России является вопрос выбора технологических особенностей реализации метода Сименс–ТХС. Особенность ситуации в России — это наличие нескольких крайне важных рынков (солнечной энергетики, микроэлектроники, силовой электроники, фотоники, волоконной оптики), которые являются по мировым меркам незначительными и в равной мере испытывающими нехватку собственного сырья. Для России, по-видимому, особую ценность могут представлять комплексные проекты, которые позволят одновременно решить несколько проблем сырьевого обеспечения.

Ключевые слова: солнечная энергетика, поликремний, перепроизводство, Сименс–метод, метод «кипящего слоя», спрос, предложение, баланс, цены и ценообразование

Благодарность: Авторы выражают благодарность Рязанцеву В.В. за помощь при описании технологии получения синтетического кварца.

Для цитирования: Наумов А.В., Орехов Д.Л. Новый этап развития рынка поликристаллического кремния. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2022; 25(1): 23—38. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-23-38>

The modern phase of the polysilicon market

A. V. Naumov^{1,✉}, D. L. Orehov²

¹ *Astrohn Technology Ltd., 1 Parkovaya Str., Lytkarino, Moscow Region 140080, Russia*

² *Research and Development Center for Thin-Film Technologies in Energetics,
28 Politekhnikeskaya Str., St. Petersburg, 194021, Russia*

✉ *Corresponding author: naumov_arkadii@mail.ru*

Abstract. The current condition and outlooks of the world semiconductor and polycrystalline silicon (poly-Si) markets have been analyzed. A long period of low PS prices which hindered the growth of investments into the industry has now changed for price recovery to an investment attractive level. Demand and offer balance for the period until 2024 and for the long term has been analyzed, and the main currently used PS processes have been reviewed. The current poly-Si market proficiency is expected to remain in the near and medium terms. However the “green turn” of the energy industry announced by all the governments, the development of local markets and the price recovery to an investment attractive level have promoted the development of new PS fab projects. Of special importance for Russia is the choice of Siemens trichlorosilane process parameters. A specific feature of the Russian market is the presence of several very important fields (solar energy, microelectronics, high-power electronics, photonics and fiber optics) which are small by international standards and equally face raw material shortage. It appears that Russia will greatly benefit from integral projects delivering solutions of multiple raw materials supply problems.

Keywords: solar energy, polycrystalline silicon, overproduction, Siemens process, fluidized bed process, demand, offer, balance, price, pricing

Acknowledgment: The Authors are grateful to V.V. Ryazantsev for help in synthetic quartz technology description.

For citation: Naumov A.V., Orehov D.L. The modern phase of the polysilicon market. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(1): 23—38. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-23-38>

Введение

Настоящая работа является продолжением работы [1] и посвящена развитию мирового производства полупроводникового поликристаллического кремния (ПКК). За последние 15 лет отрасль продемонстрировала уникальные темпы роста, превратясь из рынка объемом ~20 тыс. т/год, в рынок, превысивший 500 тыс. т/год. При этом в последние 5—7 лет предложение ПКК устойчиво превышало спрос, что привело к периоду господства крайне низких цен на ПКК. В работе [1] выдвинуто предположение, что этот период должен подойти к завершению, когда цены поднимутся настолько, чтобы сделать вновь привлекательными инвестиции в отрасль, и, кроме того, сделаны соответствующие оценки, базируясь на «внутренней норме доходности проекта». Как всегда, жизнь

оказалась богаче прогнозов. Тем не менее, нам представляется, что рынок ПКК близок к переходу в новую фазу развития, что особенно важно для локальных рынков, в частности российского.

Исходное сырье — технический кремний

Технический (металлургический) кремний производится в количестве более 3 млн т/год и применяется в качестве лигатуры алюминиевых (силумины) и магниевых сплавов. В химической промышленности развиваются технологии производства силиконовых (кремнийорганических) материалов, применяемых в производстве пластмасс, лакокрасочной продукции, смазок и т. п. Первое место среди производителей металлургического кремния занял Китай, доля которого на рынке составила 64 %, за ним следуют Соединенные Штаты

Таблица 1

Динамика и прогноз мирового производства металлургического кремния
Dynamics and prediction of the world's metallurgical grade silicon production

Страна/Регион	Объем производства, тыс. т						
	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
США	185,0	130,0	140,0	175,0	210,0	220,0	240,0
Бразилия	218,0	202,0	198,0	220,0	235,0	245,0	250,0
Другие страны (Северная и Южная Америка)	42,0	35,0	30,0	40,0	44,0	45,0	45,0
Европейский союз	193,4	156,3	142,0	170,0	195,0	205,0	205,0
Другие страны (Европа)	225,5	231,0	251,0	258,5	281,8	320,9	336,5
Африка/Ближний Восток	38,0	20,5	0	0	0	0	15,0
Азия и Океания	89,8	87,0	80,5	107,5	135,0	150,0	160,0
СНГ	71,8	64,1	52,0	66,0	75,0	77,5	80,0
Китай	1980,0	1895,0	1837,5	2015,0	2125,0	2217,5	2315,0
Общее количество	3043,4	2820,9	2731,0	3052,0	3300,8	3480,9	3646,5

Америки и Западная Европа. Основным потребителем металлургического кремния является производство сплавов (47 %), на втором месте находится химическая промышленность (41 %). Производство металлургического кремния в целом, начиная с 2018 г., стало нерентабельно во многих странах. Как следствие закрываются заводы, производство сокращается. В перспективе просматривается тенденция к 4—5-летнему медленному восстановлению. Согласно текущим прогнозам, ожидается, что в 2022 г. и далее рост производства ускорится за счет восстановления базового потребления и роста потребности в сырье для полупроводниковой отрасли. В последнее десятилетие спрос на ме-

таллургический кремний поддерживался за счет развития «солнечной» энергетики. На электронную промышленность и солнечную энергетику приходится ~12—15 % мирового производства металлургического кремния, используемого в качестве сырья (табл. 1) [2].

Цены на металлургический кремний

Спад цен в период 2018—2020 гг. был вызван обсуждавшимся выше профицитом (рис. 1). Начиная с 2020 г., спрос увеличился, и цены пошли вверх. Ожидалось, что рост цен будет до некоторой степени смягчен большим избытком накопленных

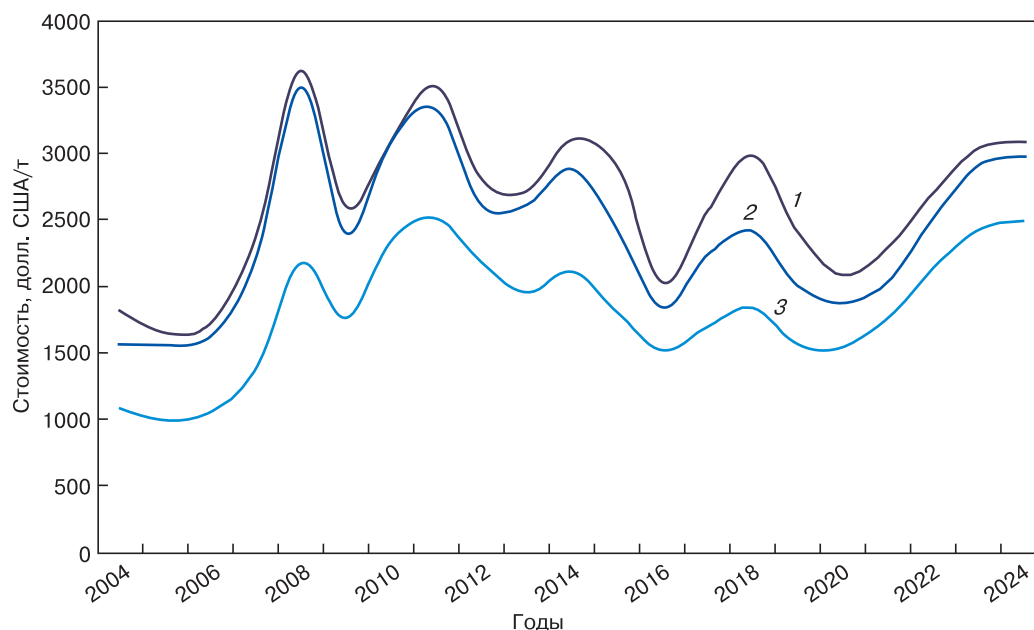


Рис. 1. Динамика и прогноз цен на металлургический кремний, тыс. долл. США/т:
1 — США; 2 — ЕС; 3 — Китай, Япония

Fig. 1. Dynamics and prediction of metallurgical grade silicon prices, \$/t: (1) US, (2) EU and (3) China & Japan

мощностей, которые не будут полностью задействованы в течение нескольких лет. Однако в 2021 г. произошел скачок цен на металлургический кремний из-за сокращения его производства в Китае. В сентябре–октябре 2021 г. цены подскочили на 300 %. Сокращение производства обусловлено энергетическим кризисом в Китае, коснувшимся почти половины китайских предприятий. Дефицит энергии вызван новой политикой Китая по сокращению вредных выбросов в атмосферу. Известно о планах правительства КНР по нейтрализации выбросов углерода к 2060 г. и курсе на переход к экологически чистому и низкоуглеродному развитию. В Китае 56 % потребляемой энергии зависит от добычи угля, при этом правительство страны установило жесткие экологические ограничения на его добычу и внедрило пиковые показатели по затратам электроэнергии для каждого региона. Недостаток энергии задел, по меньшей мере, 44 % китайских предприятий, что привело к приостановке работы на многих заводах, в том числе производящих металлургический кремний. Влияние на рост цен оказала также санкционная политика США — значительные объемы производства металлургического кремния приходится на Сицзян–Уйгурский автономный район, действия китайских властей в котором подвергаются критике. Также приостановила продажи норвежская компания Elkem ASA, производящая силиконы, кремний и другие кремнийсодержащие материалы. В результате стоимость тонны металлургического кремния с 1,2–2,6 тыс. долл. США выросла в пиковом значении до 10,4 тыс. долл. США и в настоящее время колеблется на уровне 3–4 тыс. долл. США.

Промышленные технологии получения поликристаллического кремния

Металлургический кремний имеет значительный объем примесей. Для получения ПКК желательно использовать более чистый металлургический кремний, так называемых «высоких марок» (табл. 2).

Для получения ПКК электронного или «солнечного» качества необходим процесс глубокой очистки металлургического кремния. Промышленно применяемые технологии такого процесса представлены на рис. 2.

На рис. 2, а представлена схема «Сименс»–реактора водородного восстановления SiHCl_3 (ТХС) или пиролиза SiH_4 (МС): «Сименс–ТХС» или «Сименс–МС» соответственно. В этом случае ПКК осаждается на затравочные прутки:

– для «Сименс–ТХС»

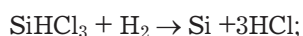


Таблица 2

Характеристики «высоких марок» металлургического кремния, пригодных для получения «солнечного» и «электронного» ПКК
Notation and guaranteed parameters of metallurgical grade silicon for solar and electronic grade poly-Si

Марка	Гарантированное содержание примеси				
	Si, % (min)	Fe, % (max)	Al, % (max)	Ca, % (max)	P, ppm (max)
1101	99,79	0,1	0,1	0,01	30
1501	99,69	0,15	0,15	0,01	30
1503	99,67	0,15	0,15	0,03	30
2202	99,58	0,2	0,2	0,02	30
2502	99,48	0,25	0,25	0,02	30

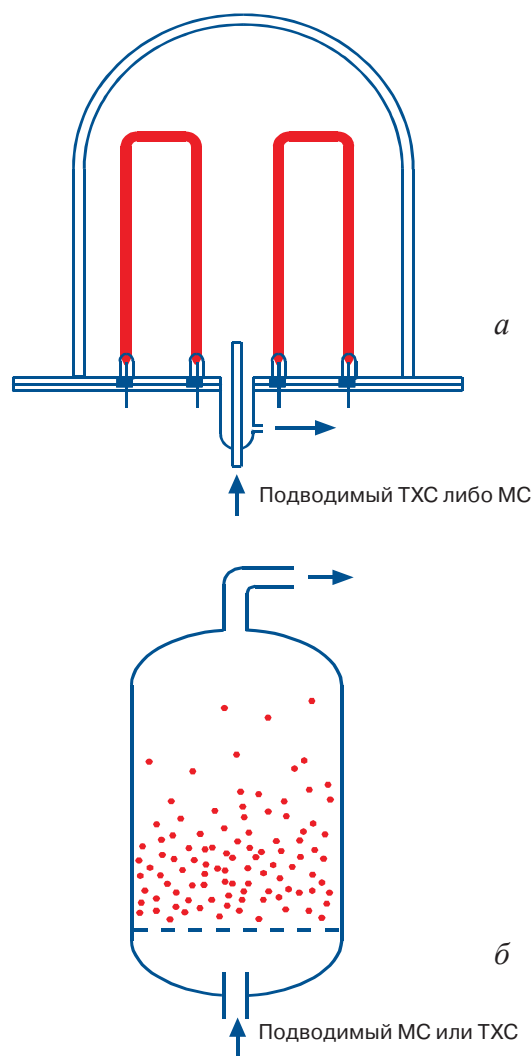
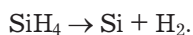


Рис. 2. Промышленные типы реакторов для получения ПКК: а — «Сименс»–реактор водородного восстановления SiHCl_3 (ТХС) или пиролиза SiH_4 (МС); б — «Сименс»–реактор разложения МС или водородного восстановления ТХС в «кипящем» слое (КС)

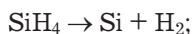
Fig. 2. Industrial polysilicon reactor types: (a) Siemens SiHCl_3 (TCS) hydrogen reduction or SiH_4 (MS) pyrolysis reactor, (b) MS decomposition or TCS hydrogen reduction fluidized bed reactor

- для «Сименс–МС»

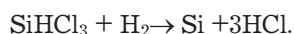


На рис. 2, б представлена схема «Сименс»–реактора разложения МС или водородного восстановления ТХС в «кипящем» слое (**КС**): «КС–МС» или «КС–ТХС» соответственно. В этом случае ПКК получается в виде гранул:

- для «Сименс–КС–МС»



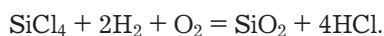
- для «Сименс–КС–ТХС»



Технология «Сименс–ТХС» сегодня является абсолютно доминирующей. Однако выходящая из реактора парогазовая смесь содержит в больших количествах не прореагировавший H_2 , ТХС, тетрахлорид (SiCl_4 , или **ЧХК**), HCl , полисиланхлориды. Это связано с тем, что только 20–25 % кремния из ТХС осаждаются на затравочных стрижках за один цикл, при этом в реакции участвует ~ 10 % подаваемого в реактор H_2 . На 1 кг ПКК образуется примерно 12,5 кг SiCl_4 .

Исторически первым «классическим» подходом к этой проблеме является использование избыточного ЧХК для производства другой продукции – пирогенного SiO_2 (аэросил), кремнийорганических соединений и пр. [1, 3, 4].

Аэросил часто получают методом высокотемпературного гидролиза тетрахлорида кремния. Некоторые компании, выпускающие ПКК (например Wacker Chemie GmbH и Tokuyama Soda) используют побочный тетрахлорид именно в производстве аэросила. Метод высокотемпературного газофазного гидролиза SiCl_4 базируется на реакциях, протекающих в водород–кислородном факеле при подаче паров тетрахлорида кремния:



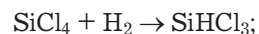
После отделения аэросила от пылегазовой смеси обычными методами сухой пылеочистки отходящие газы подвергают водоабсорбционной обработке с получением соляной кислоты. Весь процесс можно организовать таким образом, что оба продукта (аэросил и соляная кислота) будут иметь высокую степень чистоты. Из отработанной парогазовой смеси, отходящей из аппаратов водородного восстановления, на первом этапе переработки конденсацией выделяются хлорсиланы. После разделения конденсата хлорсиланов один из них — трихлорсилан — возвращают в производство кремния, а тетрахлорид кремния направ-

ляют на производство аэросила. Для этого пары тетрахлорида кремния смешивают с воздухом и неконденсирующимися газами, выходящими из системы конденсации хлорсиланов. Эти газы состоят из водорода (~90 % (об.)) и хлористого водорода. Горелкой формируется факел, в котором происходит высокотемпературный гидролиз тетрахлорида кремния. Отходящие из камеры термогидролиза газы промывают солянокислыми растворами и водой. Полученную соляную кислоту или реализуют как товарную продукцию, или перерабатывают на безводный хлористый водород. Описанный метод позволяет одновременно утилизировать водородсодержащий газ, тетрахлорид кремния и хлористый водород, а получаемые при этом продукты могут быть выделены в чистом виде. В соответствии с этой технологией возможно получение диоксида кремния высокой чистоты и регулируемым размером зерна (1–20 мкм для волоконной оптики и 1–100 мкм для полупроводниковой электроники). Регулирование размера частиц осуществляют разбавлением инертным газом паров тетрахлорида кремния, контактирующих с водосодержащим абсорбентом.

Однако с начала 2000–х гг. объемы производства ПКК для каждого конкретного производителя по методу «Сименс–ТХС» выросли настолько, что утилизировать таким образом «избыточный» ЧХК стало технически и экономически невозможно.

Встала задача использования «избыточного» ЧХК в производстве ПКК. Тогда «Сименс–ТХС»–метод разделился на две разновидности: «Сименс DC» и «Сименс HC». Отводимые из реактора продукты процесса водородного восстановления необходимо было полностью регенерировать в процессах конденсации и разделения смеси ($\text{SiHCl}_3 + \text{SiCl}_4$). Таким образом, реализуются 2 подхода к работе со значительными количествами SiCl_4 , попутно образующимися после водородного восстановления ТХС:

- конверсия избыточного SiCl_4 в ТХС в специальных реакторах–конверторах (так называемый метод «Сименс–DC», иногда используют термин «clean–recycling»):



- подача оборотного SiCl_4 в реактор исходного синтеза ТХС (т.н. метод «Сименс–HC» или «dirty–recycling»):



Оба эти подхода в настоящее время в равной степени используются ведущими производителями. Экономические показатели каждого подхода, видимо, приблизительно равны. Принято считать, что метод Сименс–HC более капиталоемкий [1, 5].

Современное состояние рынка
поликристаллического кремния

С целью оптимизации производственных затрат производители ПКК резко разграничили качество производимого ими материала для разных целей. Так, появились следующие определения типов производимой продукции:

- ПКК для производства мультикристаллического кремния методом «литья» или *solar grade for multicrystalline cells (multi grade)* с чистотой 99,99999% (7N) —99,999999% (8N);
- ПКК для производства монокристаллического кремния для солнечной энергетики методом Чохральского или *solar grade for monocrystalline cells (mono grade)* с чистотой 9N до 11N;

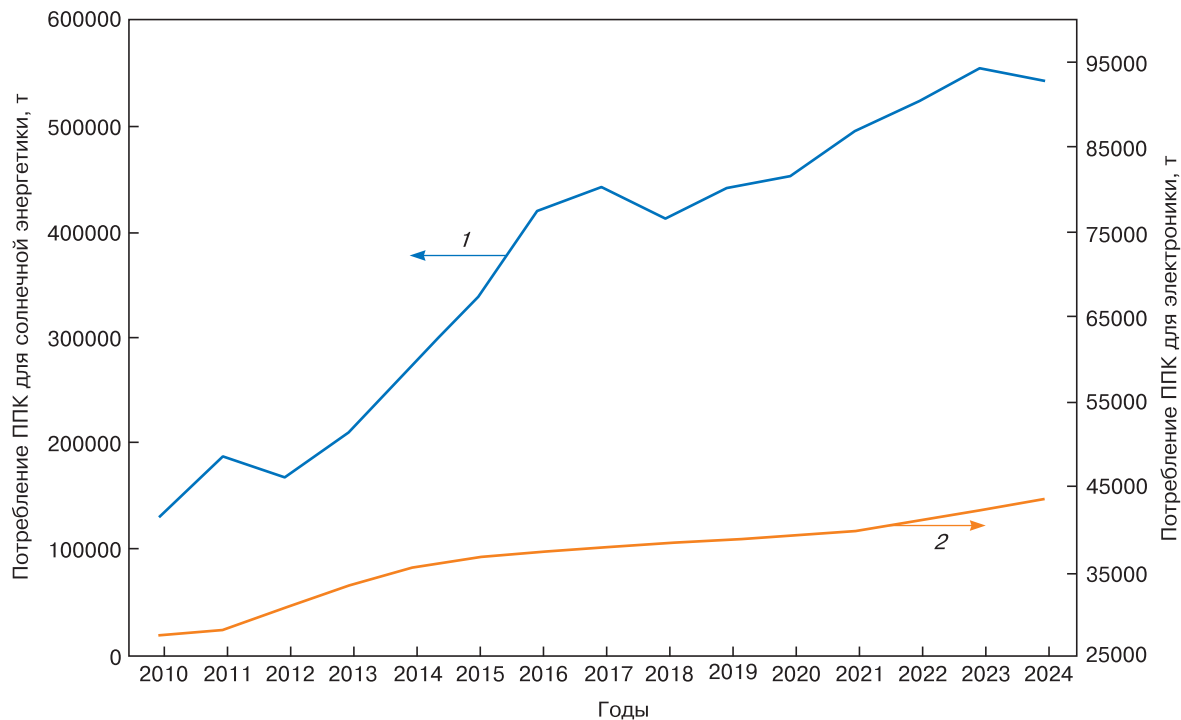


Рис. 3. Потребление ПКК для солнечной энергетики (1) и электроники (2), история и прогноз (Источник: <https://www.bloomberg.com>)
Fig. 3. Solar (1) and electronic (2) grade poly-Si consumption: history and prediction. Source: <https://www.bloomberg.com>

Таблица 3

Параметры поликристаллического кремния для солнечной энергетики и электроники
Solar and electronic grade poly-Si parameters

Параметр	Поликристаллический кремний	
	Электроника	Солнечная энергетика (mono-grade)
Доля основного вещества	>99,999999999 (>11N)	99,999999 – 99,999 999999 (8—11N)
Назначение	Производство микросэлектронных и силовых приборов на основе монокристаллов Si	Производство фотоэлектрических преобразователей на основе монокристаллов Si
Доноры	(P, As, Sb) (n-тип, ρ ≥ 1000 Ом·см); ≤0,05 ppba	(P, As, Sb) (n-тип, ρ ≥ 500 Ом·см); ≤0,1 ppba
Акцепторы	(B, Al) (p-тип, ρ ≥ 9000 Ом·см); ≤0,03 ppba	(B, Al) (p-тип, ρ ≥ 5000 Ом·см); ≤0,05 ppba
Углерод (C);	≤0,1 ppma	≤0,2 ppma
Металлы: – в объеме (Fe, Cu, Ni, Cr, Zn, Na) – на поверхности (Fe, Cu, Ni, Cr, Zn, Na)	≤0,5 ppbw ≤1 ppbw	≤0,5 ppbw ≤1 ppbw
Время жизни основных носителей заряда	> 250 мс	≥400 мкс

– ПМК «электронного» качества или *electronic grade for semiconductors* с чистотой от 11N и более.

ПМК электронного качества производится и потребляется ~35—40 тыс. т/год. Потребление ПМК «солнечного» качества превысило 500 тыс. т/год (рис. 3).

Качество ПМК для электроники и самого чистого ПМК для солнечной энергетики, также предназначенного для получения монокристаллов методом Чохральского, тем не менее заметно отличается (табл. 3).

Производственные мощности по производству ПМК за последние два десятилетия выросли в несколько раз. Период бурного роста часто приводил к значительному переизбытку мощностей, что сопровождалось падением цен (рис. 4).

В настоящее время рынок характеризуется некоторым снижением избыточных мощностей и ростом цен после долгого периода их падения (7—8 долл. США/кг; рис. 5).

Но в целом ожидается, что предложение будет превышать спрос еще несколько лет [5, 6].

Основные производители ПМК

За последние 3—4 года ландшафт мира производителей ПМК кардинально изменился. Традиционные лидеры производства ПМК — компании ОСИ (Южная Корея), Wacker (Германия), Hemlock (США), REC (Норвегия—США), Токуяма (Япония),

SunEdison (бывшая MEMC Electronic Materials, США) — ушли с первых строчек рейтинга как по объемам выпускаемой продукции, так и по показателям эффективности. Многолетние лидеры, демонстрирующие высокую эффективность, Wacker и Hemlock покинули первые места еще в 2018 г. (К тому же Hemlock стал жертвой китайских контрсанкций, и был вынужден резко сократить объем выпускаемой продукции). Правда, следует учесть, что эти компании, а также японские Токуяма и Mitsubishi — основные производители более затратного и более дорогого ПМК «электронного» качества (рис. 6).

В 2019—2021 гг. ситуация еще более изменилась. По различным оценкам, в 2020 г. мировое производство ПМК достигло объема 521—545 тыс. т. При этом ~440 тыс. т. составила продукция предприятий Китая. В 2021 г., согласно предварительным оценкам, мировое производство ПМК вышло на уровень 546—575 тыс. т., из них Китай — 470 тыс. т., т. е. более 80 % (рис. 7).

Следует ожидать, что после 2021 г. доминирование китайских производителей на рынке ПМК для солнечной энергетики только усилится.

В 2019 г. доля Китая в мировом производстве солнечных панелей составляла 71 %, полупроводниковых пластин — 97 %, элементов — 79 %, ПМК — 79 %. В 2020 г. Китай обладал уже 80 % производственных мощностей по производству ПМК. Планы по расширению производства имеют все китайские производители ПМК (табл. 4).

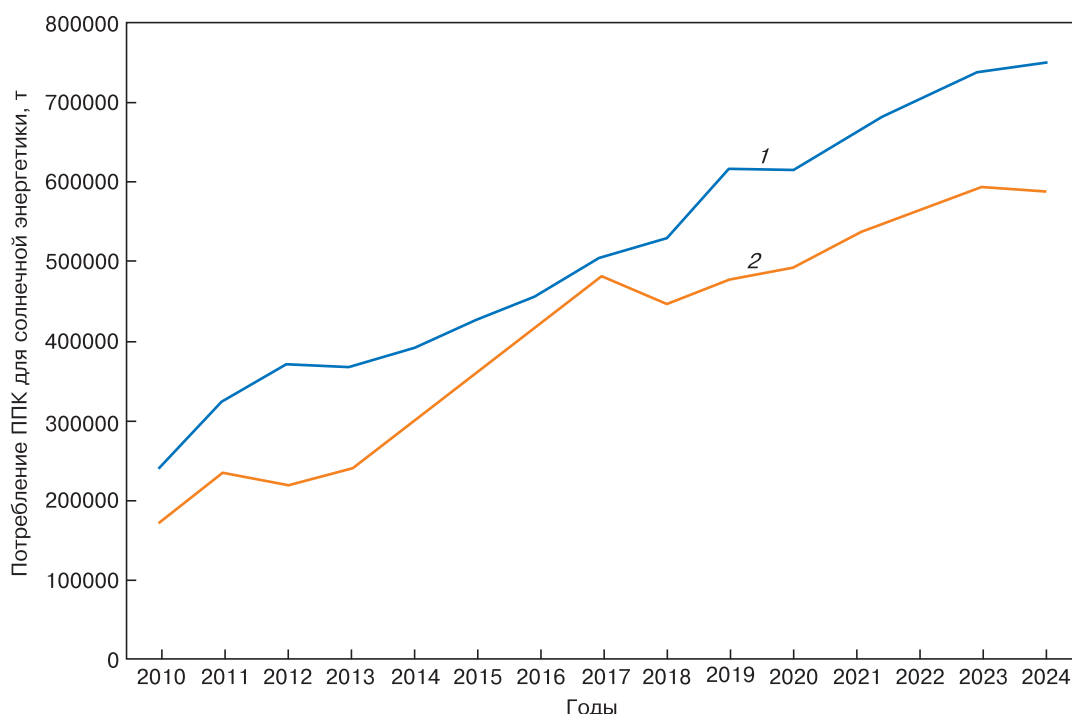


Рис. 4. Рост производственных мощностей по выпуску (1) и фактическое производство ПМК (2) (солнечного+ электронного качества) на 2004—2024 гг. (Источник: <https://www.bloomberg.com>)

Fig. 4. Growth of the number of poly-Si production facilities and actual output (solar + electronic grade) in 2004–2024. Source: <https://www.bloomberg.com>

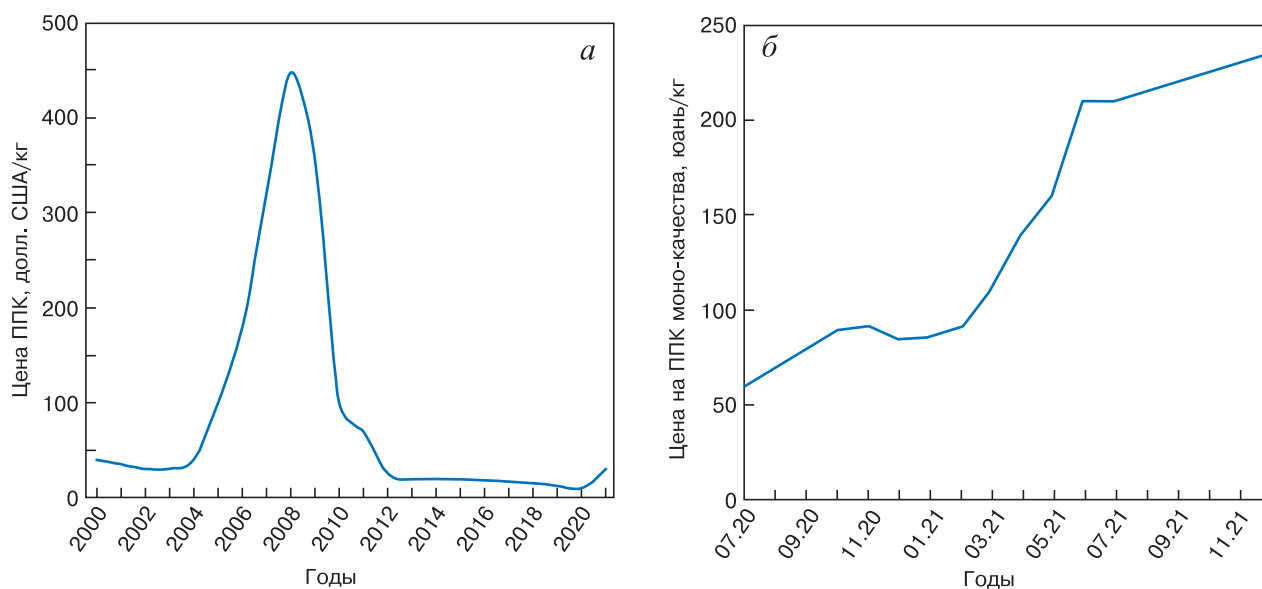


Рис. 5. Динамика цен на кремний для солнечной энергетики: а — 2002—2021 гг. ; б — июль 2020 г. — декабрь 2021 г. (Источник: <https://www.berneuter.com>)

Fig. 5. Solar grade silicon price dynamics: (a) 2002–2021 (\$/kg), (б) July 2020 – December 2021 (¥/kg). Source: <https://www.berneuter.com>

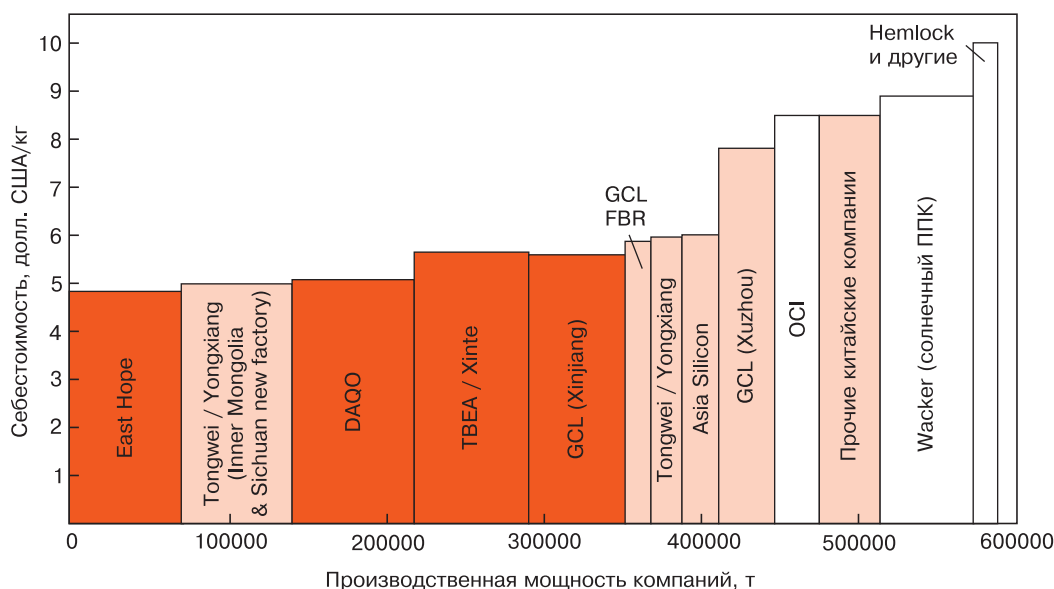


Рис. 6. Эффективность и производственная мощность основных производителей ППК в 2021 г. (Источник: <https://www.bloomberg.com>)

Fig. 6. Efficiency and product output of major poly-Si producers in 2021. Source: <https://www.bloomberg.com>

Еще в 2012—2013 гг. в Китае многие производители ППК сократили объемы производства, остановили его или обанкротились, что объясняли сохраняющимся разрывом эффективности производства на отдельных предприятиях по выпуску ППК в Китае по сравнению с уровнем технологий «старых производителей» США, Германии и пр. Этот разрыв в последние годы кардинально сократился благодаря развитию в стране технологий рекуперации отходящих из реактора газов и построению производства с низким уровнем энергопотребления. Так, компания Daqo New Energy Corp. еще в 2017 г. одной из первых объявила о сокращении операционной себестоимости (Cash Cost)

производства ППК до 8,95 долл. США/кг. Daqo New Energy Corp. профинансирует в 2022 г. строительство четырех новых заводов. Компания намерена инвестировать в проекты 33,3 млрд юаней (5,2 млрд долл. США). Более 70 % этих средств должно пойти на открытие двух предприятий в городе Баотоу (автономный район Внутренняя Монголия). На одном будет производиться 200 тыс. т. ППК в год. На другом — 21 тыс. т. ППК в год. Строительство обоих проектов начнется в первом квартале 2022 г. Их первые очереди должны быть готовы ко второму кварталу 2023 г. Оставшаяся часть инвестиций в размере 9 млрд юаней (\$1,4 млрд) должна пойти на два других проекта в Баотоу. Производственные

Рис. 7 Производители ПКК в 2020 г.
Источник: <https://www.bloomberg.com>

Fig. 7. Poly-Si production in 2021.
Source: <https://www.bloomberg.com>

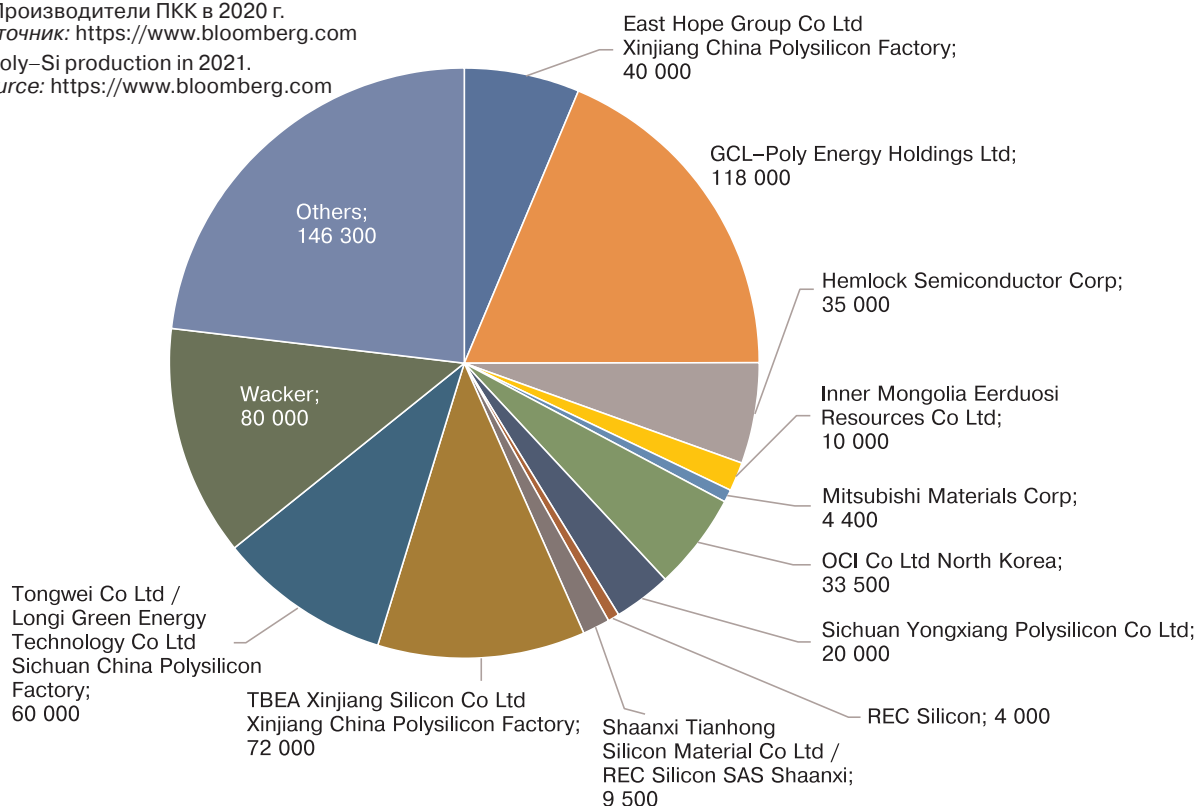


Таблица 4

Планы по расширению производства некоторых производителей поликристаллического кремния
Production build-up plans of some poly-Si producers

Компания	Расположение	Планируемая мощность, тыс. т.	Сроки	Примечания
GCL-Poly	Синцзянь	20	Начало в 2021 г.	Традиционный Сименс-процесс
	Лэшань	100	Начало в 2022 г.	Гранулированный кремний
	Суйчжоу	100	1 очередь в 2021 г.	— " —
	Баотоу	300	Планируется 1 очередь в 60 тыс. т.	— " —
Xinte	Баотоу	200	Планируется 1 очередь в 100 тыс. т.	Традиционный Сименс-процесс
Tongwei	Лэшань	35	Начало в 2021 г., 3 квартал	— " —
	Баотоу	45	Начало в 2022 г.	— " —
	Баошань	40	Начало в 2021 г., 4 квартал	— " —
Tongwei TRW	Баотоу	40	Начало в 2022 г.	— " —
Tongwei Jinko	Лэшань	45	Начало в 2022 г.	— " —
Dazhi New Energy	Синцзянь	35	Начало в 2021 г.	— " —
Asia Silicon Industry	Синин	60	30 тыс. т. в начале 2022 г.	— " —
OCI	Малайзия	5	Начало в 2022 г.	— " —
Jiangsu	Шиминшан	100	—	— " —
TBEA JinkoSolar JA Technology	Баотоу	100	Не позднее июня 2023 г.	— " —
Tongwei shares	Лэшань	200	Начало в декабре 2022 г.	— " —
Xinjiang Jingnuo	Хуг	100	—	— " —

мощности рассчитаны на выпуск 300 тыс. т. ПКК и 200 тыс. т./год кремнийорганических соединений [7—9].

Часть аналитиков ожидают, что после 2024 г. профицит рынка ПКК останется. Несмотря на это, большинство китайских производителей создают новые мощности. Представляется, что это связано с провозглашенным «зеленым поворотом» в мире, а также продолжающимся разделением мирового рынка на политико-экономические блоки, внутри которых каждый участник ставит задачу обеспечить свое развитие. Кроме того, Китай много инвестирует в зеленую энергетику и разработку экологически чистых способов получения энергии, так что внутренний рынок становится для китайских производителей основным драйвером развития.

В Соединенных Штатах Америки из трех производителей ПКК — Hemlock Semiconductor Group, SunEdison (MEMC Electronics) and Renewable Energy Corp. — остался только Hemlock. Суммарные мощности компании для ПКК «солнечного» качества составили 18 тыс. т. Hemlock является единственным производителем ПКК для электроники методом Сименс–МС, используемого для получения высокоомного монокристаллического кремния для силовой электроники методом бескатодной зонной плавки.

В Германии компания Wacker Chemie нарастила мощности до 84 тыс. т. Среди корейских компаний–производителей осталась только компания OCI (бывшая DC Chemical) с мощностями 27 тыс. т.

В Японии ПКК производили четыре компании: Tokuyama, Mitsubishi, OSAKA Titanium Technologies и M. SETEK. Последняя выпускала ПКК только «солнечного» качества, причем все ее производственные мощности также расположены в Китае.

Среди японских производителей кремния осталась компания Mitsubishi. Данных о сегодняшнем состоянии других компаний нет. Представляется, что сохранились только производители ПКК «электронного» качества [12—14].

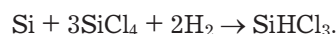
Стоит заметить, что в последние годы резко проявилась тенденция «вертикализации» китайских компаний, что ведет к немалой вероятности появления больших проблем с приобретением ПКК на рынке по приемлемой цене, так как большую часть новых мощностей китайские компании планируют «под себя».

Замечания о технологии «реактор кипящего слоя»

Использование моносилановой технологии (см. рис. 2, б) теоретически имеет ряд преимуществ [3, 10]:

- разложение SiH_4 происходит при сравнительно низкой температуре и с меньшим расходом энергии;
- в продуктах реакции отсутствуют агрессивные агенты (хлористый водород, хлорсиланы и др.), снижающие чистоту получаемого ПКК;
- очистка SiH_4 от большинства примесей является более эффективной из-за различия свойств SiH_4 и других соединений.

Поэтому моносилановая технология имела много сторонников среди исследователей. Для получения SiH_4 сегодня в мире шире всего используется Union Carbide–процесс, который начинается с гидрохлорирования кремния:



Далее проводится диспропорционирование:



SiH_4 очищают и направляют в реактор для пиролиза и получения ПКК:



Однако прогресс в технологии производства ПКК методом Сименс–ТХС шел столь быстро, что вытеснил на обочину все другие методы его получения: они просто не успели пройти этапы технологического развития от опытной к промышленной стадии. Исключением является метод КС–МС или FBR, разработчики которого заявляли о возможности достичь операционной себестоимости ПКК (Cash Cost) ниже 10 долл. США/кг. Первый крупный завод по получению ПКК методом КС был построен Ethyl Corporation в 80–х годах XX в., а MEMC Electronic Materials (ныне SunEdison) продолжило этот проект в 90–е гг. XX в.

Интерес к данной технологии рос, Wacker Chemie создало небольшое производство КС–ТХС в 1993 г., а компания REC создала крупный проект КС–МС в 1995 г. В 2010 г. компании SunEdison и Samsung подписали меморандум о намерениях о строительстве завода мощностью 10 тыс. т/год в Южной Корее по технологии, подобной той, которая используется на предприятии MEMC в Техасе. В 2012 г. китайская GCL–Poly анонсировала создание производства чистого моносилана, что явилось первым шагом к строительству завода по производству ПКК методом КС–МС. В 2016 г. GCL–Poly приобрела активы и технологии, связанные с процессом КС–МС, у SunEdison. Таким образом, компания имела значительное количество времени и выделила ресурсы для продвижения этого метода производства ПКК. В 2021 г. компания GCL–Poly объявила, что совершила

значительные прорывы в развитии своего процесса КС–МС. В этом году компания GCL–Poly построила производственную линию специально для выпуска гранулированного ПКК методом КС–МС мощностью 10 тыс. т, а качество получаемого гранулированного ПКК было проверено клиентами. Компания GCL–Poly заявила, что в ключевых показателях стандарта качества есть заметные улучшения.

До сих пор поликремневые гранулы у стен реактора вырастали с высоким содержанием металлических примесей. Наконец, КС–процесс попутно порождает много кремниевой пыли (*dust*), которая не может использоваться по назначению.

В 2021 г. GCL–Poly заявила, что ее процесс КС–МС теперь соответствует процессу «Сименс–ТХС» с точки зрения качества. Компания выполнила долгосрочные НИОКР, включая материал облицовки для внутренней стенки реактора. Компания способна удерживать низкие производственные затраты при повышении качества продукции. В частности, количество загрязняющих веществ значительно уменьшилось. На текущей стадии развития полное содержание металлических примесей в ПКК находится на уровне 10 ppbw, содержание углерода — под 0,4 ppm, и водорода — под 20 ppm.

Содержание водорода на выходе производственной линии мощностью 10 тыс. т. почти на 30 % меньше по сравнению с другой производственной линией на 6 тыс. т, которая была построена GCL–Poly ранее. Кроме того, содержание тонкодисперсного порошка снижено до 0,1 %. Что касается выхода ПКК, то GCL–Poly утверждает, что ее КС–МС–процесс достиг выхода 99 % для гранулированного ПКК в целом и 90 % для гранулированного ПКК, который может быть использован для получения слитков монокристаллического кремния.

По сравнению с Сименс–процессом процесс КС–МС потребляет меньше электроэнергии. Однако до сих пор это преимущество сводилось к нет высокой долей ультратонкого порошка кремния в выходном продукте. Гранулы ПКК, полученные GCL–Poly с помощью процесса КС–МС, имеют сферическую форму и диаметр ~ 2 мм. Они не только соответствуют техническим требованиям, предъявляемым к материалам для производства монокристаллических слитков, но и совместимы с автоматизированной системой подачи загрузки в тигель (простота загрузки и транспортировки). Кроме того, создание производственной линии на основе этой технологии потребовало от компании инвестиций в размере не более 700 млн юаней, а потребление электроэнергии на производственной линии в процессе эксплуатации не превышает 20 кВт · ч/кг. В целом, GCL–Poly утверждает, что гранулированный ПКК из его процесса является

подходящим сырьем для производства монокристаллического кремния. В 2020 г. демонстрационный проект применения технологии гранулированного кремния GCL–Poly был официально запущен в г. Сюйчжоу, что стало еще одним шагом приближения к массовому производству гранулированного кремния. В настоящее время GCL–Poly имеет мощности по выпуску гранулированного кремния в Сюйчжоу, и к концу 2021 г., по предварительным оценкам, компания выпустила ~ 30 тыс. т. Для удовлетворения растущего спроса компания продолжит расширять производство в будущем. GCL–Poly планирует производить в Лешане 100 тыс. т гранулированного кремния с начала 2022 г., кроме того, она подписала намерения производить 300 тыс. т гранулированного кремния для исследований и разработок в Shangshu Machine Control. Первый этап производственной мощности составляет 60 тыс. т. Планируется, что он будет запущен в производство в Баотоу (см. табл. 4) [10].

Большие инвестиции GCL–Poly в гранулированный кремний демонстрируют широкие перспективы рынка этого материала. Гранулированный кремний имеет целый ряд преимуществ: низкое энергопотребление, низкая стоимость и непрерывность производства. Он компенсирует слабые стороны метода Сименс–ТХС. Благодаря широкомасштабному производству и использованию гранулированный кремний будет дополнять метод Сименс–ТХС как хороший дополнительный материал для компоновки загрузки в тигель с ПКК по процессу Сименс–ТХС, потому что улучшается заполнение тигля. Также гранулы КС — это «идеальный материал» для реализации непрерывного метода выращивания монокристаллов по Чохральскому с дозагрузкой. Ниже приведены объемы производства ПКК (в тыс. т) методами Сименс–ТХС и КС–МС за 2020 и 2021 гг. [15–18].

Производство сопутствующих продуктов

Как отмечалось выше, для экономики метода Сименс–ТХС необычайно важным является вопрос выбора схемы утилизации или использования избыточного тетрахлорида кремния. Можно сказать, что от решения этого вопроса зависят успех или неуспех проектов по созданию новых производств [3]. Основные области применения тетрахлорида кремния и некоторых его производных приведены в табл. 5.

Ситуация в России

В табл. 6 приведены сведения о состоянии производства металлургического кремния на всех заводах России и стран СНГ по состоянию на 2021 г. [2].

Таблица 5

Основные области применения тетрахлорида кремния и некоторых его производных [4]
Main application domains of silicon tetrachloride and its derivatives

Материал	Область применения
Тетрахлорид кремния	Эпитаксия кремния, полупроводниковый кремний, солнечный кремний, волоконные световоды, силикагель, органохлорсиланы, кремнийорганические полимеры, кремниевая кислота, силицирование стали
Этилсиликат	Выплавляемые модели для точного литья, коррозионнозащитные покрытия, термостойкие краски, материалы для гелиоэнергетических панелей, производство силиконов, используемых в качестве смазки, специальные трансформаторные масла, высокотемпературные теплообменные жидкости, масла для диффузионных насосов, модифицированные смолы, термостойкие клеи, пленки из оксида кремния для маскирования поверхности полупроводников, пластмассы, полимеры
Аэрозольный диоксид кремния (аэросил)	Наполнитель для смол и клеев, аэрозоли, косметика, лекарства, смазки, полирующие материалы, химикаты, кварц, тиксотропный агент в лаках и красках, наполнитель для пластмасс и резины
Кварц, в том числе высокочистый	Тигли, лодочки и другие контейнеры для получения, переработки и хранения высокочистых веществ, лабораторная аппаратура и посуда, трубы, арматура, приборы, иллюминаторы, смотровые стекла, оптические приборы, светотехнические детали, оптика
Нитрид кремния	Узлы и детали, работающие при высоких температурах: сопла реактивных двигателей, облицовка и другие детали ракет; различные контейнеры для плавки, кристаллизации и диффузионных процессов (высокочистых материалов), чехлы термопар, основа для нанесения поглотителя нейтронов (гафния)
Карбид кремния	Защитные покрытия (например, покрытие графита в эпитаксиальных установках), электроника
Тетраэтоксисилан	Оптическое стекло, аэросил, кварц, изолирующие слои диоксида кремния в полупроводниковых приборах, кремнийполимеры

Таблица 6

Производство металлургического кремния в России и СНГ [2]
CIS total premises as by 2021

Страна	Завод	Год пуска	Производственная мощность, тыс. т	Примечания
Украина	ЗалК, Цех кремния	1938	25	Разрушен
Россия	УАЗ, Цех кремния	1942	26	2019 г. остановлен
Россия	ИркаЗ, Цех кремния С 1988 г. ЗАО «Кремний»Русал	1981	34	2 ^{ая} очередь остановлена в 2020 г., работает 4 печи из 6
Россия	БрАЗ, Цех кремния	1987	40	С 2000 г. переведен на производство FeSi
Казахстан	ТОО «Тау Кен Темир»	2009	24	2019 г. остановлен

Из табл. 6 следует, что развитие российского производства ПКК в первую очередь требует решения вопроса устойчивого снабжения сырьем.

Но основная проблема состояла в том, что до 2021 г. решение вопроса развития производства ПКК в России упиралось в низкую внутреннюю потребность (700—800 т./год) и в низкие мировые цены, которые делали нереалистичным создание производства, ориентированного на экспорт. Нам представляется, что общая ситуация стала медленно меняться:

– в России принято решение о дальнейшем развитии солнечной энергетики и строитель-

стве 1 ГВт фабрики в Калининградской области по производству солнечных элементов (Энкор). Это потребует кремниевых пластин в объемах, которые делают проблематичным устойчивое снабжение производства по сторонним контрактам с зарубежными производителями, причем следует помнить, что речь идет о высококачественных пластинах *n*-типа проводимости. Кроме того, компания Солар Системз также имеет производство монокристаллического кремния в Подольске, и заявляет об увеличении производственных мощностей. Это означает, что потребность в ПКК только для целей производства монокристаллов составит по-

рядка 7 тыс. т/год, что очень близко к рекомендуемой специалистами мощности производства ПКК (10 тыс. т/год), обеспечивающей конкурентную себестоимость этого продукта. При этом производство и ПКК, и монокристаллов и пластин должны быть локализованы в России.

Реализация независимого собственного полного цикла производства микроэлектроники – задача стратегическая для России. Стратегия развития электронной промышленности России предусматривает рост применения отечественной электроники в 2,7 раза к 2030 г. По всему ощущается твердое намерение властей «дожать» давно наболевший вопрос с микроэлектроникой. И анализируя подходы, сравнивая с тем, что было ранее, мы полагаем, что вероятность решения в той или иной мере этого вопроса достаточно высока. Если будущий проект производства ПКК будет предусматривать производство ПКК электронного качества, то это, помимо улучшения экономических показателей проекта, будет давать возможность рассчитывать на государственную поддержку.

Мировые цены на солнечный ПКК стали расти. Это открывает некоторое «окно возможностей». Понимая, что рынок будет достаточно волатильным и снижение цен более чем вероятно, будущий проект производства ПКК должен быть составлен так, чтобы операционная себестоимость соответствовала лучшим практикам сегодняшнего мирового уровня производства солнечного ПКК (менее 10 долл. США/кг).

Сегодня в России существует еще одна область электроники и фотоники, которая испытывает крайнюю необходимость в развитии собственной сырьевой базы — это производство особочистого кварца и стекла. Выбор метода утилизации избыточного четыреххлористого кремния в производстве ПКК позволит не только улучшить экономические показатели проекта, но и решить важную проблему в смежных областях. Метод высокотемпературного гидролиза тетрахлорида кремния применяется в производстве изделий из высокочистого синтетического кварца: тиглей, лодочек, труб, оптических изделий [4]. Отличительной особенностью синтетического кварца, полученного из тетрахлорида кремния, является его предельно высокая чистота. Сумма примесей (алюминий, железо, кальций, бор и др.) в горном хрустале максимальной чистоты значительно превышает сумму этих примесей в синтетическом кварце.

Разработанная в Советском Союзе (Подольский ХМЗ) технология получения синтетического кварца, базирующаяся на высокотемпературном гидролизе тетрахлорида кремния, очищенного до суммарного содержания примесей $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ % (мас.), позволяет получать этот материал с уровнем суммарного содержания примесей не бо-

лее $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ % (мас.). Такой кварц примерно на один–два порядка чище кварца, полученного из природного сырья. В соответствии с технологией высокотемпературного гидролиза, высокочистый дисперсный диоксид кремния с размером частиц 0,1—100 мкм образуется в гидролизующем факеле, как и при производстве аэросила. Этот диоксид напыляется на формообразующую оправку из инертного материала. Сформированную таким образом пористую заготовку изделия подвергают затем уплотняющему спеканию при 1400—1500 °С с одновременной корректировкой формы изделия. Сходным образом получают заготовки, из которых после их спекания вытягивают светопроводящее волокно для волоконно–оптических линий связи. При использовании кварца для волоконной оптики особое значение имеет содержание в нем гидроксильной группы, существенно снижающей светопроводимость кварцевого волокна. Содержание гидроксила в синтетическом кварце, полученном в факеле водородсодержащего газа (водород, метан и др.) составляет $(1—5) \cdot 10^{-2}$ % (мас.) [4].

Конечно, это не отменяет необходимости совершенствования собственно Сименс–процесса. Некоторые авторы считают, что настало время корректировки парадигмы современной технологии получения ПКК Сименс–методом [2, 20, 21]:

- отказ от энергоемкого производства технического кремния и синтеза трихлорсилана за счет перехода к прямому хлорированию специально подготовленного кремнезема, получению SiCl_4 с последующим низкотемпературным гидрированием до SiHCl_3 ;
- отказ от загрязняющих технологий механического дробления поликристаллических стержней, резки, использование современных «стерильных технологий» (электрогидравлическое дробление, «блистеринг» и др.);
- использование моносилана для подпитки рециркуляционной системы Сименс–процесса.

Заключение

Нам представляется, что рынок ПКК входит в новую фазу развития. При сохраняющемся некоем профиците рынка в целом, провозглашенный всеми правительствами «зеленый поворот» в энергетике, развитие локальных рынков и восстановление цен до инвестиционного оптимума, способствовало появлению новых проектов заводов по производству ПКК. Однако новые проекты теперь должны соответствовать лучшим практикам, выработанным в период низких цен.

Отечественная солнечная энергетика, наконец, приблизилась к порогу, который делает рентабельным реализацию всей технологической цепочки производства фотовольтаической про-

дукции. В свою очередь, реализация производства ФЭП и ФЭМ в таких объемах позволит дать импульс по смежным направлениям (производство комплектующих и расходных материалов: изделия из композитов и изостатического графита, ламинирующих пленок, технологических газов, магнетронных мишеней и многое другое). Кроме того, обоснованным будет и производство оборудования для этих задач, поставки которого или затруднены, в связи с последствиями эпидемии, или проблематичны из-за санкционных ограничений и опасений. Краеугольной задачей, безусловно, будет являться создание производства ПКК-продукта, выпуск которого прекратился с распадом СССР и так и не возобновился в последующие годы, несмотря на ряд попыток, закончившихся абсолютными

неудачами. В настоящее время в России, наконец, сформировались условия для осуществления этого амбициозного и наиважнейшего для полупроводниковой индустрии проекта.

Важным является вопрос выбора технологических особенностей реализации метода Сименс-ТХС. Особенностью ситуации в России является наличие нескольких крайне важных рынков (солнечная энергетика, микроэлектроника, силовая электроника, фотоника, волоконная оптика), которые являются по мировым меркам незначительными и в равной мере испытывающими нехватку собственного сырья. По-видимому, для России особую ценность могут представлять комплексные проекты, которые позволят одновременно решить несколько проблем сырьевого обеспечения.

Библиографический список

1. Наумов А.В., Пархоменко Ю.Н. Новая реальность рынка поликремния. В сб.: *XI Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе («Кремний-2018»)*. Черноголовка, 22—26 октября 2018 г. С. 11.
2. Ерёмин В.П., Елисеев И.А. Состояние производства кремния в России и мире, его рафинирование до высоких марок и «солнечного» качества. В сб.: *XIII Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе (Кремний — 2020)*. Ялта, 21—25 сентября 2020 г. Под ред. Е.С. Горнева. М.: МАКС Пресс; 2020. 402 с. (С. 44). <https://doi.org/10.29003/m1554.Silicon-2020>
3. Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червоный И.Ф., Шварцман Л.Я., Яркин В.Н., Салли И.В. Технология полупроводникового кремния. М.: Металлургия; 1992. 408 с.
4. Сивошинская Т.И., Гранков И.В., Шабалин Ю.П., Иванов Л.С. Переработка тетраоксида кремния, образующегося в производстве полупроводникового кремния. М.: ЦНИИцветмет экономики и информ.; 1989. 44 с.
5. Митин В.В., Кох А.А. Развитие рынка и технологии производства поликристаллического кремния. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2017; 20(2): 99—106. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2017-2-99-106>
6. Photovoltaic Industry Price Trend: Polysilicon Sustains Minor Price Reduction While Large-Scale Products Remain Robust in Prices. <https://www.energytrend.com/pricereports/20201014-19600.html> (дата обращения: 27.12.2021).
7. Polysilicon the key factor in 2020 PV industry supply as value-chain production forecast at 140GW. <https://www.pv-tech.org/editors-blog/polysilicon-the-key-factor-in-2020-pv-industry-supply-as-value-chain-production-forecast-at-140gw> (дата обращения: 27.12.2021).
8. What's behind solar's polysilicon shortage — and why it's not getting better anytime soon. <https://www.bernreuter.com/newsroom/pdf-articles/> (дата обращения: 27.12.2021).
9. TrendForce: Prices of Polysilicon Expected to Remain Sturdy on High Levels in 2021 under Balanced Supply and Demand. <https://www.energytrend.com/research/20210107-20605.html>
10. Xinyi Solar to enter polysilicon production with launch of new entity and Yunnan-based facility. <https://www.pv-tech.org/xinyi-solar-to-enter-polysilicon-production-with-launch-of-new-entity-and-yunnan-based-facility/> (дата обращения: 27.12.21).
11. FBR polysilicon technology — promise or hype? <http://www.bernreuter.com/en/references/library.html> (дата обращения: 27.12.2021).
12. Daqo polysilicon demand hit by 'dramatic rise' in ASPs. <https://www.pv-tech.org/news/daqos-polysilicon-demand-hit-by-dramatic-rise-in-asps> Share (дата обращения: 27.12.2021).
13. Daqo begins pilot production at new polysilicon facility, targets 105,000MT of capacity by start of next year. <https://www.pv-tech.org/daqo-begins-pilot-production-at-new-polysilicon-facility-targets-105000mt-of-capacity-by-start-of-next-year/>
14. Global and China Polysilicon Industry Report 2019—2023. <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/05/24/1843135/0/en/Global-and-China-Polysilicon-Industry-Report-2019-2023.html> (дата обращения: 27.12.2021).
15. China's polysilicon output will reach 450,000 tons in 2020. <https://www.funcmater.com/china-s-polysilicon-output-will-reach-450-000-tons-in-2020.html> (дата обращения: 24.02.2020).
16. PV Price Watch: Module prices stable as polysilicon prices continue downward trend. <https://www.pv-tech.org/pv-price-watch-module-prices-stable-as-polysilicon-prices-continue-downward-trend/> (дата обращения: 27.12.2021).
17. Fu R., James T.L., Woodhouse M. Economic measurements of polysilicon for the photovoltaic industry: market competition and manufacturing competitiveness. *IEEE J. Photovoltaics*. 2015; 5(2): 515—524. <https://doi.org/10.1109/jphotov.2014.2388076>
18. Du Pont de Nemours: Divests Trichlorsilane Business and its Stare in Hemlock Semiconductor Joint Venture. www.marketscreener.com/quote/stock/ (дата обращения: 09.09.2020).

19. Photovoltaic I: Polycrystalline Silicon. <https://www.globalmarketmonitor.com> (дата обращения: 27.12.2021).

20. Яркий В.Н., Кисарин О.А., Критская Т.В. Методы получения трихлорсилана для производства поликристаллического кремния. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2021; 24(1): 5—26. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-1-5-26>

21. Критская Т.В., Шварцман Л.Я., Додонов В.Н., Кравцов А.А. Новые направления модернизации технологии кремния полупроводниковой чистоты. В сб.: *XIII Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе (Кремний — 2020)*. Ялта, 21—25 сентября 2020 г. Под ред. Е.С. Горнева. М.: МАКС Пресс; 2020. 402 с. (С. 27). <https://doi.org/10.29003/m1554.Silicon-2020>

References

1. Naumov A.V., Parkhomenko Yu.N. New reality of the polysilicon market. *XI Intern. conf. on topical issues of physics, materials science, technology and diagnostics of silicon, nanoscale structures and devices based on it* ("Silicon-2018"). Chernogolovka; 2018. p. 11. (In Russ.)

2. Eremin V.P., Eliseev I.A. State of silicon production in Russia and the world, its refining to high grades and "solar" quality. *XIII Intern. conf. on topical issues of physics, materials science, technology and diagnostics of silicon, nanoscale structures and devices based on it* ("Silicon-2020"). Yalta; 2020. p. 44. (In Russ.)

3. Falkevich E.S., Pulner E.O., Chervonyi I.F., Shvartsman L.Ya., Yarkin V.N., Salli I.V. Semiconductor silicon technology. Moscow: Metallurgiya; 1992. 408 p. (In Russ.)

4. Sivoshinskaya T.I., Grankov I.V., Shabalin Yu.P., Ivanov L.S. *Processing of silicon tetrachloride formed during the production of semiconductor silicon*. Moscow: Ekonomika, 1989, 49 p. (In Russ.)

5. Mitin V.V., Kokh A.A. The development of the market and the production technology of polycrystalline silicon. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2017; 20(2): 99—106. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2017-2-99-106>

6. Photovoltaic Industry Price Trend: Polysilicon Sustains Minor Price Reduction While Large-Scale Products Remain Robust in Prices. <https://www.energytrend.com/pricequotes/20201014-19600.html> (accessed: 27.12.2021).

7. Polysilicon the key factor in 2020 PV industry supply as value-chain production forecast at 140GW. <https://www.pv-tech.org/editors-blog/polysilicon-the-key-factor-in-2020-pv-industry-supply-as-value-chain-production-forecast-at-140gw> (accessed: 27.12.2021).

8. What's behind solar's polysilicon shortage — and why it's not getting better anytime soon. <https://www.berneuter.com/newsroom/pdf-articles/> (accessed: 27.12.2021).

9. TrendForce: Prices of Polysilicon Expected to Remain Sturdy on High Levels in 2021 under Balanced Supply and Demand. <https://www.energytrend.com/research/20210107-20605.html>

10. Daqo polysilicon demand hit by 'dramatic rise' in ASPs. <https://www.pv-tech.org/news/daqos-polysilicon-demand-hit-by-dramatic-rise-in-asps> (accessed: 27.12.2021).

11. Daqo begins pilot production at new polysilicon facility, targets 105,000MT of capacity by start of next year.

<https://www.pv-tech.org/daqo-begins-pilot-production-at-new-polysilicon-facility-targets-105000mt-of-capacity-by-start-of-next-year/> (accessed: 27.12.2021).

12. Global and China Polysilicon Industry Report 2019—2023. <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/05/24/1843135/0/en/Global-and-China-Polysilicon-Industry-Report-2019-2023.html> (accessed: 27.12.2021).

13. Xinyi Solar to enter polysilicon production with launch of new entity and Yunnan-based facility. <https://www.pv-tech.org/xinyi-solar-to-enter-polysilicon-production-with-launch-of-new-entity-and-yunnan-based-facility/> (accessed: 27.12.2021).

14. FBR polysilicon technology — promise or hype? <http://www.berneuter.com/en/references/library.html> (accessed: 27.12.2021).

15. China's polysilicon output will reach 450,000 tons in 2020. <https://www.funcmater.com/china-s-polysilicon-output-will-reach-450-000-tons-in-2020.html> (accessed: 24.02.2020).

16. PV Price Watch: Module prices stable as polysilicon prices continue downward trend. <https://www.pv-tech.org/pv-price-watch-module-prices-stable-as-polysilicon-prices-continue-downward-trend/> (accessed: 27.12.2021).

17. Fu R., James T.L., Woodhouse M. Economic measurements of polysilicon for the photovoltaic industry: market competition and manufacturing competitiveness. *IEEE J. Photovoltaics*, 2015; 5(2): 515—524. <https://doi.org/10.1109/jphotov.2014.2388076>

18. Du Pont de Nemours: Divests Trichlorosilane Business and its Stare in Hemlock Semiconductor Join Venture. www.marketscreener.com/quote/stock/ (accessed: 09.09.2020).

19. Photovoltaic I: Polycrystalline Silicon. <https://www.globalmarketmonitor.com> (accessed: 27.12.2021).

20. Jarkin V.N., Kisin O.A., Kritskaya T.V. Methods of trichlorosilane synthesis for polycrystalline silicon production. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2021; 24(1): 5—26. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-1-5-26>

21. Kritskaya T.V., Shvartsman L.Ya., Dodonov V.N., Kravtsov A.A. New Directions for Modernization of Semiconductor—Purity Silicon Technology. *XIII Intern. conf. on topical issues of physics, materials science, technology and diagnostics of silicon, nanoscale structures and devices based on it* ("Silicon-2020"). Yalta; 2020. p. 27. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Наумов Аркадий Валерьевич — руководитель направления, АО ОКБ «Астрон», ул. Парковая, д. 1, Лыткарино, Московская область, 140080, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6081-8304>; e-mail: naumov_arkadii@mail.ru

Arkady V. Naumov — Head of Development, 1 Astrohn Technology Ltd., 1 Parkovaya Str., Lytkarino, Moscow Region 140080, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6081-8304>; e-mail: naumov_arkadii@mail.ru

Орехов Дмитрий Львович — канд. техн. наук, генеральный директор, ООО «НТЦ «Тонкопленочных технологий в энергетике», Политехническая ул., д. 28, Санкт-Петербург, 194021, Россия; e-mail: d.orehov@hevelsolar.com

Dmitry L. Orehov — Cand. Sci. (Eng.), General Director, Research and Development Center for Thin-Film Technologies in Energetics, 28 Politekhnikeskaya Str., St. Petersburg, 194021, Russia; e-mail: d.orehov@hevelsolar.com

Поступила в редакцию 25.01.22; поступила после доработки 04.03.2022; принята к публикации 30.03.2022
Received 25 January 2022; Revised 4 March 2022; Accepted 30 March 2022

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 1. С. 39—51.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-1-39-51

УДК 621.318;537.226

Деградация электропроводности заряженной доменной стенки в кристаллах восстановленного ниобата лития

© 2022 г. А. М. Кислюк¹✉, Т. С. Ильина¹, И. В. Кубасов¹, Д. А. Киселев¹,
А. В. Турутин¹, А. А. Темиров¹, А. С. Шпортенко¹, М. Д. Малинкович¹,
Ю. Н. Пархоменко^{1,2}

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

² *АО «Государственный научно-исследовательский
и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия*

✉ Автор для переписки: akislyuk94@gmail.com

Аннотация. Исследовано влияние длительной выдержки при комнатной температуре на электропроводность в области заряженной доменной стенки (ЗДС) в кристаллах ниобата лития (LiNbO_3 , LN) конгруэнтного состава неполярного x -среза. Методом диффузионного отжига на воздухе вблизи температуры Кюри в образцах сформированы бидоменные сегнетоэлектрические структуры, содержащие ЗДС типа «голова-к-голове». Проведены восстановительные отжики кристаллов в атмосфере азота для формирования центров окраски и сопутствующего увеличения проводимости. Обнаружен эффект уменьшения тока, регистрируемого при измерении вольт-амперных характеристик при помощи атомно-силового микроскопа, после выдержки кристаллов при комнатной температуре в течение 91 сут. Проведено исследование влияния условий хранения на значение электропроводности ЗДС. Установлено, что деградация электропроводности не связана с влиянием окружающей атмосферы на поверхность. Выдвинута гипотеза о перераспределении носителей заряда, экранирующих внутреннее электрическое поле в области ЗДС.

Ключевые слова: ниобат лития, бидоменный кристалл, заряженная доменная стенка, диффузионный отжиг, силовая микроскопия пьезоотклика, восстановительный отжиг

Благодарности:

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90141 и на оборудовании Центра совместного использования материаловедения и металлургии НИТУ «МИСиС» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (№ 075-15-2021-696).

Авторы благодарят Министерство образования и науки Российской Федерации за поддержку в рамках Государственного задания (фундаментальные исследования, проект № 0718-2020-0031

«Новые магнитоэлектрические композитные материалы на основе оксидных сегнетоэлектриков с упорядоченной доменной структурой: производство и свойства»).

Для цитирования: Кислюк А.М., Ильина Т.С., Кубасов И.В., Киселев Д.А., Турутин А.В., Темиров А.А., Шпортенко А.С., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н. Дegradация электропроводности заряженной доменной стенки в кристаллах восстановленного ниобата лития. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2022; 25(1): 39—51. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-39-51>

Degradation of the electrical conductivity of the charged domain wall in reduced lithium niobate

A. M. Kislyuk¹✉, T. S. Ilina¹, I. V. Kubasov¹,
D. A. Kiselev¹, A. A. Temirov¹, A. V. Turutin¹, A. S. Shportenko¹,
M. D. Malinkovich¹, Yu. N. Parkhomenko^{1,2}

¹ *National University of Science and Technology MISiS,
4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia*

² *Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC)
2 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russia*

✉ Corresponding author: akislyuk94@gmail.com

Abstract. In the present work, we investigated the effect of prolonged exposure on the electrical conductivity of crystals with a charged domain wall (CDW) in congruent lithium niobate crystals (LiNbO₃, LN) of a nonpolar *x*-cut. Bidomain ferroelectric structures containing charged head-to-head domain boundaries were formed in the samples using methods of diffusion annealing in the air near the Curie temperature and infrared annealing in an oxygen-free environment. Reduction annealing of crystals in a nitrogen atmosphere was carried out to form color centers and concomitant increase in conductivity. Using an atomic force microscope (AFM) we observed the effect of degradation of the current value recorded when measuring the *I*-*V* curve. The influence of storage conditions on the electrical conductivity of CDW was studied. It was found that this effect was not related to the influence of the surrounding atmosphere on the surface but was presumably related to the redistribution of charge carriers shielding the bound charge of the CDW.

Keywords: lithium niobate, bidomain crystal, charged domain wall, diffusion annealing, piezoresponse force microscopy, surface potential, reduction annealing

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number 20-32-90141 on equipment of Materials Science and Metallurgy Joint Use Center in the NUST MISiS with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (No. 075-15-2021-696). The Authors acknowledges the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for the support in the framework of the State Assignment (basic research, Project No. 0718-2020-0031).

For citation: Kislyuk A.M., Ilina T.S., Kubasov I.V., Kiselev D.A., Temirov A.A., Turutin A.V., Shportenko A.S., Malinkovich M.D., Parkhomenko Yu.N. Degradation of the electrical conductivity of the charged domain wall in reduced lithium niobate. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2022; 25(1): 39—51. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-39-51>

Введение

Доменные стенки — топологические дефекты в ферроиках, разделяющие домены с различающимися направлениями спонтанной поляризации. Перспективным материалом для создания устройств, в основе работы которых лежит использование уникальных свойств доменных стенок, является ниобат лития (LiNbO_3 , LN). Ниобат лития — это одноосный сегнетоэлектрик со 180° -доменными стенками, обладающий высокой температурой Кюри, температурной и химической стабильностью. Отсутствие в составе свинца и наличие на рынке пластин различных диаметров и кристаллических срезов с воспроизводимыми свойствами делают этот материал одним из наиболее технологически важных сегнетоэлектриков. В зависимости от взаимной ориентации векторов спонтанной поляризации $\mathbf{P}_s$ в соседних доменах различают три типа доменных стенок в LN — «голова-к-хвосту», «голова-к-голове» (**H-H**) и «хвост-к-хвосту». Степень заряженности доменной стенки характеризуется углом θ между направлением вектора $\mathbf{P}_s$ и линией стенки ($0 < \theta < 90^\circ$). Плотность заряда на границе пропорциональна $\sin(\theta)$, поэтому заряженные доменные стенки (ЗДС) с $|\theta| \approx 90^\circ$ являются максимально заряженными [1—3]. Электрофизические свойства сегнетоэлектрических материалов вблизи ЗДС отличаются от аналогичных свойств в объеме, что делает их интересными как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Хотя сегнетоэлектрические материалы являются диэлектриками с широкой запрещенной зоной, ЗДС в этих материалах могут обладать повышенной электропроводностью. ЗДС характеризуются наличием сильного локального электрического поля, индуцированного связанными зарядами ионов. Свободные носители заряда под действием электрического поля концентрируются вблизи ЗДС, вследствие чего может формироваться проводящий канал внутри диэлектрического материала [4—6] или могут локально изменяться свойства контакта к материалу [7]. При этом в некоторых материалах поведение свободных носителей заряда в окрестности ЗДС может быть описано моделью квазидвумерного электронного газа, а тип электропроводности аналогичен электропроводности металлов [8, 9]. Методы атомно-силовой микроскопии позволяют локально исследовать электрофизические свойства ЗДС и морфологию доменов, индуцированных приложением электрического напряжения к зонду атомно-силового микроскопа (АСМ) [10—12]. Возможность формировать в сегнетоэлектриках ЗДС с высокой плотностью позволяет разрабатывать различные электронные устройства, включая новые типы компьютерной памяти [13—15] и мемристоры, перспективные для

нейроморфных вычислений [16—20]. Для создания коммерческих устройств на основе ЗДС необходимо обеспечить воспроизводимость и стабильность во времени электрофизических свойств междоменных границ в большом количестве изделий.

В литературе предложено множество методов формирования ЗДС в монокристаллах LN [1, 11, 21, 22]. Большинство из них основано на приложении внешнего электрического поля, локально переключающего доменную структуру. Таким образом создаются наклонные частично заряженные доменные стенки, которые образуют угол $0 < \theta < 90^\circ$ с полярной осью. К сожалению, приложение внешнего электрического поля от проводящих электродов не позволяет формировать ЗДС большой площади с углом наклона $\theta > 30^\circ$ из-за роста иглоподобных доменов с зубчатой междоменной границей [1, 11, 21, 22]. Кроме того, размеры и морфология доменов, сформированных в кристаллах LN путем приложения внешнего электрического поля, зависят от условий поляризации и отличаются в различных кристаллографических срезах [23—25].

Другой подход к формированию ЗДС в монокристаллах LN предполагает использование градиентов некоторых силовых полей в объеме. Примерами таких полей могут быть концентрация точечных дефектов или примесных атомов, а также объемное распределение температуры при охлаждении через точку Кюри [26]. В этом случае в кристаллической пластине формируются два макродомена, разделенных одной ЗДС с $\theta \approx 90^\circ$ (так называемый «бидоменный» кристалл). Явление доменной инверсии в LN при термообработке вблизи температуры Кюри с сопутствующей выходом (аут-диффузией) Li_2O было впервые представлено в работах [27, 28], а затем исследовано многочисленными авторами [29—34]. Помимо диффузионного отжига кристаллов LN вблизи точки Кюри, бидоменную сегнетоэлектрическую структуру можно сформировать отжигом кристаллов, прошедших протонное замещение [35—38], и термообработкой кристаллов в неоднородном тепловом поле [39—42]. Бидоменные кристаллы перспективны для использования в прецизионных актюаторах [39, 43—49], низкочастотных датчиках вибрации [50] и магнитного поля (в составе композитного магнитоэлектрика) [51], а также в устройствах сбора бросовой энергии [52, 53].

Поскольку LN является хорошим изолятором, в подавляющем большинстве случаев при исследовании ЗДС используют кристаллы, легированные Mg, который увеличивает электропроводность [3, 21, 54—56]. Токи в ЗДС, сформированных в LN : Mg, также могут быть увеличены за счет сверхзонного фотовозбуждения [3, 56] и доменной инженерии [54]. Кроме легирования, электропроводность кристалла также может быть повышена при помощи

отжига в восстановительной атмосфере: в вакууме, водородной, азотной или инертной атмосфере [57—62]. После химического восстановления кристаллы становятся почти непрозрачными с широкой полосой оптического поглощения и максимумом при 2,5 эВ, который ассоциируется рядом авторов со связанными биполяронами [58, 63]. В недавней работе [7] было установлено, что локальное переключение доменной структуры на ЗДС типа Н–Н в кристаллах LN, прошедших восстановительный отжиг, позволяет с высокой эффективностью изменять проводимость точечного контакта «зонд АСМ — ЗДС». Однако стабильность электрофизических свойств таких доменов не была детально изучена. Ниже рассмотрена стабильность электрофизических свойств ЗДС в восстановленных кристаллах LN.

Образцы и методы исследования

В качестве образцов в исследовании были использованы коммерчески доступные кристаллы LN конгруэнтного состава кристаллографического z -среза (The Roditi International Corporation Ltd). Из пластин вырезали прямоугольные заготовки размером $10 \times 10 \times 1$ мм³, в которых затем методом диффузионного отжига на воздухе [28, 33, 47] формировали бидоменную сегнетоэлектрическую структуру типа Н–Н. Таким образом была сформирована протяженная ЗДС, залегающая посередине толщины пластины во всем объеме кристалла. Для проведения исследований на АСМ по методике, описанной в работах [10, 29, 39], были вырезаны тонкие поперечные срезы из заготовок так, чтобы полярная ось z находилась в плоскости образца, а неполярная ось x была направлена перпендикулярно к поверхности (рис. 1). После одна из x -плоскостей полученных образцов была отполирована последовательно порошками алмаза марки АСМ 3/2 и оксида церия с размером основной

фракции 0,8 мкм. Для увеличения проводимости и рекристаллизации поверхности после механической обработки был проведен восстановительный отжиг кристаллов в течение 60 мин. при температуре 1030 °С в печи инфракрасного нагрева ULVAC VHC–P610 в атмосфере осушенного азота марки 6.0 (степень чистоты 99,9999 %). После восстановительного отжига на поверхность, противоположную полированной стороне, методом магнетронного распыления мишени напыляли хромовый электрод. Хромовый электрод формирует омический контакт с кристаллом LN [64, 65]. При помощи проводящей серебряной пасты Leitsilber 200 кристаллы приклеивали со стороны хромового электрода к металлической подложке. Схема подготовки образцов представлена на рис. 1.

Исследование ЗДС методами силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП), проводящей сканирующей микроскопии (с–AFM) и съемку вольт–амперных характеристик (ВАХ) проводили с помощью зондового микроскопа Asylum Research MFP–3D Stand Alone. Были использованы высокоразрешающие кремниевые кантилеверы с платиновым покрытием NSG30/Pt. Напряжение на кантилевере при съемке с–AFM изображений в области ЗДС составляло +7 В. Для исследования временной стабильности электрофизических свойств ЗДС в бидоменных кристаллах LN были получены ВАХ в нескольких точках ЗДС, а также с–AFM изображения участка кристалла с ЗДС непосредственно после восстановительного отжига и после длительной выдержки в течение 91 сут.

На первом этапе исследования были определены пороговые напряжения переключения доменной структуры при помощи АСМ–зонда. Для этого в различных точках монодоменной области образца прикладывали единичные П–образные импульсы с напряжением от 0 до ± 200 В с шагом 10 В и длительностью 20 с. Полученную доменную структуру

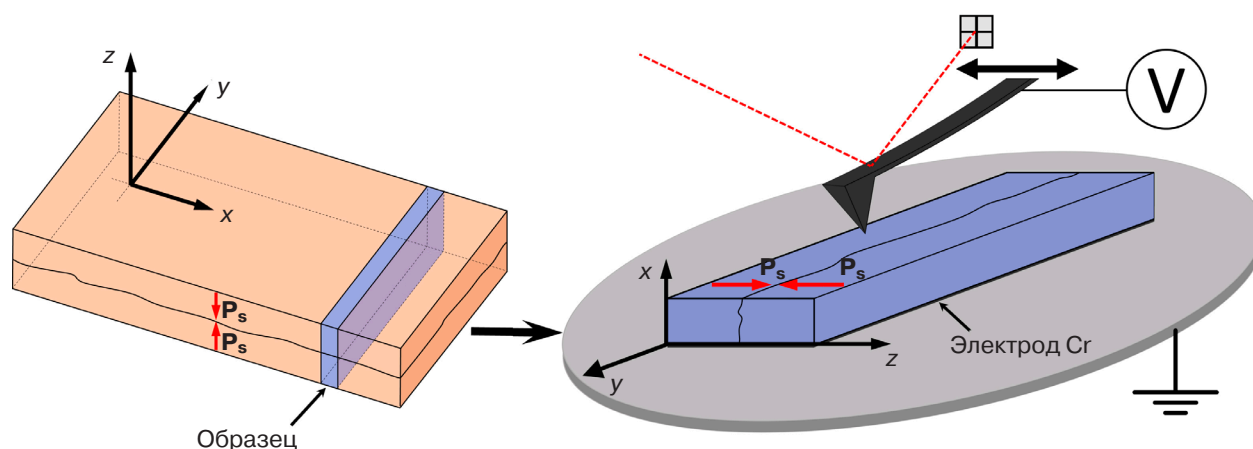


Рис. 1. Схема подготовки образцов для исследования

Fig. 1. Schematic of specimen preparation

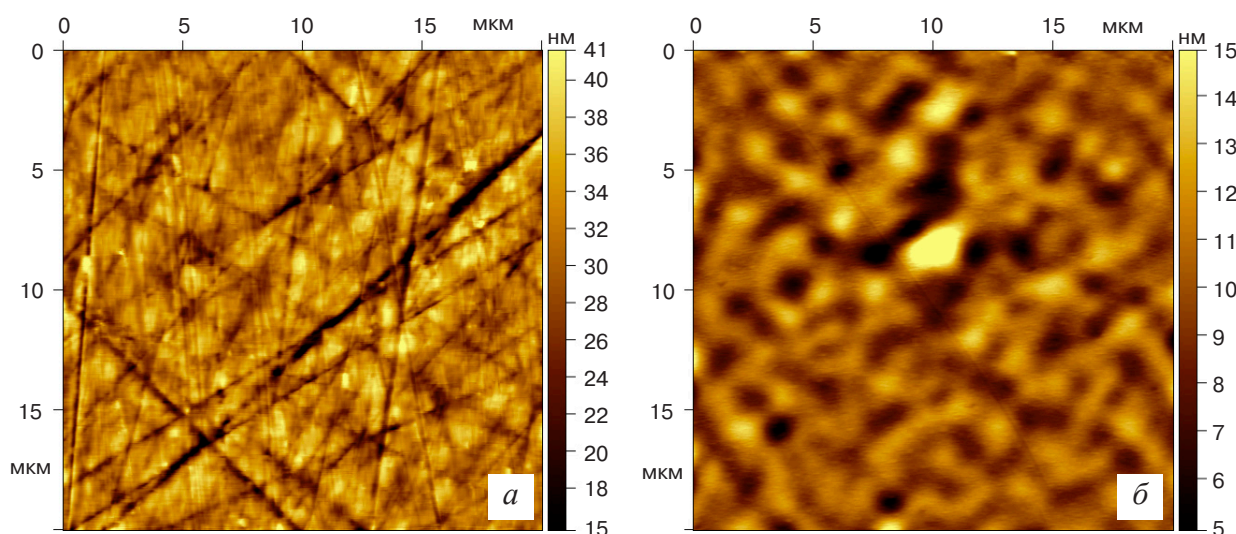


Рис. 2. Топография бидоменного кристалла LN x -среза после полировки (а) и восстановительного отжига (б)
 Fig. 2. Topography of bidomain LN crystal x -cut (a) as-polished and (б) after reduction annealing

визуализировали методом СМП. Было установлено, что переключение доменной структуры происходит при приложении к кантилеверу напряжений $\geq +30$ В и ≤ -50 В. Для того, чтобы при регистрации ВАХ избежать переполяризации, все последующие измерения проводили в диапазоне от -20 В до $+20$ В. Положительные и отрицательные ветви ВАХ были сняты отдельно друг от друга в нескольких различных точках ЗДС. Для регистрации ВАХ выбирали участки ЗДС с углом наклона, близким к 90° . Регистрацию ВАХ проводили пилообразным сигналом с периодом 10 с в течение 20 циклов, полученные данные усредняли по всем циклам.

Затем образец был разделен на две половины. Для определения влияния атмосферы на стабильность электрофизических свойств ЗДС одна половина образца была помещена в n -гексан, а другая оставлена на воздухе. Гексан является неполярным апротонным растворителем, изолирующим ЗДС восстановленного кристалла от окисления кислородом воздуха и предположительно не экранирующим поле ЗДС. Образцы были выдержаны в герметичных контейнерах в темном месте при комнатной температуре. Меры по стабилизации температуры и влажности в помещении не применялись. После выдержки были повторно проведены измерения ВАХ и s -AFM, аналогичные описанным выше.

Результаты и их обсуждение

Исследование топографии поверхности бидоменного кристалла LN x -среза с ЗДС типа Н-Н при помощи АСМ показало, что восстановительный отжиг приводит к сглаживанию поверхности и уменьшению количества царапин (рис. 2). Средне-квадратичная шероховатость поверхности уменьшилась с $5,59 \pm 1,56$ нм до $2,91 \pm 1,06$ нм. Подобные

изменения предположительно являются следствием рекристаллизации поверхности образцов.

Одновременно со сглаживанием рельефа на поверхности образца формируется протяженная канавка, совпадающая с линией ЗДС на s -AFM скане (рис. 3, а и б). Это явление было описано ранее [66]. Глубина канавки составляла приблизительно 0,3 нм, а ширина — 70 нм. Формирование протяженной канавки на поверхности кристалла может быть связано с более интенсивным испарением O_2 и Li_2O в процессе отжига [67].

Изображения s -AFM, снятые до выдержки с напряжением на зонде $+7$ В, позволяют визуализировать ЗДС (см. рис 3, б). Однако после выдержки значение тока, протекающего через ЗДС при приложении $+7$ В, ниже предела чувствительности АСМ. Визуализация ЗДС образцов, выдержанных на воздухе и в n -гексане происходит при увеличении напряжения сканирования до $+10$ В (см. рис 3, в). Измерения ВАХ до и после длительной выдержки демонстрируют эффект деградации электропроводности ЗДС (рис. 4). Значения тока, регистрируемого при измерении ВАХ при напряжении $+20$ В, почти на порядок меньше после выдержки. При этом не было обнаружено значимой разницы между ВАХ и изображениями s -AFM образцов, выдержанных на воздухе и в n -гексане.

После выдержки и на воздухе, и в n -гексане на поверхности образцов сохранялась канавка. Следовательно, уменьшение проводимости не связано с адгезией загрязнений. Были предприняты попытки восстановить электропроводность, однако, чистка поверхности кристалла в различных растворителях, кратковременное травление в смеси плавиковой и азотной кислот и травление в ионизованном аргоне не дали результатов. Следует отметить, что повторная полировка поверхности и проведение

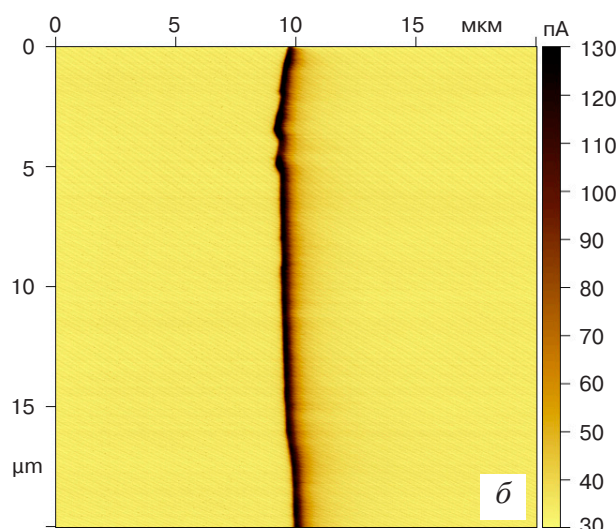
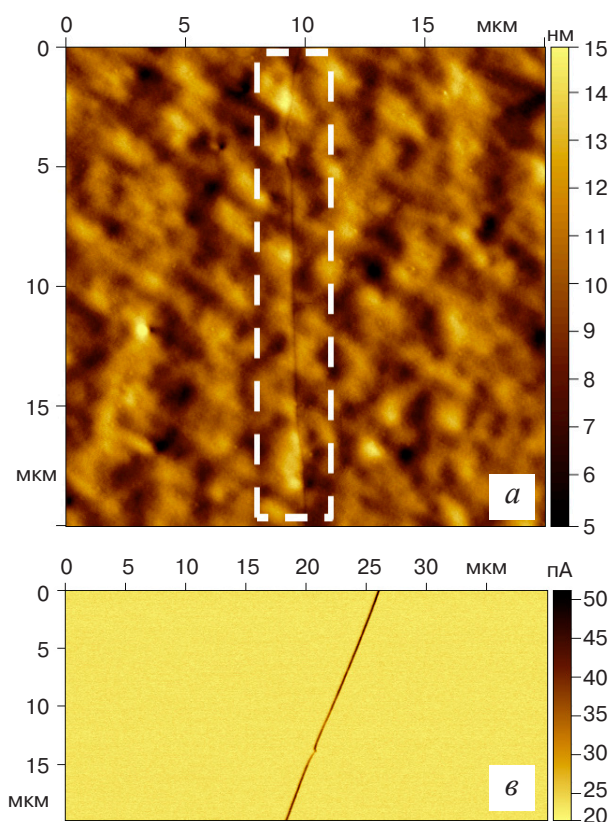


Рис. 3. Поверхность бидоменного кристалла LN после восстановительного отжига: а — топография с протяженной канавкой, повторяющей ЗДС; б — визуализация ЗДС после отжига методом с-AFM с напряжением на зонде +7 В; в — визуализация ЗДС после выдержки методом с-AFM с напряжением на зонде +10 В

Fig. 3. Bidomain LN crystal surface after reduction annealing: (a) topography of elongated trench replicating the CDW, (b) c-AFM visualization of as-annealed CDW, probe bias +7 V and (в) c-AFM visualization of as-exposed CDW, probe bias +10 V

восстановительного отжига способствуют полному возврату высокой электропроводности.

Для того, чтобы определить, является эффект деградации электропроводности поверхностным или объемным, кристаллы после выдержки были сколоты. Хотя характер поверхности кристаллов после скола сильно отличается от поверхности после отжига, с-AFM сканы при приложении +10 В демонстрируют значения тока, схожие со значениями на поверхности до скалывания (рис. 5, а). Вместе с тем кристаллы, сколотые непосредственно после восстановительного отжига, обладают высокой электропроводностью ЗДС (рис. 5, б), т. е. деградация проводимости происходит во всем объеме кристалла.

Был подготовлен эксперимент, в котором эффект деградации электропроводности стимулирован за счет поглощения излучения вблизи края собственного поглощения кристалла. Бидоменный кристалл LN, прошедший восстановительный отжиг был облучен твердотельным УФ-лазером с длиной волны 320 нм и мощностью 5 мВт. Ультрафиолетовое излучение поглощается в приповерхностных слоях материала, вызывая локальный нагрев и генерацию дырочных поляронов [68]. Исследование ЗДС методом с-AFM до и после облучения показывает резкую деградацию электропроводности, вплоть до предела чувствительности СЗМ после 1 мин. облучения. Для облученного кристалла LN с-AFM изображения не визуализируют ЗДС в диапазоне сканирования до +20 В.

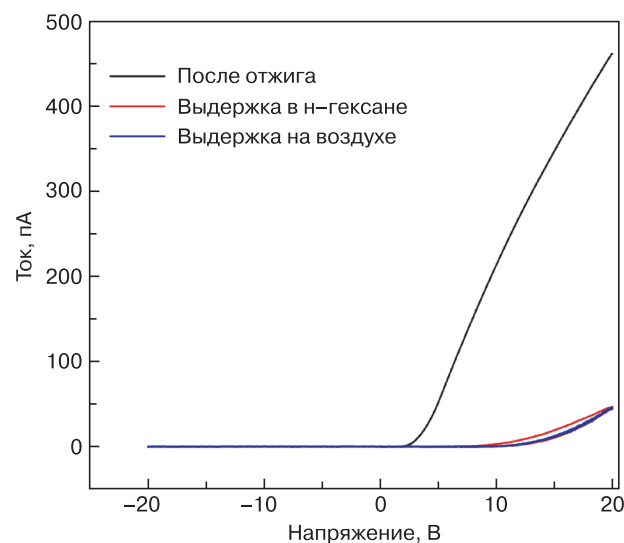


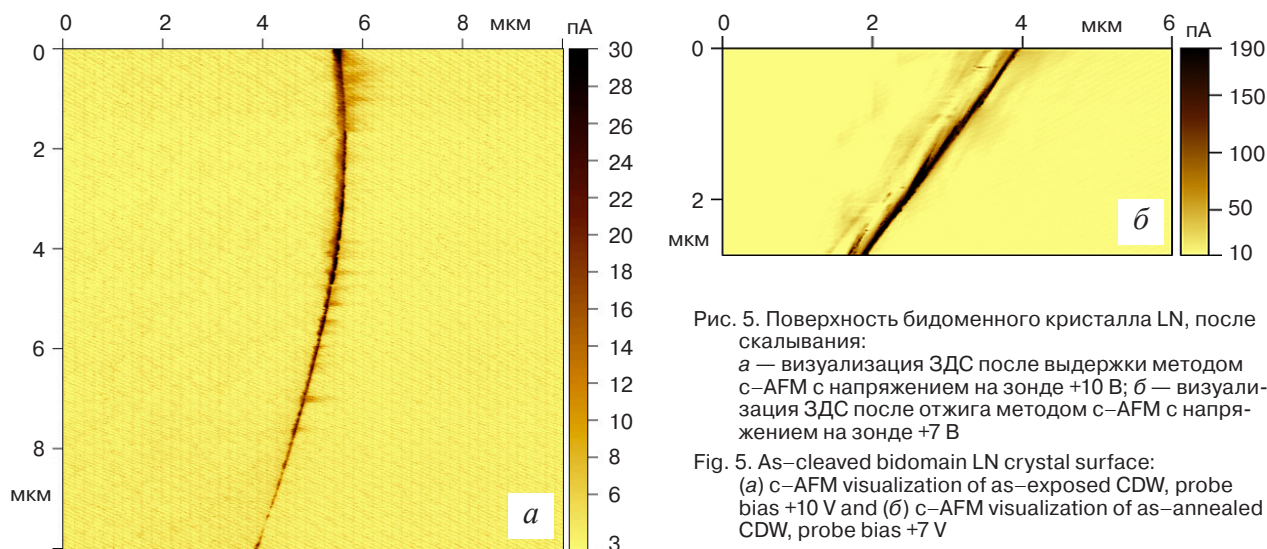
Рис. 4. Сравнение ВАХ бидоменных восстановленных кристаллов LN сразу после восстановления и после выдержки на воздухе и в н-гексане

Fig. 4. Comparison between I-V curves of reduced bidomain LN crystals as-reduced and after exposure in air and in n-hexane

Химическое восстановление кристаллов ниобата лития может быть описано следующим выражением [69]:



Свободные электроны зоны проводимости захватываются дефектом Nb_{Li} и Nb_{Nb} , каждый



из которых образует полярон малого радиуса. Со временем локализованные на соседних узлах решетки (вдоль полярной оси) поляроны $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ и $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ формируют устойчивую связанную пару — биполярон малого радиуса ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$)²⁻ [59, 60, 69—71]. Предположительно условия формирования связанных биполяронов отличаются на ЗДС и в монодоменной области.

Заключение

Исследован эффект деградации значения тока, фиксируемого при измерении ВАХ при помощи АСМ. Обнаружено, что электрофизические свойства бидоменных кристаллов LN, прошедших восстановительный отжиг не стабильны во времени и значение электропроводности на порядок деградирует после длительной выдержки. Установлено, что этот эффект не связан с влиянием окружающей атмосферы на поверхность, а предположительно обусловлен перераспределением носителей заряда, экранирующих связанный заряд ЗДС.

Библиографический список

1. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Svechnikov G.S., Gopalan V., Shur V.Y. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2011; 83(23): 235313. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.235313>
2. Wolba B., Seidel J., Cazorla C., Godau C., Haußmann A., Eng L.M. Resistor network modeling of conductive domain walls in lithium niobate. *Advanced Electronic Materials*. 2018; 4(1): 1700242. <https://doi.org/10.1002/aelm.201700242>
3. Schröder M., Haußmann A., Thiessen A., Soergel E., Woike T., Eng L.M. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals. *Advanced Functional Materials*. 2012; 22(18): 3936—3944. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201174>
4. Werner C.S., Herr S.J., Buse K., Sturman B., Soergel E., Razzaghi C., Breunig I. Large and accessible conductivity of charged domain walls in lithium niobate.

Scientific Reports. 2017; 7(1): 9862. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09703-2>

5. Vasudevan R.K., Wu W., Guest J.R., Baddorf A.P., Morozovska A.N., Eliseev E.A., Balke N., Nagarajan V., Maksymovych P., Kalinin S.V. Domain wall conduction and polarization-mediated transport in ferroelectrics. *Advanced Functional Materials*. 2013; 23(20): 2592—2616. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300085>
6. Gureev M.Y., Tagantsev A.K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2011; 83(18): 184104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184104>
7. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Ilina T.S., Shportenko A.S., Kiselev D.A., Turutin A.V., Temirov A.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Conductivity and memristive behavior of completely charged domain walls in reduced bidomain lithium niobate. *Journal of Materials Chemistry C*. 2021; 9(43): 15591—15607. <https://doi.org/10.1039/d1tc04170c>
8. Sluka T., Tagantsev A.K., Bednyakov P., Setter N. Free-electron gas at charged domain walls in insulating BaTiO₃. *Nature Communications*. 2013; 4(1): 1808. <https://doi.org/10.1038/ncomms2839>
9. Vul B.M., Guro G.M., Ivanchik I.I. Encountering domains in ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 1973; 6(1): 29—31. <https://doi.org/10.1080/00150197308237691>
10. Кислюк А.М., Ильина Т.С., Кубасов И.В., Киселев Д.А., Темиров А.А., Турутин А.В., Малинкович М.Д., Полисан А.А., Пархоменко Ю.Н. Формирование стабильных индуцированных доменов в области заряженной междоменной границы в ниобате лития с помощью зондовой микроскопии. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2019; 22(1): 5—17. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-1-5-17>
11. Alikin D.O., Ievlev A.V., Turygin A.P., Lobov A.I., Kalinin S.V., Shur V.Y. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals. *Applied Physics Letters*. 2015; 106(18): 182902. <https://doi.org/10.1063/14919872>
12. Schultheiß J., Rojac T., Meier D. Unveiling alternating current electronic properties at ferroelectric domain walls. *Advanced Electronic Materials*. 2022; 8(6): 2100996. <https://doi.org/10.1002/aelm.202100996>
13. Jiang A.-Q., Geng W.P., Lv P., Hong J., Jiang J., Wang C., Chai X.J., Lian J.W., Zhang Y., Huang R.,

- Zhang D.W., Scott J.F., Hwang C.S. Ferroelectric domain wall memory with embedded selector realized in LiNbO_3 single crystals integrated on Si wafers. *Nature Materials*. 2020; 19(11): 1188—1194. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0702-z>
14. Wang C., Jiang J., Chai X., Lian J., Hu X., Jiang A.Q. Energy-efficient ferroelectric domain wall memory with controlled domain switching dynamics. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020; 12(40): 44998—45004. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13534>
 15. Qian Y., Zhang Z., Liu Y., Xu J., Zhang G. Graphical direct writing of macroscale domain structures with nanoscale spatial resolution in nonpolar-cut lithium niobate on insulators. *Journal of Applied Physics*. 2022; 17: 054049. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.17.054049>
 16. Krestinskaya O., James A.P., Chua L.O. Neuromemristive circuits for edge computing: A review. *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*. 2020; 31(1): 4—23. <https://doi.org/10.1109/tnnls.2019.2899262>
 17. Chaudhary P., Lu H., Lipatov A., Ahmadi Z., McConville J.P.V., Sokolov A., Shield J.E., Sinitskii A., Gregg J.M., Gruverman A. Low-voltage domain-wall LiNbO_3 memristors. *Nano Letters*. 2020; 20(8): 5873—5878. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01836>
 18. McConville J.P.V., Lu H., Wang B., Tan Y., Cochard C., Conroy M., Moore K., Harvey A., Bangert U., Chen L., Gruverman A., Gregg J.M. Ferroelectric domain wall memristor. *Advanced Functional Materials*. 2020; 30(28): 2000109. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000109>
 19. Jiang J., Wang C., Chai X., Zhang Q., Hou X., Meng F., Gu L., Wang J., Jiang A.Q. Surface-bound domain penetration and large wall current. *Advanced Electronic Materials*. 2021; 7(3): 2000720. <https://doi.org/10.1002/aelm.202000720>
 20. Maksymovych P., Seidel J., Chu Y.H., Wu P., Badorf A.P., Chen L.-Q.Q., Kalinin S.V., Ramesh R. Dynamic conductivity of ferroelectric domain walls in BiFeO_3 . *Nano Letters*. 2011; 11(5): 1906—1912. <https://doi.org/10.1021/nl104363x>
 21. Lu H., Tan Y., McConville J.P.V., Ahmadi Z., Wang B., Conroy M., Moore K., Bangert U., Shield J.E., Chen L.Q., Gregg J.M., Gruverman A. Electrical tunability of domain wall conductivity in LiNbO_3 thin films. *Advanced Materials*. 2019; 31(48): 1902890. <https://doi.org/10.1002/adma.201902890>
 22. Shur V.Y., Rumyantsev E.L., Nikolaeva E.V., Shishkin E.I. Formation and evolution of charged domain walls in congruent lithium niobate. *Applied Physics Letters*. 2000; 77(22): 3636—3638. <https://doi.org/10.1063/1.1329327>
 23. Ievlev A.V., Alikin D.O., Morozovska A.N., Varenyk O.V., Eliseev E.A., Kholkin A.L., Shur V.Y., Kalinin S.V. Symmetry breaking and electrical frustration during tip-induced polarization switching in the nonpolar cut of lithium niobate single crystals. *ACS Nano*. 2015; 9(1): 769—777. <https://doi.org/10.1021/nn506268g>
 24. Turygin A.P., Alikin D.O., Kosobokov M.S., Ievlev A.V., Shur V.Y. Self-organized formation of quasi-regular ferroelectric nanodomain structure on the nonpolar cuts by grounded SPM tip. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018; 10(42): 36211—36217. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10220>
 25. Ievlev A.V., Morozovska A.N., Shur V.Y., Kalinin S.V. Ferroelectric switching by the grounded scanning probe microscopy tip. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2015; 91(21): 214109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214109>
 26. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Bidomain ferroelectric crystals: properties and prospects of application. *Russian Microelectronics*. 2021; 50(8): 571—616. <https://doi.org/10.1134/S1063739721080035>
 27. Evlanova N.L., Rashkovich L.N. Annealing effect on domain-structure of lithium meta-niobate single-crystals. *Soviet Physics, Solid State*. 1974; 16: 354.
 28. Ohnishi N. An etching study on a heat-induced layer at the positive-domain surface of LiNbO_3 . *Japanese Journal of Applied Physics*. 1977; 16(6): 1069—1070. <https://doi.org/10.1143/jjap.16.1069>
 29. Kubasov I.V., Timshina M.S., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Bykov A.S., Parkhomenko Y.N. Interdomain region in single-crystal lithium niobate bimorph actuators produced by light annealing. *Crystallography Reports*. 2015; 60(5): 700—705. <https://doi.org/10.1134/S1063774515040136>
 30. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Bykov A.S., Malinkovich M.D., Zhukov R.N., Kiselev D.A., Ksenich S.V., Temirov A.A., Timushkin N.G., Parkhomenko Y.N. Bidomain structures formed in lithium niobate and lithium tantalate single crystals by light annealing. *Crystallography Reports*. 2016; 61(2): 258—262. <https://doi.org/10.1134/S1063774516020115>
 31. Kugel V.D., Rosenman G. Domain inversion in heat-treated LiNbO_3 crystals. *Applied Physics Letters*. 1993; 62(23): 2902—2904. <https://doi.org/10.1063/1.109191>
 32. Rosenman G., Kugel V.D., Shur D. Diffusion-induced domain inversion in ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 1995; 172(1): 7—18. <https://doi.org/10.1080/00150199508018452>
 33. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Partial domain inversion in LiNbO_3 plates and its applications to piezoelectric devices. In: *IEEE 1986 Ultrasonics Symposium*. Williamsburg, VA, USA. 17–19 November 1986. USA: IEEE; 2005:719—722. <https://doi.org/10.1109/ultsym.1986.198828>
 34. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO_3 plates by heat treatment. *Applied Physics Letters*. 1987; 50(20): 1413—1414. <https://doi.org/10.1063/1.97838>
 35. Nakamura K., Shimizu H. Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton-exchanged LiTaO_3 . *Applied Physics Letters*. 1990; 56(16): 1535—1536. <https://doi.org/10.1063/1.103213>
 36. Zhu Y.Y., Zhu S.N., Hong J.F., Ming N. Ben domain inversion in LiNbO_3 by proton exchange and quick heat treatment. *Applied Physics Letters*. 1994; 65(5): 558—560. <https://doi.org/10.1063/1.112295>
 37. Zhang Z.Y., Zhu Y.Y., Zhu S.N., Ming N. Ben domain inversion by Li_2O out-diffusion or proton exchange followed by heat treatment in LiTaO_3 and LiNbO_3 . *Physica Status Solidi A: Applied Research*. 1996; 153(1): 275—279. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211530128>
 38. Åhlfeldt H., Webjörn J., Arvidsson G. Periodic domain inversion and generation of blue light in lithium tantalate waveguides. *IEEE Photonics Technology Letters*. 1991; 3(7): 638—639. <https://doi.org/10.1109/68.87938>
 39. Bykov A.S., Grigoryan S.G., Zhukov R.N., Kiselev D.A., Ksenich S.V., Kubasov I.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method. *Russian Microelectronics*. 2014; 43(8): 536—542. <https://doi.org/10.1134/S1063739714080034>

40. Tasson M., Legal H., Peuzin J.C., Lissalde F.C. Mécanismes d'orientation de la polarisation spontanée dans le niobate de lithium au voisinage du point de Curie. *Physica Status Solidi A: Applied Research*. 1975; 31(2): 729—737. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210310246>
41. Tasson M., Legal H., Gay J.C., Peuzin J.C., Lissalde F.C. Piezoelectric study of poling mechanism in lithium niobate crystals at temperature close to the curie point. *Ferroelectrics*. 1976; 13(1): 479—481. <https://doi.org/10.1080/00150197608236646>
42. Luh Y.S., Feigelson R.S., Fejer M.M., Byer R.L. Ferroelectric domain structures in LiNbO₃ single-crystal fibers. *Journal of Crystal Growth*. 1986; 78(1): 135—143. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90510-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90510-5)
43. Blagov A.E., Bykov A.S., Kubasov I.V., Malinkovich M.D., Pisarevskii Y.V., Targonskii A.V., Eliovich I.A., Kovalchuk M.V. An electromechanical X-ray optical element based on a hysteresis-free monolithic bimorph crystal. *Instruments and Experimental Techniques*. 2016; 59(5): 728—732. <https://doi.org/10.1134/S0020441216050043>
44. Marchenkov N., Kulikov A., Targonsky A., Eliovich Y., Pisarevsky Y., Seregin A., Blagov A., Kovalchuk M. LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Resonant mode. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2019; 293(10): 48—55. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.04.028>
45. Kulikov A., Blagov A., Marchenkov N., Targonsky A., Eliovich Y., Pisarevsky Y., Kovalchuk M. LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Static and quasistatic modes. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2019; 291(6): 68—74. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.03.041>
46. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Bending vibrator consisting of a LiNbO₃ plate with a ferroelectric inversion layer. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1987; 26(S2): 198. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.26S2.198>
47. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO₃ plates with a ferroelectric inversion layer. *Ferroelectrics*. 1989; 93(1): 211—216. <https://doi.org/10.1080/00150198908017348>
48. Nakamura K. Antipolarity domains formed by heat treatment of ferroelectric crystals and their applications. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1992; 31(S1): 9—13. <https://doi.org/10.7567/jjaps.31s1.9>
49. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using LiNbO₃ plates with an inversion layer. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1993; 32(5S): 2415—2417. <https://doi.org/10.1143/jjap.32.2415>
50. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Bykov A.S., Kiselev D.A., Temirov A., Zhukov R.N., Sobolev N.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal. *Sensors (Switzerland)*. 2019; 19(3): 614. <https://doi.org/10.3390/s19030614>
51. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Kholkin A.L., Sobolev N.A. Highly sensitive magnetic field sensor based on a metglas/bidomain lithium niobate composite shaped in form of a tuning fork. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019; 486. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.061>
52. Vidal J.V., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Parkhomov O.V., Sobolev N.A., Kholkin A.L. Low-frequency vibration energy harvesting with bidomain LiNbO₃ single crystals. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 2019; 66(9): 1480—1487. <https://doi.org/10.1109/tuffc.2019.2908396>
53. Vidal J.V., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Sobolev N.A., Kholkin A.L. Dual vibration and magnetic energy harvesting with bidomain LiNbO₃-based composite. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 2020; 67(6): 1219—1229. <https://doi.org/10.1109/tuffc.2020.2967842>
54. Godau C., Kämpfe T., Thiessen A., Eng L.M., Haubmann A. Enhancing the domain wall conductivity in lithium niobate single crystals. *ACS Nano*. 2017; 11(5): 4816—4824. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01199>
55. Volk T.R., Gainutdinov R.V., Zhang H.H. Domain-wall conduction in AFM-written domain patterns in ion-sliced LiNbO₃ films. *Applied Physics Letters*. 2017; 110(13): 1—6. <https://doi.org/10.1063/1.4978857>
56. Schröder M., Chen X., Haubmann A., Thiessen A., Poppe J., Bonnell D.A., Eng L.M. Nanoscale and macroscopic electrical ac transport along conductive domain walls in lithium niobate single crystals. *Materials Research Express*. 2014; 1(3): 035012. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/3/035012>
57. Jorgensen P.J., Bartlett R.W. High temperature transport processes in lithium niobate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1969; 30(12): 2639—2648. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90037-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90037-7)
58. Limb Y., Cheng K.W., Smyth D.M. Composition and electrical properties in LiNbO₃. *Ferroelectrics*. 1981; 38(1): 813—816. <https://doi.org/10.1080/00150198108209546>
59. Schirmer O.F., Thiemann O., Wöhlecke M. Defects in LiNbO₃-I. Experimental aspects. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1991; 52(1): 185—200. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90064-7)
60. Garcia-Cabanes A., Dieguez E., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. Contributing bands to the optical absorption of reduced LiNbO₃: thermal and optical excitation. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1989; 1(36): 6453—6462. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/36/013>
61. Bordui P.F., Jundt D.H., Standifer E.M., Norwood R.G., Sawin R.L., Galipeau J.D. Chemically reduced lithium niobate single crystals: Processing, properties and improved surface acoustic wave device fabrication and performance. *Journal of Applied Physics*. 1999; 85(7): 3766—3769. <https://doi.org/10.1063/1.369775>
62. Arizmendi L., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. Defects induced in pure and doped LiNbO₃ by irradiation and thermal reduction. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1984; 17(3): 515—529. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/3/021>
63. Shi J., Fritze H., Weidenfelder A., Swanson C., Fielitz P., Borchardt G., Becker K.-D. Optical absorption of electronic defects and chemical diffusion in vapor transport equilibrated lithium niobate at high temperatures. *Solid State Ionics*. 2014; 262: 904—907. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.025>
64. Esin A.A., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Y. The electronic conductivity in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family. *Ferroelectrics*. 2016; 496(1): 102—109. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157438>
65. Shportenkov A.S., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Kubasov I.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Effect of contact phenomena on the electrical conductivity of re-

duced lithium niobate. *Modern Electronic Materials*. 2021; 7(4): 167—175. <https://doi.org/10.3897/j.moem.7.4.78569>

66. Kislyuk A.M., Ilina T.S., Kubasov I.V., Kiselev D.A., Temirov A.A., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Polisan A.A., Parkhomenko Y.N. Tailoring of stable induced domains near a charged domain wall in lithium niobate by probe microscopy. *Modern Electronic Materials*. 2019; 5(2): 51—60. <https://doi.org/10.3897/j.moem.5.2.51314>

67. Lushkin A.Y., Nazarenko V.B., Pilipchak K.N., Shnyukov V.F., Naumovets A.G. The impact of annealing and evaporation of crystals on their surface composition. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1999; 32(1): 9—15. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/1/003>

68. Schirmer O.F., Imlau M., Merschjann C., Schoke B. Electron small polarons and bipolarons in LiNbO₃. *Journal*

of Physics: Condensed Matter. 2009; 21(12): 123201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/12/123201>

69. Dutt D.A., Feigl F.J., DeLeo G.G. Optical absorption and electron paramagnetic resonance studies of chemically reduced congruent lithium niobate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1990; 51(5): 407—415. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90175-F](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90175-F)

70. Jhans H., Honig J.M., Rao C.N.R. Optical properties of reduced LiNbO₃. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1986; 19(19): 3649—3658. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/19/019>

71. Imlau M., Badorreck H., Merschjann C. Optical nonlinearities of small polarons in lithium niobate. *Applied Physics Reviews*. 2015; 2(4): 040606. <https://doi.org/10.1063/1.4931396>

References

1. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Svechnikov G.S., Gopalan V., Shur V.Y. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2011; 83(23): 235313. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.235313>

2. Wolba B., Seidel J., Cazorla C., Godau C., Haußmann A., Eng L.M. Resistor network modeling of conductive domain walls in lithium niobate. *Advanced Electronic Materials*. 2018; 4(1): 1700242. <https://doi.org/10.1002/aelm.201700242>

3. Schröder M., Haußmann A., Thiessen A., Soergel E., Woike T., Eng L.M. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals. *Advanced Functional Materials*. 2012; 22(18): 3936—3944. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201174>

4. Werner C.S., Herr S.J., Buse K., Sturman B., Soergel E., Razzaghi C., Breunig I. Large and accessible conductivity of charged domain walls in lithium niobate. *Scientific Reports*. 2017; 7(1): 9862. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09703-2>

5. Vasudevan R.K., Wu W., Guest J.R., Baddorf A.P., Morozovska A.N., Eliseev E.A., Balke N., Nagarajan V., Maksymovych P., Kalinin S.V. Domain wall conduction and polarization-mediated transport in ferroelectrics. *Advanced Functional Materials*. 2013; 23(20): 2592—2616. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300085>

6. Gureev M.Y., Tagantsev A.K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2011; 83(18): 184104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184104>

7. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Ilina T.S., Shportenko A.S., Kiselev D.A., Turutin A.V., Temirov A.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Conductivity and memristive behavior of completely charged domain walls in reduced bidomain lithium niobate. *Journal of Materials Chemistry C*. 2021; 9(43): 15591—15607. <https://doi.org/10.1039/d1tc04170c>

8. Sluka T., Tagantsev A.K., Bednyakov P., Setter N. Free-electron gas at charged domain walls in insulating BaTiO₃. *Nature Communications*. 2013; 4(1): 1808. <https://doi.org/10.1038/ncomms2839>

9. Vul B.M., Guro G.M., Ivanchik I.I. Encountering domains in ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 1973; 6(1): 29—31. <https://doi.org/10.1080/00150197308237691>

10. Kislyuk A.M., Ilina T.S., Kubasov I.V., Kiselev D.A., Temirov A.A., Turutin A.A., Malinkovich M.D., Polisan A.A., Parkhomenko Yu.N. Formation of stable induced domains at charged domain boundary in lithium niobate using scanning probe microscopy. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2019; 22(1): 5—17. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-1-5-17>

11. Alikin D.O., Ievlev A.V., Turygin A.P., Lobov A.I., Kalinin S.V., Shur V.Y. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals. *Applied Physics Letters*. 2015; 106(18): 182902. <https://doi.org/10.1063/1.4919872>

12. Schultheiß J., Rojac T., Meier D. Unveiling alternating current electronic properties at ferroelectric domain walls. *Advanced Electronic Materials*. 2022; 8(6): 2100996. <https://doi.org/10.1002/aelm.202100996>

13. Jiang A.-Q., Geng W.P., Lv P., Hong J., Jiang J., Wang C., Chai X.J., Lian J.W., Zhang Y., Huang R., Zhang D.W., Scott J.F., Hwang C.S. Ferroelectric domain wall memory with embedded selector realized in LiNbO₃ single crystals integrated on Si wafers. *Nature Materials*. 2020; 19(11): 1188—1194. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0702-z>

14. Wang C., Jiang J., Chai X., Lian J., Hu X., Jiang A.Q. Energy-efficient ferroelectric domain wall memory with controlled domain switching dynamics. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020; 12(40): 44998—45004. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13534>

15. Qian Y., Zhang Z., Liu Y., Xu J., Zhang G. Graphical direct writing of macroscale domain structures with nanoscale spatial resolution in nonpolar-cut lithium niobate on insulators. *Journal of Applied Physics*. 2022; 17: 054049. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.17.054049>

16. Krestinskaya O., James A.P., Chua L.O. Neuromemristive circuits for edge computing: A review. *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*. 2020; 31(1): 4—23. <https://doi.org/10.1109/TNNLS.2019.2899262>

17. Chaudhary P., Lu H., Lipatov A., Ahmadi Z., McConville J.P.V., Sokolov A., Shield J.E., Sinitskii A., Gregg J.M., Gruverman A. Low-voltage domain-wall LiNbO₃ memristors. *Nano Letters*. 2020; 20(8): 5873—5878. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01836>

18. McConville J.P.V., Lu H., Wang B., Tan Y., Cochard C., Conroy M., Moore K., Harvey A., Bangert U., Chen L., Gruverman A., Gregg J.M. Ferroelectric domain wall memristor. *Advanced Functional Materials*. 2020; 30(28): 2000109. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000109>

19. Jiang J., Wang C., Chai X., Zhang Q., Hou X., Meng F., Gu L., Wang J., Jiang A.Q. Surface-bound domain penetration and large wall current. *Advanced Elec-*

- tronic Materials*. 2021; 7(3): 2000720. <https://doi.org/10.1002/aelm.202000720>
20. Maksymovych P., Seidel J., Chu Y.H., Wu P., Bad-dorf A.P., Chen L.-Q.Q., Kalinin S.V., Ramesh R. Dynamic conductivity of ferroelectric domain walls in BiFeO_3 . *Nano Letters*. 2011; 11(5): 1906—1912. <https://doi.org/10.1021/nl104363x>
 21. Lu H., Tan Y., McConville J.P.V., Ahmadi Z., Wang B., Conroy M., Moore K., Bangert U., Shield J.E., Chen L.Q., Gregg J.M., Gruverman A. Electrical tunability of domain wall conductivity in LiNbO_3 thin films. *Advanced Materials*. 2019; 31(48): 1902890. <https://doi.org/10.1002/adma.201902890>
 22. Shur V.Y., Rumyantsev E.L., Nikolaeva E.V., Shishkin E.I. Formation and evolution of charged domain walls in congruent lithium niobate. *Applied Physics Letters*. 2000; 77(22): 3636—3638. <https://doi.org/10.1063/1.1329327>
 23. Ievlev A.V., Alikin D.O., Morozovska A.N., Varen-yuk O.V., Eliseev E.A., Kholkin A.L., Shur V.Y., Kalinin S.V. Symmetry breaking and electrical frustration during tip-induced polarization switching in the nonpolar cut of lithium niobate single crystals. *ACS Nano*. 2015; 9(1): 769—777. <https://doi.org/10.1021/nn506268g>
 24. Turygin A.P., Alikin D.O., Kosobokov M.S., Ievlev A.V., Shur V.Y. Self-organized formation of quasi-regular ferroelectric nanodomain structure on the nonpolar cuts by grounded SPM tip. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018; 10(42): 36211—36217. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10220>
 25. Ievlev A.V., Morozovska A.N., Shur V.Y., Kalin-in S.V. Ferroelectric switching by the grounded scanning probe microscopy tip. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2015; 91(21): 214109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214109>
 26. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Bidomain ferroelectric crystals: properties and prospects of application. *Russian Microelectronics*. 2021; 50(8): 571—616. <https://doi.org/10.1134/S1063739721080035>
 27. Evlanova N.L., Rashkovich L.N. Annealing effect on domain-structure of lithium meta-niobate single-crystals. *Soviet Physics, Solid State*. 1974; 16: 354.
 28. Ohnishi N. An etching study on a heat-induced layer at the positive-domain surface of LiNbO_3 . *Japanese Journal of Applied Physics*. 1977; 16(6): 1069—1070. <https://doi.org/10.1143/jjap.16.1069>
 29. Kubasov I.V., Timshina M.S., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Bykov A.S., Parkhomenko Y.N. Interdomain region in single-crystal lithium niobate bimorph actuators produced by light annealing. *Crystallography Reports*. 2015; 60(5): 700—705. <https://doi.org/10.1134/S1063774515040136>
 30. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Bykov A.S., Malinkovich M.D., Zhukov R.N., Kiselev D.A., Ksenich S.V., Temirov A.A., Timushkin N.G., Parkhomenko Y.N. Bi-domain structures formed in lithium niobate and lithium tantalate single crystals by light annealing. *Crystallography Reports*. 2016; 61(2): 258—262. <https://doi.org/10.1134/S1063774516020115>
 31. Kugel V.D., Rosenman G. Domain inversion in heat-treated LiNbO_3 crystals. *Applied Physics Letters*. 1993; 62(23): 2902—2904. <https://doi.org/10.1063/1.109191>
 32. Rosenman G., Kugel V.D., Shur D. Diffusion-induced domain inversion in ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 1995; 172(1): 7—18. <https://doi.org/10.1080/00150199508018452>
 33. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Partial domain inversion in LiNbO_3 plates and its applications to piezoelectric devices. In: *IEEE 1986 Ultrasonics Symposium*. Williamsburg, VA, USA. 17—19 November 1986. USA: IEEE; 2005: 719—722. <https://doi.org/10.1109/ULT-SYM.1986.198828>
 34. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO_3 plates by heat treatment. *Applied Physics Letters*. 1987; 50(20): 1413—1414. <https://doi.org/10.1063/1.97838>
 35. Nakamura K., Shimizu H. Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton-exchanged LiTaO_3 . *Applied Physics Letters*. 1990; 56(16): 1535—1536. <https://doi.org/10.1063/1.103213>
 36. Zhu Y.Y., Zhu S.N., Hong J.F., Ming N. Ben domain inversion in LiNbO_3 by proton exchange and quick heat treatment. *Applied Physics Letters*. 1994; 65(5): 558—560. <https://doi.org/10.1063/1.112295>
 37. Zhang Z.Y., Zhu Y.Y., Zhu S.N., Ming N. Ben domain inversion by Li_2O out-diffusion or proton exchange followed by heat treatment in LiTaO_3 and LiNbO_3 . *Physica Status Solidi A: Applied Research*. 1996; 153(1): 275—279. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211530128>
 38. Åhlfeldt H., Webjörn J., Arvidsson G. Periodic domain inversion and generation of blue light in lithium tantalate waveguides. *IEEE Photonics Technology Letters*. 1991; 3(7): 638—639. <https://doi.org/10.1109/68.87938>
 39. Bykov A.S., Grigoryan S.G., Zhukov R.N., Kiselev D.A., Ksenich S.V., Kubasov I.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method. *Russian Microelectronics*. 2014; 43(8): 536—542. <https://doi.org/10.1134/S1063739714080034>
 40. Tasson M., Legal H., Peuzin J.C., Lissalde F.C. Mécanismes d'orientation de la polarisation spontanée dans le niobate de lithium au voisinage du point de Curie. *Physica Status Solidi A: Applied Research*. 1975; 31(2): 729—737. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210310246>
 41. Tasson M., Legal H., Gay J.C., Peuzin J.C., Lissalde F.C. Piezoelectric study of poling mechanism in lithium niobate crystals at temperature close to the curie point. *Ferroelectrics*. 1976; 13(1): 479—481. <https://doi.org/10.1080/00150197608236646>
 42. Luh Y.S., Feigelson R.S., Fejer M.M., Byer R.L. Ferroelectric domain structures in LiNbO_3 single-crystal fibers. *Journal of Crystal Growth*. 1986; 78(1): 135—143. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90510-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90510-5)
 43. Blagov A.E., Bykov A.S., Kubasov I.V., Malinkovich M.D., Pisarevskii Y.V., Targonskii A.V., Eliovich I.A., Kovalchuk M.V. An electromechanical X-ray optical element based on a hysteresis-free monolithic bimorph crystal. *Instruments and Experimental Techniques*. 2016; 59(5): 728—732. <https://doi.org/10.1134/S0020441216050043>
 44. Marchenkov N., Kulikov A., Targonsky A., Eliovich Y., Pisarevsky Y., Seregin A., Blagov A., Kovalchuk M. LiNbO_3 -based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Resonant mode. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2019; 293(10): 48—55. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.04.028>
 45. Kulikov A., Blagov A., Marchenkov N., Targonsky A., Eliovich Y., Pisarevsky Y., Kovalchuk M. LiNbO_3 -based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Static and quasistatic modes. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2019; 291(6): 68—74. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.03.041>

46. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Bending Vibrator consisting of a LiNbO_3 plate with a ferroelectric inversion layer. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1987; 26(S2): 198. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.26S2.198>
47. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO_3 plates with a ferroelectric inversion layer. *Ferroelectrics*. 1989; 93(1): 211—216. <https://doi.org/10.1080/00150198908017348>
48. Nakamura K. Antipolarity domains formed by heat treatment of ferroelectric crystals and their applications. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1992; 31(S1): 9—13. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.31S1.9>
49. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using LiNbO_3 plates with an inversion layer. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1993; 32(5S): 2415—2417. <https://doi.org/10.1143/JJAP.32.2415>
50. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Bykov A.S., Kiselev D.A., Temirov A., Zhukov R.N., Sobolev N.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal. *Sensors (Switzerland)*. 2019; 19(3): 614. <https://doi.org/10.3390/s19030614>
51. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Kholkin A.L., Sobolev N.A. Highly sensitive magnetic field sensor based on a metglas/bidomain lithium niobate composite shaped in form of a tuning fork. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019; 486. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.061>
52. Vidal J.V., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Parkhomov O.V., Sobolev N.A., Kholkin A.L. Low-frequency vibration energy harvesting with bidomain LiNbO_3 single crystals. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 2019; 66(9): 1480—1487. <https://doi.org/10.1109/tuffc.2019.2908396>
53. Vidal J.V., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Sobolev N.A., Kholkin A.L. Dual vibration and magnetic energy harvesting with bidomain LiNbO_3 -based composite. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 2020; 67(6): 1219—1229. <https://doi.org/10.1109/tuffc.2020.2967842>
54. Godau C., Kämpfe T., Thiessen A., Eng L.M., Haubmann A. Enhancing the domain wall conductivity in lithium niobate single crystals. *ACS Nano*. 2017; 11(5): 4816—4824. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01199>
55. Volk T.R., Gainutdinov R.V., Zhang H.H. Domain-wall conduction in AFM-written domain patterns in ion-sliced LiNbO_3 films. *Applied Physics Letters*. 2017; 110(13): 1—6. <https://doi.org/10.1063/1.4978857>
56. Schröder M., Chen X., Haubmann A., Thiessen A., Poppe J., Bonnell D.A., Eng L.M. Nanoscale and macroscopic electrical ac transport along conductive domain walls in lithium niobate single crystals. *Materials Research Express*. 2014; 1(3): 035012. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/3/035012>
57. Jorgensen P.J., Bartlett R.W. High temperature transport processes in lithium niobate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1969; 30(12): 2639—2648. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90037-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90037-7)
58. Limb Y., Cheng K.W., Smyth D.M. Composition and electrical properties in LiNbO_3 . *Ferroelectrics*. 1981; 38(1): 813—816. <https://doi.org/10.1080/00150198108209546>
59. Schirmer O.F., Thiemann O., Wöhlecke M. Defects in LiNbO_3 —I. Experimental aspects. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1991; 52(1): 185—200. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90064-7)
60. Garcia-Cabanes A., Dieguez E., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. Contributing bands to the optical absorption of reduced LiNbO_3 : thermal and optical excitation. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1989; 1(36): 6453—6462. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/36/013>
61. Bordui P.F., Jundt D.H., Standifer E.M., Norwood R.G., Sawin R.L., Galipeau J.D. Chemically reduced lithium niobate single crystals: Processing, properties and improved surface acoustic wave device fabrication and performance. *Journal of Applied Physics*. 1999; 85(7): 3766—3769. <https://doi.org/10.1063/1.369775>
62. Arizmendi L., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. Defects induced in pure and doped LiNbO_3 by irradiation and thermal reduction. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1984; 17(3): 515—529. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/3/021>
63. Shi J., Fritze H., Weidenfelder A., Swanson C., Fielitz P., Borchardt G., Becker K.-D. Optical absorption of electronic defects and chemical diffusion in vapor transport equilibrated lithium niobate at high temperatures. *Solid State Ionics*. 2014; 262: 904—907. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.025>
64. Esin A.A., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Y. The electronic conductivity in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family. *Ferroelectrics*. 2016; 496(1): 102—109. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157438>
65. Shportenkov A.S., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Kubasov I.V., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Effect of contact phenomena on the electrical conductivity of reduced lithium niobate. *Modern Electronic Materials*. 2021; 7(4): 167—175. <https://doi.org/10.3897/j.moem.7.4.78569>
66. Kislyuk A.M., Ilina T.S., Kubasov I.V., Kiselev D.A., Temirov A.A., Turutin A.V., Malinkovich M.D., Polisan A.A., Parkhomenko Y.N. Tailoring of stable induced domains near a charged domain wall in lithium niobate by probe microscopy. *Modern Electronic Materials*. 2019; 5(2): 51—60. <https://doi.org/10.3897/j.moem.5.2.51314>
67. Lushkin A.Y., Nazarenko V.B., Pilipchak K.N., Shnyukov V.F., Naumovets A.G. The impact of annealing and evaporation of crystals on their surface composition. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1999; 32(1): 9—15. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/1/003>
68. Schirmer O.F., Imlau M., Merschjann C., Schoke B. Electron small polarons and bipolarons in LiNbO_3 . *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009; 21(12): 123201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/12/123201>
69. Dutt D.A., Feigl F.J., DeLeo G.G. Optical absorption and electron paramagnetic resonance studies of chemically reduced congruent lithium niobate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1990; 51(5): 407—415. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90175-F](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90175-F)
70. Jhans H., Honig J.M., Rao C.N.R. Optical properties of reduced LiNbO_3 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1986; 19(19): 3649—3658. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/19/019>
71. Imlau M., Badorreck H., Merschjann C. Optical nonlinearities of small polarons in lithium niobate. *Applied Physics Reviews*. 2015; 2(4): 040606. <https://doi.org/10.1063/1.4931396>

Информация об авторах / Information about the authors

Кислюк Александр Михайлович — научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7185-8715>; e-mail: akislyuk94@gmail.com

Ильина Татьяна Сергеевна — студент магистратуры; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1641-1731>; e-mail: iltany94@mail.ru

Кубасов Илья Викторович — ассистент; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6569-466X>; e-mail: kubasov.ilya@gmail.com

Киселев Дмитрий Александрович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1047-3007>; e-mail: dm.kiselev@gmail.com

Темиров Александр Анатольевич — ассистент; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9965-1046>; e-mail: temirov.alex@yandex.ru

Турутин Андрей Владимирович — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1090-3441>; e-mail: aturutin92@gmail.com

Шпортенко Андрей Сергеевич — младший научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7658-2620>; e-mail: Andrei.shportenکو@yandex.ru

Малинкович Михаил Давыдович — канд. физ.-мат. наук, доцент; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9531-6072>; e-mail: malinkovich@yandex.ru

Пархоменко Юрий Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, научный консультант; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; научный консультант; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1970-9867>; e-mail: parkh@rambler.ru

Alexander M. Kislyuk — 1st Category Engineer, Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7185-8715>; e-mail: akislyuk94@gmail.com

Tatiana S. Ilina — Master's Student; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1641-1731>; e-mail: iltany94@mail.ru

Ilya V. Kubasov — Assistant; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6569-466X>; e-mail: kubasov.ilya@gmail.com

Dmitry A. Kiselev — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1047-3007>; e-mail: dm.kiselev@gmail.com

Alexander A. Temirov — Assistant; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9965-1046>; e-mail: temirov.alex@yandex.ru

Andrey V. Turutin — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1090-3441>; e-mail: aturutin92@gmail.com

Andrey S. Shportenکو — Junior Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7658-2620>; e-mail: Andrei.shportenکو@yandex.ru

Mikhail D. Malinkovich — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9531-6072>; e-mail: malinkovich@yandex.ru

Yuri N. Parkhomenko — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Scientific Consultant, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; Scientific Consultant; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2 Elektrodная Str., Moscow 111524, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1970-9867>; e-mail: parkh@rambler.ru

Поступила в редакцию 01.10.2021; поступила после доработки 01.11.2021; принята к публикации 23.12.2021
Received 1 October 2021; Revised 1 November 2021; Accepted 23 December 2021

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 1. С. 52—63.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-1-52-63

УДК 621.315

Кислородная нестехиометрия и магнитные свойства легированных манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$

© 2022 г. Н. А. Каланда¹✉, М. В. Ярмолич¹, А. Л. Гурский², А. В. Петров¹,
А. Л. Желудкевич¹, О. В. Игнатенко¹, М. Сердечнова³

¹ Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь

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

³ Helmholtz-Zentrum Hereon, 1 Max-Planck-Straße, Geesthacht 21502, Germany

✉ Автор для переписки: kalanda@physics.by

Аннотация. В работе рассматривали получение твердых растворов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ с различным содержанием кислорода методом твердофазных реакций. На основании исследования динамики изменения кислородного индекса ($3 - \delta$) в ходе нагревания образцов, установлено образование напряженного состояния в их зернах в результате отжига. Это приводит к уменьшению подвижности кислородных вакансий в процессе восстановления катионов по схеме $\text{Mn}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ и объясняет уменьшение количества выделившегося кислорода при увеличении δ и скорости нагрева образцов. При изучении магнитных свойств полученных образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ обнаружено, что температурные зависимости намагниченности подчиняются закону Кюри—Вейсса и по мере возрастания дефицита кислорода температура Кюри для твердых растворов уменьшается. Установлено, что в низкотемпературной области зависимости $M(T)$, измеренной в режиме охлаждения без поля (ZFC-режиме) при $T < T_B$, частицы находятся в замороженном ферромагнитном состоянии. Наличие ферромагнетизма при $T > T_B$ приводит к магнитоупорядоченному состоянию, при котором результирующий магнитный момент частицы магнетика подвержен влиянию тепловых флуктуаций. При рассмотрении температурных значений намагниченности образцов лантан-стронциевых манганитов, обнаружено, что с ростом температуры в низкотемпературной области происходит нарушение магнитного упорядочения из-за возбуждения магнонов с квадратичной зависимостью энергии от волнового вектора, число которых растет пропорционально $T^{3/2}$, что приводит к уменьшению намагниченности манганита. Наблюдаемая температурная зависимость намагниченности, измеренная в режиме охлаждения во внешнем поле (FC-режиме) была аппроксимирована с учетом квадратичного и неквадратичного закона дисперсии спектра магнонов.

Ключевые слова: легированные манганиты, кислородная нестехиометрия, температурная зависимость намагниченности, температура Кюри, константа Блоха, константа обменного взаимодействия

Благодарность: Коллектив авторов выражает благодарность за поддержку работы в рамках проекта Европейского Союза H2020–MSCA–RISE–2018–823942 – FUNCOAT и в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № F21ISR–0004.

Для цитирования: Каланда Н.А., Ярмолич М.В., Гурский А.Л., Петров А.В., Желудкевич А.Л., Игнатенко О.В., Сердечнова М. Кислородная нестехиометрия и магнитные свойства легированных манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. *Известия вузов. Материалы электрон. техники*. 2022; 25(1): 52–63. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-52-63>

Oxygen nonstoichiometry and magnetic properties of doped manganites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

N. A. Kalanda¹✉, M. V. Yarmolich¹, A. L. Gurskii²,
A. V. Petrov¹, A. L. Zhaludkevich¹, O. V. Ignatenko¹, M. Serdechnova³

¹ *Scientific–Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus,
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus*

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

³ *Helmholtz–Zentrum Hereon, 1 Max–Planck–Straße, Geesthacht 21502, Germany*

✉ Corresponding author: kalanda@physics.by

Abstract. In this work, solid solutions of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ with different oxygen content were obtained by the solid–phase reactions technique. Based on the investigation of the dynamics of changes in the oxygen index ($3 - \delta$) during heating of the samples, the formation of a stressed state in their grains as a result of annealing was established. This results in a decrease in the mobility of oxygen vacancies during the reduction of cations according to the $\text{Mn}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ scheme and explains the decrease of released oxygen amount with an increase of δ as well as the heating rate of the samples. When studying the magnetic properties of the obtained samples, it was found that the temperature dependence of the magnetization obeys the Curie–Weiss law and as the oxygen deficiency increases, the Curie temperature for solid solutions decreases. It was found that the particles are in a frozen ferromagnetic state when measured in the low–temperature region of the $M(T)$ dependence in “zero–field mode” at $T < T_B$. The presence of ferromagnetism at $T > T_B$ leads to a magnetically ordered state, in which the resulting magnetic moment of the magnetic particle is influenced by thermal fluctuations. When considering the temperature values of the magnetization of lanthanum–strontium manganite samples, it was found that with an increase of temperature in the low–temperature region, magnetic ordering is disturbed due to the excitation of magnons with a quadratic dependence of the energy from the wave vector, the number of which increases in proportion to $T^{3/2}$. This results in a decrease in the manganite magnetization. The observed temperature dependence of the magnetization measured in the “field–cooling mode” was approximated taking into account the quadratic and non–quadratic dispersion laws of the magnon spectrum.

Keywords: doped manganites, oxygen nonstoichiometry, temperature dependence of magnetization, Curie temperature, Bloch constant, exchange interaction constant

Acknowledgments: A support of the work in frames of the European Union project H2020–MSCA–RISE–2018–823942 – FUNCOAT and in frames of the project of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research No. F21ISR–0004 are gratefully acknowledged.

For citation: Kalanda N.A., Yarmolich M.V., Gurskii A.L., Petrov A.V., Zhaludkevich A.L., Ignatenko O.V., Serdechnova M. Oxygen nonstoichiometry and magnetic properties of doped manganites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(1): 52–63. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-52-63>

Введение

Значительный интерес к легированным манганитам $\text{La}_x\text{R}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ (где R — редкоземельный элемент), как к сильно коррелированным электронным системам, связан с существованием конкурирующих электрон–электронных и электрон–фононных взаимодействий, способствующих формированию пространственно разделенных ферромагнитных и антиферромагнитных областей [1–3]. Наличие в таких системах орбитального и зарядового упорядочения стимулирует появление гигантского магнитосопротивления, спин–поляризованного электрического транспорта и других важных на практике характеристик [4–9]. Наиболее перспективным является частично замещенный лантан–стронциевый манганит состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, который характеризуется максимальными значениями магниторезистивного эффекта вблизи фазового перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние. При частичном замещении Mn^{3+} катионами Fe^{3+} наблюдается конкуренция между обменными взаимодействиями Fe^{3+} – Mn^{3+} (антиферромагнитным) и Mn^{3+} – Mn^{4+} (ферромагнитным), что обусловлено двойным обменом Зинера [10–13]. Такому манганиту свойственна уникальная взаимосвязь между электрическими, магнитными и другими свойствами. Кроме того, он характеризуется кислородной нестехиометрией и перспективен для использования в качестве катодного материала [10–14].

В ранних исследованиях [10–15] было обнаружено, что для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ при температуре Кюри T_C возникает переход от парамагнетика к ферромагнетику. Примерно при той же температуре происходит переход высокотемпературной «изолирующей» фазы в «металлическую». Для объяснения такого поведения был введен механизм двойного обмена Зинера [10–15], который впоследствии оказался недостаточным для объяснения большого роста сопротивления в высокотемпературной области и его резкого падения в низкотемпературной области. Высказывалось предположение, что вклад в электросопротивление могут вносить другие эффекты, возникающие в результате ян–теллеровских искажений иона Mn^{3+} (электрон–фононное, электрон–магнонное

и электрон–поляронное рассеяние свободных носителей заряда) [10–15]. При этом, преобразование в цепочке Mn^{3+} – O – Mn^{4+} с реализацией двойного обмена, может возникать за счет замещения трехвалентного марганца на трехвалентное железо [5, 10–15]. Это также интересно тем, что легирование Fe возможно в большой степени, и при этом, катион Fe имеет нескомпенсированные спины [10–15]. При частичном замещении Mn на Fe в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, наблюдается значительное изменение плотности состояний вблизи уровня Ферми и снижении значений T_C , как за счет антиферромагнитного взаимодействия между ионами Fe^{3+} и Mn^{3+} , так и эффекта катионного разупорядочения в позиции Mn.

Известно, что в манганитах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ величина δ не может быть больше 3, поскольку при $\delta > 3$ структура перовскита неустойчива и попытки получения составов с $\delta > 3$ приводят к появлению вакансий в марганцевой и редкоземельной подрешетках [16–26]. При этом физико–химические свойства манганита состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ в значительной степени зависят от кислородной нестехиометрии, влияющей на степень окисления марганца (Mn^{4+} и Mn^{3+} с электронными конфигурациями $t_{2g}^3e_g^1$ ($S = 2$) и $t_{2g}^3e_g^0$ ($S = 3/2$), соответственно) и электронного обмена между Mn^{3+} и Mn^{4+} [16–26]. Искажения кристаллической решетки, обусловленные дефектностью в анионной подрешетке, влияют на связи и пространственное расположение цепочек Mn^{4+} – O – Mn^{3+} , изменяя величину обменного взаимодействия, зависящего как от перекрытия электронных орбиталей, так и от угла связей между ними. В этом случае, при изменении величин недостатка кислорода δ и катионов Mn происходит изменение знака обменной константы $J_{n,n+p}$, входящей в гамильтониан гейзенберговского вида:

$$H_{ex} = \frac{1}{2} \sum_{n,p} J_{n,n+p} S_n S_{n+p},$$

где спины S_n и S_{n+p} катионов n и $n+p$ расположены в ближайших соседних узлах. При этом величина константы $J_{n,n+p}$ определяется сверхобменным взаимодействием через $p\sigma$ - и $p\pi$ -состояния анионов O^{2-} [16–26].

Для целенаправленной оптимизации производства $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ с заданными

ми магнитными свойствами важно установить взаимосвязь между макроскопическими и микроскопическими параметрами материала, при которых намагниченность насыщения и общий ход температурной зависимости определяются микроскопическими параметрами: константой Блоха (B_T) и обменным взаимодействием (A). Основным моментом при расчете вышеперечисленных параметров, являющихся ключевыми характеристиками и определяющих прикладные свойства магнетика, становится допущение, что оси легкого намагничивания в зернах $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ ориентированы случайным образом. Кроме того, в ансамбле полидисперсных частиц имеется разброс по размерам, что влияет на неконтролируемость и невоспроизводимость их свойств. Несмотря на то, что магнитные свойства $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ достаточно широко изучены, тем не менее, на сегодняшний день нет полной ясности в их понимании. До сих пор не установлено, каким образом кислородная нестехиометрия в образцах $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ оказывает влияние на их магнитные характеристики. В связи с этим, исследование десорбции кислорода и магнитных свойств позволит проконтролировать условия оптимального насыщения и равномерного распределения кислорода в анионной подрешетке и получить воспроизводимые магнитные характеристики, необходимые для увеличения ресурса эксплуатации сенсорных устройств на их основе.

Образцы и методы исследования

При приготовлении твердых растворов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ использовали оксиды металлов La_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 и карбонат стронция SrCO_3 марки «ОСЧ». Термическую обработку образцов осуществляли в резистивных термоустановках. Температура в термоустановках поддерживалась с помощью высокоточного регулятора температуры РИФ-101 и контролировалась Pt—Pt/Rh(10%)—термопарой с точностью $\pm 0,5$ К. Для удаления кристаллизационной влаги исходные химические соединения выдерживали в термоустановке в течение 10 ч при температуре 1120 К. Стехиометрическую смесь исходных оксидов металлов и карбоната стронция перемешивали в этиловом спирте и сушили при температуре 370 К до полного испарения спирта. Предварительный отжиг проводили на воздухе при 1170 К в течение 18 ч. Для повышения гомогенизации шихты использовали вторичное измельчение. Затем порошок прессовали в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 4—5 мм под усилием 1500 кг. Синтез образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ осуществляли на воздухе при 1770 К в течение 3 ч с последующим охлаждением при выключенной термоустановке.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки определяли методом Ритвельда с использованием базы данных ICSD—PDF2 (Release 2000) и программного обеспечения PowderCell [27], FullProf [28] на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на

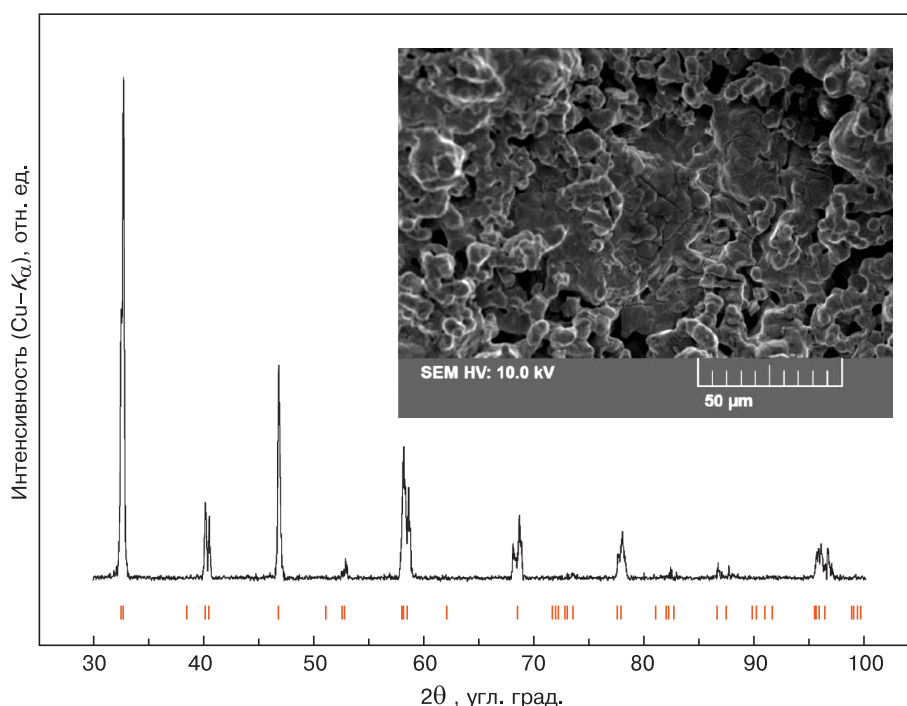


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{2,98}$, имеющего ромбоэдрическую структуру ($R\bar{3}c$)
Fig. 1. XRD pattern of the $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{2,98}$ sample with a rhombohedral structure ($R\bar{3}c$)

установке ДРОН-3 в CuK_α -излучении. Дифрактограммы снимали при комнатной температуре со скоростью 60 град/ч в диапазоне углов $\theta = 10^\circ$ – 90° . По данным рентгенофазового анализа установлен однофазный состав образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (рис. 1).

Исследование характера десорбции кислорода лантан–стронциевым манганитом, а также получения образцов с требуемым содержанием кислорода проводили методом термогравиметрического анализа (**ТГА**) при скорости нагрева 2,5 К/мин в потоке 1 % $\text{H}_2 + \text{Ar}$ с использованием анализатора SETARAM SetSys 16/18. Признаком достижения равновесия служило совпадение массы образца при одних и тех же температурах при повышении и понижении температуры.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) проводились на установке Vega 3 Tescan, которая представляет собой высокопроизводительную аналитическую термоэмиссионную систему, способную работать как в высоковакуумном, так и в низковакуумном режимах. Установка оснащена термоэлектронным катодом LaB_6 с максимальным разрешением 2 нм при 30 кВ в высоковакуумном режиме и 2,5 нм при 30 кВ в низковакуумном режиме. Для проведения исследования было выбрано увеличение от $4\times$ до $1\,000\,000\times$.

Магнитные свойства образцов исследовали на универсальной установке Cryogenic Limited. Температурные зависимости намагниченности измеряли в двух режимах, с предварительным охлаждением от 500 до 4,2 К в магнитном поле (**FC** — *Field Cooling*) или без него (**ZFC** — *Zero-Field Cooling*) с последующим нагревом до 500 К в магнитном поле с индукцией 0,86 Тл.

Результаты и их обсуждение

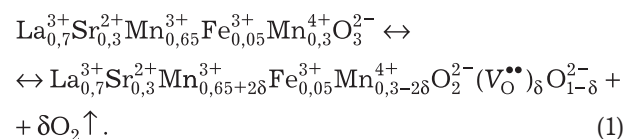
В работе исследована динамика изменения кислородного индекса $(3 - \delta)$ при нагреве образцов со скоростью 2,5 К/мин до температуры 1270 К с последующей выдержкой до установления термодинамического равновесия с газовой фазой (рис. 2).

При нагреве образца со скоростью $v = 2,5$ град/мин наблюдался первый минимум производной по времени кислородного индекса $T_1 \{ \min(d(3 - \delta)/dt)_{2,5\text{град/мин}} \} = 739$ К с плавным переходом на второй слабовыраженный минимум, который выделился в самостоятельный экстремум при $T_2 \{ \min(d(3 - \delta)/dt)_{2,5\text{град/мин}} \} = 889$ К. При увеличении скорости нагрева с 2,5 град/мин до 9 град/мин, температура первого минимума смещается в сторону более высоких температур и соответствует $T_1 \{ \min(d(3 - \delta)/dt)_{9\text{град/мин}} \} = 882$ К. При этом, наличие второго минимума не обнару-

жено, наблюдался лишь незначительный изгиб при $T_2 \{ \min(d(3 - \delta)/dt)_{9\text{град/мин}} \} = 987$ К.

При рассмотрении количества десорбированного кислорода при нагреве от 300 до 1270 К и выдержке до установления термодинамического равновесия образца с газовой фазой обнаружено, что значения $(3 - \delta)_{300 \rightarrow 1270}$ увеличивались с уменьшением скорости нагрева до $v = 2,5$ град/мин, а при $v = 9$ град/мин скорость выделения кислорода уменьшалась. Такая зависимость $(3 - \delta)_{300 \rightarrow 1270} = f(v)$, вероятнее всего, обусловлена появлением дополнительных кинетических затруднений при диффузии кислорода в $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$.

Для обоснования влияния концентрации анионных вакансий на подвижность кислорода в легированном железом лантан–стронциевым манганите, рассмотрим особенности дефектообразования в нем. Анионные вакансии ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) образуются в кристаллической решетке $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ при значениях кислородного индекса $(3 - \delta)$ меньше трех, с одновременным перераспределением зарядов между катионами Mn^{3+} и Mn^{4+} . С учетом соблюдения электронейтральности при восстановлении катионов лантан–стронциевого манганита, квазихимическую реакцию дефектообразования, можно записать в виде:



Из уравнения (1) видно, что с увеличением δ концентрация $[\text{Mn}^{4+}] = 0,3 - 2\delta$ уменьшается, а $[\text{Mn}^{3+}] = 0,65 + 2\delta$ увеличивается, что приводит к росту обменных взаимодействий, отвечающих за антиферромагнитные свойства.

Рассмотрим различные формы расположения кислорода в соединении $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$. Первой и наиболее реакционноспособной формой является кислород, адсорбированный поверхностью зерен, для десорбции которого образцы предварительно отжигали при 1170 К в потоке аргона в течение 2 ч. Остальные три формы: 1) решеточный кислород, связанный с трехвалентным и четырехвалентным марганцем (причем катионы Mn^{4+} вызывают возникновение двух разных форм кислорода), 2) избыточный сверхстехиометрический кислород, частично компенсирующий присутствие катионов Mn^{4+} , и 3) кислород, восстанавливающий электронейтральность при уменьшении заряда за счет введения Sr^{2+} . Кислород, связанный с катионом Fe^{3+} , в рамках настоящего исследования не рассматривался из-за его низкой концентрации. На основании изложенного можно предположить, что $T_1 (d(3 - \delta)/dt)_{2,5\text{град/мин}}$ обусловлена выделением сверхстехиометриче-

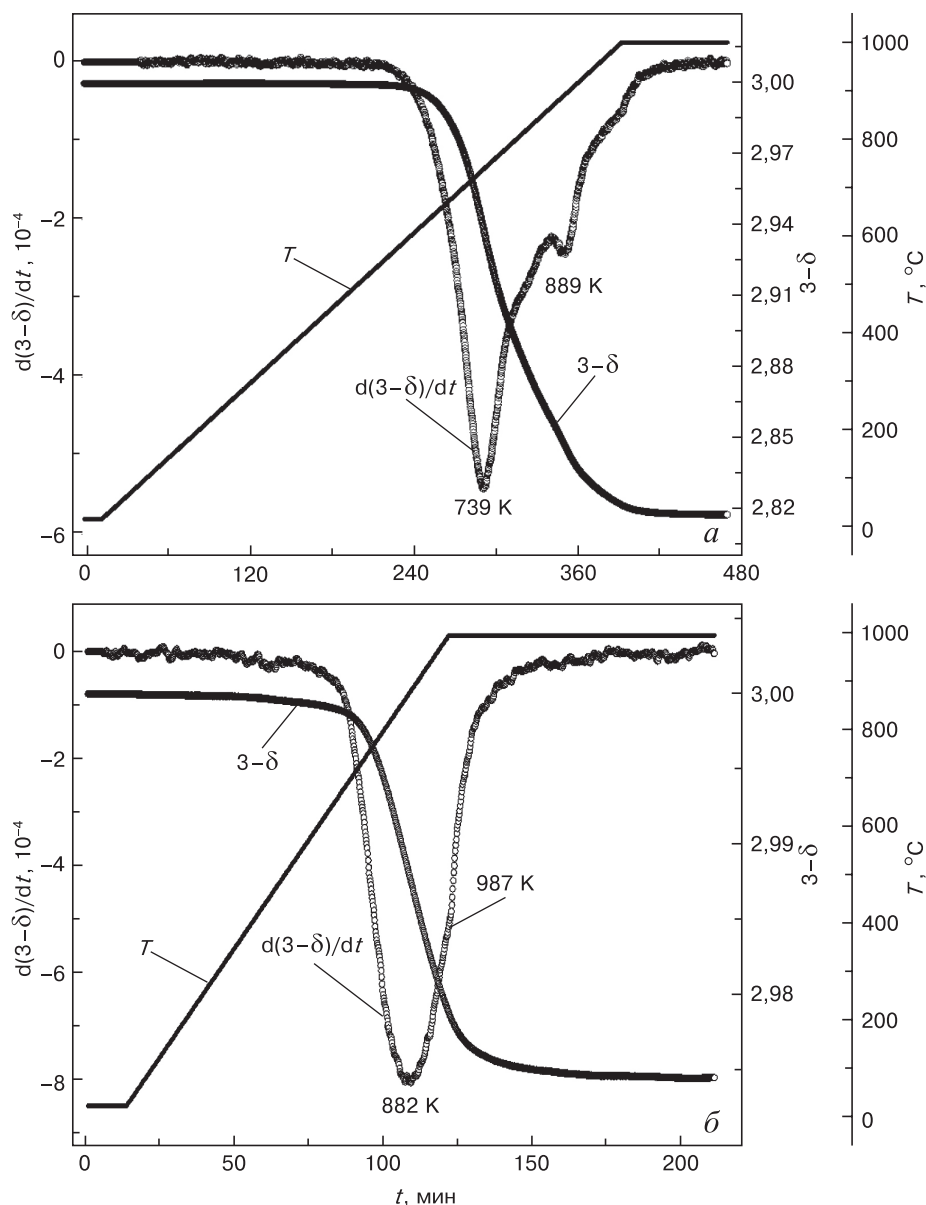


Рис. 2. Изменение величины кислородного индекса $(3 - \delta)$ и его производной $d(3 - \delta)/dt$ при термическом воздействии на образец $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ при скоростях нагрева 2,5 град/мин (а) и 9 град/мин (б) в потоке газовой смеси 1 % H_2/Ar

Fig. 2. Change in the value of the oxygen index $(3 - \delta)$ and its derivative $d(3 - \delta)/dt$ during thermal action on the sample $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ at heating rates of 2.5 deg/min (a) and 9 deg/min (b) in a gas flow of 1% H_2/Ar

ского кислорода и уменьшением концентрации $[\text{Mn}^{4+}]$. С повышением температуры наблюдается значительно более низкая $T_2(d(3 - \delta)/dt)_{2,5\text{град/мин}}$, при которой происходит разрыв связей анионов с октаэдром, в центре которого расположен $\text{Mn}^{4+}(6)$. По-видимому, это связано с тем, что сила электростатического отталкивания между анионами выше, чем в октаэдрах с $\text{Mn}^{3+}(6)$ из-за разницы катионных радиусов ($r(\text{Mn}^{3+}(6)) = 0,0645$ нм, $r(\text{Mn}^{4+}(6)) = 0,0530$ нм) [16—17]. Появление дефектов $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ способствует перераспределению электронной плотности, восстановлению катиона марганца Mn^{4+} и образованию Mn^{3+} в пентаэдрическом окружении лигандов с $r(\text{Mn}^{3+}(5)) = 0,0580$ нм. При восстановлении эффективные ионные радиусы катио-

нов марганца $r(\text{Mn}^{4+}(6)) = 0,0530$ нм, $r(\text{Mn}^{3+}(6)) = 0,0645$ нм и $r(\text{Mn}^{3+}(5)) = 0,0580$ нм существенно различаются, поэтому увеличение радиуса $[\text{Mn}^{3+}]$ в октаэдрическом и пентаэдрическом окружении лигандов приводит к увеличению мольного объема манганита в рамках существования структуры с симметрией $R\bar{3}C$, что видно из данных рентгенофазового анализа. Поскольку при десорбции кислорода наблюдается рост мольного объема манганита, то при отжиге в образцах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ формируется напряженное состояние в зернах, что приводит к уменьшению подвижности $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ при восстановлении катионов по схеме $\text{Mn}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$. В этом случае скорость десорбции кислорода определяется

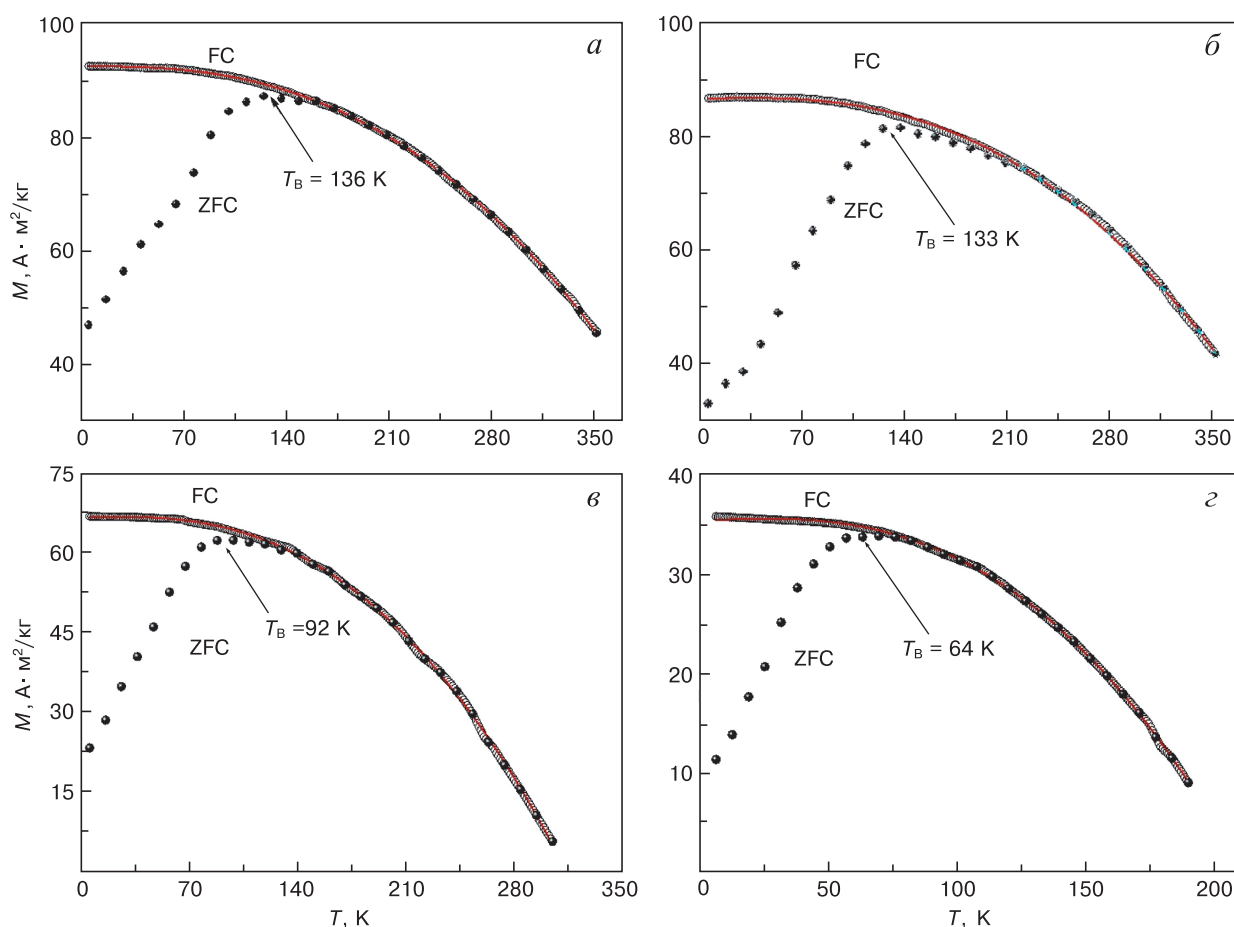


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.98}$ (а), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.92}$ (б), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$ (в), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.82}$ (г), измеренные в магнитном поле $H = 8,6$ кЭ в ZFC- и FC-режимах. Черные круги — экспериментальные данные; красные линии — аппроксимация экспериментальных данных, рассчитанных по уравнению (3)

Fig. 4. Temperature dependence of magnetization $M(T)$ for samples $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.98}$ (a), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.92}$ (б), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$ (в), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.82}$ (г), measured in a magnetic field $H = 8.6$ kOe in ZFC and FC modes, where black circles are experimental data, red line is approximation of experimental data by Eq. (3)

изменяется с температурой. Поэтому в качестве температуры Кюри используется температура, полученная путем экстраполяции наиболее крутой части кривой $M(T)$, измеренной при величине напряженности магнитного поля $H = 8,6$ кЭ, до ее пересечения с осью температур. В таблице представлены значения T_C для всех изученных образцов. Из таблицы видно, что по мере возрастания дефицита кислорода температура Кюри уменьшается. Установлено, что выше T_C существует «хвост» намагниченности, при этом различие величин намагниченности при 300 и 5 К возрастают с уменьшением кислородного индекса (см. рис. 3 и 4). Это является дополнительным свидетельством магнитной неоднородности образцов.

При рассмотрении низкотемпературной области зависимости $M(T)$, измеренной в ZFC-режиме, можно предположить, что при $T < T_B$ (где T_B — температура блокировки) частицы находятся в замороженном ферромагнитном состоянии (см. рис. 3 и 4). Наличие ферромагнетизма при $T > T_B$ приводит к магнитоупорядоченному состоянию,

при котором результирующий магнитный момент частицы магнетика подвержен влиянию тепловых флуктуаций. Показано, что с ростом дефицита кислорода значения T_B падают, что свидетельствует об усилении влияния магнитокристаллической анизотропии.

При рассмотрении температурных значений намагниченности образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, установлено, что с повышением температуры в низкотемпературной области нарушается магнитное упорядочение за счет возбуждения магнонов с квадратичной зависимостью энергии от волнового вектора $E(k) \sim k^2$, число которых растет пропорционально $T^{3/2}$, что приводит к уменьшению намагниченности манганита (см. рис. 3). В этом случае температурная зависимость намагниченности, согласно закону Блоха имеет вид:

$$M(T) = M_{T0}(1 - B_T T^{3/2}), \quad (2)$$

где M_{T0} — средняя намагниченность ферромагнитных частиц при 4,2 К; B_T — подгоночный ко-

эффицент, соответствующий постоянной Блоха. Обнаружено, что лучшая аппроксимация по закону Блоха зависимости $M(T)$, измеренной во внешнем магнитном поле 0,01 Тл, была реализована в диапазоне температур $4,2 < T < 100$ К. Повышение температуры способствует возбуждению магнов с большими значениями волнового вектора $\mathbf{k}$, характеризующихся неквадратичным законом дисперсии и взаимодействующих друг с другом. В связи с этим необходимо использовать поправки, учитывающие такие эффекты. В работе Ф. Дайсона [29] показано, что отклонение от закона Блоха можно описать в модели включением слагаемого $C_T T^{5/2}$:

$$M(T) = M_{T0}(1 - B_T T^{3/2} - C_T T^{5/2}), \quad (3)$$

где все коэффициенты положительны, а третье слагаемое связано с неквадратичным законом дисперсии магнного спектра.

Константу обменного взаимодействия A в образцах $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, определяли из выражения:

$$A = \frac{k_B}{8\pi} \left(\frac{g\mu_B}{M_{T0}} \right)^{-\frac{1}{3}} \left(\frac{2,612}{B_T} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (4)$$

где k_B — постоянная Больцмана; $g = 2,02$ — фактор Ланде; μ_B — магнетон Бора; π — постоянная Планка. Значения, полученные для магнетиков с различным содержанием кислородного индекса, представлены в таблице. Установлено, что согласно уравнению (4), константа обменного взаимодействия A в соединении $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ уменьшается с увеличением кислородной нестехиометрии.

Заключение

В рамках представленной работы наблюдается увеличение молярного объема манганита при

десорбции кислорода. Это приводит к формированию напряженного состояния в зернах соединения $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ при отжиге. В результате возникает уменьшение подвижности кислородных вакансий в процессе восстановления катионов по схеме $\text{Mn}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$. В этом случае скорость десорбции кислорода определяется его диффузией в напряженных областях зерен. Это объясняет уменьшение количества выделившегося кислорода при увеличении δ и скорости нагрева образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$.

Установлено, что в низкотемпературной области зависимости $M(T)$, измеренной в ZFC-режиме при $T < T_B$, частицы находятся в замороженном ферромагнитном состоянии. Наличие ферромагнетизма при $T > T_B$ приводит к магнитоупорядоченному состоянию, при котором результирующий магнитный момент частицы магнетика подвержен влиянию тепловым флуктуациям. Установлено, что с ростом дефицита кислорода значения T_B снижаются, что свидетельствует об усилении влияния магнитокристаллической анизотропии.

Обнаружено, что наблюдаемая температурная зависимость намагниченности, измеренная в FC-режиме была аппроксимирована с учетом квадратичного и неквадратичного закона дисперсии спектра магнов. Рассчитанные значения коэффициентов Блоха и константы обменного взаимодействия указывают на их зависимость от состава магнетика.

Установлено, что константа обменного взаимодействия A в соединении $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ с ростом кислородной нестехиометрии уменьшается. Рассчитаны важные для практического применения магнитные характеристики манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, которые могут служить ориентиром при создании новых элементов памяти и датчиков магнитного поля с улучшенными магнитными характеристиками.

Библиографический список

1. Goodenough J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports on Progress in Physics*. 2004; 67: 1915—1994. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/11/R01>
2. Дунаевский С.М. Магнитные фазовые диаграммы манганитов в области их электронного легирования (обзор). *Физика твердого тела*. 2004; 46(2): 193—211.
3. Balagurov A.M., Bushmeleva S.N., Pomjashin V.Yu., Sheptyakov D.V., Amelichev V.A., Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Gan'shina E.A., Perkins N.B. Magnetic structure of NaMnO_3 consistently doped with Sr and Ru. *Phys. Rev. B*. 2004; 70: 014427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014427>
4. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Jiráček Z., Savenko B.N. High pressure effects on the crystal and magnetic structure of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganites ($x = 0.5-0.56$). *J. Phys.: Condensed Matter*. 2004; 16(13): 2381—2394. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/13/017>
5. Nagaev E.L. Lanthanum manganites and other giant-magnetoresistance magnetic conductors. *Physics – Uspekhi*. 1996; 39(8): 781—806. <https://doi.org/10.1070/PU1996v039n08ABEH000161>
6. Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Белоус А.Г., Товстолыткин А.И., Кравчик В.П. Синтез и свойства манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Физика твердого тела*. 2006; 48(4): 667—673.
7. McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. Structure and oxygen stoichiometry of $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 2006; 177(19–25): 1737—1742. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.041>

8. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, closely related to the “112” structure. *J. Solid State Chem.* 1999; 142(2): 247—260. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7934>
9. Yamazoe N., Furukawa S., Teraoka Y., Seiyama T. The effect of oxygen sorption on the crystal structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. *Chem. Lett.* 1982; 11(12): 2019—2022. <https://doi.org/10.1246/cl.1982.2019>
10. Deshmukh A.V., Patil S.I., Bhagat S.M., Sagdeo P.R., Choudhary R.J., Phase D.M. Effect of iron doping on electrical, electronic and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009; 42(18): 185410. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/185410>
11. Barik S.K., Mahendiran R. Ac magnetotransport in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ at low DC magnetic fields. *Solid State Communications*. 2011; 151(24): 1986—1989. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.09.007>
12. Ritter C., Ibarra M.R., Morellon L., Blasco J., Garcia J., De Teresa J.M. Structural and magnetic properties of double perovskites $\text{AA}'\text{FeMoO}_6$ ($\text{AA}' = \text{Ba}_2, \text{BaSr}, \text{Sr}_2$ and Ca_2). *J. Phys.: Condensed Matter*. 2000; 12(38): 8295—8308. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/38/306>
13. dos Santos-Gómez L., Leon-Reina L., Porras-Vazquez J.M., Losilla E.R., Marrero-Lopez D. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*. 2013; 239: 1—7. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.005>
14. Huang Q., Li Z.W., Li J., Ong, C.K. The magnetic, electrical transport and magnetoresistance properties of epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.20$) thin films prepared by pulsed laser deposition. *J. Phys.: Condensed Matter*. 2001; 13(18): 4033—4048. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/18/312>
15. Kruidhof H., Bouwmeester H.J.M., v. Doorn R.H.E., Burggraaf A.J. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*. 1993; 63—65: 816—822. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90202-E](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90202-E)
16. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power. *J. Solid State Chem.* 1990; 87(1): 55—63. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90064-5)
17. Ульянов А.Н., Мазур А.С., Янг Д.С., Криворучко В.Н., Даниленко И.А., Константинова Т.Е., Левченко Г.Г. Локальные структурные и магнитные неоднородности в наноразмерных $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ манганитах. *Наносистемы, Наноматериалы, Нанотехнологии*. 2011; 9(1): 107—114. https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2011/1/nano_vol9_iss1_p0107p0114_2011.pdf
18. Криворучко В.Н., Марченко М.А. Моделирование гистерезисных свойств наноструктурированных образцов $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$. *Физика низких температур*. 2008; 34(9): 947—955. <http://fnt.ilt.kharkov.ua/index.php/fnt/article/view/f34-0947r/6205>
19. Ziese M., Vrejoiu I., Setzer A., Lotnyk A., Hesse D. Coupled magnetic and structural transitions in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films on SrTiO_3 . *New J. Phys.* 2008; 10: 063024. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/6/063024>
20. Mizusaki J., Mori N., Takai H., Yonemura Y., Minamiue H., Tagawa H., Dokiya M., Inaba H., Naraya K., Sasamoto T., Hashimoto T. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. *Solid State Ionics*, 2000; 129(1-4): 163—177. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00323-9)
21. Jimenes M., Martinez J.L., Herrero E., Alonso J., Prieto C., de Andres A., Vallet-Regi M., Gonzalez-Calbet J., Fernandez-Diaz M.T. Structural and magnetoresistance study of $\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3\pm z}$. *Phys. B: Condensed Matter*, 1997; 234—236: 708—709. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(96\)01110-6](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(96)01110-6)
22. Aruna S.T., Muthuraman M., Patil K.C. Combustion synthesis and properties of strontium substituted lanthanum manganites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$). *J. Mater. Chem.*, 1997; 7(12): 2499—2503. <https://doi.org/10.1039/A703901H>
23. De Leon-Guevara A.M., Berthet P., Berthon J., Millot F., Revcolevschi A., Anane A., Dupas C., Le Dang K., Renard J.P., Veillet P. Influence of controlled oxygen vacancies on the magnetotransport and magnetostructural phenomena in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 1997; 56(10): 6031. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.6031>
24. Veverka P., Kaman O., Knížek K., Novák P., Maryško M., Jiráček Z. Magnetic properties of rare-earth-doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2016; 29(3): 035803. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/29/3/035803>
25. Mizusaki J., Tagawa H., Naraya K., Sasamoto T. Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 1991; 49: 111—118. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90076-N](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90076-N)
26. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power. *J. Solid State Chem.* 1990; 87(1): 55—63. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90064-5)
27. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on powder diffraction (IUCr). *Newsletter*, 2001; 26: 12—19.
28. Kraus W. POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallography*, 1996; 29(3): 301—303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
29. Dyson F.J. Thermodynamic behavior of an ideal ferromagnet. *Phys. Rev.*, 1956; 102(5): 1230—1244. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1230>

References

1. Goodenough J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports on Progress in Physics*. 2004; 67: 1915—1994. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/11/R01>
2. Dunaevsky S.M. Magnetic phase diagrams of manganites in the area of their electronic doping (a Review). *Fizika Tverdogo Tela*. 2004; 46(2): 193—211. (In Russ.)
3. Balagurov A.M., Bushmeleva S.N., Pomjaku-shin V.Yu., Sheptyakov D.V., Amelichev V.A., Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Gan'shina E.A., Perkins N.B. Magnetic structure of NaMnO_3 consistently doped with Sr and Ru. *Phys. Rev. B*. 2004; 70: 014427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014427>

4. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Jiráček Z., Savenko B.N. High pressure effects on the crystal and magnetic structure of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganites ($x = 0.5-0.56$). *J. Phys.: Condensed Matter*. 2004; 16(13): 2381—2394. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/13/017>
5. Nagaev E.L. Lanthanum manganites and other giant-magnetoresistance magnetic conductors. *Physics – Uspekhi*. 1996; 39(8): 781—806. <https://doi.org/10.1070/PU1996v039n08ABEH000161>
6. Yanchevskii O.Z., V'yunov O.I., Belous A.G., Tovstolytkin A.I., Kravchik V.P. Synthesis and properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Fizika Tverdogo Tela*. 2006; 48(4): 667—673. (In Russ.)
7. McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. Structure and oxygen stoichiometry of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 2006; 177(19–25): 1737—1742. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.041>
8. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, closely related to the “112” structure. *J. Solid State Chem.* 1999; 142(2): 247—260. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7934>
9. Yamazoe N., Furukawa S., Teraoka Y., Seiyama T. The effect of oxygen sorption on the crystal structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. *Chem. Lett.* 1982; 11(12): 2019—2022. <https://doi.org/10.1246/cl.1982.2019>
10. Deshmukh A.V., Patil S.I., Bhagat S.M., Sagdeo P.R., Choudhary R.J., Phase D.M. Effect of iron doping on electrical, electronic and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009; 42(18): 185410. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/185410>
11. Barik S.K., Mahendiran R. Ac magnetotransport in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ at low dc magnetic fields. *Solid State Communications*. 2011; 151(24): 1986—1989. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.09.007>
12. Ritter C., Ibarra M.R., Morellon L., Blasco J., Garcia J., De Teresa J.M. Structural and magnetic properties of double perovskites $\text{AA}'\text{FeMoO}_6$ ($\text{AA}' = \text{Ba}_2, \text{BaSr}, \text{Sr}_2$ and Ca_2). *J. Phys.: Condensed Matter*. 2000; 12(38): 8295—8308. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/38/306>
13. dos Santos-Gómez L., Leon-Reina L., Porras-Vazquez J.M., Losilla E.R., Marrero-Lopez D. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*. 2013; 239: 1—7. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.005>
14. Huang Q., Li Z.W., Li J., Ong, C.K. The magnetic, electrical transport and magnetoresistance properties of epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.20$) thin films prepared by pulsed laser deposition. *J. Phys.: Condensed Matter*. 2001; 13(18): 4033—4048. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/18/312>
15. Kruidhof H., Bouwmeester H.J.M., v. Doorn R.H.E., Burggraaf A.J. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*. 1993; 63–65: 816—822. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90202-E](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90202-E)
16. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power. *J. Solid State Chem.* 1990; 87(1): 55—63. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90064-5)
17. Ulyanov A.N., Mazur A.S., Yang D.C., Krivoruchko V.N., Danilenko I.A., Konstantinova T.E., Levchenko G.G. Local structural and magnetic inhomogeneities in nanosized $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2011; 9(1): 107—114. (In Russ.)
18. Krivoruchko V.N., Marchenko M.A. Modeling of the hysteresis properties of the $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ nanostructured samples. *Fizika Niskikh Temperatur*. 2008; 34(9): 947—955. (In Russ.)
19. Ziese M., Vrejoiu I., Setzer A., Lotnyk A., Hesse D. Coupled magnetic and structural transitions in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films on SrTiO_3 . *New J. Phys.* 2008; 10: 063024. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/6/063024>
20. Mizusaki J., Mori N., Takai H., Yonemura Y., Minamiue H., Tagawa H., Dokiya M., Inaba H., Naraya K., Sasamoto T., Hashimoto T. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. *Solid State Ionics*. 2000; 129(1–4): 163—177. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00323-9)
21. Jimenes M., Martinez J.L., Herrero E., Alonso J., Prieto C., de Andres A., Vallet-Regi M., Gonzalez-Calbet J., Fernandez-Diaz M.T. Structural and magnetoresistance study of $\text{La}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3\pm z}$. *Phys. B: Condensed Matter*. 1997; 234–236: 708—709. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(96\)01110-6](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(96)01110-6)
22. Aruna S.T., Muthuraman M., Patil K.C. Combustion synthesis and properties of strontium substituted lanthanum manganites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$). *J. Mater. Chem.* 1997; 7(12): 2499—2503. <https://doi.org/10.1039/A703901H>
23. De Leon-Guevara A.M., Berthet P., Berthon J., Millot F., Revcolevschi A., Anane A., Dupas C., Le Dang K., Renard J.P., Veillet P. Influence of controlled oxygen vacancies on the magnetotransport and magnetostructural phenomena in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ single crystals. *Phys. Rev. B*. 1997; 56(10): 6031. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.6031>
24. Veverka P., Kaman O., Knížek K., Novák P., Maryško M., Jiráček Z. Magnetic properties of rare-earth-doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *J. Phys.: Condensed Matter*. 2016; 29(3): 035803. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/29/3/035803>
25. Mizusaki J., Tagawa H., Naraya K., Sasamoto T. Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 1991; 49: 111—118. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90076-N](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90076-N)
26. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power. *J. Solid State Chem.* 1990; 87(1): 55—63. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90064-5)
27. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on powder diffraction (IUCr). *Newsletter*. 2001; 26: 12—19.
28. Kraus W. POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallography*. 1996; 29(3): 301—303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
29. Dyson F.J. Thermodynamic behavior of an ideal ferromagnet. *Phys. Rev.* 1956; 102(5): 1230—1244. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1230>

Информация об авторах / Information about the authors

Каланда Николай Александрович — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7679-4968>; e-mail: kalanda@physics.by

Nikolay A. Kalanda — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher; Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7679-4968>; e-mail: kalanda@physics.by

Ярмолич Марта Викторовна — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8005-2171>; e-mail: jarmolich@physics.by

Marta V. Yarmolich — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher; Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8005-2171>; e-mail: jarmolich@physics.by

Гурский Александр Леонидович — доктор физ.-мат. наук, профессор; Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, д. 6, Минск, 220013, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5651-1000>; e-mail: gurskii@bsuir.by

Alexander L. Gurskii — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor; Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovka Str., Minsk 220013, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5651-1000>; e-mail: gurskii@bsuir.by

Петров Александр Владимирович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1208-5913>; e-mail: petrov@physics.by

Alexander V. Petrov — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher; Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1208-5913>; e-mail: petrov@physics.by

Желудкевич Александр Ларионович — научный сотрудник; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1900-0564>; e-mail: zheludkevich27@gmail.com

Aliaksandr L. Zhaludkevich — Researcher; Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1900-0564>; e-mail: zheludkevich27@gmail.com

Игнатенко Олег Владимирович — канд. физ.-мат. наук, зам. ген. директора по научной и инновационной работе; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4344-5072>; e-mail: ignatenko@physics.by

Oleg V. Ignatenko — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Deputy General Director for Research and Innovation; Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4344-5072>; e-mail: ignatenko@physics.by

Сердечнова Мария — Centre for Materials and Coastal Research, Helmholtz-Zentrum Hereon, 1 Max-Planck Straße, Geesthacht 21502, Germany; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1879-5510>; e-mail: maria.serdechnova@hzg.de

Maria Serdechnova — Centre for Materials and Coastal Research, Helmholtz-Zentrum Hereon, 1 Max-Planck Straße, Geesthacht 21502, Germany; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1879-5510>; e-mail: maria.serdechnova@hzg.de

Поступила в редакцию 20.12.2021; поступила после доработки 17.01.2022; принята к публикации 28.01.2022
Received 20 December 2021; Revised 17 January 2022; Accepted 28 January 2022

* * *

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 1. С. 64—91.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-1-64-91

УДК 621:544.72;546.27

Углеродные наноструктуры, содержащие примесные атомы бора: особенности получения, физико–химические свойства и возможности применения

© 2022 г. С. В. Борознин✉

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

✉ Автор для переписки: boroznin@volsu.ru

Аннотация. Введение атомов замещения в углеродные нанотрубки — это эффективный способом контроля их физико–химических свойств, позволяющий расширять возможности их практического применения. Одним из наиболее привлекательных материалов для модифицирования углеродных нанотрубок является бор. Однако до настоящего времени не проведено систематизации результатов исследований, связанных с влиянием примесных атомов бора на свойства углеродных нанотрубок, что ослабляет возможность промышленного использования этого наноматериала. В работе рассмотрены наиболее эффективные (из предложенных на сегодня) способы получения углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора, проанализированы физико–химические свойства полученных наноматериалов. Кроме того, на основании теоретических и реальных экспериментов дан прогноз возможных областей их применения. Как показал сравнительный анализ разработанных технологий, наиболее эффективным методом является каталитическое осаждение паров из газовой фазы. Также рассмотрены механические, электронные и химические свойства бороуглеродных нанотрубок. Для более полного освещения вопроса о зависимости физико–химических свойств углеродных нанотрубок от концентрации борных примесей проведен модельный эксперимент с применением инструментария квантовой химии, показавший, что между шириной запрещенной зоны и количеством примесных атомов бора присутствует прямая зависимость. Представлены основные направления практического использования боросодержащих углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, бороуглеродные нанотрубки, структурная модификация, проводящие свойства, адсорбция, получение нанотрубок

Для цитирования: Борознин С.В. Углеродные наноструктуры, содержащие примесные атомы бора: особенности получения, физико–химические свойства и возможности применения. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2022; 25(1): 64—91. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-64-91>

Carbon nanostructures containing boron impurity atoms: synthesis, physicochemical properties and potential applications

S. V. Boroznin✉

Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russia

✉ Corresponding author: boroznin@volsu.ru

Abstract. Introduction of substitution atoms into carbon nanotubes is an efficient tool of controlling their physicochemical properties which allows one to expand their practical applications. Boron is one of the most promising materials used for the modification of carbon nanotubes. However until now there has been no systematization of research data on the effect of boron impurity atoms on the properties of carbon nanotubes, and this limits potential industrial applications of this nanomaterial. In this work the most efficient currently existing methods of synthesizing carbon nanotubes containing boron impurity atoms have been discussed and the physicochemical properties of the obtained nanomaterials have been analyzed. Furthermore predictions as to their potential application domains have been made on the basis of available theoretical and experimental results. Comparison of the developed technologies has shown that the most efficient synthesis method is the catalytic vapor phase deposition. The mechanical, electronic and chemical properties of boron–carbon nanotubes have also been reviewed. For a more comprehensive analysis of the dependence of the physicochemical properties of carbon nanotubes on the concentration of boron impurity a model experiment has been carried out involving quantum mechanics instruments which has shown a direct correlation between the band gap of the material and the number of boron impurity atoms. The main practical application trends of boron–containing carbon nanotubes have been outlined.

Keywords: carbon nanotubes, boron–containing nanotubes, structural modification, conductive properties, adsorption, nanotube synthesis

For citation: Boroznin S.V. Carbon nanostructures containing boron impurity atoms: synthesis, physicochemical properties and potential applications. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(1): 64–91. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-64-91>

Введение

Наноструктуры на основе углерода уже несколько десятилетий – одни из самых востребованных материалов нанотехнологий. Благодаря своим уникальным свойствам они нашли применение в различных областях промышленности, науки и техники. Однако до сих пор одним из ключевых вопросов остается получение стабильных наноструктур с заданными свойствами. К наиболее простым способам контроля свойств этих материалов относится функционализация углеродных нанотрубок (УНТ), т.е. модифицирование sp^2 -гибридизированных нанотрубок с помощью реакций замещения схожими гетероатомами или функциональными группами [1–3]. Этот метод позволяет управлять химическими свойствами нанотрубок, а также эффективно изменять их способ-

ности и характеристики, расширяя возможность их применения [1–3]. В качестве легирующих веществ в литературе рассматривались Li, B, N, S, P, K и другие элементы. В работе [4] К. Крюкель детально изучил возможность легирования УНТ калием и электронно–энергетическую структуру полученного наноматериала. В ряде работ описана возможность легирования нанотрубок серой и фосфором [5–7]. Х. Тавакол установил [8], что применение сульфидированных УНТ может предотвращать процессы оксидирования. Свои исследования ученые подтверждают также данными модельного эксперимента, проведенного с применением теории функционала плотности, Монте–Карло и т. д. [9]. В работе [9] К. Саадат исследовал взаимодействие чистых углеродных и сульфидированных нанотрубок с метанолом, метантиолом, водой и дигидросульфидом.

Несмотря на большой объем исследований по взаимодействию УНТ с различными материалами, бор (В) и азот (N) остаются наиболее подходящими веществами для проведения реакций замещения. Для этого имеется ряд предпосылок, таких как окислительно–восстановительные свойства гетероатомов, обеспечивающие возможность простого протекания процесса встраивания их в решетку нанотрубок [10]. При выборе легирующего материала также стоит обращать внимание на безопасность получаемого материала и его стабильность с сохранением основных пространственных характеристик нанобъекта. Свойства УНТ, легированных азотом, с точки зрения особенностей их применения были изучены ранее, и результаты исследования представлены в работе [1]. Эти исследования позволили найти нанотрубкам успешное применение в различных отраслях, например, в качестве адсорбентов водорода [11]. Ниже рассмотрены наиболее эффективные из предложенных к настоящему времени способов получения УНТ, содержащих примесные атомы бора. Дан анализ физико–химических свойств полученных наноматериалов и прогноз возможных областей их применения на основании результатов теоретических и реальных экспериментов.

Научные предпосылки модифицирования бором чистых углеродных нанотрубок

С точки зрения электронного строения атомы бора и азота имеют между собой много схожих черт. Реакция насыщения чистых УНТ атомами бора дает возможность менять свойства полупроводниковых нанотрубок в сторону металлизации путем смещения уровня Ферми в валентную зону [10]. Появление атомов бора в структуре стенок УНТ приводит к возникновению зарядовой неоднородности на поверхности и, как следствие, улучшению сорбционных свойств УНТ [12]. Это открывает широкие возможности для потенциального применения легированных бором УНТ в качестве катализаторов [13], адсорбентов газовых атомов [14], базиса для создания композитных наноматериалов [15] и т. д. Первое упоминание об экспериментальном получении легированных бором УНТ встречается в работе Д. Кэррола [16], в которой описано получение бороуглеродных нанотрубок электродуговым методом, а в качестве анода применялся материал, насыщенный нитридом бора. Позже появились работы, в которых рассмотрено получение УНТ, насыщенных атомами бора, методом дугового разряда, лазерной абляции, реакций замещения [17] и химическим осаждением паров (*Chemical Vapor Deposition* — CVD) [14]. В работах [18, 19] сообщается, что осаждение из паровой фазы

является наиболее универсальным и экономически эффективным методом.

На рис. 1 показано хронологическое развитие бороуглеродных нанотрубок до настоящего времени, начиная с открытия УНТ в 1991 г. Из диаграммы видно, что бороуглеродные нанотрубки нашли свое применение в самых различных областях науки и техники. Начало изучению данного вопроса положила работа С. Пэнга [20], посвященная исследованию сенсорных устройств на основе модифицированных УНТ для определения их восприимчивости и чувствительности в отношении молекул угарного газа и воды в рамках модельных экспериментов. Факт влияния подтверждался уменьшением ширины запрещенной зоны для легированных бором УНТ при взаимодействии с водой и угарным газом. Таким образом, модельный эксперимент показал, что боросодержащие нанотрубки могут вступать в реакцию с теми молекулами, для которых ранее не был подтвержден факт образования связей с чистыми УНТ. Чувствительность моделируемого устройства может регулироваться концентрацией гетероатомов в нанотрубке. Проведение данного исследования повлекло за собой целый ряд работ [4, 21–26], посвященных изучению различных свойств УНТ, содержащих различные концентрации примесных атомов бора. В недавней работе М. Рамадосса [27] сообщалось о Ni/Ni₃Fe, встроенных в бороуглеродные нанотрубки для использования последних в качестве катализаторов при проведении реакций восстановления чистого кислорода из различных веществ. Создание каркаса Ni/Ni₃Fe и бороуглеродных нанотрубок облегчает перенос ионов/электронов и высвобождение пузырьков кислорода, что помогает улучшить активность изучаемой реакции. В работе [13] П. Ай с коллегами сообщил об увеличении селективности гидрирования диметилноксала до этанола с использованием катализатора Си на основе бороуглеродных нанотрубок. Это связано с высокой дисперсностью меди, улучшенным взаимодействием частиц меди с носителем УНТ и подходящей кислотностью поверхности. Недавно Х. Мурамацу представил работу [28], в которой описано применение многослойных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора, для использования в наноэлектронике благодаря их уникальным электронным свойствам. В рамках исследования проводили выборочное насыщение наружных трубок. Было обнаружено, что это приводит к повышению электрической и тепловой проводимости многослойных бороуглеродных нанотрубок. В работе П. Вэя [21] была рассмотрена эффективность бор– и азотсодержащих УНТ для реакций восстановления кислорода и применения в аккумуляторной промышленности. Все приведенные выше работы показывают, что на бороуглеродные нанотрубки возлагаются большие надежды

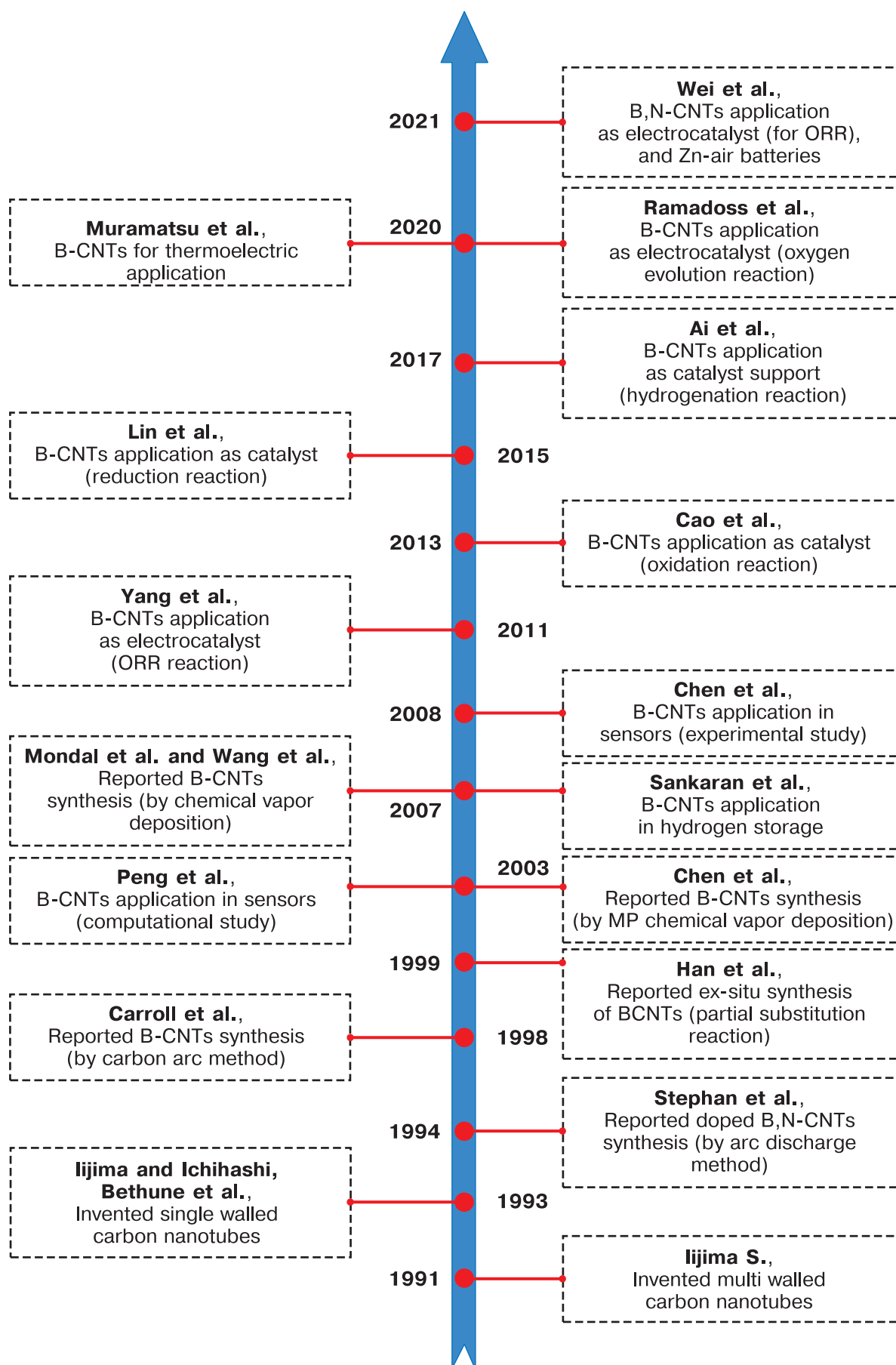


Рис. 1. Работы, посвященные бороуглеродным нанотрубкам [10]

Fig. 1. Works dealing with boron-carbon nanotubes [10]

в силу их особых физико-химических свойств, позволяющих им претендовать на роль одного из перспективных материалов нанотехнологий. Несмотря на большой интерес исследователей к этому классу материалов, в периодической литературе до настоящего времени не представлено подробного обзора рассматриваемых материалов и не проведена попытка систематизации статей, посвященных исследованию и изучению его свойств. Исходя из этого, ниже приведены обобщенные данные по методам получения бороуглеродных нанотрубок, исследованию их свойств и прогнозированию на основании проведенных исследований перспектив их применения. Для проведения такой обзорной работы были проанализированы основные статьи о бороуглеродных нанотрубках за последние годы. Помимо обзора мировых исследований по данному вопросу, проанализированы работы отечественных ученых, занимающихся данными вопросами.

Методы получения бороуглеродных нанотрубок

Электродуговой метод. С помощью этого метода впервые были получены и чистые УНТ [29], и нанотрубки, содержащие примесные атомы бора [16]. Суть метода состоит в возникновении тлеющего дугового разряда между катодом и анодом на протяжении заданного времени в атмосфере инертного газа. В работе [30] научной группой под руководством О. Стефана предложен синтез первых насыщенных бором УНТ с использованием модифицированного электродугового метода. Для получения нанотрубок в качестве анода использовали кювету, внутрь которой помещали смесь порошков бора и графита. Электрический ток пропускали через модифицированный анод и катод в атмосфере азота при 25 В и 100 А. В результате проведенного разряда были получены частицы графена, легированные бором, бороуглеродные нанотрубки и нанонити с содержанием атомов бора <2 % (ат.).

В работе Д. Кэррола [16] бороуглеродные нанотрубки получили методом углеродной дуги с содержанием бора (1—5 % (ат.)) и азота <1 % (ат.). В качестве анода использовали BC_4N , в качестве катода — графитовый электрод. Электрический ток пропускали через дуговую камеру в атмосфере гелия (давление в системе поддерживалось в интервале от 500 до 650 торр). Как следует из приведенных выше кратких описаний методик создания бороуглеродных нанотрубок, основным этапом является добавление бора в материал анода для получения борных примесей в наноструктурах. После этого в присутствии инертного газа (как правило, гелия или аргона) между анодом и катодом возникает дуговой заряд. В работе Б. Ванга [31] описано получение однослойных УНТ, легированных бором и

азотом, с использованием в качестве анода аморфного сплава CoNiB в атмосфере инертных газов.

Лазерная абляция основана на воздействии высокоэнергетическим лазером на графитовый стержень для испарения с его поверхности за счет высоких температур частиц углерода и последующего формирования из них УНТ [32]. П. Гай предложил получение УНТ, содержащих примесные атомы бора, с помощью лазерной абляции мишени, состоящей из углерода с примесями Co/Ni/B [33]. Были получены концентрации примесных атомов бора от 1,5 до 10 % (ат.), различающиеся строением наноструктур. Исследовательской группой под руководством Дж. Блэкберна [34] было исследовано испарение графитового стержня, содержащего примеси В и NiB в атмосфере инертных газов. С помощью спектроскопических исследований было установлено, что концентрация примесных атомов бора составила 1,8 % (ат.).

Реакции замещения основана на взаимодействии чистых УНТ с различными прекурсорами (такими как B_2O_3 или H_3BO_3) в атмосфере инертных газов (как правило, гелия или аргона). Обычно эта реакция проводится при высоких температурах (1000—2000 °С) в течение определенного времени (от 30 мин до 4 ч). Описанию таких реакций для получения боросодержащих нанотрубок посвящен ряд работ [17, 35—38]. В частности, в работе К. Фуджисавы [36] исследовано влияние реакции замещения на проводящие свойства УНТ. Научная группа под руководством Ю. Линя [35] получила УНТ, содержащие замещающие атомы бора, путем отжига в присутствии борной кислоты в качестве прекурсора для исследования возможности применения катализатора на основе боросодержащих УНТ для уменьшения концентрации нитроаренов.

Группой исследователей под руководством В. Чианга [37] предложен модифицированный метод проведения реакции замещения, включающий двухэтапный механизм: сначала процесс роста нанотрубок, затем реакция замещения. На рис. 2 приведены основные стадии такого процесса, за подробным описанием которого лучше обратиться к первоисточнику [37]. Полученные в ходе подобного эксперимента нанотрубки с примесными атомами бора отличало от всех проводимых ранее экспериментов то, что в них появилась возможность контролировать распределение атомов бора в нанотрубке за счет температуры и времени проведения реакции. Аналогичные успешные эксперименты описаны в работах Ю. Лью [38] и М. Йеха [17].

Метод химического осаждения из газовой фазы является одним из самых распространенных для получения большого массива УНТ при достаточно низкой стоимости проведения [18, 19]. Он заключается во введении прекурсоров в реакционную камеру при заданной температуре. Суть

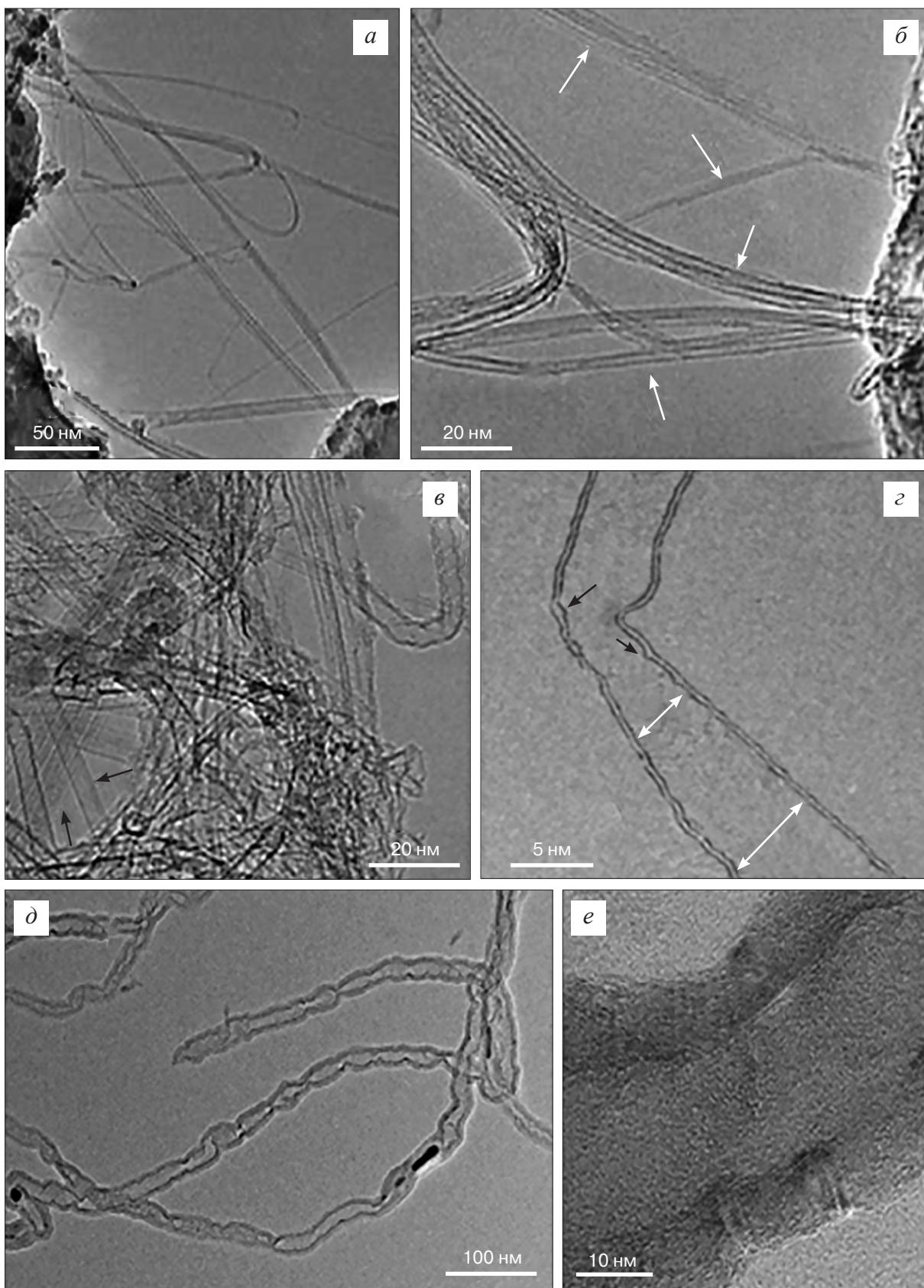


Рис. 2. ПЭМ-изображения одно- (а, б), двух- (в, г) и многослойных (д, е) боросодержащих нанотрубок, полученных различными методами:

а–г — разложением бората триизопропила; д, е — с использованием этанола и бората триэтила.

Технология получения нанотрубок, показанных на рисунках (а, б) описана в работе [39]; в и г — в [40]; д и е — в [14]

Fig. 2. TEM images of (a and б) single-, (в and г) two- and (д and е) multi-walled boron-containing nanotubes synthesized using different methods: а–г: triisopropyl borate decomposition; д and е: with ethanol and triethyl borate. The technology of the nanotubes shown in Figs. (а and б) is described in [39]; (в and г) in [40]; (д and е) in [14]

метода состоит в разложении исходных веществ на отдельные молекулы или составляющие. Поэтому основное требование к данному методу для создания высококачественных УНТ является размер основных частиц, участвующих в реакции [19]. В случае боросодержащих нанотрубок введение атомов бора может осуществляться за счет подбора катализатора или прекурсоров.

Описанию процесса получения боросодержащих нанотрубок с применением данного метода посвящен ряд работ [12, 14, 39, 41—44]. Так, П. Айала использовал метод осаждения паров из газовой фазы под воздействием высоких температур в атмосфере вакуума для получения бороуглеродных нанотрубок [39]. Прекурсор $C_9H_{21}BO_3$ с молекулярным водородом подавался через горизонтальный реактор для получения боросодержащих нанотрубок. В печи находились стальные частицы, покрытые оксидом магния, при температуре реакции 790—890 °С. Диаметр полученных нанотрубок составлял от 0,9 до 1,5 нм.

Одной из главных задач при получении рассматриваемым методом УНТ, содержащих примесные атомы бора, стоит назвать подбор правильного катализатора. Следующим ключевым моментом является равномерное его нанесение на подложку для формирования массива однородных бороуглеродных нанотрубок. Кроме того, исключение эффекта воздействия катализатора на конечный продукт также является важной проблемой, влияющей на конечный результат [18]. Напротив, химическое осаждение из паровой фазы с плавающим катализатором (*Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition* — **FCCVD**) предполагает одновременное введение углерода и частиц катализатора, что исключает возможность их дезактивации. Как правило, для получения нанотрубок по механизму химического осаждения с плавающим катализатором используют металлические соединения. После термического разложения металлических соединений их пересыщенные пары конденсируются с образованием металлических наночастиц в паровой фазе [18]. Кроме того, при использовании данной технологии не требуется подложка, что снижает затраты на изготовление и последующую обработку. Следовательно, можно считать, что FCCVD является наиболее предпочтительным методом для получения большого массива наночастиц [18, 19]. Научная группа под руководством Г. Керу исследовала возможность синтеза УНТ с примесными атомами бора методом FCCVD, используя толуол в качестве источника С, ферроцен в качестве катализатора, трифенилборан в качестве источника С и В [12]. В работе Н. Церкезоса [41] сообщается о получении боросодержащих нанотрубок на подложке Si/SiO₂ с термическим разложением этилового спирта и борной кислоты в присутствии ферро-

цена в качестве катализатора методом пиролиза распылением. Авторы использовали пленки, состоящие из нанотрубок, в качестве электродов для анализа дофамина, мочевой кислоты и аскорбиновой кислоты. Работа научной группы К. Престона [42] описывает синтез многослойных легированных бором УНТ, для реализации которого применяли метод CVD с впрыскиванием раствора. В этом случае в качестве источника С использовался спирт, в качестве прекурсора В — газообразный диборан, с использованием катализатора на основе смеси кобальта, молибдена и оксида магния.

К. Томита [43] предложил различные методы синтеза УНТ методом каталитического осаждения паров с использованием бориды никеля (NiB) в качестве катализатора. Разработанный катализатор состоял из слоя олова толщиной 10 нм, слоя Ni толщиной 5 нм на подложке SiO₂/Si. Этанол и Ar подавали в реактор при 700, 800 или 900 °С для образования УНТ с примесными атомами бора. А. Шарма предложил кинетическую модель синтеза УНТ в неподвижном слое при различных температурах реакции, парциальных давлениях, скоростях потока реагентов, концентрациях катализатора и т. д. [44]. Авторы использовали ацетилен, борную кислоту и ферроцен/MgO в качестве источника углерода, бора и катализатора соответственно. В 2019 г. научная группа под руководством С. Саванта изучила изотерму адсорбции, а также кинетику адсорбции водорода [14]. Используемые в рассматриваемом эксперименте боросодержащие нанотрубки были синтезированы методом CVD с использованием этанола, ферроцена и триэтилбората в качестве источников углерода, катализатора и бора соответственно.

В табл. 1 проанализированы различные характеристики методов получения углеродных нанотрубок с примесными атомами бора и проведена оценка каждого метода по данному критерию.

Свойства углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора

В случае углеродных нанотрубок при появлении примесных атомов, образуются гетероструктура на ее поверхности [45]. Вводимые примеси, таким образом, определяют основной набор новых свойств, появляющийся у исследуемых наноматериалов. Следовательно, атомы замещения следует подбирать таким образом, чтобы они оказывали определенные эффекты благодаря своим окислительно-восстановительным свойствам и не нарушали геометрию системы из-за своих размеров [10]. Сопоставление основных характеристик атомов бора и углерода приведено в табл. 2.

Как следует из табл. 2, бор является ближайшим соседом углерода по периодической таблице

Таблица 1

Сравнение основных методов получения боросодержащих нанотрубок
 Comparison between methods of synthesizing boron-containing nanotubes

Характеристика	Электродуговой метод	Лазерная абляция	Реакция замещения	FCCVD
Количество получаемых нанотрубок	Малое	Малое	Большое	Большое
Качество получаемых нанотрубок	Высокое	Высокое	Высокое	Высокое
Возможность постоянного производства	Одна партия за цикл	Одна партия за цикл	Одна партия за цикл	Одна партия за цикл/возможно и непрерывное производство
Стоимость метода	Высокая	Высокая	Средняя	Низкая
Необходимость наличия специального оборудования	Требуется модифицирование известных технологий	Требуется подбор особых мишеней	Требуется подбор условий реакции	Возможно создать реактор для получения юольшого количества нанотрубок без дополнительных изменений

Таблица 2

Физико-химические характеристики атомов бора и углерода
 Physicochemical properties of boron and carbon atoms

Элемент	Номер в таблице Менделеева	Электронное строение	Число валентных электронов	Атомный радиус, нм	Электроотрицательность
В	5	$1s^2 2s^2 2p^1$	3	180	2,04
С	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	170	2,55

элементов. Исходя из числа валентных электронов и значений электроотрицательности, можно сделать о том, что для связи между В и С атомами будет незначительно отличаться от длины С—С связи в углеродных нанотрубках.

Физические свойства. Электронные свойства боросодержащих нанотрубок. Введение примесных атомов бора приводит к изменению физических, химических, механических и электрических свойств нанотрубок. Как обсуждалось в предыдущем разделе, введение бора порождает возникновение неоднородного распределения электронной плотности в углеродных нанотрубках, приводящей к повышению реакционной способности [12, 39]. Беспримесные нанотрубки могут проявлять полупроводниковые или металлические свойства в зависимости от их радиуса и хиральности. Добавление В в структуру нанотрубок обеспечивает широкий диапазон изменений электрических свойств при изменении содержания примесных атомов. В ключевой для понимания свойств бороуглеродных нанотрубок работе А. Рубио [46] подробно изучена их зонная структура. В объемных полупроводниках легирующие элементы использовались на уровнях примесей, что приводило к образованию акцепторного состояния в запрещенной зоне при низкой энергии выше валентной зоны. Таким об-

разом, можно сказать, что чем выше количество легирования, тем выше сдвиг уровня Ферми. При превышении определенной концентрации бора уровни примеси гибридизуются с уровнями углерода, в результате чего образуются сильно дисперсионные «акцептороподобные полосы» [46]. Кроме того, структуры валентных зон сильно искажаются. Это связано с тем, что уровни атомов углерода, замещенных бором, перемещаются вверх в энергетическом спектре [46]. Искаженная за счет допирования структура уменьшает симметрию УНТ и, таким образом, позволяет избежать пересечения между состояниями, в отличие от беспримесных нанотрубок. Следовательно, по мнению авторов [47], появление примесных атомов бора обеспечивает эффективный способ металлизации углеродных нанотрубок. Несмотря на это, плотность состояний уровня Ферми зависит не только от геометрии структур, но и немонотонно изменяется с содержанием В [46].

Механические и термические свойства. Х. Резания [48] в своей работе сообщает, что при низких температурах теплопроводность нанотрубок снижалась с увеличением концентрации примесных атомов бора в зигзагообразных УНТ. Напротив, при более высокой температуре увеличение концентрации бора улучшало теплоперенос. Также

изучалось влияние легирования бором на термические и механические свойства графена и алмаза [49]. Присутствие бора в структурах графена изменило его природу с пластичной на хрупкую. Также наблюдалось эффективное воздействие на уменьшение теплопроводности графена путем добавления примесных атомов В. В дополнение к допированным бором нанотрубкам и графену, алмаз, имеющий примесные атомы бора также продемонстрировал аналогичную тенденцию в теплопроводности [49].

Химические свойства. Внедрение примесных атомов В добавляет в проводящие свойства углеродных нанотрубок состояния р-типа. В случае боросодержащих углеродных нанотрубок вакантная $2p_z$ -орбиталь В вступает во взаимодействие с π -орбиталью углерода для перемещения электронов. Эти электроны становятся довольно активными из-за низкой электроотрицательности В. В результате молекулы O_2 восстанавливаются на положительно заряженных участках В, которые помогают в реакции восстановления кислорода [50]. Для графена легирование В способствует перераспределению электронной плотности, и эти сайты с дефицитом электронов улучшают связывающую способность молекул N_2 в реакции восстановления N_2 [51]. Кроме того, эти активные центры запрещают связывание кислоты Льюиса H^+ в этих центрах в кислых условиях [51]. Б. Висванатан [52] изучал адсорбцию водорода в беспримесных нанотрубках и нанотрубках, допированных атомами В. Было обнаружено, что гетероатомы ведут себя как активные центры и проявляют каталитическое поведение. Эти участки легче поддаются гидрированию, чем углерод, и облегчают миграцию растворенного водорода к эквипотенциальной поверхности углерода. Здесь важную роль играют их окислительно-восстановительное поведение и стандартная свободная энергия для образования гидридов [52].

Экспериментальные исследования по адсорбированию атомарного водорода на поверхность бороуглеродных нанотрубок

Поиск экологического топлива для остановки выбросов углекислого и угарного газа в атмосферу являются одними из ключевых задач для многих исследователей на протяжении последних 40 лет [53]. В связи с этим, одной из главных задач становится совершенствование «зеленых технологий». Среди них наиболее энергетически выгодным выглядит переход на водородное топливо [53]. Но хранение и транспортировка водорода являются задачами, которые еще предстоит решить. Для преодоления этого опробованы различные методы: физические, химические, электрохимические, а также хранение кристаллического водорода [54].

Одним из перспективных направлений является изучение возможности использования наноматериалов в качестве водородных хранилищ. Множество материалов, от углеродных наноструктур до борофена были исследованы [55–61]. Учеными были разработаны два способа получения боросодержащих нанотрубок [62]: насыщение бором уже готовых нанотрубок в ходе реакции замещения под действием различных физико-химических катализаторов (*ex-situ*) и создание бороуглеродных нанотрубок из исходных прекурсоров (*in-situ*). Данные виды боросодержащих нанотрубок могут служить хорошим хранилищем для атомарного водорода, при этом интересно сопоставить результаты присоединения водорода к ним и углеродным нанотрубкам, которые уже широко распространены и хорошо изучены.

После проведения эксперимента по насыщению водородом полученных боросодержащих нанотрубок было установлено, что реакция проходит более успешно, чем для чистых углеродных нанотрубок. Для МУНТ этот процент составил 0,02 %; для ОУНТ — 0,022 %; для боросодержащих нанотрубок — 0,157 % (при давлении в 10 барр и температуре 303 К). При анализе механизмов, сопутствующих адсорбции, большое значение уделяется зарядовому распределению на поверхности адсорбата. Б. Висванатхан в работе [52] предположил, что наличие гетероатомов дополнительно инициирует адсорбирование водорода. Проведение подробного модельного эксперимента позволит выявить основные закономерности данных процессов и предсказать наиболее эффективную концентрацию примесных атомов бора, которые будут способствовать управлению сорбционными процессами.

Экспериментальные исследования взаимодействия кислорода с боросодержащими нанотрубками

В настоящее время одной из важнейших задач химической промышленности является поиск материалов, используемых для реакции восстановления кислорода [63]. Сейчас для этих целей используется платина, но в силу высокой стоимости материала, ведутся поиски новых веществ, в частности и среди наноматериалов, способных успешно адсорбировать и восстанавливать кислород. В ходе эксперимента, описанного в работе Ю. Ченга было установлено, что углеродные нанотрубки, доипированные бором, успешно участвуют в описываемой реакции, однако механизм самой реакции до конца не ясен.

В ходе эксперимента [63] углеродные нанотрубки путем отжига в присутствии борной кислоты насыщались бором, а затем в течение 4 ч происходило их насыщение кислородом. После этого для удале-

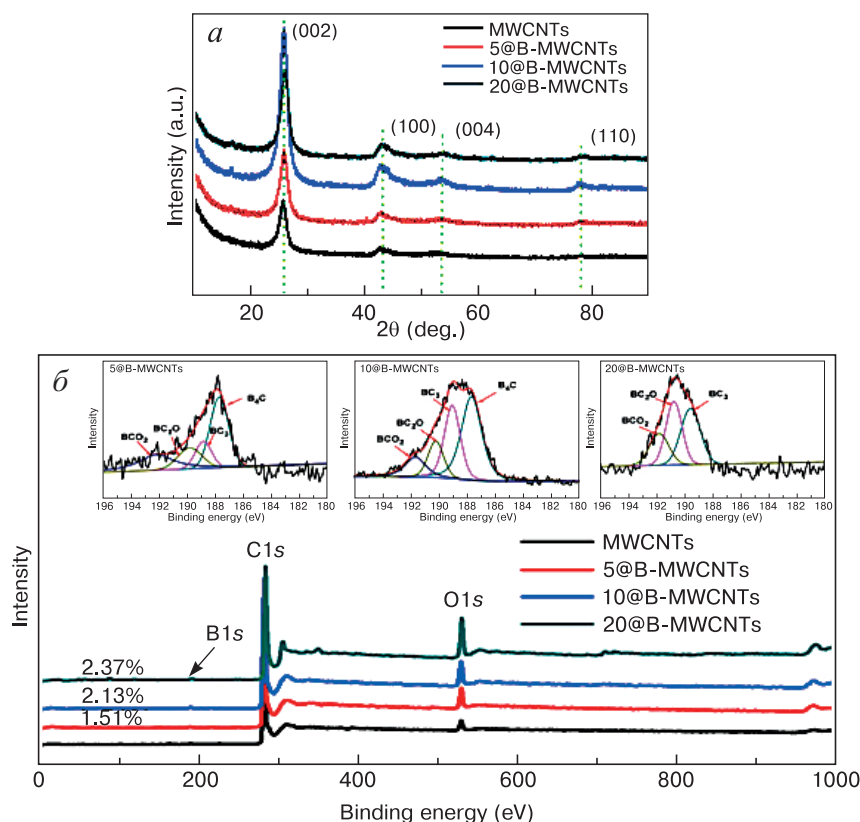


Рис. 3. Результаты рентгеновской дифракции нанотрубок:

а — чистые нанотрубки до взаимодействия с кислородом; б — дифрактограммы нанотрубок после взаимодействия с кислородом [63]

Fig. 3. X-ray diffraction data for nanotubes: (a) pure nanotubes before oxygen exposure; (b) X-ray diffraction patterns for nanotubes exposed to oxygen [63]

ния всех посторонних продуктов реакции образцы продувались потоком азота и водной струей. Для изучения основных физико-химических характеристик полученных образцов были использованы методы рентгеновской дифракции, а также просвечивающей электронной микроскопии. Полученные снимки топологии и морфологии наноструктур показали, что кристаллическая структура боросодержащих нанотрубок не отличается от чистых углеродных, которые также выступали в качестве образцов сравнения. Для сравнения их подвергали тем же термическим превращениям и окислению, только без добавления борной кислоты.

Исследования с помощью методов рентгеновской дифракции показали, что боросодержащие углеродные нанотрубки с различной концентрацией примесных атомов бора лучше поглощают кислород, чем чистые углеродные нанотрубки (см. рис. 3).

То есть в ходе эксперимента [63] было установлено, что нанотрубки, содержащие примесные атомы бора проявляют улучшенные сорбционные свойства в отношении кислорода, а соответственно, являются более эффективным материалом в реакциях, связанных с его последующим восстановлением. Это может быть связано с тем, что перераспределение электронной плотности, связанное

с гетероструктурой BC_n нанотрубок, приводит к более успешной хемосорбции атомарного и молекулярного водорода, чем в чистых углеродных наноструктурах. Но для лучшего понимания механизма данной реакции необходимо провести детальный модельный эксперимент по присоединению кислорода к поверхности боросодержащих нанотрубок.

Экспериментальные исследования углеродосодержащих наноструктур с примесными атомами бора

Различные измерения (например, электронный парамагнитный резонанс, магнитная восприимчивость, удельное сопротивление, эффект Холла и магниторезистивность) показали, что подвижность носителей заряда и диамагнитная восприимчивость этих материалов сильно зависят от концентрации бора. В работе [64] были проанализированы применяемые ранее методы добавления бора к углероду. Как правило, они делятся на два типа: (а) добавление бора к углероду до (i) или после (ii) графитизации; и (б) введение бора в органический прекурсор перед карбонизацией. Недавнее открытие, сделанное во время генерации МУНТ электродуговым методом, состоит в том, что длина углеродных нанотрубок может быть существенно

увеличена, если графитовый анод содержит элементарный бор [65—67], и что BC_3 ячейки, в частности, оказываются включенными в гексагональную углеродную сетку [65—67]. Как правило, длина углеродных нанотрубок находится в диапазоне от примерно 4 до 8 мкм для продуктов, генерируемых С/дугой, и от примерно 10 до 200 мкм для продуктов, генерируемых ВС/дугой; диаметр, полученный на основании наблюдений ПЭМ и СЭМ, примерно равен для обоих видов наноструктур и составляет 5—40 нм [65—68]. Предполагается образование пентагонов в присутствии атомов бора, в соответствии с этим считается, что бор играет ключевую роль на открытом конце растущей трубки, в частности, в управлении структурой стенок трубки.

С помощью электронной спектроскопии было подтверждено наличие бора в УНТ (вкладка на рис. 4: наличие пика на 188 эВ соответствует случаю sp^3 -гибридизации). Атомы бора обнаружены, как в вершинах нанотрубок, так и в их стенках. Поскольку частицы бора попадали в нанотрубку из порошка нитрида бора, отдельно стоит отметить отсутствие атомов азота в структуре нанотрубки. Данный результат согласуется с работой [68], в котором описывается механизм создания бороуглеродных нанотрубок, однако, в описываемом в [68] эксперименте атомы бора преимущественно располагались в вершине нанотрубки.

Боросодержащие УНТ обладают такой же высокой 3D упорядоченностью, как и обычные графитовые структуры, характеризующиеся 101 отражением в рентгеноструктурном анализе (рис. 5). Данная упорядоченность в случаях многослойных нанотрубок, как правило получаемых на практике, означает четкие ровные границы между однослойными нанотрубками [69]. Как правило, МУНТ не демонстрируют четкой 3D структуры в силу наличия областей с винтовой и цилиндрической симметрией в рамках одних и тех же нанотрубок [70, 71]. В работе [68] было предсказано, что появление примесных атомов бора должно приводить к образованию нанотрубок типа зигзаг. Для проверки данной гипотезы было проведено исследование с помощью дифракции электронов как одиночных боросодержащих нанотрубок, так и их агломератов. Многочисленные эксперименты показали, что тип зигзаг действительно является более частым для боросодержащих нанотрубок. Возможно предположить, что в многослойных нанотрубках также можно ожидать преобладание зигзагообразного типа, что приводит к четким выравниваниям границ, видимых на поперечном срезе нанотрубки. В случае УНТ таких результатов можно достичь двумя путями: четкое разделение между слоями, либо создание межслоевых разделяющих структур. Подробное ПЭМ исследование боросодержащих нанотрубок представлено в [67].

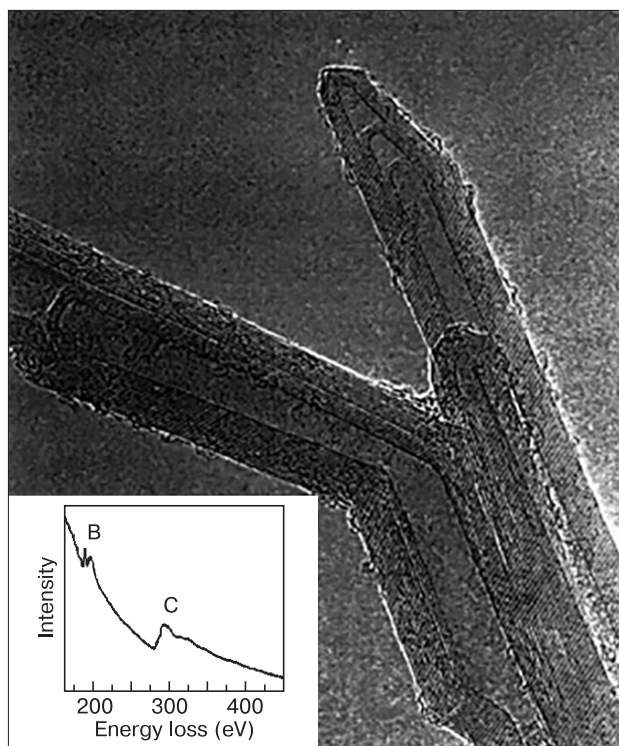


Рис. 4. Снимок вершины бороуглеродной нанотрубки. Вкладка — спектрограмма с обозначением пика на 188 эВ [71]

Fig. 4. Image of boron-carbon nanotube tip. Inset: Electron spectrum with 188 eV peak [71]

Методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что число слоев в многослойной боросодержащей нанотрубке составляет приблизительно 42, что соответствует и структуре МУНТ [68]. На рис. 5 можно увидеть расщепление пика 004 в случае боросодержащих нанотрубок. Это соответствует появлению флуктуации в межслоевом рас-

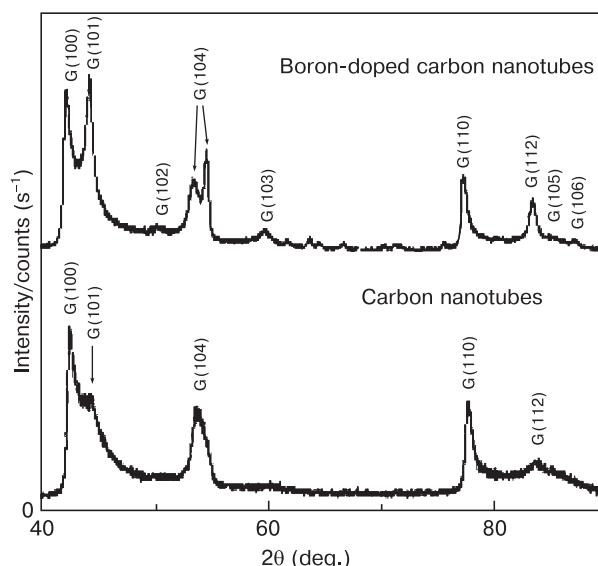


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы боросодержащей (вверху) и многослойной (внизу) углеродных нанотрубок [67]

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of (top) boron-doped and (bottom) multi-walled carbon nanotubes [67]

стоянии нанотрубки при возрастании числа слоев в поперечном сечении. В целом, данные результаты соответствуют данным ПЭМ наблюдений.

Внедрение атомов бора в углеродные гексагоны приводит к нарушению симметрии и возникновению колебаний, фиксируемых в ИК-диапазоне. Данные для допированного азотом графита [72] показали, что нарушение гексагональной симметрии делает наноматериал пригодным для проведения ИК-спектроскопии. Однако, в случае боросодержащих нанотрубок это могло вызвать определенные затруднения, поскольку считается, что образование BC_3 структур преимущественно происходит на краях, а ИК-спектроскопия наиболее эффективна в центральной части массива [73].

Спектрограммы многослойных и боросодержащих УНТ показаны на рис. 6). Анализ проводился на длинах волн 514,5 и 632,8 нм. При этом можно увидеть, что пики, находящиеся ниже 1700 см^{-1} примерно на 20 % шире в случае боросодержащих нанотрубок, чем для МУНТ. Но наиболее сильное

различие можно обнаружить при сопоставлении интенсивностей частот в D и G диапазонах в исследуемых наноструктурах. Для многослойных углеродных нанотрубок данное отношение равно 0,06, в то время, как для боросодержащих 0,90 на длине волны 514,5 нм. А для 632,8 нм происходит возрастание с 0,10 для МУНТ до 1,40 для боросодержащих нанотрубок. Данное различие в значениях может быть объяснено появлением атомов бора, нарушающих упорядоченность углеродной наноструктуры. Далее отдельно стоит остановиться на электронном строении изучаемых наноструктур.

Для исследования проводящих свойств боросодержащих нанотрубок были использованы методы микроволновых измерений проводимости. Результаты измерений представлены на рис. 6. Оказалось, что боросодержащие нанотрубки являются металлами, в отличие от МУНТ-полупроводников, индуцируемых с помощью температуры. По результатам исследования выяснилось, что зона проводимости BC_3 наноструктур находится выше

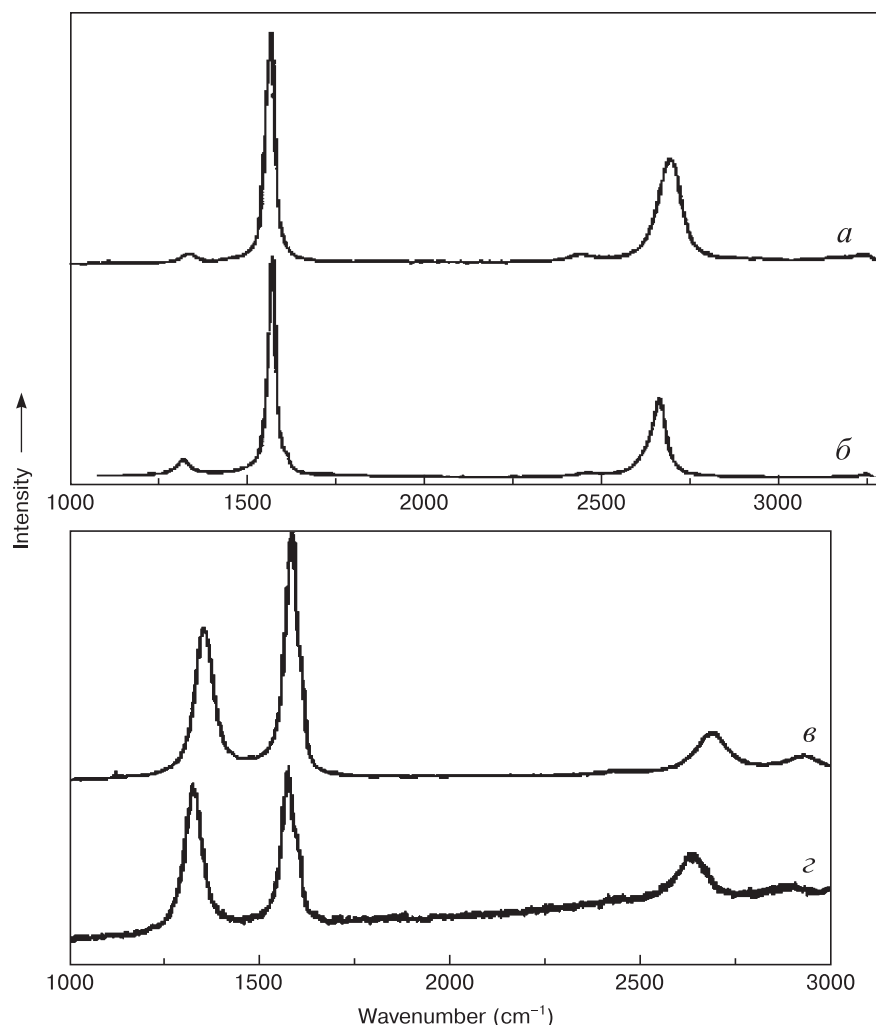


Рис. 6. Вверху — рамановский спектр испускания для МУНТ на длинах волн 514,5 нм (а) и 632,8 нм (б). Внизу — рамановский спектр испускания боросодержащих нанотрубок на длинах волн 514,5 нм (в) и 632,8 нм (г) [73]

Fig. 6. Top: (a) 514.5 nm and (b) 632.8 nm Raman emission spectra for MWCNT. Bottom: (v) 514.5 nm and (r) 632.8 nm Raman emission spectra for boron-containing nanotubes [73]

уровня энергии Ферми, примерно на 2/3 расстояния между Г и Х зонами Бриллюэна [74]. Введение бора в углеродную структуру приводит к повышению количества носителей заряда (дырок), что приводит к увеличению проводимости. Тем не менее, BC_3 структура представляет собой примесную структуру, что вызывает снижение подвижности носителей заряда. Учитывая данные спектроскопических исследований, можно говорить о повышенной концентрации атомов бора в вершинах нанотрубок, что означает незначительное изменение проводящих свойств боросодержащих нанотрубок по всей поверхности.

BC_3 -структуры, как правило, чаще встречаются во внешних, а не внутренних слоях. Исследования группы Д. Карролла по изучению плотности состояний боросодержащих нанотрубок с помощью сканирующей туннельной микроскопии показали отсутствие энергетической щели в BC_3 наноструктурах [16].

Вероятность нахождения атомов бора во внешних слоях многослойных нанотрубок объясняется тем, что даже проведение реакции замещения во внешних слоях требует значительного количества энергии, а во внутренних слоях, из-за дополнительного напряжения, данные затраты будут еще больше, что делает процесс энергетически невыгодным [75].

Возможности применения бороуглеродных нанотрубок

Водородные хранилища. С точки зрения использования нанотрубок в качестве хранилищ водорода, основным требованием являются гетероатомы, способные эффективно способствовать адсорбции водорода, при этом не изменяя структуру и геометрию нанотрубки [76]. В ряде работ представлено исследование боросодержащих нанотрубок в качестве хранилищ атомарного водорода [14, 77–81]. В работах М. Санкарана [77, 78] исследуется сорбционная активность УНТ, содержащих примесные атомы бора, в отношении атомарного водорода. В случае однократного замещения В энергия диссоциации водорода составляет 5,95 эВ, в то время как для двух атомов В, замещенных в соседних положениях, она снижается до 3,88 эВ. Кроме того, для двух атомов В, замещенных в альтернативных положениях, энергия диссоциации была снижена до 0,28 эВ. Это исследование прояснило роль местоположения примесных атомов В при хранении водорода. Кроме того, научная группа С. Саванта [14], синтезировавшая УНТ, содержащие примесные атомы бора с помощью FCCVD, сообщили о значениях накопления водорода в 0,157 и 2,8 % (мас.) при 303 и 77 К, соответственно, при 10 бар. Эти значения намного выше, чем у многих беспримесных

углеродных и содержащих примесные атомы нанотрубок [14, 80]. Как предположил Висванатхан в работе [52], гетероатомы действуют как альтернативные активные центры для активации водорода. Здесь включение В в УНТ приводит к электронно-дефицитной структуре УНТ и создает дефекты на поверхностях УНТ. В дополнение к управлению электронными свойствами, замена В приводит к нарушению инертности УНТ. Следовательно, для адсорбции водорода доступно больше поверхности. Кроме того, было обнаружено, что значение запаса водорода в 18 раз выше при 77 К, поскольку по сравнению с 303 К из-за более сильных ван-дер-ваальсовых сил при более низкой температуре. Кроме того, научная группа Саванта [14] получили данные о равновесной адсорбции водорода, которые наилучшим образом соответствовали модели изотермы Ленгмюра для однослойной физической адсорбции. Далее авторы также изучили кинетику адсорбции водорода на поверхности углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора. В течение первых 50 с было достигнуто около 95% равновесного значения запаса водорода, что указывает на высокую скорость адсорбции. Кроме того, было обнаружено, что экспериментальные данные соответствуют кинетической модели псевдосекундного порядка с коэффициентом регрессии 0,99.

Помимо В-содержащих УНТ, также сообщалось об исследованиях адсорбции водорода в В- и N-содержащих УНТ [80]. Значения концентрации водорода для бороуглеродных нанотрубок (В — 2,02 % (ат.)) были выше, чем для боро-азотных (В — 1,5, N — 1,34 % (ат.)). М. Ни [82] изучал адсорбцию водорода в бороуглеродных нанотрубках с хорошо диспергированными атомами Ni с использованием теории функционала плотности. Авторы сообщили о возможной адсорбции водорода 3,8 % (мас.), когда атомы Ni не образуют кластеров. Было обнаружено, что бороуглеродные нанотрубки, дополнительно легированные никелем, действуют как катализатор для более высокой адсорбции водорода. Далее, П. Лю [81] представил исследование по хранению водорода в УНТ и бороуглеродных нанотрубках, легированных рутением, с использованием теории функционала плотности. Было обнаружено, что энергия связи Ru в случае бороуглеродных нанотрубок была выше, чем в случае чистых нанотрубок. Образование более сильной ковалентной связи между атомами Ru и В поддерживало повышенную способность адсорбировать атомы Ru по сравнению с атомами Ru-C. Кроме того, это также уменьшило кластеризацию/агломерацию атомов Ru. Более того, атом H, ближайший к атому В, имеет тенденцию образовывать сильную ковалентную связь, которая заставляет Ru иметь больше переносимых электронов на другие атомы H. Это способствует усилению адсорбции водорода.

Можно сказать, что после многих точек зрения, представлений изотермы адсорбции водорода, описаний кинетики реакции, экспериментальное взаимодействие водорода с бороуглеродными нанотрубками было тщательно изучено. Более высокое значение адсорбции водорода для бороуглеродных нанотрубок объясняется наличием примесных атомов В по сравнению с беспримесными УНТ. Интересно, что бороуглеродные нанотрубки также могут быть использованы в качестве наполнителя для улучшения электрических, механических и структурных свойств в составе композитного материала [22]. В работе [22] описывается использование бороуглеродных нанотрубок в качестве наполнителей для быстро самонагревающегося формованного полиуретанового нанокомпозита. Кроме того, многослойные нанотрубки использовались в качестве наполнителя для повышения эффективности адсорбции водорода NaAlH_4 [83—86], Ti-NaAlH_4 [87], наночастиц Pd [87], $\text{MgH}_2\text{—NaAlH}_4$ [88] и т. д. Однако, вопрос о применимости боросодержащих нанотрубок в качестве хранилищ для атомарного водорода или возможности их включения в состав композитного наноматериала, используемого для этих целей, до сих пор до конца не изучен.

Использование в качестве катализаторов.

УНТ могут быть успешно использованы в качестве катализатора или его носителя благодаря их уникальным особенностям, таким как четкая цилиндрическая форма, создающая «наноканал», графеноподобную структуру боковой поверхности нанотрубки, и гибридизированному состоянию атомов углерода sp^2 [89]. Если к данным характеристикам присовокупить примесные гетероатомы, это должно существенно повысить эффективность использования углеродных нанотрубок в данной отрасли. Как обсуждалось в предыдущих разделах, гетероатом В — это соседний с углеродом элемент, у которого на один валентный электрон меньше, чем у атомов углерода. Реакции замещения атомов В в нанотрубках может изменить свойства поверхности и дополнительно ввести участки с неоднородными физико-химическими свойствами в структуру УНТ. Эти участки могут выступать в качестве центров локализации закрепления как для реагентов, так и для наночастиц металла на носителе [90].

Используя боросодержащие нанотрубки в качестве катализатора, научный коллектив под руководством Ю. Лина [35] изучил реакцию восстановления примерно 19 нитроаренов, что привело к хорошей конверсии (>99%) для всех субстратов и селективности (>88%) для желаемых продуктов. Боросодержащие нанотрубки в качестве катализатора использовались повторно более 10 раз с незначительными различиями в конверсии и селективности продукта (и никаких изменений в спектрах комбинационного рассеяния В—УНТ

не наблюдалось). Согласно [35], N_2H_4 (реагент, дающий сильные электроны), вероятно, адсорбируется на участках нанотрубки, содержащих атомы бора (с дефицитом электронов), образуя слабую связь В—Н, которая стабилизирует промежуточные продукты водорода. Это может быть связано с более высокой адсорбцией водорода на поверхности боросодержащих нанотрубок по сравнению с другими УНТ [14, 77, 80]. Кроме того, нитроареновый субстрат образует $\pi\text{—}\pi$ -связь с бензольным кольцом катализатора, атомы О нитрогруппы адсорбируют активированные атомы Н и, в конечном итоге, приводят к высокой селективности целевого продукта и эффективному использованию N_2H_4 . Кроме того, П. Ай в работе [91] сообщает о гидрировании диметилосалата до этанола с использованием катализатора Cu на основе УНТ с примесными атомами бора. Синергетический эффект металлических и кислотных центров (решетка бора) объясняет повышенную конверсию и селективность этанола. Это может быть связано с возможностью того, что кислотные центры катализируют дегидратацию, а металлические центры действуют как активная фаза для гидрогенизации. Присутствие частиц В в структурах УНТ увеличивает дисперсию частиц Cu , но размер частиц Cu постепенно уменьшается с увеличением количества В. УНТ с примесными атомами бора также использовались в качестве катализатора для аэробного окисления циклогексана [92]. Было показано, что при малых концентрациях примесных атомов бора, реакции окисления не происходит. В отличие от ранее описанных реакций, УНТ, содержащие замещенные атомы бора, ограничивают эту конкретную реакцию, возможно, из-за ее электронодефицитной природы. Эффективность легированных бором УНТ в качестве вспомогательных материалов для катализаторов нуждается в дальнейшем изучении, и это новая область применения.

Электрокатализ. Реакция восстановления кислорода является самой медленной в любом состоянии топливных элементов. Это может быть связано с более высокой энергией связи молекулы O_2 (498 кДж моль ≈ 1) [93, 94]. Обычно для данных реакций используются наборы благородных металлов. Они (в основном платина) выступают как в качестве катода, так и в качестве анода благодаря их исключительным свойствам в адсорбции и диссоциации газов. Эти материалы имеют некоторые ограничения из-за их дороговизны и редкости, низкой переносимости метанола и активного загрязнения угарным газом [95]. Для решения этой проблемы были изучены УНТ, содержащие примесные атомы бора в качестве электродного материала в электрокаталитических приложениях.

Основные методы получения легированных бором УНТ были приведены в табл. 1. Научный

коллектив под руководством Л. Янга [96] использовал метод осаждения паров из газовой фазы для получения нанотрубок, используемых в реакции восстановления кислорода. Основной предпосылкой для использования данного материала стала возможность образования связи между участками с локализацией атомов бора и кислородом из-за их электрохимических свойств. Высказанное предположение подтвердилось улучшенными значениями по энергозатратам и значениям начального и пикового потенциалов. Аналогичным образом были проведены реакции в работах Ю. Ченга [97], Т. Ли [98] и М. Йеха [17], описывающие применение бороуглеродных нанотрубок для реакции восстановления кислорода, оксидирования допамина и трийодида соответственно. Научная группа С. Ванга [99] исследовала электрохимическое оксидирование метанола с использованием бороуглеродных нанотрубок, армированных наночастицами платины. Было показано, что появление примесных атомов бора приводит к формированию четкой платиновой сверхрешетки над поверхностью нанотрубки, а также снижает процент загрязненности платины молекулами угарного газа. Это повысило стойкость материала к воздействию угарного газа и, как следствие, большую электрохимическую активность в отношении реакции оксидирования метанола. Далее, С. Парк [100] и Ю. Ченг [101] сообщили о получении армированных платиной для электрооксидирования метанола и серебром для реакции восстановления кислорода бороуглеродных нанотрубок соответственно. Также в работе [27] описывается использование катализатора Ni/Ni₃Fe/бороуглеродные нанотрубки для реакций превращения кислорода. Уникальная пористая гексагональная структура и расположение неоднородных с электронно-энергетической точки зрения участков, породила возникновение между нанотрубками и Ni/Ni₃Fe уникальных электрических состояний, аналогичных *p*—*n*-переходам, что привело к образованию большого количества необходимых в реакции форм кислорода. Ю. Жао со своей научной группой [50] описал использование допированных бором и азотом УНТ для реакции восстановления кислорода. Появление гетероструктур за счет примесных атомов повысило сорбционные свойства нанотрубок путем появления π -связей. Это привело к росту эффективности использования допированных бором и азотом нанотрубок в реакциях восстановления кислорода. Также З. Ку [102] исследовал возможность применения легированных бором и хлором нанотрубок для успешной реализации данной реакции.

Сенсоры. С. Пенг [20] предположил возможность создания нового типа наноразмерных устройств путем введения гетероатомов (атомов В) в углеродные нанотрубки для успешного де-

тектирования молекул угарного газа или воды. Автором было обнаружено, что при проведении реакции замещения части атомов углерода на бор, физические свойства в месте локализации примеси претерпевают существенные изменения. Одним из них является изменившаяся реакционная способность нанотрубки (а именно того участка, где находится примесный атом В). Данное изменение приводит к изменению энергии связи и лучшей реализации механизмов присоединения газовых молекул к поверхности нанотрубки. Авторы предлагают фиксировать факт взаимодействия между боросодержащей нанотрубкой и газовой молекулой с помощью изменения проводящих свойств УНТ. На следующем этапе было установлено, что чувствительность данных наносенсоров довольно высока в отношении выбранных молекул, а повысить ее можно, увеличивая концентрацию примесных атомов. Дж. Тала [103] и Дж. Аджириан [104] восприимчивость сенсоров на основе боросодержащих нанотрубок в отношении угарного газа, NO, водорода, NO₂, воды, C₂H₂ с помощью теории функционала плотности. Также теоретические расчеты с применением ТФП были проведены для боросодержащих нанотрубок коллективами под руководством Р. Ванга [105] и Ю. Жанга [106] в отношении формальдегида, цианистоводородной кислоты, хлорциана. В отношении формальдегида боросодержащие нанотрубки показали большую чувствительность по сравнению с чистыми УНТ, объяснимую сильным взаимодействием между отрицательно заряженным кислородом и положительно заряженным атомом бора нанотрубки.

Научная команда под руководством С. Яо активно проводит экспериментальные исследования по применению боросодержащих нанотрубок в качестве биосенсоров [107—108]. С. Чен в работе [107] сообщает о сенсоре, изготовленном на основе стеклообразного углерода, на который нанесены боросодержащие нанотрубки, и его применении для исследования глюкозы. Этому же посвящена работа Ч. Денга [108]. Если в первой работе сенсор погружался в тонкую пленку, содержащую исследуемое вещество, то во второй статье описывает взаимодействие сенсора с неподвижным образцом. Во втором случае сенсоры показали лучшую стабильность, а также устойчивость к взаимодействию с другими продуктами, содержащимися в исследуемом образце, такими как мочева и аскорбиновая кислоты.

Моделирование углеродных нанотрубок с различным содержанием примесных атомов бора

В связи с возрастающим интересом среди различных отраслей промышленности к управлению

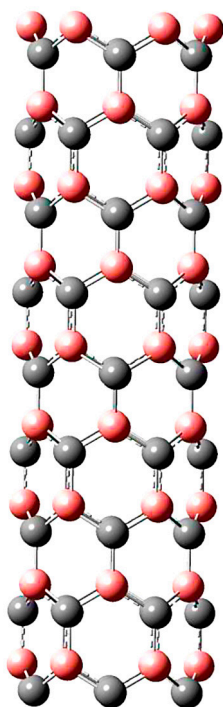


Рис. 7. Кластер (РЭЯ) ВС нанотрубки (6,0)
Fig. 7. BC cluster of (6,0) nanotube

свойствами используемых наноматериалов, детальное их изучение крайне важно и актуально. Описанные в предыдущих разделах результаты экспериментальных исследований не показывали четкой взаимосвязи между концентрацией и ориентацией примесных атомов бора и физико-химическими свойствами модифицированных нанотрубок. Установлению таких закономерностей может поспособствовать проведение модельного эксперимента с различными видами бороуглеродных нанотрубок [109, 110].

В связи с этим, авторами [111] было проведено поэтапное теоретическое исследование зависимости полупроводниковых характеристик бороуглеродных нанотрубок с применением метода функционала плотности и MNDO.

Для модельного эксперимента изначально было проведено изучение бороуглеродных нанотрубок с концентрацией примесных атомов бора 50 %, то есть тот случай, когда каждый второй атом углерода был заменен на атом В. В качестве объекта исследования были выбраны $(n,0)$ нанотрубки [111]. На рис. 7 приведен кластер ВС (6,0) нанотрубки для иллюстрации взаимного расположения атомов В и С.

При проведении исследования были выбраны нанотрубки различных диаметров, а именно типа зиг-заг $(n,0)$, в которых индекс $n = 4, 6, 8, 10, 12$. Длина кластера нанотрубки составляла не менее 8 слоев гексагонов вдоль ее главной оси, а по периметру нанотрубки число шестиугольников в соответствии с принципом построения скрученных нанообъектов составляло n [112]. Теория

функционала плотности была выбрана в качестве основного расчетного метода. Во всех кластерах нанотрубок, независимо от диаметра, длина связи между атомами В и С выбиралась равной 0,14 нм. В результате теоретических исследований был определен основной параметр, влияющий на полупроводниковые свойства нанотрубок, а именно ширина запрещенной щели. Значения ее в зависимости от диаметра приведены в табл. 3.

Также проведенный модельный эксперимент позволил получить данные, с помощью которых были построены одноэлектронные спектры нанотрубок (рис. 8), и по результатам было установлено, что уровни атомных орбиталей группируются между собой в зоны, которые в соответствии с принятым обозначением делят на валентную и проводимости. Приведенные в табл. 3 значения величины энергетической щели, которая вычислялась как разность между энергиями верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО), может отнести УНТ с содержанием примесных атомов бора 50 % к узкощелевым полупроводникам независимо от значений диаметра нанотрубки. Исследования строения атомных орбиталей и распределения по ним электронной плотности показало, что s - и p -орбитали С атома, а также s -орбитали атома В составляют валентную зону нанотрубки. А $2p$ -орбитали атомов В и С формируют зону проводимости. Введение примесных атомов в структуру нанотрубки приводит к неоднородному зарядовому распределению. То есть происходит перераспределение электронной плотности с атомов бора и появления на них положительного заряда $Q = 0,8$ на атомы углерода, приобретающие отрицательный заряд $Q = -0,7$.

Далее авторами [113, 114] была изучена зависимость проводящих свойств УНТ при умень-

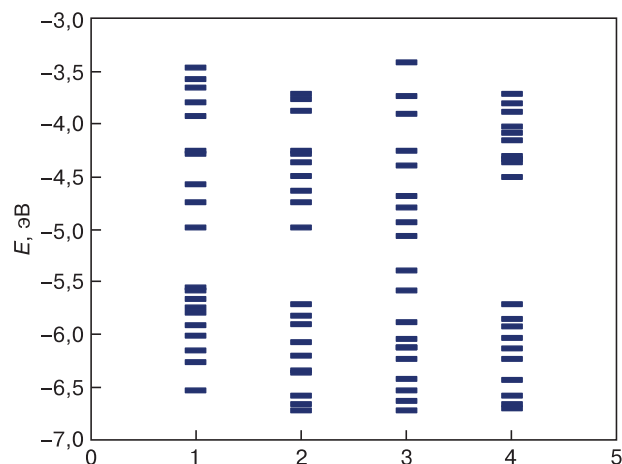


Рис. 8. Одноэлектронные энергетические спектры УНТ (6,0) структуры ВС

Fig. 8. Single-substituted energy spectra of CNT (6,0) BC structure

шении содержания примесных атомов бора в нанотрубке. То есть следующим объектом исследования стали бороуглеродные нанотрубки BC_3 , то есть с содержанием бора 25 %. Благодаря уменьшению концентрации атомов В стало возможным предположить различные варианты их пространственной ориентации на поверхности нанотрубки — они были обозначены как трубки типа А и типа В (рис. 9).

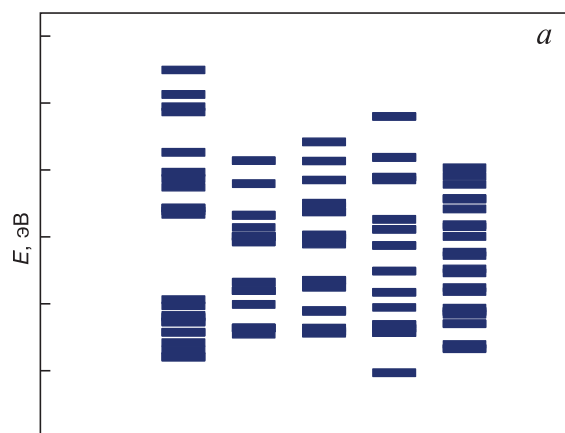
Для нанотрубок с упорядоченностью атомарных углерода и бора, соответствующему структуре типа А, результаты вычислений значений ширины запрещенной щели ΔE_g , по принципу, описанному выше, позволили выявить две важные особенности электронной структуры исследуемых нанотрубок. Во-первых, по типу проводимости они являются полупроводниками, а во-вторых, в них, как и в чистых УНТ, присутствует зависимость между диаметром и шириной энергетической щели, а именно — при увеличении d происходит уменьшение ΔE_g . Энергетическая структура изучаемых нанотрубок типа В, в частности, ширина

Таблица 3

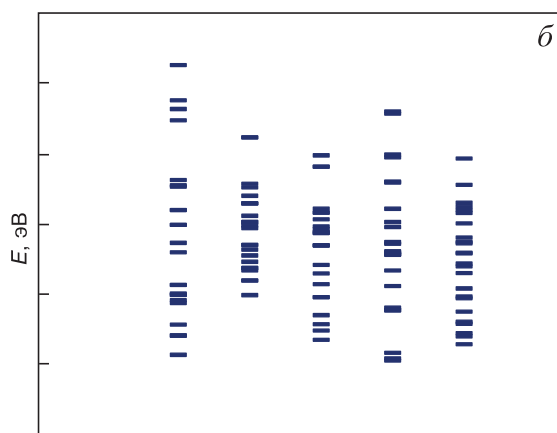
Зависимость значений энергетической щели для боросодержащих нанотрубок и чистых углеродных нанотрубок от диаметра

Energy gap of boron-containing nanotubes and pure carbon nanotubes as a function of nanotube diameter

Диаметр нанотрубки, нм	ΔE_g , эВ (C)	ΔE_g , эВ (BC_3)	ΔE_g , эВ (BC_3)		ΔE_g , эВ (BC)
			Тип А	Тип В	
0,3	0,81	0,13	0,81	0,54	0,02
0,47	0,81	0,69	0,54	0,54	0,09
0,63	0,27	0,26	0,26	0,54	0,02
0,77	0,27	0,19	0,19	0,54	0,02
0,95	0,27	0,69	0,07	0,54	0,02



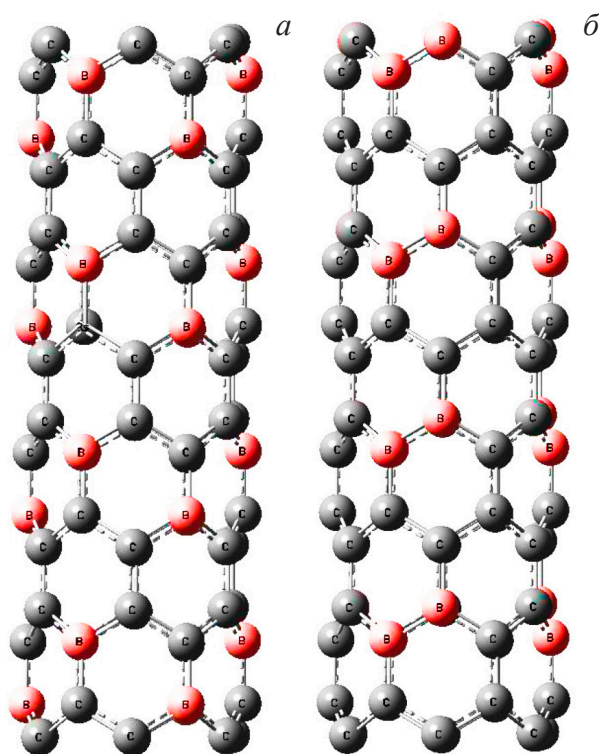
Количество гексагонов по периметру тубулена



Количество гексагонов по периметру

Рис. 10. Одноэлектронные энергетические спектры УНТ (6,0) структуры BC_3 :

а — атомное упорядочение типа А; б — атомное упорядочение типа В

Fig. 10. Single-electron spectra of (6,0) CNT having a BC_3 structure: (a) A type atomic ordering; (б) B type atomic orderingРис. 9. Варианты атомного упорядочения в кластерах BC_3 нанотрубок (6,0):

а — взаимное положение В и С атомов в нанотрубках типа А; б — взаимное положение В и С атомов в нанотрубках типа В

Fig. 9. Atomic ordering variants in BC_3 clusters of (6,0) nanotubes:

(a) mutual arrangement of the B and C atoms in the A type nanotubes; (б) mutual arrangement of the B and C atoms in the B type nanotubes

запрещенной щели, показала, что они относятся к узкощелевым полупроводникам. Анализ электронной структуры показал, что валентная зона складывается из s - и p -орбиталей атома С, а также из s -орбиталей атома В. Зона проводимости формируется за счет вкладов $2p$ -орбиталей обоих видов атомов. Численные значения ширины запрещенной зоны представлены в табл. 3. Как и в случае с

равновесной концентрацией атомов В и С, введение примесных атомов в структуру нанотрубки приводит к неоднородному зарядовому распределению. Следствием этого является перераспределение электронной плотности с атомов бора и появления на них положительного заряда $Q = 0,13$ на атомы углерода, приобретающие отрицательный заряд $Q = -0,07$ [115, 116].

Одноэлектронные спектры исследуемых видов углеродных нанотрубок с примесными атомами бора представлены на рис. 10.

Завершающим этапом исследования влияния примесных атомов бора на электронную структуру УНТ стало исследование случая с минимальной концентрацией атомов В, а именно тот случай, в котором происходит замещение лишь одного атома С в гексагоне. Такая нанотрубка может быть обозначена как BC_5 нанотрубка. Вариант атомного упорядочения в BC_5 нанотрубке представлен на рис. 11 для нанотрубки (6,0).

Из приведенных значений ширины запрещенной щели можно сделать вывод, что BC_5 нанотрубки по типу проводимости будут относиться к узкощелевым полупроводникам. При этом было обнаружено, что при увеличении диаметра изменение значений ширины запрещенной зоны носит периодический характер [114]. На рис. 12 представлены одноэлектронные энергетические спектры УНТ (6,0) структуры BC_5 .

Для большего удобства оценивания численных значений изменения энергетической щели с увеличением диаметра для УНТ с различным содержанием примесных атомов бора была составлена табл. 3.

По результатам сводного анализа всех изучаемых концентраций примесных атомов бора в УНТ можно отметить следующее. Нанотрубки типа (n,n) являются диэлектриками [117, 118], а боросодержащие нанотрубки типа $(n,0)$ — узкощелевыми полупроводниками. При этом при концентрации примесных атомов бора менее 25 % происходит увеличение ширины запрещенной щели. Это может быть объяснено наличием неоднородностей зарядового распределения на поверхности боросодержащей нанотрубки, так как атомы бора аккумулируют возле себя положительные заряды, в то время как электронная плотность сконцентрирована у атомов углерода. При этом при достижении равновесной концентрации атомов бора и углерода происходит схлопывание энергетической щели, которая становится практически нулевой. Таким образом, главным выводом анализа изменения ширины запрещенной зоны углеродных нанотрубок с примесными атомами бора является теоретически доказанная возможность управления проводимостью нанотрубок введением различного количества (в процентном эквиваленте) атомов бора.

Полученные в ходе модельного эксперимента результаты, свидетельствующие о полупроводниковых свойствах УНТ с примесными атомами бора, согласуются с практикой [119]. Было установлено, что именно присутствие примесных атомов бора приводит к такому изменению ширины запрещенной зоны, а также сделан вывод о том, что с ростом температуры следует ожидать снижения сопротивления нанотрубок. Таким образом, проведенные теоретические расчеты дополняют данные экспериментальных исследований, позволяя лучше понять происходящие в нанотрубках процессы, а схождение полученных в ходе реального

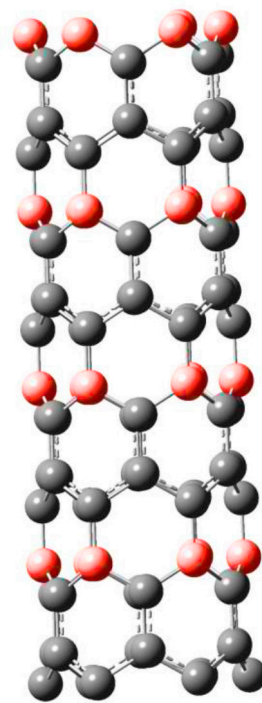


Рис. 11. Вариант атомного упорядочения В и С атомов в кластере BC_5 нанотрубки типа (6,0)

Fig. 11. Atomic ordering variant of B and C atoms in a BC_5 cluster of a (6,0) type nanotube

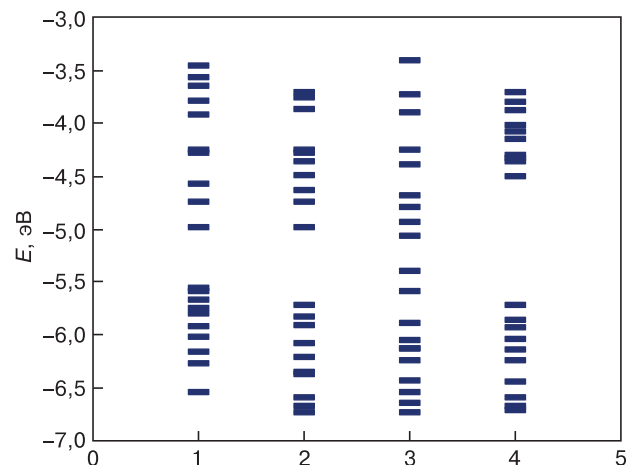


Рис. 12. Одноэлектронные энергетические спектры УНТ (6,0) структуры BC_5

Fig. 12. Single-electron spectra of (6,0) type CNT having a BC_5 structure

и модельного экспериментов данных лишний раз подтверждает корректность используемых квантово-химических методов и используемых моделей.

Заключение

Углеродные нанотрубки уже давно стали популярным объектом исследований ученых со всего света. Ежегодно по данной тематике выходит несколько тысяч работ. В то время как нанотрубкам, содержащим примесные атомы, в частности, бора, посвящено существенно меньше исследований. Большая часть работ посвящена способам получения боросодержащих нанотрубок. Более подробное исследование свойств и перспектив применения не часто встречается в литературе.

Атомы бора имеют меньший размер, чем атомы углерода. Поэтому получаемые реакцией замещения наноструктуры отличаются большей стабильностью, чем при использовании других химических элементов, что позволяет ожидать их успешного применения на практике. К главным недостатками таких нанотрубок относятся следующие: отсутствие технологии получения наноматериала в промышленных масштабах и возможности контролируемого получения заданной концентрации примесных атомов бора. Ответом на данные вызовы является технология получения УНТ, содержащих примесные атомы бора, путем осаждения паров из газовой фазы. При системном подходе к развитию этого способа формирования нанотрубок с целью получения избыточной информации об особенностях технологического процесса и ожидаемого конечного продукта, вопрос об его промышленном масштабировании становится вопросом времени. Таким образом, несмотря на большую сосредоточенность исследователей на различных техноло-

гиях получения УНТ с примесными атомами бора, данное направление остается крайне важным и актуальным.

Углеродные нанотрубки с примесными атомами бора могут найти применение в различных областях науки и техники. При изучении возможности адсорбирования на них водорода этот вид нанотрубок показал лучшие результаты, по сравнению с беспримесными, а также содержащими примеси в виде азота и смешанными бороазотными УНТ. Для промышленного применения стоит более подробно изучить возможные варианты концентраций примесных атомов бора в УНТ, а также возможность создания композитных наноматериалов на их основе. В сфере катализа УНТ с примесными атомами бора исследованы более тщательно. Присутствие примесных атомов бора в нанотрубках приводит к улучшению их реакционной способности за счет возникновения перераспределения зарядов в гетероструктуре. Но исследование химических свойств полученных за счет реакций замещения бороуглеродных нанотрубок откроет еще большие перспективы их применения. Также впечатляющими выглядят результаты применения УНТ с примесными атомами бора в сенсорных технологиях. Именно благодаря появлению примесных атомов бора стало возможным детектирование ряда важных химических соединений, а варьирование концентрации позволило управлять чувствительностью исследуемых наносенсоров.

Подводя итог, можно сказать, что бор является одним из самых перспективных материалов для реакций замещения в УНТ. Теперь только от исследователей зависит, насколько будет возможно распоряжаться всем заложенным в этом наноматериале потенциалом.

Библиографический список

1. Agnoli S., Favaro M. Doping graphene with boron: A review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016; 4(14): 5002—5025. <https://doi.org/10.1039/C5TA10599D>
2. Putri L.K., Ong W.J., Chang W.S., Chai S.P. Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review. *Applied Surface Science*. 2015; 358: 2—14. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.177>
3. Zhang W., Wu L., Li Z., Liu Y. Doped graphene: synthesis, properties and bioanalysis. *RSC Advances*. 2015; 5(61): 49521—49533. <https://doi.org/10.1039/C5RA05051K>
4. Kröckel C., Preciado-Rivas M.R., Torres-Sanchez V.A., Mowbray D.J., Reich S., Hauke F., Chacon-Torres J.C., Hirsch A. Understanding the electron-doping mechanism in potassium-intercalated single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*. 2020; 142(5): 2327—2337. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11370>
5. Hassani F., Tavakol H. Synthesis of sulfur-doped carbon nanotubes from sulfur powder using chemical vapor deposition. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018; 26(8): 479—486. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1448793>
6. Mohammadi F., Tavakol H. Synthesis of phosphorus doped carbon nanotubes using chemical vapor deposition. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018; 26(4): 218—225. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1428567>
7. Tavakol H., Mohammadi F. Synthesis of multi-walled phosphorus and sulfur codoped CNTs. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018; 26(11): 715—721. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1484731>
8. Tavakol H., Keshavarzipour F. Sulfur doped carbon nanotube as a potential catalyst for the oxygen reduction reaction. *RSC Advances*. 2016; 6(67): 63084—63090. <https://doi.org/10.1039/C6RA11447D>
9. Saadat K., Tavakol H. Study of noncovalent interactions of end-capped sulfurdoped carbon nanotubes using DFT, QTAIM, NBO and NCI calculations. *Structural*

Chemistry. 2016; 27(3): 739—751. <https://doi.org/10.1007/s11224-015-0616-6>

10. Sawant S.V., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Boron doped carbon nanotubes: synthesis, characterization and emerging applications: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 427: 131616. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131616>

11. Sharma A., Dasgupta K., Banerjee S., Patwardhan A., Srivastava D., Joshi J.B. In-situ nitrogen doping in carbon nanotubes using a fluidized bed reactor and hydrogen storage behavior of the doped nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(15): 10047—10056. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.160>

12. Keru G., Ndungu P.G., Nyamori V.O. Effect of boron concentration on physicochemical properties of boron-doped carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*. 2015; 153: 323—332. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.020>

13. Ai P., Tan M., Yamane N., Liu G., Fan R., Yang G., Yoneyama Y., Yang R., Tsubaki N. Synergistic effect of a boron-doped carbon-nanotube-supported Cu catalyst for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethanol. *Chemistry – A European Journal*. 2017; 23(34): 8252—8261. <https://doi.org/10.1002/chem.201700821>

14. Sawant S.V., Banerjee S., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Effect of in-situ boron doping on hydrogen adsorption properties of carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019; 44(33): 18193—18204. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.029>

15. Xu C., Zhou H., Fu C., Huang Y., Chen L., Yang L., Kuang Y. Hydrothermal synthesis of boron-doped unzipped carbon nanotubes/sulfur composite for high performance lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta*. 2017; 232: 156—163. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.140>

16. Carroll D.L., Redlich P., Blase X., Charlier J.C., Curran S., Ajayan P.M., Roth S., Rühle M. Effects of nanodomain formation on the electronic structure of doped carbon nanotubes. *Physical Review Letters*. 1998; 81: 2332. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.2332>

17. Yeh M.H., Leu Y.A., Chiang W.H., Li Y.S., Chen G.L., Li T.J., Chang L.Y., Lin L.Y., Lin J.J., Ho K.C. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalyst for dye-sensitized solar cells: heteroatom doping level effect on triiodide reduction reaction. *Journal of Power Sources*. 2018; 375: 29—36. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.041>

18. Yadav M.D., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Kinetic study of multiwalled carbon nanotube synthesis by thermocatalytic decomposition of methane using floating catalyst chemical vapour deposition. *Chemical Engineering Journal*. 2019; 377: 119895. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.056>

19. Yadav M.D., Dasgupta K., Patwardhan A.W., Kaushal A., Joshi J.B. Kinetic study of single-walled carbon nanotube synthesis by thermocatalytic decomposition of methane using floating catalyst chemical vapour deposition. *Chemical Engineering Journal*. 2019; 196: 91—103. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2018.10.050>

20. Peng S., Cho K. Ab initio study of doped carbon nanotube sensors. *Nano Letters*. 2003; 3(4): 513—517. <https://doi.org/10.1021/nl034064u>

21. Wei P., Li X., He Z., Sun X., Liang Q., Wang Z., Fang C., Li Q., Yang H., Han J., Huang Y. Porous N, B co-doped carbon nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for ORR and Zn-air batteries. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 422: 130134. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130134>

22. Ha Y.M., Kim Y.O., Kim Y.N., Kim J., Lee J.S., Cho J.W., Endo M., Muramatsu H., Kim Y.A., Jung Y.C. Rapidly self-heating shape memory polyurethane nanocomposite with boron-doped single-walled carbon nanotubes using near-infrared laser. *Composites Part B: Engineering*. 2019; 175: 107065. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107065>

23. Liang S., Niu H.Y., Guo H., Niu C.G., Liang C., Li J.S., Tang N., Lin L.S., Zheng C.W. Incorporating Fe₃C into B, N co-doped CNTs: Non-radical-dominated peroxymonosulfate catalytic activation mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 405: 126686. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126686>

24. Zheng Y., Li C.Y., Qi L.H., Yuan H.R., Liu Y.F., Zhu C.L., Chen Y.J. Reduced graphene oxide-supported boron and nitrogen co-doped carbon nanotubes with embedded cobalt nanoparticles for absorption of electromagnetic wave. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011; 865: 158967. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158967>

25. Luo H., Zhou X., Chen Q., Zhou J. Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by the boron-nitrogen co-doped carbon nanotubes: Insights into peroxymonosulfate adsorption and activation. *Separation and Purification Technology*. 2021; 259: 118196. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118196>

26. Zhou Q., Wu J., Pan Z., Kong X., Cui Z., Wu D., Hu G. Pt supported on boron, nitrogen co-doped carbon nanotubes (BNC NTs) for effective methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(58): 33634—33640. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.056>

27. Ramadoss M., Chen Y., Hu Y., Li W., Wang B., Zhang X., Wang X., Yu B. Threedimensional Ni/Ni₃Fe embedded boron-doped carbon nanotubes nanochain frameworks as highly efficient and durable electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Journal of Power Sources*. 2020; 451: 227753. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227753>

28. Muramatsu H., Kang C.S., Fujisawa K., Kim J.H., Yang C.M., Kim J.H., Hong S., Kim Y.A., Hayashi T. Outer tube-selectively boron-doped double-walled carbon nanotubes for thermoelectric applications. *ACS Applied Nano Materials*. 2020; 3(4): 3347—3354. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00075>

29. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991; 354(6348): 56—58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>

30. Stephan O., Ajayan P.M., Colliex C., Redlich Ph., Lambert J.M., Bernier P., Lefin P. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. *Science*. 1994; 266(5191): 1683—1685. <https://doi.org/10.1126/science.266.5191.1683>

31. Wang B., Ma Y., Wu Y., Li N., Huang Y., Chen Y. Direct and large scale electric arc discharge synthesis of boron and nitrogen doped single-walled carbon nanotubes and their electronic properties. *Carbon*. 2009; 47(8): 2112—2115. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.027>

32. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*. 1995; 243(1–2): 49—54. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00825-O](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00825-O)

33. Gai P.L., Odile S., McGuire K., Rao A.M., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Colliex C. Structural systematics in boron-doped single wall carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*. 2004; 14(4): 669—675. <https://doi.org/10.1039/b311696d>

34. Blackburn J.L., Yan Y., Engtrakul C., Parilla P.A., Jones K., Gennett T., Dillon A.C., Heben M.J. Synthesis and characterization of boron-doped single-wall carbon nanotubes produced by the laser vaporization technique. *Chemistry of Materials*. 2006; 18(10): 2558—2566. <https://doi.org/10.1021/cm060192i>
35. Lin Y., Wu S., Shi W., Zhang B., Wang J., Kim Y.A., Endo M., Su D.S. Efficient and highly selective boron-doped carbon materials—catalyzed reduction of nitroarenes. *Chemical Communications*. 2015; 51(66): 13086—13089. <https://doi.org/10.1039/C5CC01963J>
36. Fujisawa K., Hayashi T., Endo M., Terrones M., Kim J.H., Kim Y.A. Effect of boron doping on the electrical conductivity of metallicity-separated single walled carbon nanotubes. *Nanoscale*. 2018; 10(26): 12723—12733. <https://doi.org/10.1039/C8NR02323A>
37. Chiang W.H., Chen G.L., Hsieh C.Y., Lo S.C. Controllable boron doping of carbon nanotubes with tunable dopant functionalities: an effective strategy toward carbon materials with enhanced electrical properties. *RSC Advances*. 2015; 5(13): 97579—97588. <https://doi.org/10.1039/C5RA20664B>
38. Leu Y.A., Yeh M.H., Lin L.Y., Li T.J., Chang L.Y., Shen S.Y., Li Y.S., Chen G.L., Chiang W.H., Lin J.J., Ho K.C. Thermally stable boron-doped multiwalled carbon nanotubes as a Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017; 5(1): 537—546. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01895>
39. Ayala P., Rummeli M.H., Gemming T., Kauppinen E., Kuzmany H., Pichler T. CVD growth of single-walled B-doped carbon nanotubes. *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics*. 2008; 245(10): 1935—1938. <https://doi.org/10.1002/pssb.200879641>
40. Lyu S.C., Han J.H., Shin K.W., Sok J.H. Synthesis of boron-doped double-walled carbon nanotubes by the catalytic decomposition of tetrahydrofuran and triisopropyl borate. *Carbon*. 2011; 49(5): 1532—1541. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.012>
41. Tsiarkezos N.G., Ritter U., Thaha Y.N., Downing C., Szroeder P., Scharff P. Multi-walled carbon nanotubes doped with boron as an electrode material for electrochemical studies on dopamine, uric acid, and ascorbic acid. *Microchimica Acta*. 2016; 183(1): 35—47. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1585-6>
42. Preston C., Song D., Taillon J., Cumings J., Hu L. Boron-doped few-walled carbon nanotubes: novel synthesis and properties. *Nanotechnology*. 2016; 27(44): 445601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/44/445601>
43. Tomita K., Kawakami N., Aozasa A., Aida K., Ueno K. Synthesis of doped carbon nanotubes by CVD using NiB catalysts. 2016 *IEEE International Interconnect Technology Conference. Advanced Metallization Conference (IITC/AMC)*; 2016: 198—199. <https://doi.org/10.1109/IITC-AMC.2016.7507730>
44. Sharma A., Patwardhan A., Dasgupta K., Joshi J.B. Kinetic study of boron doped carbon nanotubes synthesized using chemical vapour deposition. *Chemical Engineering Science*. 2019; 207: 1341—1352. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.06.030>
45. Laube P. Fundamentals: Doping: n- and p-semiconductors. *Semiconductor Technology from A to Z*. 2018: 1—3. <https://www.halbleiter.org/en/fundamentals/doping/>
46. Wirtz L., Rubio A. Band structure of boron doped carbon nanotubes. In: *AIP Conference Proceedings*. 2003; 685(1): 402—405. <https://doi.org/10.1063/1.1628059>
47. Bittencourt C., Ewels C., Llobet E. (eds.). *Nanoscale materials for warfare agent detection: Nanoscience for security*. Springer; 2019. <https://doi.org/10.1007/978-94-024-1620-6>
48. Rezania H. The effect of boron doping on the thermal conductivity of zigzag carbon nanotubes. *International Journal of Modern Physics B*. 2015; 29(5): 1550025. <https://doi.org/10.1142/S0217979215500253>
49. Williams G., Calvo J.A., Faili F., Dodson J., Obeloir T., Twitchen D.J. Thermal conductivity of electrically conductive highly boron doped diamond and its applications at high frequencies. In: *17th IEEE Intersociety conference on thermal and thermomechanical phenomenings in electronic systems (iTHERM)*. USA: IEEE; 2018: 235—239. <https://doi.org/10.1109/ITHERM.2018.8419493>
50. Zhao Y., Yang L., Chen S., Wang X., Ma Y., Wu Q., Jiang Y., Qian W., Hu Z. Can boron and nitrogen co-doping improve oxygen reduction reaction activity of carbon nanotubes? *Journal of the American Chemical Society*. 2013; 135(4): 1201—1204. <https://doi.org/10.1021/ja310566z>
51. Yu X., Han P., Wei Z., Huang L., Gu Z., Peng S., Ma J., Zheng G. Boron-doped graphene for electrocatalytic N₂ reduction. *Joule*. 2018; 2(8): 1610—1622. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.007>
52. Viswanathan B., Sankaran M. Hetero-atoms as activation centers for hydrogen absorption in carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*. 2009; 18(s2–3): 429—432. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.10.002>
53. Yurum Y., Taralp A., Veziroglu T.N. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009; 34(9): 3784—3798. <https://doi.org/10.1063/1.1514191>
54. Sreedhar I., Kamani K.M., Kamani B.M., Reddy B.M., Venugopal A.A. Bird's eye view on process and engineering aspects of hydrogen storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018; 91: 838—860. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.028>
55. Oh G.H., Park C.R. Preparation and characteristics of ricestraw-based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel*. 2002; 81(3): 327—336. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00171-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00171-5)
56. Wu H., Wexler D., Ranjbartoreh A.R., Liu H., Wang G. Chemical processing of double-walled carbon nanotubes for enhanced hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010; 35(12): 6345—6349. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.103>
57. Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., Mathe M., Liao S. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(1): 289—311. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>
58. Balderas-Xicohtencatl R., Schlichtenmayer M., Hirscher M. Volumetric hydrogen storage capacity in metal-organic frameworks. *Energy Technology*. 2018; 6(3): 578—582. <https://doi.org/10.1002/ente.201700636>
59. Pachfule P., Acharjya A., Roeser J., Langenhahn T., Schwarze M., Schomacker R., Thomas A., Schmid J. Diacetylene functionalized covalent organic framework (COF) for photocatalytic hydrogen generation. *Journal of the American Chemical Society*. 2018; 140(4): 1423—1427. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11255>
60. Xu C., Hu M., Wang Q., Fan G., Wang Y., Zhang Y., Gao D., Bi J. Hyper-cross-linked polymer supported rhodium: an effective catalyst for hydrogen evolution from am-

- monia borane. *Dalton transactions*. 2018; 47(8): 2561—2567. <https://doi.org/10.1039/C7DT04549B>
61. Wang L., Chen X., Du H., Yuan Y., Qu H., Zou M. First-principles investigation on hydrogen storage performance of Li, Na and K decorated borophene. *Applied Surface Science*. 2018; 427(A): 1030—1037. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.126>
 62. Sharma A., Dasgupta K., Banerjee S., Patwardhan A., Srivastava D., Joshi J.B. In-situ nitrogen doping in carbon nanotubes using a fluidized bed reactor and hydrogen storage behavior of the doped nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(15): 10047—10056. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.160>
 63. Cheng Y., Tian Y., Fan X., Liu J., Yan C. Boron doped multiwalled carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2014; 143: 291—296. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.001>
 64. Handuja S., Srivastava P., Vankar V.D. Structural modification in carbon nanotubes by boron incorporation. *Nanoscale Research Letters*. 2009; 4(8): 789—793. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9315-9>
 65. Jana D., Chen L.-C., Chen C.-W., Chattopadhyay S., Chen K.-H. A first principles study of the optical properties of B_xC_y singlewall nanotubes. *Carbon*. 2007; 45(7): 1482—1491. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.03.024>
 66. Koretsune T., Saito S. Electronic structures and three-dimensional effects of boron-doped carbon nanotubes. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2008; 9(4): 044203—044207. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/4/044203>
 67. Su W.S., Chang C.P., Lin M.F., Li T.L. Electronic structures and work functions of BC_3 nanotubes: a first-principle study. *Journal of Applied Physics*. 2011; 110(1): 014312—014317. <https://doi.org/10.1063/1.3602120>
 68. Chaudhuri P., Ghosh A., Gusmão M.S., Mota C., Frota H.O. Electronic structure and quantum transport properties of boron and nitrogen substituted graphene monolayers. *Current Applied Physics*. 2017; 17(7): 957—961. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.04.005>
 69. Jana D., Sun C., Chen L., Chen K. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes. *Progress in Materials Science*. 2013; 58(5): 565—635. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.01.003>
 70. Jalili S., Jafari M., Habibian J. Effect of impurity on electronic properties of carbon nanotubes. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2008; 5: 641—645. <https://doi.org/10.1007/BF03246145>
 71. Liu H.J., Chan C.T. Properties of 4 Å carbon nanotubes from first-principles calculations. *Physical Review B*. 2002; 66: 115415—115416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115416>
 72. Jana D., Chen L.-C., Chen C.-W., Chen K.-H. On refractive index and reflectivity of B_xC_y single wall nanotubes: a first principles approach. *Asian Journal of Physics*. 2007; 17: 105—109.
 73. Liu X.M., Gutiérrez H.R., Eklund P.C. Electrical properties and far infrared optical conductivity of boron-doped single-walled carbon nanotube films. *Condensed matter*. 2010; 22(33): 334223—334230. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/33/334213>
 74. An M., Wang H., Yuan Y., Chen D., Ma W., Sharsir S.W., Zhang X. Strong phonon coupling induces low thermal conductivity of one-dimensional carbon boron nanotube. *Surfaces and Interfaces*. 2022; 28: 101690. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101690>
 75. Li X., Liang D., Wang C., Li Y. Insights into the peroxomonosulfate activation on boron-doped carbon nanotubes: Performance and mechanisms. *Chemosphere*. 2021; 275. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130058>
 76. Sankaran M., Viswanathan B. The role of heteroatoms in carbon nanotubes for hydrogen storage. *Carbon*. 2006; 44(13): 2816—2821. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.025>
 77. Sankaran M., Viswanathan B. Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes. *Carbon*. 2007; 45(8): 1628—1635. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.011>
 78. Sankaran M., Viswanathan B., Srinivasamurthy S. Boron substituted carbon nanotubes – How appropriate are they for hydrogen storage? *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008; 33(1): 393—403. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.042>
 79. Ariharan A., Viswanathan B., Nandhakumar V. Hydrogen storage on boron substituted carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016; 41(5): 3527—3536. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.169>
 80. Sawant S.V., Banerjee S., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Synthesis of boron and nitrogen co-doped carbon nanotubes and their application in hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(24): 13406—13413. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.019>
 81. Liu P., Liang J., Xue R., Du Q., Jiang M. Ruthenium decorated boron-doped carbon nanotube for hydrogen storage: a first-principle study. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019; 44(51): 27853—27861. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.019>
 82. Ni M.Y., Zeng Z., Ju X. First-principles study of metal atom adsorption on the boron-doped carbon nanotubes. *Microelectronics Journal*. 2009; 40(4–5): 863—866. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.11.021>
 83. Pukazhselvan D., Gupta B.K., Srivastava A., Srivastava O.N. Investigations on hydrogen storage behavior of CNT doped $NaAlH_4$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005; 403(1–2): 312—317. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.008>
 84. Mishra P.R., Pukazhselvan D., Hudson M.S.L., Pandey S.K., Srivastava O.N. Hydrogen energy in Indian context and R&D efforts at Banaras Hindu University. *International Journal of Environmental Studies*. 2007; 64(6): 761—776. <https://doi.org/10.1080/00207230701775581>
 85. Hudson M.S.L., Dubey P.K., Pukazhselvan D., Pandey S.K., Singh R.K., Raghubanshi H., Shahi R.R., Srivastava O.N. Hydrogen energy in changing environmental scenario: Indian context. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009; 34(17): 7358—7367. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.107>
 86. Liu Y., Ren Z., Zhang X., Jian N., Yang Y., Gao M., Pan H. Development of catalyst-enhanced sodium alanate as an advanced hydrogen-storage material for mobile applications. *Energy Technology*. 2018; 6(3): 487—500. <https://doi.org/10.1002/ente.201700517>
 87. Lin K.S., Mai Y.J., Li S.R., Shu C.W., Wang C.H. Characterization and hydrogen storage of surface-modified multiwalled carbon nanotubes for fuel cell application. *Nanomaterials*. 2012(special): 1—12. <https://doi.org/10.1155/2012/939683>
 88. Bhatnagar A., Pandey S.K., Dixit V., Shukla V., Shahi R.R., Shaz M.A., Srivastava O.N. Catalytic effect of

carbon nanostructures on the hydrogen storage properties of MgH_2 – NaAlH_4 composite. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014; 39(26): 14240–14246. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.179>

89. Kang J., Zhang S., Zhang Q., Wang Y. Ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for selective conversion of synthesis gas to diesel fuel. *Angewandte Chemie – International Edition*. 2009; 48(14): 2565–2568. <https://doi.org/10.1002/anie.200805715>

90. Li Y.H., Hung T.H., Chen C.W. A first-principles study of nitrogen- and boron-assisted platinum adsorption on carbon nanotubes. *Carbon*. 2009; 47(3): 850–855. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.11.048>

91. Ai P., Tan M., Yamane N., Liu G., Fan R., Yang G., Yoneyama Y., Yang R., Tsubaki N. Synergistic effect of boron-doped carbon nanotubes supported Cu catalyst for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethanol. *Chemistry – A European Journal*. 2017; 23(34): 8252–8261. <https://doi.org/10.1002/chem.201700821>

92. Cao Y., Yu H., Tan J., Peng F., Wang H., Li J., Zheng W., Wong N.B. Nitrogen-, phosphorous- and boron-doped carbon nanotubes as catalysts for the aerobic oxidation of cyclohexane. *Carbon*. 2013; 57: 433–442. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.016>

93. Galiote N.A., de Azevedo D.C., Oliveira O.N., Huguenin F. Investigating the kinetic mechanisms of the oxygen reduction reaction in a nonaqueous solvent. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014; 118(38): 21995–22002. <https://doi.org/10.1021/jp5053584>

94. Katsounaros I., Schneider W.B., Meier J.C., Benedikt U., Biedermann P.U., Cuesta A., Auer A.A., Mayrhofer K.J.J. The impact of spectator species on the interaction of H_2O_2 with platinum – implications for the oxygen reduction reaction pathways. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013; 15(21): 8058–8068. <https://doi.org/10.1039/C3CP50649E>

95. Dai L., Xue Y., Qu Li, Choi H.J., Baek J.B. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical reviews*. 2015; 115(11): 4823–4892. <https://doi.org/10.1021/cr5003563>

96. Yang L., Jiang S., Zhao Y.U., Zhu L., Chen S., Wang X., Wu Q., Ma J., Ma Y., Hu Z. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011; 50(31): 7132–7135. <https://doi.org/10.1002/anie.201101287>

97. Cheng Y., Tian Y., Fan X., Liu J., Yan C. Boron doped multi-walled carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2014; 143: 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.ELECTACTA.2014.08.001>

98. Li T.J., Yeh M.H., Chiang W.H., Li Y.S., Chen G.L., Leu Y.A., Tien T.C., Lo S.C., Lin L.Y., Lin J.J., Ho K.C. Boron-doped carbon nanotubes with uniform boron doping and tunable dopant functionalities as an efficient electrocatalyst for dopamine oxidation reaction. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2017; 248: 288–297. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.118>

99. Wang S., Cochell T., Manthiram A. Boron-doped carbon nanotube-supported Pt nanoparticles with improved CO tolerance for methanol electro-oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012; 14(40): 13910–13913. <https://doi.org/10.1039/c2cp42414b>

100. Park S.J., Park J.M. Preparation and characteristic of platinum catalyst deposited on boron-doped carbon

nanotubes. *Current Applied Physics*. 2012; 12(5): 1248–1251. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.02.057>

101. Cheng Y., Tian Y., Tsang S.W., Yan C. Ag nanoparticles on boron doped multi-walled carbon nanotubes as a synergistic catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2015; 174: 919–924. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.183>

102. Kou Z., Guo B., He D., Zhang J., Mu S. Transforming two-dimensional boron carbide into boron and chlorine dual-doped carbon nanotubes by chlorination for efficient oxygen reduction. *ACS Energy Letters*. 2018; 3(1): 184–190. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b01133>

103. Talla J.A. First principles modeling of boron-doped carbon nanotube sensors. *Physica B–condensed Matter*. 2012; 407(6): 966–970. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.120>

104. Adjizian J.J., Leghrib R., Koós, A.A., Suarez-Martinez I., Crossley A., Wagner P., Grobert N., Llobet E., Ewels C.P. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. *Carbon*. 2014; 66: 662–673. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.064>

105. Wang R., Zhang D., Zhang Y., Liu C. Boron-doped carbon nanotubes serving as a novel chemical sensor for formaldehyde. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006; 110(37): 18267–18271. <https://doi.org/10.1021/jp061766+>

106. Zhang Y., Zhang Y., Zhang D., Liu C. Novel chemical sensor for cyanides: borondoped carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006; 110(10): 4671–4674. <https://doi.org/10.1021/jp0602272>

107. Chen X., Chen J., Deng C., Xiao C., Yang Y., Nie Z., Yao S. Amperometric glucose biosensor based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode. *Talanta*. 2008; 76(4): 763–767. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.023>

108. Deng C., Chen J., Chen X., Xiao C., Nie L., Yao S. Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode. *Biosensors & Bioelectronics*. 2008; 23(8): 1272–1277. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.11.009>

109. Dyachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Electronic structure of carbon nanotubes with point impurity. *Journal of Inorganic Chemistry*. 2011; 56(8): 1371–1375. <https://doi.org/10.1134/S0036023611080146>

110. D'yachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Linear augmented cylindrical wave Green's function method for electronic structure of nanotubes with substitutional impurities. *Physical Review B*. 2010; 82: 035426. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.82.035426>

111. Deng C., Chen J., Chen X., Wang M., Nie Z., Yao S. Electrochemical detection of L-cysteine using a boron-doped carbon nanotube-modified electrode. *Electrochimica Acta*. 2009; 54(12): 3298–3302. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.12.045>

112. Deng C., Chen J., Chen X.L., Xiao C., Nie Z., Yao S. Boron-doped carbon nanotubes modified electrode for electroanalysis of NADH. *Electrochemistry Communications*. 2008; 10(6): 907–909. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.015>

113. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina E.V., Polikarpov D.I., Polikarpova N.P. Hydrogenation of boron-carbon nanotubes. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2013; 5(11): 1195–1200. <https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1694>

114. Запороцкова И.В., Борознина Н.П., Борознин С.В., Дрючков Е.С., Бутенко Ю.В., Белоненко М.Б. Углеродные нанотрубки, допированные бором, как основа для двумерных фотонных кристаллов. Известия

Российской академии наук. Серия физическая. 2022; 86(6): 801—805. <https://doi.org/10.31857/S036767652206031X>

115. Борознин С.В., Запороцкова И.В., Перевалова Е.В., Поликарпов Д.И. Электронное строение и характеристики некоторых видов борсодержащих нанотруб. Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10. Инновационная деятельность. 2012; 6: 81—86.

116. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina N.P. Study of modification of carbon univariate nanostructures with boron atoms impurities. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021; 1967: 012045. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1967/1/012045>

117. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina E.V., Zaporotskov P.A., Davletova O.A. Migration processes on the

surface of carbon nanotubes with substitute boron atoms. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2014; 5(1): 107—112. http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?ws+how=paper&jrnid=nano&paperid=838&option_lang=eng

118. Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Kozhitov L.V., Popkova A.V., Boroznina N.P. On the practicability of sensors based on surface-carboxylated boron-carbon nanotubes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019; 64(1): 74—78. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010029>

119. Muramatsu H., Kang C., Fujisawa K., Kim J.H., Yang C., Kim J.H., Hayashi T. Outer tube-selectively boron-doped double-walled carbon nanotubes for thermoelectric applications. *ACS Applied Nano Materials*. 2020; 3(4): 3347—3354. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00075>

References

1. Agnoli S., Favaro M. Doping graphene with boron: A review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016; 4(14): 5002—5025. <https://doi.org/10.1039/C5TA10599D>
2. Putri L.K., Ong W.J., Chang W.S., Chai S.P. Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review. *Applied Surface Science*. 2015; 358: 2—14. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.177>
3. Zhang W., Wu L., Li Z., Liu Y. Doped graphene: synthesis, properties and bioanalysis. *RSC Advances*. 2015; 5(61): 49521—49533. <https://doi.org/10.1039/C5RA05051K>
4. Kröckel C., Preciado-Rivas M.R., Torres-Sanchez V.A., Mowbray D.J., Reich S., Hauke F., Chacon-Torres J.C., Hirsch A. Understanding the electron-doping mechanism in potassium-intercalated single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*. 2020; 142(5): 2327—2337. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11370>
5. Hassani F., Tavakol H. Synthesis of sulfur-doped carbon nanotubes from sulfur powder using chemical vapor deposition. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018; 26(8): 479—486. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1448793>
6. Mohammadi F., Tavakol H. Synthesis of phosphorus doped carbon nanotubes using chemical vapor deposition. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018; 26(4): 218—225. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1428567>
7. Tavakol H., Mohammadi F. Synthesis of multi-walled phosphorus and sulfur codoped CNTs. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018; 26(11): 715—721. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1484731>
8. Tavakol H., Keshavarzipour F. Sulfur doped carbon nanotube as a potential catalyst for the oxygen reduction reaction. *RSC Advances*. 2016; 6(67): 63084—63090. <https://doi.org/10.1039/C6RA11447D>
9. Saadat K., Tavakol H. Study of noncovalent interactions of end-capped sulfurdoped carbon nanotubes using DFT, QTAIM, NBO and NCI calculations. *Structural Chemistry*. 2016; 27(3): 739—751. <https://doi.org/10.1007/s11224-015-0616-6>
10. Sawant S.V., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Boron doped carbon nanotubes: synthesis, characterization and emerging applications: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 427: 131616. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131616>
11. Sharma A., Dasgupta K., Banerjee S., Patwardhan A., Srivastava D., Joshi J.B. In-situ nitrogen doping in carbon nanotubes using a fluidized bed reactor and hydrogen storage behavior of the doped nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(15): 10047—10056. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.160>
12. Keru G., Ndungu P.G., Nyamori V.O. Effect of boron concentration on physicochemical properties of boron-doped carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*. 2015; 153: 323—332. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.020>
13. Ai P., Tan M., Yamane N., Liu G., Fan R., Yang G., Yoneyama Y., Yang R., Tsubaki N. Synergistic effect of a boron-doped carbon-nanotube-supported Cu catalyst for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethanol. *Chemistry – A European Journal*. 2017; 23(34): 8252—8261. <https://doi.org/10.1002/chem.201700821>
14. Sawant S.V., Banerjee S., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Effect of in-situ boron doping on hydrogen adsorption properties of carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019; 44(33): 18193—18204. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.029>
15. Xu C., Zhou H., Fu C., Huang Y., Chen L., Yang L., Kuang Y. Hydrothermal synthesis of boron-doped unzipped carbon nanotubes/sulfur composite for high performance lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta*. 2017; 232: 156—163. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.140>
16. Carroll D.L., Redlich P., Blase X., Charlier J.C., Curran S., Ajayan P.M., Roth S., Rühle M. Effects of nanodomain formation on the electronic structure of doped carbon nanotubes. *Physical Review Letters*. 1998; 81: 2332. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.2332>
17. Yeh M.H., Leu Y.A., Chiang W.H., Li Y.S., Chen G.L., Li T.J., Chang L.Y., Lin L.Y., Lin J.J., Ho K.C. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalyst for dye-sensitized solar cells: heteroatom doping level effect on triiodide reduction reaction. *Journal of Power Sources*. 2018; 375: 29—36. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.041>
18. Yadav M.D., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Kinetic study of multiwalled carbon nanotube synthesis by thermocatalytic decomposition of methane using floating catalyst chemical vapour deposition. *Chemical Engineering Journal*. 2019; 377: 119895. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.056>
19. Yadav M.D., Dasgupta K., Patwardhan A.W., Kaushal A., Joshi J.B. Kinetic study of single-walled carbon nanotube synthesis by thermocatalytic decomposition of methane using floating catalyst chemical vapour deposition. *Chemical Engineering Journal*. 2019; 196: 91—103. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2018.10.050>

20. Peng S., Cho K. Ab initio study of doped carbon nanotube sensors. *Nano Letters*. 2003; 3(4): 513—517. <https://doi.org/10.1021/nl034064u>
21. Wei P., Li X., He Z., Sun X., Liang Q., Wang Z., Fang C., Li Q., Yang H., Han J., Huang Y. Porous N, B co-doped carbon nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for ORR and Zn-air batteries. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 422: 130134. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130134>
22. Ha Y.M., Kim Y.O., Kim Y.N., Kim J., Lee J.S., Cho J.W., Endo M., Muramatsu H., Kim Y.A., Jung Y.C. Rapidly self-heating shape memory polyurethane nanocomposite with boron-doped single-walled carbon nanotubes using near-infrared laser. *Composites Part B: Engineering*. 2019; 175: 107065. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107065>
23. Liang S., Niu H.Y., Guo H., Niu C.G., Liang C., Li J.S., Tang N., Lin L.S., Zheng C.W. Incorporating Fe₃C into B, N co-doped CNTs: Non-radical-dominated peroxymonosulfate catalytic activation mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 405: 126686. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126686>
24. Zheng Y., Li C.Y., Qi L.H., Yuan H.R., Liu Y.F., Zhu C.L., Chen Y.J. Reduced graphene oxide-supported boron and nitrogen co-doped carbon nanotubes with embedded cobalt nanoparticles for absorption of electromagnetic wave. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011; 865: 158967. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158967>
25. Luo H., Zhou X., Chen Q., Zhou J. Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by the boron-nitrogen co-doped carbon nanotubes: Insights into peroxymonosulfate adsorption and activation. *Separation and Purification Technology*. 2021; 259: 118196. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118196>
26. Zhou Q., Wu J., Pan Z., Kong X., Cui Z., Wu D., Hu G. Pt supported on boron, nitrogen co-doped carbon nanotubes (BNC NTs) for effective methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(58): 33634—33640. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.056>
27. Ramadoss M., Chen Y., Hu Y., Li W., Wang B., Zhang X., Wang X., Yu B. Threedimensional Ni/Ni₃Fe embedded boron-doped carbon nanotubes nanochain frameworks as highly efficient and durable electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Journal of Power Sources*. 2020; 451: 227753. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227753>
28. Muramatsu H., Kang C.S., Fujisawa K., Kim J.H., Yang C.M., Kim J.H., Hong S., Kim Y.A., Hayashi T. Outer tube-selectively boron-doped double-walled carbon nanotubes for thermoelectric applications. *ACS Applied Nano Materials*. 2020; 3(4): 3347—3354. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00075>
29. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991; 354(6348): 56—58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
30. Stephan O., Ajayan P.M., Colliex C., Redlich P., Lambert J.M., Bernier P., Lefin P. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. *Science*. 1994; 266(5191): 1683—1685. <https://doi.org/10.1126/science.266.5191.1683>
31. Wang B., Ma Y., Wu Y., Li N., Huang Y., Chen Y. Direct and large scale electric arc discharge synthesis of boron and nitrogen doped single-walled carbon nanotubes and their electronic properties. *Carbon*. 2009; 47(8): 2112—2115. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.027>
32. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*. 1995; 243(1–2): 49—54. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00825-O](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00825-O)
33. Gai P.L., Odile S., McGuire K., Rao A.M., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Colliex C. Structural systematics in boron-doped single wall carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*. 2004; 14(4): 669—675. <https://doi.org/10.1039/b311696d>
34. Blackburn J.L., Yan Y., Engtrakul C., Parilla P.A., Jones K., Gennett T., Dillon A.C., Heben M.J. Synthesis and characterization of boron-doped single-wall carbon nanotubes produced by the laser vaporization technique. *Chemistry of Materials*. 2006; 18(10): 2558—2566. <https://doi.org/10.1021/cm060192i>
35. Lin Y., Wu S., Shi W., Zhang B., Wang J., Kim Y.A., Endo M., Su D.S. Efficient and highly selective boron-doped carbon materials-catalyzed reduction of nitroarenes. *Chemical Communications*. 2015; 51(66): 13086—13089. <https://doi.org/10.1039/C5CC01963J>
36. Fujisawa K., Hayashi T., Endo M., Terrones M., Kim J.H., Kim Y.A. Effect of boron doping on the electrical conductivity of metallicity-separated single walled carbon nanotubes. *Nanoscale*. 2018; 10(26): 12723—12733. <https://doi.org/10.1039/C8NR02323A>
37. Chiang W.H., Chen G.L., Hsieh C.Y., Lo S.C. Controllable boron doping of carbon nanotubes with tunable dopant functionalities: an effective strategy toward carbon materials with enhanced electrical properties. *RSC Advances*. 2015; 5(13): 97579—97588. <https://doi.org/10.1039/C5RA20664B>
38. Leu Y.A., Yeh M.H., Lin L.Y., Li T.J., Chang L.Y., Shen S.Y., Li Y.S., Chen G.L., Chiang W.H., Lin J.J., Ho K.C. Thermally stable boron-doped multiwalled carbon nanotubes as a Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017; 5(1): 537—546. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01895>
39. Ayala P., Rummeli M.H., Gemming T., Kauppinen E., Kuzmany H., Pichler T. CVD growth of single-walled B-doped carbon nanotubes. *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics*. 2008; 245(10): 1935—1938. <https://doi.org/10.1002/pssb.200879641>
40. Lyu S.C., Han J.H., Shin K.W., Sok J.H. Synthesis of boron-doped double-walled carbon nanotubes by the catalytic decomposition of tetrahydrofuran and triisopropyl borate. *Carbon*. 2011; 49(5): 1532—1541. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.012>
41. Tsiarkezos N.G., Ritter U., Thaha Y.N., Downing C., Szroeder P., Scharff P. Multi-walled carbon nanotubes doped with boron as an electrode material for electrochemical studies on dopamine, uric acid, and ascorbic acid. *Microchimica Acta*. 2016; 183(1): 35—47. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1585-6>
42. Preston C., Song D., Taillon J., Cumings J., Hu L. Boron-doped few-walled carbon nanotubes: novel synthesis and properties. *Nanotechnology*. 2016; 27(44): 445601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/44/445601>
43. Tomita K., Kawakami N., Aozasa A., Aida K., Ueno K. Synthesis of doped carbon nanotubes by CVD using NiB catalysts. 2016 IEEE International Interconnect Technology Conference. *Advanced Metallization Conference (IITC/AMC)*; 2016: 198—199. <https://doi.org/10.1109/IITC-AMC.2016.7507730>
44. Sharma A., Patwardhan A., Dasgupta K., Joshi J.B. Kinetic study of boron doped carbon nanotubes synthesized

using chemical vapour deposition. *Chemical Engineering Science*. 2019; 207: 1341—1352. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.06.030>

45. Laube P. Fundamentals: Doping: n- and p-semiconductors. *Semiconductor Technology from A to Z*. 2018: 1—3. <https://www.halbleiter.org/en/fundamentals/doping/>

46. Wirtz L., Rubio A. Band structure of boron doped carbon nanotubes. In: *AIP Conference Proceedings*. 2003; 685(1): 402—405. <https://doi.org/10.1063/1.1628059>

47. Bittencourt C., Ewels C., Llobet E. (eds.). *Nanoscale materials for warfare agent detection: Nanoscience for security*. Springer; 2019. <https://doi.org/10.1007/978-94-024-1620-6>

48. Rezaei H. The effect of boron doping on the thermal conductivity of zigzag carbon nanotubes. *International Journal of Modern Physics B*. 2015; 29(5): 1550025. <https://doi.org/10.1142/S0217979215500253>

49. Williams G., Calvo J.A., Faily F., Dodson J., Obeloer T., Twitchen D.J. Thermal conductivity of electrically conductive highly boron doped diamond and its applications at high frequencies. In: *17th IEEE Intersociety conference on thermal and thermomechanical phenomenings in electronic systems (ITHERM)*. USA: IEEE; 2018: 235—239. <https://doi.org/10.1109/ITHERM.2018.8419493>

50. Zhao Y., Yang L., Chen S., Wang X., Ma Y., Wu Q., Jiang Y., Qian W., Hu Z. Can boron and nitrogen co-doping improve oxygen reduction reaction activity of carbon nanotubes? *Journal of the American Chemical Society*. 2013; 135(4): 1201—1204. <https://doi.org/10.1021/ja310566z>

51. Yu X., Han P., Wei Z., Huang L., Gu Z., Peng S., Ma J., Zheng G. Boron-doped graphene for electrocatalytic N₂ reduction. *Joule*. 2018; 2(8): 1610—1622. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.007>

52. Viswanathan B., Sankaran M. Hetero-atoms as activation centers for hydrogen absorption in carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*. 2009; 18(s2-3): 429—432. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.10.002>

53. Yurum Y., Taralp A., Veziroglu T.N. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009; 34(9): 3784—3798. <https://doi.org/10.1063/1.1514191>

54. Sreedhar I., Kamani K.M., Kamani B.M., Reddy B.M., Venugopal A.A. Bird's eye view on process and engineering aspects of hydrogen storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018; 91: 838—860. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.028>

55. Oh G.H., Park C.R. Preparation and characteristics of ricestraw-based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel*. 2002; 81(3): 327—336. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00171-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00171-5)

56. Wu H., Wexler D., Ranjbartoreh A.R., Liu H., Wang G. Chemical processing of double-walled carbon nanotubes for enhanced hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010; 35(12): 6345—6349. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.103>

57. Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., Mathe M., Liao S. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: a critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(1): 289—311. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>

58. Balderas-Xicohtencatl R., Schlichtenmayer M., Hirscher M. Volumetric hydrogen storage capacity in metal-organic frameworks. *Energy Technology*. 2018; 6(3): 578—582. <https://doi.org/10.1002/ente.201700636>

59. Pachfule P., Acharjya A., Roeser J., Langenhahn T., Schwarze M., Schomacker R., Thomas A., Schmid J. Diacetylene functionalized covalent organic framework (COF) for photocatalytic hydrogen generation. *Journal of the American Chemical Society*. 2018; 140(4): 1423—1427. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11255>

60. Xu C., Hu M., Wang Q., Fan G., Wang Y., Zhang Y., Gao D., Bi J. Hyper-cross-linked polymer supported rhodium: an effective catalyst for hydrogen evolution from ammonia borane. *Dalton Transactions*. 2018; 47(8): 2561—2567. <https://doi.org/10.1039/C7DT04549B>

61. Wang L., Chen X., Du H., Yuan Y., Qu H., Zou M. First-principles investigation on hydrogen storage performance of Li, Na and K decorated borophene. *Applied Surface Science*. 2018; 427(A): 1030—1037. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.126>

62. Sharma A., Dasgupta K., Banerjee S., Patwardhan A., Srivastava D., Joshi J.B. In-situ nitrogen doping in carbon nanotubes using a fluidized bed reactor and hydrogen storage behavior of the doped nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(15): 10047—10056. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.160>

63. Cheng Y., Tian Y., Fan X., Liu J., Yan C. Boron doped multiwalled carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2014; 143: 291—296. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.001>

64. Handuja S., Srivastava P., Vankar V.D. Structural modification in carbon nanotubes by boron incorporation. *Nanoscale Research Letters*. 2009; 4(8): 789—793. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9315-9>

65. Jana D., Chen L.-C., Chen C.-W., Chattopadhyay S., Chen K.-H. A first principles study of the optical properties of B_xC_y singlewall nanotubes. *Carbon*. 2007; 45(7): 1482—1491. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.03.024>

66. Koretsune T., Saito S. Electronic structures and three-dimensional effects of boron-doped carbon nanotubes. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2008; 9(4): 044203—044207. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/4/044203>

67. Su W.S., Chang C.P., Lin M.F., Li T.L. Electronic structures and work functions of BC₃ nanotubes: a first-principle study. *Journal of Applied Physics*. 2011; 110(1): 014312—014317. <https://doi.org/10.1063/1.3602120>

68. Chaudhuri P., Ghosh A., Gusmão M.S., Mota C., Frota H.O. Electronic structure and quantum transport properties of boron and nitrogen substituted graphene monolayers. *Current Applied Physics*. 2017; 17(7): 957—961. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.04.005>

69. Jana D., Sun C., Chen L., Chen K. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes. *Progress in Materials Science*. 2013; 58(5): 565—635. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.01.003>

70. Jalili S., Jafari M., Habibian J. Effect of impurity on electronic properties of carbon nanotubes. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2008; 5: 641—645. <https://doi.org/10.1007/BF03246145>

71. Liu H.J., Chan C.T. Properties of 4 Å carbon nanotubes from first-principles calculations. *Physical Review B*. 2002; 66: 115415—115416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115416>

72. Jana D., Chen L.C., Chen C.W., Chen K.H. On refractive index and reflectivity of B_xC_y single wall nanotubes: a

first principles approach. *Asian Journal of Physics*. 2007; 17: 105—109.

73. Liu X.M., Gutiérrez H.R., Eklund P.C. Electrical properties and far infrared optical conductivity of boron-doped single-walled carbon nanotube films. *Condensed Matter*. 2010; 22(33): 334223—334230. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/33/334213>

74. An M., Wang H., Yuan Y., Chen D., Ma W., Sharshir S.W., Zhang X. Strong phonon coupling induces low thermal conductivity of one-dimensional carbon boron nanotube. *Surfaces and Interfaces*. 2022; 28: 101690. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101690>

75. Li X., Liang D., Wang C., Li Y. Insights into the peroxomonosulfate activation on boron-doped carbon nanotubes: Performance and mechanisms. *Chemosphere*. 2021; 275. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130058>

76. Sankaran M., Viswanathan B. The role of heteroatoms in carbon nanotubes for hydrogen storage. *Carbon*. 2006; 44(13): 2816—2821. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.025>

77. Sankaran M., Viswanathan B. Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes. *Carbon*. 2007; 45(8): 1628—1635. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.011>

78. Sankaran M., Viswanathan B., Srinivasamurthy S. Boron substituted carbon nanotubes – How appropriate are they for hydrogen storage? *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008; 33(1): 393—403. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.042>

79. Ariharan A., Viswanathan B., Nandhakumar V. Hydrogen storage on boron substituted carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016; 41(5): 3527—3536. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.169>

80. Sawant S.V., Banerjee S., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Synthesis of boron and nitrogen co-doped carbon nanotubes and their application in hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(24): 13406—13413. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.019>

81. Liu P., Liang J., Xue R., Du Q., Jiang M. Ruthenium decorated boron-doped carbon nanotube for hydrogen storage: a first-principle study. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019; 44(51): 27853—27861. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.019>

82. Ni M.Y., Zeng Z., Ju X. First-principles study of metal atom adsorption on the boron-doped carbon nanotubes. *Microelectronics Journal*. 2009; 40(4–5): 863—866. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.11.021>

83. Pukazhselvan D., Gupta B.K., Srivastava A., Srivastava O.N. Investigations on hydrogen storage behavior of CNT doped NaAlH₄. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005; 403(1–2): 312—317. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.008>

84. Mishra P.R., Pukazhselvan D., Hudson M.S.L., Pandey S.K., Srivastava O.N. Hydrogen energy in Indian context and R&D efforts at Banaras Hindu University. *International Journal of Environmental Studies*. 2007; 64(6): 761—776. <https://doi.org/10.1080/00207230701775581>

85. Hudson M.S.L., Dubey P.K., Pukazhselvan D., Pandey S.K., Singh R.K., Raghubanshi H., Shahi R.R., Srivastava O.N. Hydrogen energy in changing environmental scenario: Indian context. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009; 34(17): 7358—7367. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.107>

86. Liu Y., Ren Z., Zhang X., Jian N., Yang Y., Gao M., Pan H. Development of catalyst-enhanced sodium alanate as an advanced hydrogen-storage material for mobile ap-

plications. *Energy Technology*. 2018; 6(3): 487—500. <https://doi.org/10.1002/ente.201700517>

87. Lin K.S., Mai Y.J., Li S.R., Shu C.W., Wang C.H. Characterization and hydrogen storage of surface-modified multiwalled carbon nanotubes for fuel cell application. *Nanomaterials*. 2012(special): 1—12. <https://doi.org/10.1155/2012/939683>

88. Bhatnagar A., Pandey S.K., Dixit V., Shukla V., Shahi R.R., Shaz M.A., Srivastava O.N. Catalytic effect of carbon nanostructures on the hydrogen storage properties of MgH₂-NaAlH₄ composite. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014; 39(26): 14240—14246. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.179>

89. Kang J., Zhang S., Zhang Q., Wang Y. Ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for selective conversion of synthesis gas to diesel fuel. *Angewandte Chemie – International Edition*. 2009; 48(14): 2565—2568. <https://doi.org/10.1002/anie.200805715>

90. Li Y.H., Hung T.H., Chen C.W. A first-principles study of nitrogen- and boron-assisted platinum adsorption on carbon nanotubes. *Carbon*. 2009; 47(3): 850—855. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.11.048>

91. Ai P., Tan M., Yamane N., Liu G., Fan R., Yang G., Yoneyama Y., Yang R., Tsubaki N. Synergistic effect of boron-doped carbon nanotubes supported Cu catalyst for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethanol. *Chemistry – A European Journal*. 2017; 23(34): 8252—8261. <https://doi.org/10.1002/chem.201700821>

92. Cao Y., Yu H., Tan J., Peng F., Wang H., Li J., Zheng W., Wong N.B. Nitrogen-, phosphorous- and boron-doped carbon nanotubes as catalysts for the aerobic oxidation of cyclohexane. *Carbon*. 2013; 57: 433—442. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.016>

93. Galiote N.A., de Azevedo D.C., Oliveira O.N., Huguénin F. Investigating the kinetic mechanisms of the oxygen reduction reaction in a nonaqueous solvent. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014; 118(38): 21995—22002. <https://doi.org/10.1021/jp5053584>

94. Katsounaros I., Schneider W.B., Meier J.C., Benedikt U., Biedermann P.U., Cuesta A., Auer A.A., Mayrhofer K.J.J. The impact of spectator species on the interaction of H₂O₂ with platinum – implications for the oxygen reduction reaction pathways. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013; 15: 8058—8068. <https://doi.org/10.1039/C3CP50649E>

95. Dai L., Xue Y., Qu Li, Choi H.J., Baek J.B. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Reviews*. 2015; 115(11): 4823—4892. <https://doi.org/10.1021/cr5003563>

96. Yang L., Jiang S., Zhao Y.U., Zhu L., Chen S., Wang X., Wu Q., Ma J., Ma Y., Hu Z. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011; 50(31): 7132—7135. <https://doi.org/10.1002/anie.201101287>

97. Cheng Y., Tian Y., Fan X., Liu J., Yan C. Boron doped multi-walled carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2014; 143: 291—296. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2014.08.001>

98. Li T.J., Yeh M.H., Chiang W.H., Li Y.S., Chen G.L., Leu Y.A., Tien T.C., Lo S.C., Lin L.Y., Lin J.J., Ho K.C. Boron-doped carbon nanotubes with uniform boron doping and tunable dopant functionalities as an efficient electrocatalyst for dopamine oxidation reaction. *Sensors and Actuators*

B-chemical. 2017; 248: 288—297. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.118>

99. Wang S., Cochell T., Manthiram A. Boron-doped carbon nanotube-supported Pt nanoparticles with improved CO tolerance for methanol electro-oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012; 14(40): 13910—13913. <https://doi.org/10.1039/c2cp42414b>

100. Park S.J., Park J.M. Preparation and characteristic of platinum catalyst deposited on boron-doped carbon nanotubes. *Current Applied Physics*. 2012; 12(5): 1248—1251. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.02.057>

101. Cheng Y., Tian Y., Tsang S.W., Yan C. Ag nanoparticles on boron doped multi-walled carbon nanotubes as a synergistic catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2015; 174: 919—924. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.183>

102. Kou Z., Guo B., He D., Zhang J., Mu S. Transforming two-dimensional boron carbide into boron and chlorine dual-doped carbon nanotubes by chlorination for efficient oxygen reduction. *ACS Energy Letters*. 2018; 3(1): 184—190. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b01133>

103. Talla J.A. First principles modeling of boron-doped carbon nanotube sensors. *Physica B—condensed Matter*. 2012; 407(6): 966—970. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.120>

104. Adjizian J.J., Leghrib R., Koós A.A., Suarez-Martinez I., Crossley A., Wagner P., Grobert N., Llobet E., Ewels C.P. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. *Carbon*. 2014; 66: 662—673. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.064>

105. Wang R., Zhang D., Zhang Y., Liu C. Boron-doped carbon nanotubes serving as a novel chemical sensor for formaldehyde. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006; 110(37): 18267—18271. <https://doi.org/10.1021/jp061766+>

106. Zhang Y., Zhang Y., Zhang D., Liu C. Novel chemical sensor for cyanides: borondoped carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006; 110(10): 4671—4674. <https://doi.org/10.1021/jp0602272>

107. Chen X., Chen J., Deng C., Xiao C., Yang Y., Nie Z., Yao S. Amperometric glucose biosensor based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode. *Talanta*. 2008; 76(4): 763—767. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.023>

108. Deng C., Chen J., Chen X., Xiao C., Nie L., Yao S. Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode. *Biosensors & Bioelectronics*. 2008; 23(8): 1272—1277. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.11.009>

109. Dyachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Electronic structure of carbon nanotubes with point impurity. *Journal of Inorganic Chemistry*. 2011; 56(8): 1371—1375. <https://doi.org/10.1134/S0036023611080146>

110. D'yachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Linear augmented cylindrical wave Green's function method

for electronic structure of nanotubes with substitutional impurities. *Physical Review B*. 2010; 82: 035426. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.82.035426>

111. Deng C., Chen J., Chen X., Wang M., Nie Z., Yao S. Electrochemical detection of l-cysteine using a boron-doped carbon nanotube-modified electrode. *Electrochimica Acta*. 2009; 54(12): 3298—3302. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.12.045>

112. Deng C., Chen J., Chen X.L., Xiao C., Nie Z., Yao S. Boron-doped carbon nanotubes modified electrode for electroanalysis of NADH. *Electrochemistry Communications*. 2008; 10(6): 907—909. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.015>

113. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina E.V., Polikarpov D.I., Polikarpova N.P. Hydrogenation of boron-carbon nanotubes. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2013; 5(11): 1195—1200. <https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1694>

114. Zaporotskova I.V., Boroznina N.P., Boroznin S.V., Drychkov E.S., Butenko Yu.V., Belonenko M.B. Carbon nanotubes doped with boron as a basis for two-dimensional photonic crystals. *Izvestiya Rossiiskoi akademii nauk. Seriya fizicheskaya = Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2022; 86(6): 801—805. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S036767652206031X>

115. Boroznin S.V., Perevalova E.V., Zaporotskova I.V., Polikarpov D.I. Electronic structure and characteristics of some types of boron containing nanotubes. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 10. Innovatsionnaya deiatel'nost' = Science Journal of Volgograd State University. Technology and Innovations*. 2012; 6: 81—86. (In Russ.)

116. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina N.P. Study of modification of carbon univariate nanostructures with boron atoms impurities. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021; 1967: 012045. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1967/1/012045>

117. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina E.V., Zaporotskov P.A., Davletova O.A. Migration processes on the surface of carbon nanotubes with substitute boron atoms. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2014; 5(1): 107—112. http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?ws_how=paper&jrnid=nano&paperid=838&option_lang=eng

118. Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Kozhitov L.V., Popkova A.V., Boroznina N.P. On the practicability of sensors based on surface-carboxylated boron-carbon nanotubes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019; 64(1): 74—78. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010029>

119. Muramatsu H., Kang C., Fujisawa K., Kim J.H., Yang C., Kim J.H., Hayashi T. Outer tube-selectively boron-doped double-walled carbon nanotubes for thermoelectric applications. *ACS Applied Nano Materials*. 2020; 3(4): 3347—3354. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00075>

Информация об авторе / Information about the author

Борознин Сергей Владимирович — канд. физ.-мат. наук, доцент, заведующий кафедрой судебной экспертизы и физического материаловедения, Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0110-2271>; e-mail: boroznin@volsu.ru

Sergey V. Boroznin — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Head of the Department of Forensic Science and Physical Materials Science, Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0110-2271>; e-mail: boroznin@volsu.ru

Поступила в редакцию 25.03.2022; поступила после доработки 30.03.2022; принята к публикации 11.04.2022

Received 25 March 2022; Revised 30 March 2022; Accepted 11 April 2022

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ATOMIC STRUCTURES AND STRUCTURAL STUDY METHODS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 1. С. 92—102.

DOI: 10.17073/1609-3577-2022-1-92-102

УДК 621.315.592:548.74

Применение методов рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии для анализа нарушенного слоя полярных граней ZnO после химико–механической обработки поверхности

© 2022 г. К. Д. Щербачев^{1,2}, М. И. Воронова^{2,✉}

¹ *XRD Eigenmann GmbH, 6 Felsenweg, Schnaittach–Homersdorf 91220, Germany*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия*

✉ Автор для переписки: mvoron@bk.ru

Аннотация. Монокристаллы ZnO применяют для лазерных мишеней (JIM) квантоскопов, излучающих в УФ–диапазоне при облучении высокоэнергетическими электронами, и подложек под гомоэпитаксию при создании лазеров. Технология производства УФ–светодиодов на основе ZnO предъявляет высокие требования к качеству подготовки поверхности. Химико–механическая полировка (ХМП) обеспечивает хорошее качество поверхности, однако, известно, что полировка полярных поверхностей ZnO может быть разной. Для исследования структуры полярных (0001) и (000–1) граней ZnO после ХМП использовали методы рентгеновской дифракции высокого разрешения (РДВР) и рентгеновской рефлектометрии (РР), чувствительные к качеству поверхности. Две двухсторонне полированные подложки ZnO (0001) были вырезаны из разных слитков, выращенных гидротермальным методом. Профили глубины повреждения и плотности для Zn– и O–сторон образцов были восстановлены по кривым дифракционного отражения (КДО) и кривым зеркального отражения соответственно. Распределение интенсивности вблизи узлов обратной решетки [0002] и [0000] измеряли в трехкристальной геометрии на рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker–AXS, Германия). Для разделения когерентного и некогерентного вкладов в рассеяние анализировали интенсивность на участках, перпендикулярных к вектору дифракции и расположенных на разных расстояниях от узлов обратной решетки. Результаты РДВР и РР сравнивали с данными, полученными методом атомно–силовой микроскопии (АСМ). Метод РДВР выявил наличие поврежденного слоя на обеих сторонах образцов, но толщина слоя различается для стороны Zn и O: 5–7 нм для Zn–стороны и 10–11 нм для O–стороны. Метод РР показал, что обе стороны достаточно гладкие. Эти результаты были подтверждены измерениями АСМ (среднеквадратичное значение шероховатости $\sim 0,23 \pm 0,07$ нм). Однако было обнаружено изменение концентрации электронов в приповерхностном слое. Толщина слоя больше для O–стороны. Сделано предположение, что наблюдаемые эффекты вызваны различным химическим взаимодействием Zn– и O–поверхностей с полировальными реагентами.

Ключевые слова: оксид цинка, лазерные мишени, поверхность, решетка

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (фундаментальные исследования, проект № 0718–2020–0031) и на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075–15–2021–696).

Для цитирования: Щербачев К.Д., Воронова М.И. Применение методов рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии для анализа нарушенного слоя полярных граней ZnO после химико–механической обработки поверхности. *Известия вузов. Материалы электрон. техники*. 2022; 25(1): 92–102. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-92-102>

Application of X-ray diffraction and reflectometry methods for analysis of damaged layers on polar faces of ZnO after surface chemical–mechanical treatment

K. D. Shcherbachev^{1,2}, M. I. Voronova²✉

¹ *XRD Eigenmann GmbH, 6 Felsenweg, Schnaittach–Hormersdorf 91222, Germany*

² *National University of Science and Technology MISiS,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia*

✉ *Corresponding author: mvoron@bk.ru*

Abstract. ZnO single crystals are used for the fabrication of laser targets for high–energy electron irradiated UV laser cathode–ray tubes and homoepitaxial substrates for lasers. The technology of ZnO based UV LEDs imposes strict requirements to surface quality. Chemical–mechanical polishing delivers good surface quality but it is known that polishing of ZnO polar faces may yield different results. Surface–sensitive high–resolution X–ray diffraction (HRXRD) and X–ray reflectometry (XRR) methods have been used for studying the structure of (0001) and (000–1) polar faces of ZnO after chemical–mechanical polishing. Two double–sided polished (0001) ZnO substrates have been cut out from different hydrothermally grown ingots. The damage and density depth profiles for the Zn and O faces of the specimens have been retrieved from the X–ray diffraction curves and the specular reflection curves, respectively. Intensity distributions in the vicinity of the [0002] and [0000] reciprocal lattice sites have been taken on a D8 Discover X–ray diffractometer (Bruker–AXS, Germany) in a triple–crystal setup. For separating the coherent and incoherent scattering components, the intensity profiles have been analyzed along sections perpendicular to the diffraction vector and located at different distances from the reciprocal lattice sites. The HRXRD and XRR data have been compared with atomic force microscopy (AFM) data. The HRXRD method has revealed damaged layers at both faces of the specimens, with the layer thicknesses differing for the Zn and O faces, i.e., 5–7 nm for the Zn face and 10–11 nm for the O face. The XRR method has shown that both faces are sufficiently smooth. These results have been confirmed by AFM (RMS roughness $\sim 0.23 \pm 0.07$ nm). However, the concentration of electrons in the superficial layers has been found to change. The layer thickness proves to be greater for the O face. We have hypothesized that the phenomena observed are caused by the difference in the chemical interaction of the Zn and O faces with the polishing agents.

Keywords: zinc oxide, laser targets, surface, lattice

Acknowledgment: The work was carried out with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within State Assignment (Fundamental Research

© 2022 National University of Science and Technology MISiS.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Project No. 0718–2020–0031) on the equipment of the Joint Use Center for Materials Science and Metallurgy and with State financial support from the Ministry of Science and Higher Education, Grant No. 075–15–2021–696.

For citation: Shcherbachev K.D., Voronova M.I. Application of X-ray diffraction and reflectometry methods for analysis of damaged layers on polar faces of ZnO after surface chemical–mechanical treatment. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(1): 92–102. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-92-102>

Введение

Полупроводниковая электроника, оптоэлектроника и другие области твердотельной электроники базируются на использовании полупроводниковых материалов, диэлектриков и металлов: кремниевые фмногоуровневые УСБИС, гетеролазеры, лазерные электронно–лучевые приборы и др. В большинстве случаев приборы создаются на сложных эпитаксиальных плёнках, выращенных на монокристаллических подложках. Подготовка поверхности подложек — это необходимая и сложная часть технологии разработки и серийного производства электронных приборов различного назначения.

Так, финишная обработка монокристаллов ZnO необходима для лазерных мишеней (JIM) квантоскопов, излучающих в УФ–диапазоне при облучении высокоэнергетическими электронами, и подложек под гомоэпитаксию при создании лазеров. Особенность работы ЛМ из полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ заключается в том, что эффективное преобразование энергии электронного пучка в свет протекает на глубине меньше 10 мкм от поверхности монокристаллической JIM. Поэтому необходимо получить кристаллически совершенную поверхность JIM, имеющую высоту шероховатости рельефа $a < 1\div 2$ нм, плоскостность < 5 Н на диаметре 50 мм и толщину 5–20 мкм без микро– и макродефектов.

Оксид цинка (ZnO) представляет интерес как прозрачный, проводящий и дешевый электрод, а также в качестве потенциальной альтернативы оксиду индия и олова (ITO) в органических оптоэлектронных устройствах [1–4]. В отличие от ITO, ZnO дополнительно дает возможность получать атомно–гладкие поверхности, тем самым позволяя исследовать процессы переноса заряда в гетеропереходе ZnO/органический полупроводник (OSC) с четко определенной геометрией интерфейса и энергетикой.

Подложки ZnO, вырезанные перпендикулярно к направлению роста [0001], характеризуются полярностью противоположных поверхностей, что обусловлено кристаллической структурой ZnO. Вдоль направления [0001] чередуются слои атомов Zn и O (рис. 1). Процесс химико–механической полировки (ХМП) для формирования гладких

поверхностей протекает с разной скоростью на Zn– и O–сторонах. В оптимальных условиях ХМП скорость удаления Zn– и O–сторон составляла 0,2 и 0,02 мкм/мин соответственно [5]. Различие характеристик травления анионной и катионной сторон связано с большим количеством ионной составляющей в химических связях: с увеличением ионной составляющей разница между сторонами «B» и «A» в скорости травления увеличивается. Травитель и продукты химических реакций с ZnO по–разному адсорбируются на поверхности и по–разному влияют на морфологию рельефа. Поверхность халькогенида ZnO более химически активна и более склонна к образованию сложных коллоидных соединений при растворении, которые не полностью растворяются, сорбируются на поверхности и образуют аморфные слои. Труднорастворимые комплексы объясняют более низкую скорость полировки.

Цель работы — демонстрация возможностей методов рентгеновской рефлектометрии и рентгеновской дифракции высокого разрешения для выявления структурных различий полярных граней ZnO после ХМП композициями аморфного коллоидного кремнезема и исследование структуры нарушенного приповерхностного слоя пластин.

Образцы и методы исследования

В качестве образцов для исследования были выбраны две полированные подложки ZnO (0001) размером $10 \times 10 \times 0,5$ мм³, которые были вырезаны из разных слитков, выращенных гидротермальным методом. Подложки из ZnO имели светло–зе–

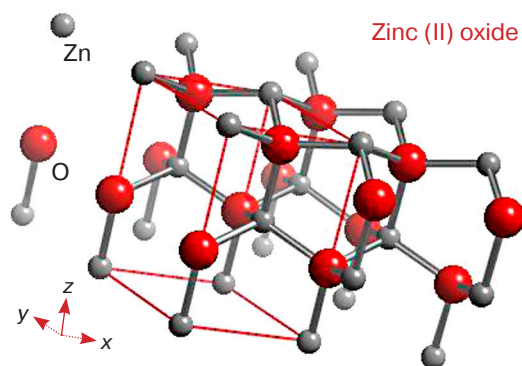


Рис. 1. Слоистая кристаллическая структура ZnO
Fig. 1. Layered crystalline structure of ZnO

леную окраску и не подвергались термообработке до и после полировки. Уровень примеси в гидротермальных кристаллах, согласно данным работы [6], составляет порядка 10^{-2} — 10^{-3} % (мас.). Ранее было показано успешное применение этих подложек для создания высококачественных гомоэпитаксиальных пленок ZnO [7].

Рентгеноструктурные исследования проводили в ЦКП «Материаловедение и металлургия» (НИТУ «МИСиС») на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker–AXS, Германия) методами рентгеновской рефлектометрии (РР) и рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения (РДВР). Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка мощностью 1,6 кВт с медным анодом. Параллельный пучок формируется зеркалом Гёбеля. Рефлектометрические измерения выполняли в схеме низкого разрешения. Угловая расходимость рентгеновского пучка в такой геометрии составляла $0,03^\circ$. В схеме высокого разрешения с помощью четырехкратного монохроматора Бартеля (n ; $+n$) вырезали $\text{CuK}_{\alpha 1}$ составляющую излучения. Ширина инструментальной функции прибора в этой схеме составляет $12''$.

Шероховатость поверхности образцов определяли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, США) в режиме топографии. Использовали кантилевер Asyelec-01 с резонансной частотой 120 кГц и жесткостью $k = 2$ Н/м. Типичные площади сканирования составляли 2×2 мкм², а частота сканирования — 0,8 Гц. Изображения анализировали в программе Gwyddion (www.gwyddion.com).

Профиль глубины повреждения для Zn- и O-сторон образцов был восстановлен по дифракционным кривым, полученным методом РДВР [8]. Распределение интенсивности в окрестности точки обратной решетки [0002] анализировали с использованием трехосной схемы. Для разделения когерентного и некогерентного вкладов в дифракцию интенсивность анализировали вдоль участков, перпендикулярных к вектору дифракции и расположенных на разных расстояниях от точки обратной решетки 00.2. Процедура, описанная в работе [9], которую применяют для RSM-анализа, основана на следующих предположениях относительно распределения дифракционной интенсивности вдоль оси $\mathbf{q}_x$ ($\mathbf{q}$ — вектор, характеризующий отклонение вектора дифракции $\mathbf{Q}$ от вектора обратной решетки $\mathbf{G}$; $\mathbf{q}_x$ — составляющая вектора отклонения, параллельная поверхности образца; длина волнового вектора $|\mathbf{K}| = (2\pi/\lambda)$, где λ — длина волны рентгеновского излучения):

– предполагаемый когерентный пик имеет форму колокола, что означает отсутствие рассеивания из-за мозаичности или зернистости;

– полная ширина на полувысоте (FWHM) диффузной составляющей пика больше (в 2 раза и более), чем ширина составляющей, соответствующей когерентному рассеянию. Полуширина когерентного пика должна быть сравнима с шириной аппаратной функции дифрактометра ($\sim 12''$) и должна быть практически такой же по направлению $\mathbf{q}_z$ ($\mathbf{q}_z$ — компонента вектора отклонения, перпендикулярная к поверхности образца);

– интенсивность когерентного рассеяния I_{coh} уменьшается как $I \sim q^{-n}$ при $n > 5$, в то время как интенсивность диффузного рассеяния I_{diff} уменьшается гораздо слабее, при $1 < n < 4$.

Из этих предположений следует, что каждое q_x -сечение RSM можно рассматривать как сумму двух колоколообразных функций с разной скоростью уменьшения интенсивности:

$$I(q_x) = I_{\text{coh}}(q_x) + I_{\text{diff}}(q_x) + bkgr = \frac{A_1}{1 + \left(\frac{q_x - \Delta_1}{hw_1} \right)^{n_1}} + \frac{A_2}{1 + \left(\frac{q_x - \Delta_2}{hw_2} \right)^{n_2}} + bkgr,$$

где A_i — максимальная интенсивность пика ($i = 1, 2$); hw_i — FWHM соответствующего дифракционного пика; n_i — скорость уменьшения интенсивности; Δ_i — отклонение от $q_x = 0$ для когерентной и диффузной составляющих соответственно; $bkgr$ — постоянная составляющая интенсивности, вызванная шумом детектора.

Образцы ориентировали таким образом, чтобы направление $\mathbf{q}_z$ было параллельно нормали образца, поэтому значение параметра $\Delta_i = 0$. Разделение когерентной и рентгеновской составляющих из экспериментально полученного RSM предполагает последовательный анализ каждого q_x -сечения в разных положениях q_z с использованием процедуры оптимизации.

Для исследования структурных нарушений использовали подход, который применяется для восстановления профилей деформации и статического фактора Дебая—Валлера при изучении ионно-имплантированных слоев [8]. Моделирование кривых дифракционного отражения (КДО) проводили на основе динамической теории дифракции. Профиль глубины повреждения описывается статическим профилем фактора Дебая—Валлера ($\exp(-L_H))(z)$, который можно определить по форме КДО. Величина L_H зависит от среднеквадратичных смещений $\langle u^2 \rangle$ атомов из их узлов в кристаллической решетке:

$$L_H = 8(\pi \sin \theta_B / \lambda)^2 \langle u^2 \rangle.$$

Тогда Фурье-компоненты поляризуемости в искаженном кристалле можно переписать как $\chi_H = \chi_H^0 e^{-L_H}$.

Поскольку $0 < \exp(-L_H) \leq 1$, введение множителя приводит к уменьшению отражательной способности поврежденного слоя и, следовательно, к уменьшению амплитуды дифрагированной волны, пропорциональной $|\chi_H^*|$. Крылья дифракционного пика чувствительны к наличию нарушенного слоя. Такой подход позволяет контролировать качество поверхностных слоев наноразмерной толщины.

Профиль деформации и статического фактора Дебая—Валлера задавали набором базовых точек. Кривую, соответствующую профилю, проводили, соединяя базовые точки методом кубической сплайн-интерполяции. После чего, полученный профиль разбивали на 200 ламелей. Значение толщины ламели зависит от полной толщины нарушенного слоя. При моделировании КДО менялось положение базовых точек профиля деформации и статического фактора Дебая—Валлера с помощью компьютерной программы оптимизации, использующей генетический алгоритм. Таким образом добивались наилучшего совпадения расчетной и экспериментальной кривых. Для оценки качества совпадения был использован критерий χ^2 .

Для получения информации о распределении электронной плотности по глубине нарушенного слоя методом РР измеряли два скана в окрестности узла обратной решетки ZnO(000). Первый — это зеркальный скан, при выполнении которого детектор поворачивается с угловой скоростью, в два раза большей, чем образец. Вектор $\mathbf{Q}$ параллелен нормали к поверхности, потому что падающий и отраженный лучи остаются всегда симметричными по отношению к поверхности. При таком сканировании мы измеряем распределение интенсивности вдоль вектора $\mathbf{Q}$. Вклад в рассеяние дает как распределение электронной плотности, так и рельеф поверхности и внутренних границ в нарушенном слое.

Второй тип сканирования — скан со смещением. Это также тип скана, когда детектор поворачивается с угловой скоростью, в два раза большей, чем образец. Однако в своем стартовом угловом положении образец смещен на малый угол от своего симметричного зеркального положения. Таким образом, он представляет собой прямую линию, как и зеркальный скан, но наклоненную по отношению к нормали к поверхности (или $\mathbf{Q}_z$). При таком скане мы исследуем распределение рассеяния для $\mathbf{Q}_x \neq 0$. Основной вклад в рассеяние дает диффузное рассеяние на шероховатости поверхности и внутренних границ.

Сопоставляя интенсивности на этих двух сканах (рис. 2), можно сделать вывод об основном механизме рассеяния: рассеяние на рельефе или на изменении электронной плотности. Для всех образцов, измеренных в данной работе, основной вклад в

рассеяние давало плавное изменение электронной плотности по глубине нарушенного слоя.

Если из кривой отражения, полученной при зеркальном сканировании, вычесть кривую, полученную при сканировании со смещением, то в результате получим кривую, которую можно описать с помощью уравнений Паратта. Это позволило получить профиль распределения электронной плотности в нарушенном слое с помощью процедуры «подгонки», описанной в работах [10—12].

Процедура подгонки основана на методе проб и ошибок, в котором экспериментальная кривая сравнивается с расчетной до тех пор, пока не будет достигнуто наилучшее совпадение. В качестве критерия совпадения могут быть выбраны различные функции. Вначале рассчитывают рефлектометрическую кривую по исходным параметрам образца. Затем эту кривую сравнивают с экспериментальной для вычисления разницы между ними. Потом модель уточняют путем изменения ее параметров (толщины слоя, шероховатости/толщины границ и плотности слоев) и параметров эксперимента (интенсивность, фон) и моделируют новую. Процесс повторяют до тех пор, пока не будет выполнен какой-либо критерий выхода из процедуры «подгонки» (достигнута заданная степень совпадения расчетной и экспериментальной кривых, превышено число итераций, невозможно уменьшить значение целевой функции, которая описывает критерий совпадения). В данной работе уровень фона определялся кривой диффузного рассеяния.

Описание профиля распределения плотности.

Для расчета коэффициента отражения рентгеновского излучения от шероховатых поверхностей мы использовали модель, основанную на представле-

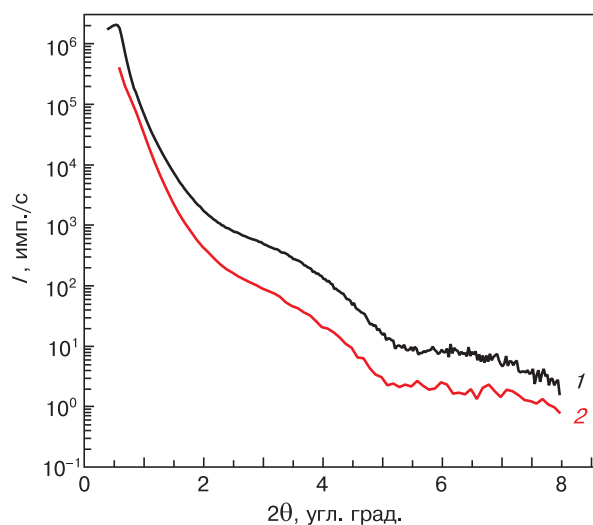


Рис. 2. Распределение зеркального (1) и диффузного (2) рассеяния, измеренное на образце № 2 с О-стороны. Кривая 2 получена при измерении скана со смещением $\Delta\omega = 0,1^\circ$

Fig. 2. (1) Specular and (2) diffuse scattering distributions for Specimen 2 at the O face. Curve 2 is scanned with displacement $\Delta\omega = 0,1^\circ$

нии шероховатой границы раздела j в виде серии гладких переходных слоев [13], показатель преломления которых следует гладкой функции $n_j(z) = n_j + (n_{j+1} - n_j)F(z, \sigma_j)$, где z — координата по вертикальной глубине (перпендикулярно к многослойной поверхности); n_j, n_{j+1} — показатели преломления для двух сред вдали от границы раздела. Для каждого переходного слоя k показатель преломления предполагается постоянным и равным показателям для средней точки z_k переходного слоя, $n_j(z_k)$. Функцию связи $F(z, \sigma_j)$ можно считать линейной [15], синусоидальной [16] или, чаще всего, как в данной работе, функцией ошибок [17]. Для функции ошибок (которая соответствует гауссовскому распределению вертикальной шероховатости) показатель преломления можно записать как

$$n_j(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} + \frac{n_j + n_{j-1}}{2} \operatorname{Erf}\left(\frac{z}{\sqrt{2}\sigma_j}\right).$$

Метод переходных слоев является наиболее точным способом моделирования шероховатости и позволяет использовать любой вид распределения шероховатости, но он также требует гораздо больше времени для вычислений и обычно не применяется для моделирования многослойных структур [18]. Правильный выбор минимального количества переходных слоев важен для правильного моделирования отражательной способности.

Анализ неопределенностей полученных значений параметров моделей. Величину χ^2 используют в статистическом анализе не только как минимизируемый функционал в методе оценки параметров оптимизации, но и как критерий проверки статистической гипотезы, позволяющий установить качество подгонки или выбрать наиболее оптимальную модель, если имеется несколько вариантов описания спектра.

$$\chi^2(\beta) = \frac{1}{n - n_p} \sum_{i=1}^n \frac{(I_i^E - I_i^T(\beta))^2}{s_i^2}, \quad (1)$$

где s_i — ошибка измерения интенсивности I_i^E ; n — число точек на кривой; n_p — число изменяемых параметров модели (размерность вектора параметров оптимизации β).

Точность определения вектора параметров оптимизации β можно оценить, определив обратную ковариационную матрицу C_{kl}^{-1} (размера $n_p \times n_p$), которая рассчитывается на этапе оптимизации по методу Марквардта—Левенберга [19]:

$$C_{kl}^{-1} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{s_i^2} \left[\frac{\partial I_i^T}{\partial \beta_k} \frac{\partial I_i^T}{\partial \beta_l} \right] \bigg|_{\beta=\beta_0}, \quad (2)$$

где s_i — ошибка измерения I_i^E ; n — число точек на кривой; β_0 — вектор параметров, полученный после

окончания работы процедуры оптимизации. Тогда стандартная ошибка σ_i может быть определена из следующего соотношения:

$$\sigma_i = \sqrt{C_{ii}\chi^2}, \quad (3)$$

где C_{ii} — диагональный элемент ковариационной матрицы.

В формуле (1) фигурирует не некая средняя по всей КДО статистическая ошибка, а реальная ошибка в каждой конкретной точке отдельно. Таким образом, учитывается разная информативность различных точек КДО. Ясно, что точки с большими ошибками измерения I оказывают слабое влияние на значения извлекаемых параметров. Так как коэффициент отражения меняется на несколько порядков в исследуемом интервале углов, для представления экспериментальных данных и просмотра качества подгонки удобно использовать логарифмическую шкалу. При этом формула (1) может быть переписана для логарифмического масштаба, однако, надо учесть изменение величины ошибки [20]:

$$\chi^2 = \frac{1}{n - n_p} \sum_{i=1}^n \frac{|\log I_i^E - \log I_i^T|}{s_i^2}, \quad (4)$$

где s_i — относительная ошибка измерения интенсивности для каждой точки. Авторы работы [21] указывают на высокую эффективность использования логарифмического представления функционала невязки именно при анализе спектров с разбросом значений интенсивности в несколько порядков (случай дифракции высокого разрешения и РР).

Результаты и их обсуждение

Метод АСМ не выявил различий между Zn- и O-сторонами исследованных подложек. Значение среднеквадратической шероховатости лежало в диапазоне $(0,30 \div 0,32) \pm 0,07$ нм.

Однако методом РР удалось надежно выявить разницу в распределении плотности в тонком приповерхностном слое между O- и Zn-сторонами. На рис. 3, а и б показаны экспериментальные рефлектометрические кривые с наложенными на них кривыми, рассчитанными по моделям профилей распределения плотности, которые представлены на рис. 3, в и г.

Рефлектометрические кривые, измеренные на разных сторонах образцов, различаются по форме (см. рис. 3, а и б). Следовательно, значимо различаются и профили распределения плотности по глубине приповерхностного слоя (см. рис. 3, в и г). Толщина слоя с измененной плотностью на Zn-стороне составляет менее 3 нм. В то же время слой на O-стороне как минимум на 1 нм толще.

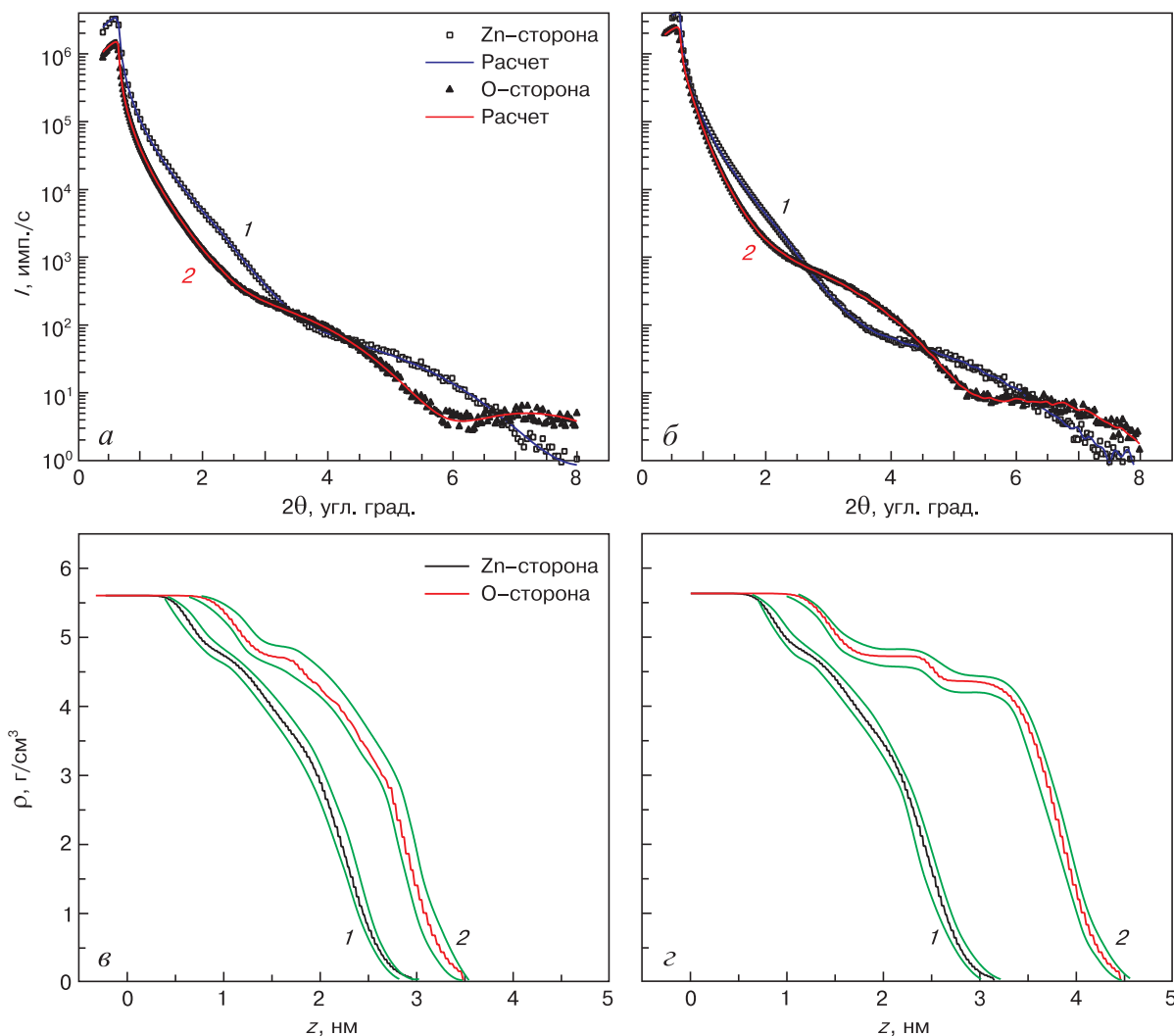


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные рефлектометрические кривые (а, б) и профили распределения плотности по толщине нарушенного слоя z и их доверительные интервалы $\Delta\chi^2 = 3$ (в, г) для Zn–(1) и O–сторон (2) образцов № 1 и № 2 соответственно

Fig. 3. (a and б) Experimental and calculated reflectometric curves and density depth profiles for damaged layer z and (в and г) their confidence ranges $\Delta\chi^2 = 3$ for (1) Zn and (2) O faces of Specimens 1 and 2, respectively

Таким образом, метод РР показал свою высокую чувствительность к плотности приповерхностных слоев после ХМП. Однако этот метод ничего не может сказать об изменении кристаллической структуры материала. С целью оценки степени нарушения кристаллической структуры мы использовали метод РДВР.

Используя процедуру разделения когерентного и некогерентного диффузного рассеяния, была выделена когерентная составляющая рассеяния. На крыльях распределения этой составляющей интенсивность должна убывать по квадратичному закону. Наличие дефектов вблизи поверхности заставляет интенсивность убывать быстрее (рис. 4, а). Разница в скорости убывания интенсивности на крыльях КДО более заметна, если построить график зависимости приведенной интенсивности от угла отклонения от точного брегговского положения [22] (рис. 4, б).

Толщину нарушенного монокристаллического слоя l можно оценить в рамках кинематической теории дифракции [22]:

$$l = \frac{\lambda}{4\pi\Delta\theta\cos\theta_B},$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения; θ_B — угол Брегга для отражения ZnO(0002); $\Delta\theta$ — угол отклонения от узла обратной решетки, когда интенсивность рассеяния начинает убывать быстрее, чем $I \sim \Delta\theta^{-2}$.

Для образца № 1 оценочное значение толщины l составило 5 нм для Zn–сторон и 10 нм для O–сторон. Для образца № 2 эти значения — 6 и 12 нм соответственно.

Распределения по глубине нарушенного слоя для фактора Дебая—Валлера для исследованных образцов были получены из анализа фор-

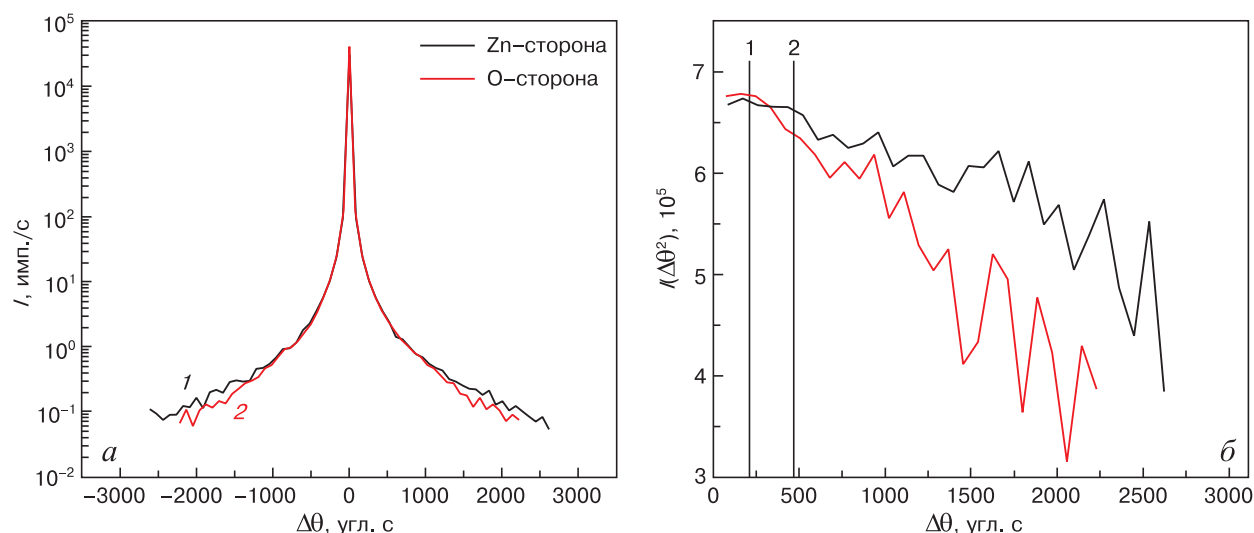


Рис. 4. КДО для образца №1 (а) и зависимости приведенной интенсивности на КДО от отклонения от узла обратной решетки ZnO(0002) (б):

а: 1, 2 — Zn- и O-сторона соответственно; б: 1, 2 — углы отклонения от узла обратной решетки, когда интенсивность рассеяния начинает убывать быстрее, чем $I \sim \Delta\theta^{-2}$ для Zn- и O-сторон соответственно

Fig. 4. (a) Diffraction curves for Specimen 1 and (б) normalized diffraction intensity vs angular deviation from reciprocal lattice site ZnO(0002): (a): 1 and 2: Zn and O faces, respectively; (б): 1 and 2: angular deviation from reciprocal lattice site at which intensity starts decreasing steeper than $I \sim \Delta\theta^{-2}$ for Zn and O faces, respectively

мы КДО (рис. 5). Для образца № 1 среднее значение толщины нарушенного слоя составило 5 нм для Zn-стороны и 10 нм для O-стороны. Для образца № 2 эти значения 7 и 11 нм соответственно. Оценки, сделанные в рамках кинематической теории дифракции, оказались близки к значениям, полученным по динамической теории. Таким образом, результаты РДВР также показывают, что толщина нарушенного слоя на Zn-стороне меньше, чем на O-стороне.

При интерпретации профилей фактора Дебая—Валлера следует учитывать тот факт, что

в данном эксперименте невозможно различить переход «монокристалл — аморфное состояние» и «монокристалл — поликристалл». В обоих случаях $\exp(-L_H) \rightarrow 0$.

Можно предполагать, что слои с уменьшающейся плотностью на поверхности пластин образованы плохо растворимыми продуктами химических реакций компонентов травителя с ZnO. Эти продукты по-разному адсорбируются на Zn- и O-сторонах поверхности монокристаллических подложек, формируя аморфные слои разной толщины.

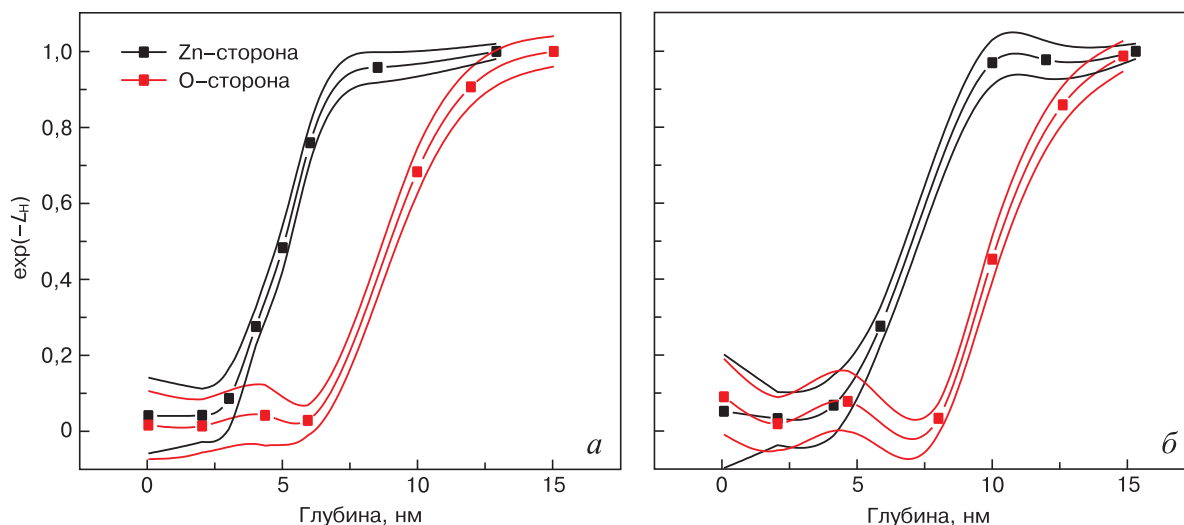


Рис. 5. Профили распределения фактора Дебая—Валлера по глубине нарушенного слоя на Zn- и O-сторонах образцов № 1 (а) и № 2 (б).

Тонкие линии — доверительные интервалы

Fig. 5. Debye-Waller depth profiles for the damaged layers at the Zn and O faces of Specimens (a) 1 and (б) 2. Thin curves mark the confidence ranges

Различие характеристик травления анионной и катионной сторон в соединениях $A^{II}B^{VI}$, в отличие от $A^{III}B^V$, связано с большим количеством ионной составляющей в химических связях: с увеличением ионной составляющей разница между скоростью травления сторон «В» и «А» увеличивается. Травитель и продукты химических реакций с ZnO по-разному адсорбируются на поверхности и по-разному влияют на морфологию рельефа. Поверхность халькогенида ZnO более химически активна и более склонна к образованию сложных коллоидных соединений при растворении, которые не полностью растворяются, сорбируются на поверхности и образуют аморфные слои, которые выявляются методами РР и РДВР.

Заключение

Комбинация методов РР и РДВР позволяет исследовать структурные особенности приповерхностных слоев на Zn- и O-сторонах подложек ZnO (0001), подвергнутых двухсторонней ХМП. Оба метода статистически надежно выявляют различие в толщинах нарушенных слоев, сформированных на полярных гранях пластин ZnO в результате ХМП. Метод РДВР показал наличие нарушенного слоя на обеих сторонах образцов, но толщина слоя различается для стороны Zn и O: 5—7 нм для стороны Zn и 10—11 нм для стороны O. Толщины переходных слоев, оцененные методом РР, составили 3 нм для Zn-стороны и 3,5—4,5 нм для O-стороны двух исследованных подложек. При этом АСМ не выявил различий между сторонами. Среднеквадратичная шероховатость была на уровне $0,3 \pm 0,07$ нм. Предполагается, что наблюдаемые эффекты вызваны различным химическим взаимодействием Zn- и O-поверхностей с полировальными реагентами.

Библиографический список

1. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*. 2005; 20(4): S35. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004>
2. Bhosle V., Prater J.T., Yang F., Burk D., Forrest S.R., Narayan J. Gallium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for organic solar cell applications. *Journal of Applied Physics*. 2007; 102(2): 023501—023501–5. <https://doi.org/10.1063/1.2750410>
3. Owen J., Son M.S., Yoo K.-H., Ahn B.D., Lee S.Y. Organic photovoltaic devices with Ga-doped ZnO electrode. *Applied Physics Letters*. 2007; 90(3): 033512. <https://doi.org/10.1063/1.2432951>
4. Kim Y.H., Kim J.S., Kim W.M., Seong T.-Y., Lee J., Müller-Meskamp L., Leo K. Realizing the potential of ZnO with alternative non-metallic co-dopants as electrode materials for small molecule optoelectronic devices. *Advanced Functional Materials*. 2013; 23(29): 3645—3652. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202799>
5. Фарафонов С.Б. Химико-механическое полирование монокристаллов ZnO, NiSb, Cu и цилиндрических подложек Si: Дисс. ... канд. техн. наук. М.: НИТУ «МИСиС»; 2011. 213 с.
6. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука; 1984. 166 с.
7. Артёмов А.С., Горбатенко Л.С., Новодворский О.А., Соколов В.И., Фарафонов С.Б., Храмова О.Д. Подготовка подложек ZnO и α -Al₂O₃ для создания УФ лазеров. *Нанотехника*. 2007; 4(12): 46—50.
8. Shcherbachev K.D., Bublik V.T., Mordkovich V.N., Pazhin D.M. The influence of photoexcitation in situ on a generation of defect structure during ion implantation into Si substrates. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005; 38(10A): A126. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/10a/024>
9. Shalimov A., Shcherbachev K.D., Bak-Misiuk J., Misiuk A. Defect structure of silicon crystals implanted with H₂⁺ ions. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials*. 2007; 204(8): 2638—2644. <https://doi.org/10.1002/pssa.200675697>
10. Bowen D.K., Tanner B.K. X-ray metrology in semiconductor manufacturing. Boca Raton: CRC Press; 2006. 279p. <https://doi.org/10.1201/9781315222035>
11. Holy V., Baumbach T. Non-specular X-ray reflection from rough multilayers. *Physical Review B*. 1994; 49(15): 10668—10676. <https://doi.org/10.1103/physrevb.49.10668>
12. ISO 16413:2020. Evaluation of thickness, density and interface width of thin films by X-ray reflectometry – Instrumental requirements, alignment and positioning, data collection, data analysis and reporting. Publ. 08.2020. <https://www.iso.org/standard/76403.html>
13. Croce R., Nevot L. Étude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, de rayons X. *Revue de Physique Appliquée (Paris)*. 1976; 11(1): 113—125. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01976001101011300>
14. Artiukov I.A., Asadchikov V.E., Kozhevnikov I.V. Effects of a near-surface transition layer on X-ray reflection and scattering. *Journal of X-Ray Science and Technology*. 1996; 6(3): 223—243. <https://doi.org/10.3233/xst-1996-6301>
15. Croce R., Nevot L., Pardo B. Contribution a l'étude des couches minces par réflexion spéculaire de rayons X. *Nouvelle Revue d'Optique Appliquée*. 1972; 3(1): 37—50. <https://doi.org/10.1088/0029-4780/3/1/307>
16. Underwood J.H., Barbee T.W. Layered synthetic microstructures as Bragg diffractors for X-rays and extreme ultraviolet: theory and predicted performance. *Applied Optics*. 1981; 20(17): 3027—3034. <https://doi.org/10.1364/ao.20.003027>
17. Benediktovitch A., Feranchuk I., Ulyanenko A. Theoretical concepts of X-ray nanoscale analysis. Theory and applications. Springer; 2014. 318 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-38177-5>
18. Stoev K., Sakurai K. Recent theoretical models in grazing incidence X-ray reflectometry. *The Rigaku Journal*. 1997; 14(2): 22—37.
19. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical Recipes in C. NY: Cambridge University Press; 1996. 994 p.
20. Афанасьев А.М., Чуев М.А., Имамов Р.М., Ломов А.А., Мокеров В.Г., Федоров Ю.В., Гук А.В. Ис-

следование многослойных структур на основе слоев GaAs–In_xGa_{1–x}As/GaAs методом двухкристальной рентгеновской дифрактометрии. Кристаллография. 1997; 42(3): 514—523.

21. Wormington M., Panaccione C., Matney K.M., Bowen D.K. Characterization of structures from X-ray scattering data using genetic algorithms. *Philosophical*

Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1999; 357: 2827. <https://doi.org/10.1098/rsta.1999.0469>

22. Афанасьев А.М., Александров П.А., Имамов Р.М. Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. М.: Наука; 1989. 152 с.

References

1. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*. 2005; 20(4): S35. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004>

2. Bhosle V., Prater J.T., Yang F., Burk D., Forrest S.R., Narayan J. Gallium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for organic solar cell applications. *Journal of Applied Physics*. 2007; 102(2): 023501—023501–5. <https://doi.org/10.1063/1.2750410>

3. Owen J., Son M.S., Yoo K.-H., Ahn B.D., Lee S.Y. Organic photovoltaic devices with Ga-doped ZnO electrode. *Applied Physics Letters*. 2007; 90(3): 033512. <https://doi.org/10.1063/1.2432951>

4. Kim Y.H., Kim J.S., Kim W.M., Seong T.-Y., Lee J., Müller-Meskamp L., Leo K. Realizing the potential of ZnO with alternative non-metallic co-dopants as electrode materials for small molecule optoelectronic devices. *Advanced Functional Materials*. 2013; 23(29): 3645—3652. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202799>

5. Farafonov S.B. Chemical-mechanical polishing of ZnO, NiSb, Cu single crystals and cylindrical Si substrates. Diss. Cand. Sci. (Eng). Moscow: NUST MISiS; 2011. 213 p. (In Russ.)

6. Kuzmina I.P., Nikitenko V.A. Zinc oxide. Preparation and optical properties. Moscow: Nauka; 1984. 166 p. (In Russ.)

7. Artemov A.S., Gorbatenko L.S., Novodvorsky O.A., Sokolov V.I., Farafonov S.B., Khramova O.D. Preparation of ZnO and α-Al₂O₃ substrates for creating UV lasers. *Nanotechnology*. 2007; 4(12): 46—50. (In Russ.)

8. Shcherbachev K.D., Bublik V.T., Mordkovich V.N., Pazhin D.M. The influence of photoexcitation in situ on a generation of defect structure during ion implantation into Si substrates. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005; 38(10A): A126. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/10a/024>

9. Shalimov A., Shcherbachev K.D., Bak-Misiuk J., Misiuk A. Defect structure of silicon crystals implanted with H₂⁺ ions. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials*. 2007; 204(8): 2638—2644. <https://doi.org/10.1002/pssa.200675697>

10. Bowen D.K., Tanner B.K. X-ray metrology in semiconductor manufacturing. Boca Raton: CRC Press; 2006. 279 p. <https://doi.org/10.1201/9781315222035>

11. Holy V., Baumbach T. Non-specular X-ray reflection from rough multilayers. *Physical Review B*. 1994; 49(15): 10668—10676. <https://doi.org/10.1103/physrevb.49.10668>

12. ISO 16413:2020. Evaluation of thickness, density and interface width of thin films by X-ray reflectometry – Instrumental requirements, alignment and positioning, data collection, data analysis and reporting. Publ. 08.2020. <https://www.iso.org/standard/76403.html>

13. Croce R., Névot L. Étude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, de rayons X. *Revue de Physique Appliquée (Paris)*. 1976; 11(1): 113—125. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01976001101011300>

14. Artiukov I.A., Asadchikov V.E., Kozhevnikov I.V. Effects of a near-surface transition layer on X-ray reflection and scattering. *Journal of X-Ray Science and Technology*. 1996; 6(3): 223—243. <https://doi.org/10.3233/xst-1996-6301>

15. Croce R., Névot L., Pardo B. Contribution à l'étude des couches minces par réflexion spéculaire de rayons X. *Nouvelle Revue d'Optique Appliquée*. 1972; 3(1): 37—50. <https://doi.org/10.1088/0029-4780/3/1/307>

16. Underwood J.H., Barbee T.W. Layered synthetic microstructures as Bragg diffractors for X-rays and extreme ultraviolet: theory and predicted performance. *Applied Optics*. 1981; 20(17): 3027—3034. <https://doi.org/10.1364/ao.20.003027>

17. Benediktovitch A., Feranchuk I., Ulyanenko A. Theoretical concepts of X-ray nanoscale analysis. Theory and applications. Springer; 2014. 318 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-38177-5>

18. Stoev K., Sakurai K. Recent theoretical models in grazing incidence X-ray reflectometry. *The Rigaku Journal*. 1997; 14(2): 22—37.

19. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical Recipes in C. NY: Cambridge University Press; 1996. 994 p.

20. Afanas'ev A.M., Chuev M.A., Imamov R.M., Lomov A.A., Mokerov V.G., Federov Yu.V., Guk A.V. Study of multilayer GaAs–In_xGa_{1–x}As/GaAs layer-based structure by double-crystal X-ray diffractometry. *Crystallography Reports*. 1997; 42(3): 467—476.

21. Wormington M., Panaccione C., Matney K.M., Bowen D.K. Characterization of structures from X-ray scattering data using genetic algorithms. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1999; 357: 2827. <https://doi.org/10.1098/rsta.1999.0469>

22. Afanasyev A.M., Alexandrov P.A., Imamov R.M. X-ray diffraction diagnostics of submicron layers. Moscow: Nauka; 1989. 152 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Щербачев Кирилл Дмитриевич — исследователь, XRD Eigenmann GmbH, ул. Фельзинг, д. 6, Шнайтта-Хормерсдорф 91220, Германия; ведущий инженер, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4455-9730>; e-mail: shcherbachev.kirill@mail.ru

Kirill D. Shcherbachev — Researcher, XRD Eigenmann GmbH, 6 Felsenweg, Schnaittach-Hormersdorf 91222, Germany; Leading Engineer, National University of Science and Technology MISiS, 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4455-9730>; e-mail: shcherbachev.kirill@mail.ru

Воронова Марина Игоревна — ведущий инженер, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0233-7902>; e-mail: mvoron@bk.ru

Marina I. Voronova — Leading Engineer, National University of Science and Technology MISiS, 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7948-8050>; e-mail: mvoron@bk.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022; поступила после доработки 08.04.2022; принята к публикации 10.04.2022
Received 23 March 2022; Revised 8 April 2022; Accepted 10 April 2022

* * *