

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 26
2/23

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



МИСИС
УНИВЕРСИТЕТ
НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

Учредитель:

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

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 2(102).

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 07.07.2023.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 17852. Бумага офсетная.
Печ. л. 10,25. Тираж 150. Цена свободная.

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

Редактор М. И. Воронова
Корректор Н. Э. Хотинская
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., канд. физ.–мат. наук, проф. (НИТУ МИСИС, Москва, Россия)
Козлова Н. С., канд. физ.–мат. наук (НИТУ МИСИС, Москва, Россия)
Литовченко В. Г., акад. УК АН (ИФП им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина)
Ломонова Е. Е., д-р техн. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия)
Мансуров З. А., д-р хим. наук, проф. (Институт проблем горения, Алматы, Казахстан)
Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания)
Пенг Х. Х., проф. (Чжэцзянский университет, Ханчжоу, Китай)
Петров А. В., канд. физ.–мат. наук (НПЦ НАНБ по материаловедению, Минск, Беларусь)
Сафаралиев Г. К., проф., член-корр. РАН (ДГУ, Махачкала, Россия)
Соболев Н. А., проф. (Университет Авейро, Авейро, Португалия)
Солнышкин А. В., д-р физ.–мат. наук, проф. (ТГУ, Тверь, Россия)
Табачкова Н. Ю., канд. физ.–мат. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия)
Тодуа П. А., д-р физ.–мат. наук, проф. (ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия)
Федотов А. К., проф. (БГУ, Минск, Беларусь)
Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания)
Чаплыгин Ю. А., проф., член-корр. РАН (МИЭТ, Москва, Россия)
Шварцбург А. Б., д-р физ.–мат. наук (ОИВТ РАН, Москва, Россия)
Щербачев К. Д., канд. физ.–мат. наук (XRD Eigenmann GmbH, Шнайттах, Германия)

Журнал по решению Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации включен в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук».

Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki

Materials of Electronics Engineering

Vol. 26
2/23



Founders:

National University of Science and Technology «MISIS»

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics Engineering. 2023, vol. 26, no. 2

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

Address of correspondence:

National University of Science and Technology «MISIS»,
4–1 Leninskiy Ave., 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 N. E. Khotynskaya

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

- В. Ю. Железнов, Т. В. Малинский, В. Е. Рогалин, Ю. В. Хомич,
В. А. Ямщиков, И. А. Каплунов, А. И. Иванова**
Воздействие наносекундных ультрафиолетовых лазерных импульсов
на поверхность монокристаллов германия 89
- Д. А. Подгорный, М. С. Нестюркин, Н. Ю. Комаровский**
Влияние технологических параметров при многопроволочной резке слитков GaAs
на поверхностные характеристики пластин 101

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

- Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, И. В. Запороцкова,
А. В. Попкова, В. А. Тарала, Е. Ю. Коровин, А. В. Зорин**
Синтез, структура и электромагнитные свойства нанокompозитов FeCoCu/C..... 110

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

- А. В. Пашкевич, А. К. Федотов, Е. Н. Подденежный,
Л. А. Близинок, В. В. Ховайло, В. В. Федотова, А. А. Харченко**
Тепловые и термоэлектрические свойства керамики из оксида цинка,
легированной металлами 122
- И. В. Щемеров, А. Я. Поляков, А. В. Алмаев, В. И. Николаев, С. П. Кобелева,
А. А. Васильев, В. Д. Кирилов, А. И. Кочкова, В. В. Копьев, Ю. О. Куланчиков**
Исследование аномально высокого времени релаксации фототока в диодах Шоттки
на основе α -Ga₂O₃ 137
- А. С. Ким, Н. А. Серко, П. Е. Хакушешев, А. Н. Колкий, С. Ю. Юрчук**
Применение пленки Al₂O₃ для стабилизации зарядовых свойств границы раздела SiO₂/p-Si 148

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

- М. В. Силибин, Д. А. Киселев, С. И. Латушко, Д. В. Желудкевич,
П. А. Скляр, Д. В. Карпинский**
Кристаллическая структура, пьезоэлектрические и магнитные свойства
твердых растворов ViMn_{1-x}Fe_xO₃ ($x \leq 0,4$)..... 157

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ 166

На обложке — РЭМ-изображение структуры поверхности {100} Ge
после воздействия наносекундным излучением УФ-лазера

(предоставлено авторами статьи «Воздействие наносекундных ультрафиолетовых лазерных импульсов на поверхность монокристаллов германия» (В. Ю. Железнов, Т. В. Малинский, В. Е. Рогалин, Ю. В. Хомич, В. А. Ямщиков, И. А. Каплунов, А. И. Иванова), см. ИВУЗ.МЭТ. 2023. Т. 26. № 2. С. 89—100).

CONTENTS

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

- V. Yu. Zheleznov, T. V. Malinskiy, V. E. Rogalin, Yu. V. Khomich,
V. A. Yamshchikov, I. A. Kaplunov, A. I. Ivanova**
Impact of nanosecond UV laser pulses on the surface of germanium single crystals 89—100
- D. A. Podgorny, M. S. Nestyurkin, N. Yu. Komarovskiy**
Influence of technological parameters during multiwire cutting
of GaAs ingots on the surface characteristics of the plates 101—109

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

- D. G. Muratov, L. V. Kozhitov, I. V. Zaporotskova, A. V. Popkova,
V. A. Tarala, E. Yu. Korovin, A. V. Zorin**
Synthesis, structure and electromagnetic properties of FeCoCu/C nanocomposites 110—121

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

- A. V. Pashkevich, A. K. Fedotov, E. N. Poddenezhny, L. A. Bliznyuk,
V. V. Khovaylo, V. V. Fedotova, A. A. Kharchanko**
Thermal and thermoelectric properties of zinc oxide ceramics alloyed with metals..... 122—136
- I. V. Schemerov, A. Yu. Polyakov, A. V. Almaev, V. I. Nikolaev, S. P. Kobeleva,
A. A. Vasilyev, V. D. Kirilov, A. I. Kochkova, V. V. Kopiev, Yu. O. Kulanchikov**
Nature of the abnormally high photocurrent relaxation time
in the α -Ga₂O₃-based Schottky diodes..... 137—147
- A. S. Kim, N. A. Serko, P. E. Khakuashev, A. N. Kolky, S. Yu. Yurchuk**
Application of Al₂O₃ film for stabilization of charge properties of the SiO₂/p-Si interface..... 148—156

ATOMIC STRUCTURES AND STRUCTURAL STUDY METHODS

- Crystal structure, piezoelectric and magnetic properties
of solid solutions BiMn_{1-x}Fe_xO₃ ($x \leq 0.4$)..... 157—165

- AUTHORS GUIDELINES** 166

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 2. С. 89—100.
DOI: 10.17073/1609-3577-2023-2-89-100

УДК 621.315.592:538.971

Воздействие наносекундных ультрафиолетовых лазерных импульсов на поверхность монокристаллов германия

© 2023 г. В. Ю. Железнов¹, Т. В. Малинский¹, В. Е. Рогалин¹, Ю. В. Хомич¹,
В. А. Ямщиков¹, И. А. Каплунов²✉, А. И. Иванова²

¹ *Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук,
Дворцовая наб., д. 18, Санкт–Петербург, 191186, Российская Федерация*

² *Тверской государственный университет,
ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: kaplunov.ia@tversu.ru

Аннотация. Впервые проведено подробное комплексное исследование «сухого» травления дислокационных и бездислокационных образцов германия на плоскостях {111}, {110}, {100}. Травление осуществляли путем воздействия импульсов наносекундного ультрафиолетового лазерного излучения допороговой интенсивности (длина волны — 355 нм, длительность ~10 нс, плотность энергии ~0,5—1,3 Дж/см², частота следования импульсов — 100 Гц, расходимость — 1—2 мрад). До и после лазерной термообработки поверхности образцы исследовали с помощью оптического профилометра Zygo и растрового электронного микроскопа. Выявлены особенности характера повреждений поверхностей, соответствующих различным кристаллографическим плоскостям монокристаллов промышленного дислокационного германия. Они сопоставлены с данными о допороговых повреждениях типовых бездислокационных кристаллов. Показано, что в дислокационных образцах германия на плоскости {111} возможно создание режима воздействия излучения, приводящего к формированию ямок травления, внешне идентичных дислокационным ямкам, выявляемым при селективном химическом травлении. Их концентрация по порядку величины соответствует плотности дислокаций. На плоскости {100} дислокационных образцов также обнаружены результаты травления, явно имеющие кристаллографическую природу. При плотности энергии воздействующего излучения $\geq 0,4$ Дж/см² на поверхностях дислокационного (плоскость {100}) и бездислокационного германия (плоскости {111}, {100}, {110}) были зарегистрированы лишь отдельные пятна размером ~50 мкм, а также отдельные микрократеры размером ~0,1—1 мкм, не имеющие кристаллографических признаков. Показана возможность экологичного выявления дислокаций в германии без использования химических реагентов.

Ключевые слова: германий (Ge), монокристалл, бездислокационный, наносекундный УФ–лазер, кристаллографическая плоскость, травление

© 2023 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.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 75–03–2022–056 и № 0817–2023–0006 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Для цитирования: Железнов В.Ю., Малинский Т.В., Рогалин В.Е., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А., Каплунов И.А., Иванова А.И. Воздействие наносекундных ультрафиолетовых лазерных импульсов на поверхность монокристаллов германия. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(2): 89–100. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-89-100>

Impact of nanosecond UV laser pulses on the surface of germanium single crystals

V. Yu. Zheleznov¹, T. V. Malinskiy¹, V. E. Rogalin¹, Yu. V. Khomich¹,
V. A. Yamshchikov¹, I. A. Kaplunov²✉, A. I. Ivanova²

¹ *Institute of Electrophysics and Electric Power of the Russian Academy of Sciences, 18 Dvortsovaya Emb., St. Petersburg 191186, Russian Federation*

² *Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: kaplunov.ia@tversu.ru*

Abstract. For the first time, a detailed comprehensive study of the “dry” etching of dislocation and dislocation-free germanium samples on the {111}, {110} and {100} planes has been carried out. Etching was carried out by exposure to pulses of nanosecond UV laser radiation of subthreshold intensity (wavelength 355 nm, duration ~ 10 ns, energy density ~ 0.5–1.3 J/cm², pulse repetition rate 100 Hz, divergence 1–2 mrad). Before and after laser heat treatment of the surface, the samples were examined using a Zygo optical profilometer and a scanning electron microscope. Features of the nature of damage to surfaces corresponding to different crystallographic planes of single crystals of industrial dislocation germanium are revealed. They are compared with data on subthreshold damages of typical dislocation-free crystals.

It is shown that in dislocation samples of germanium on the {111} plane, it is possible to create a regime of exposure to radiation, leading to the formation of etch pits that are outwardly identical to dislocation pits detected during selective chemical etching. Their concentration corresponds in order of magnitude to the density of dislocations.

On the {100} plane of dislocation samples, etching results were also found, which clearly have a crystallographic nature. At an energy density of the acting radiation ≥ 0.4 J/cm², on the surfaces of dislocation ({100} plane) and dislocation-free germanium ({111}, {100}, {110} planes), only individual spots ~50 μm in size were registered, as well as individual microcraters ~0.1–1.0 μm in size, which do not have crystallographic features. The possibility of environmentally friendly detection of dislocations in germanium without the use of chemical reagents is shown.

Keywords: germanium, single crystal, dislocation-free, nanosecond UV laser, crystallographic plane, etching

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state task for scientific activity No. 75–03–2022–056 and No. 0817–2023–0006 using the resources of the Shared Use Center of Tver State University.

For citation: Zheleznov V.Yu., Malinskiy T.V., Rogalin V.E., Khomich Yu.V., Yamshchikov V.A., Kaplunov I.A., Ivanova A.I. Impact of nanosecond UV laser pulses on the surface of germanium single crystals. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(2): 89–100. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-89-100>

Введение

После появления высокоинтенсивных импульсных источников потоков энергии в твердых телах был обнаружен целый ряд новых эффектов, которые кардинально отличаются от стационарных явлений. Были обнаружены структурные и морфологические изменения материала, далекие от термодинамического равновесия [1—4]. Благодаря широкому развитию такого удобного инструмента, как мощные лазеры, стала интенсивно развиваться физика структурно модифицированных материалов с новыми заданными свойствами [1, 5—7].

Структурная модификация металлов и полупроводников в результате воздействия интенсивных лазерных импульсов может происходить вследствие как тепловых процессов (нагрев, плавление, испарение) [2, 5—10], так и нетепловых (генерация неравновесных точечных дефектов — вакансий и межузельных атомов) [1]. Изучение этих структурных изменений актуально для развития авиакосмической и атомной промышленности, а также других отраслей. Исследования проводятся прежде всего на материалах, активно применяемых на практике, так как их свойства в стационарных процессах довольно подробно изучены. Один из таких материалов — монокристаллический германий (Ge) [11].

Германий — базовый полупроводник, активно используемый в электронике и инфракрасной (ИК) оптике. Несмотря на сложности с поиском полезных ископаемых, содержащих германий в промышленных количествах, его производство и потребление постоянно растет. Использование германия в полупроводниковой промышленности ограничено; сейчас он применяется, в основном, для разнообразных оптических применений, особенно для приборов, используемых в атмосферном окне 8—14 мкм [12, 13]. Для этой области спектра по совокупности физико-химических свойств оптика из германия является одной из наиболее востребованных. Из Ge изготавливают разнообразные оптические элементы для систем, работающих в окнах прозрачности атмосферы 3—5 и 8—14 мкм, в частности в тепловизионных приборах [12—14], для изготовления фотоприемников [15], в акустооптике [16], нелинейной оптике [17] и CO₂-лазерах [12].

Технологиям роста крупногабаритных монокристаллов германия уделяется большое внимание; в настоящее время выращивают монокристаллы Ge для ИК-оптики диаметром до 500 мм [12]. Разработана технология получения бездислокационных кристаллов [18, 19]. Подробно исследованы особенности поглощения излучения в германии и другие оптические характеристики [1, 12, 20].

При исследовании свойств полупроводников, а также для их обработки активно применяется ла-

зерное излучение, например, для отжига, очистки поверхности, резки, скрайбирования и др. [8, 11, 21]. Поэтому воздействие разнообразных видов лазерного излучения на полупроводники, и особенно на германий, изучено, казалось бы, досконально [17, 18, 21—23]. При лазерном воздействии могут возникать различные дефекты структуры кристалла, а на поверхности и в прилегающих областях возможно образование структур разного размера [9, 22—25]. В последнем случае модификация поверхности может иметь различный масштаб — от нанометрового до микронного. Эти исследования носят не только фундаментальный характер, они имеют и практическую значимость за счет постоянного получения новых результатов.

Так, например, в работе [26] было сообщено о «сухом» травлении монокристаллического германия воздушной микроплазмой, образованной при оптическом пробое воздуха вблизи образца. Для того, чтобы избежать повреждения кристалла излучением, образец располагался вне непосредственного воздействия луча лазера. Таким образом, поверхность германия подвергалась воздействию только лазерной плазмы.

Применяемые в настоящее время частотно-импульсные ультрафиолетовые (УФ) лазеры широко используются для очистки поверхности полупроводниковых и металлических деталей перед проведением различных ответственных технологических операций, например непосредственно перед нанесением на оптические элементы интерференционных покрытий [27]. Поэтому важно не превысить допустимое значение плотности энергии воздействующего излучения.

Недавно [3] сообщалось об исследовании особенностей взаимодействия УФ наносекундных импульсов твердотельного Nd:YAG-лазера (третья гармоника, длина волны $\lambda = 355$ нм) с поверхностями металлов и полупроводников в допороговом режиме при плотности энергии $E \sim 0,1 \div 1,0$ Дж/см² (в этом случае порог возникновения плазменного факела вблизи поверхности образца, с образованием кратера на поверхности, составлял примерно 1,0 Дж/см²). На поверхности металлов был обнаружен оптикопластический эффект, заключающийся в возникновении в результате воздействия в лазерном пятне микровыступа высотой до 1 мкм, являющегося зоной остаточной пластической деформации.

На поверхности {111} монокристаллов германия при воздействии наносекундным УФ-излучением с $E \sim 0,5 \div 1,15$ Дж/см² [2] было обнаружено селективное травление поверхности, соответствующее дислокационным ямкам травления [21]. Схожий эффект наблюдался при воздействии серии лазерных импульсов на поверхность {111} монокристаллов кремния [28].

Ниже рассмотрены результаты исследования воздействия наносекундных УФ-лазерных импульсов на поверхности монокристаллического германия, соответствующие не только кристаллографическим плоскостям {111}, но и {100} и {110}. Причем были использованы как типовые промышленные образцы с плотностью дислокаций $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$, так и бездислокационные кристаллы.

Образцы и методы исследования

Исследовали дислокационные образцы германия электронного типа проводимости (удельное электрическое сопротивление $\sim 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), легированные сурьмой (концентрация сурьмы составляла $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Образцы вырезали из одного монокристалла. Отклонение поверхности образцов от ориентации кристаллографических плоскостей {111}, {110} и {100} составляло менее 10 угл. мин. Бездислокационные образцы также вырезали из одного монокристалла и обрабатывали таким же образом. Образцы полировали по обычной оптической технологии [29]. Исходная шероховатость поверхности (до воздействия лазерным излучением) составляла 0,5—0,6 нм.

На поверхность образцов воздействовали сканирующим импульсно-периодическим излучением наносекундного УФ-лазера (длина волны — 355 нм, длительность $\sim 10 \text{ нс}$, плотность энергии $\sim 0,5$ — $1,3 \text{ Дж/см}^2$, частота следования импульсов — 100 Гц, расходимость — 1—2 мрад). Методика эксперимента подробно изложена в работах [2, 30]. Излучение фокусировалось на образец кварцевой линзой с фокусным расстоянием 250 мм. Образец располагался на трехкоординатном предметном столике, перемещение которого синхронизировалось с частотой следования лазерных импульсов, что обеспечивалось путем управления экспериментом по заданной программе. Образец пере-

мещался относительно неподвижного лазерного луча по растровой траектории («змейка») так, что соседние пятна перекрывались с коэффициентом перекрытия $\geq 99\%$ (коэффициент перекрытия — это отношение площади, обработанной одним импульсом излучения к площади пятна, обработанного двумя импульсами). При фиксированной плотности энергии обрабатывалась зона размером $\sim 1 \times 4 \text{ мм}^2$. Затем плотность энергии изменялась, и обрабатывался другой участок.

До и после лазерной термообработки поверхности образцы исследовали с помощью оптического профилометра Zygo NewView 7300 и растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM 6610LV.

Результаты и их обсуждение

В экспериментах первоначально определяли порог появления эрозионного кратера [2, 31] при воздействии на поверхность одиночного импульса лазерного излучения. Он составлял обычно $\sim 1,0$ — $1,3 \text{ Дж/см}^2$. Ранее, в работах [2, 32], были проанализированы отличия пороговых и допороговых повреждений монокристаллов германия излучением наносекундного УФ-лазера. Ниже рассмотрены особенности характера повреждения поверхностей, соответствующих различным кристаллографическим плоскостям ({111}, {110}, {100}), монокристаллов промышленного германия наносекундными импульсами УФ-лазера допороговой интенсивности. Помимо этого, впервые сопоставлены данные о допороговых повреждениях типовых дислокационных и бездислокационных кристаллов.

Подтверждено, что в дислокационных образцах германия на плоскости {111} возможно создание режима воздействия излучения, приводящего к формированию ямок травления. Внешне они идентичны дислокационным ямкам, выявляемым при селективном химическом травлении [21],

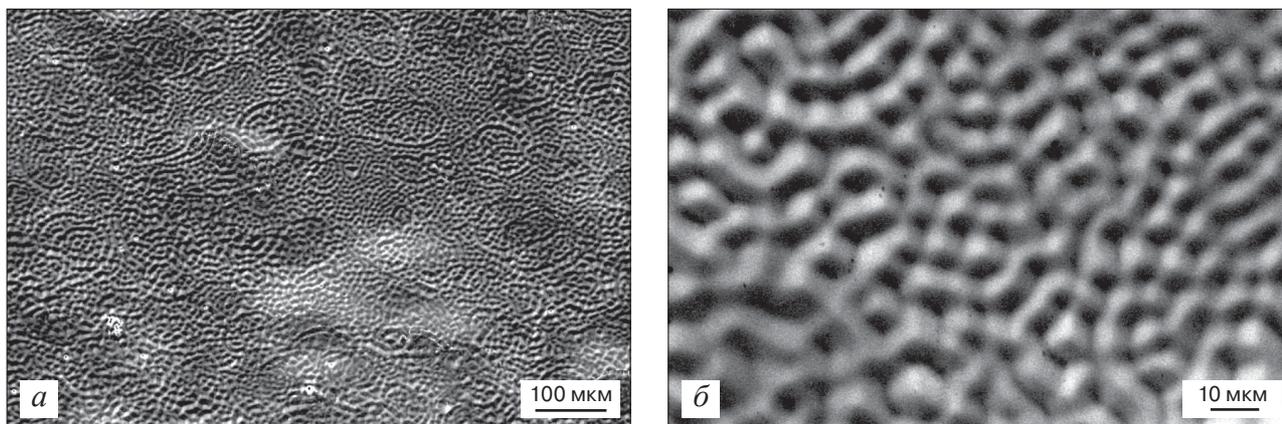


Рис. 1. РЭМ-изображения структуры поверхности {111} Ge после воздействия наносекундным излучением УФ-лазера с плотностью энергии $E = 1,14 \text{ Дж/см}^2$: а — увеличение $\times 150$; б — $\times 1000$

Fig. 1. SEM images of the structure of the {111} Ge surface after exposure to nanosecond UV laser radiation with an energy density $E = 1.14 \text{ J/cm}^2$: (a) $\times 150$; (б) $\times 1000$

и их концентрация по порядку величины соответствует плотности дислокаций. Режим лазерного травления германия наблюдался в достаточно узком интервале плотностей энергии (при $E \sim 0,5\text{--}1,15$ Дж/см²) [2, 32]. Оптимальное значение E , когда вся облученная область покрывалась полностью зоной травления, а ямки травления визуально различались на микрофотографиях, было еще меньше ($0,8\text{--}1,25$ Дж/см², рис. 1).

Впервые обнаружено, что на плоскости {100} также возникали картины травления, явно имеющие кристаллографическую природу (рис. 2). Однако, если на плоскости {111} картины лазерного травления имели вид семейства трехгранных углублений, то на плоскости {100} они приобретали вид разнообразных четырехгранных пирамидальных образований неправильной формы.

При плотности энергии воздействующего излучения $\sim 0,4$ Дж/см² на всех поверхностях дислокационного и бездислокационного германия, соответствующих исследованным плоскостям {111}, {100}, {110}, появлялись отдельные пятна размером ~ 50 мкм, а также отдельные микрократеры размером $\sim 0,1\text{--}1$ мкм (рис. 3, а и рис. 4).

Конфигурация этих пятен на поверхности бездислокационного германия (см. рис. 3, а) прак-

тически не зависела от ориентации образца, хотя следует отметить, что на поверхности {110} они были наименее выраженными. На рис. 4 приведены типичные РЭМ-микрофотографии внешнего вида этих дефектов на поверхности {110} в зависимости от плотности энергии лазерного излучения. Характерный размер этих пятен составлял $\sim 50\text{--}100$ мкм. С ростом плотности энергии расстояние между пятнами уменьшалось, и в дальнейшем они перекрывали друг друга, создавая зону сплошных повреждений (рис. 3, б—г).

Влияние кристаллографической ориентации и плотности дислокаций на форму пятен на поверхности и особенности их структуры практически не сказывалось. Эти результаты зафиксированы на всех кристаллах всех трех ориентаций.

При анализе профилограмм пятен (рис. 5), полученных в результате воздействия наносекундными импульсами УФ-лазера с плотностью энергии $\sim 0,4$ Дж/см² (см. рис. 3, а), обнаружено, что внешний ободок пятна несколько выше, чем окружающая поверхность, а центральная зона чуть ниже.

Плотность таких пятен на поверхности {110} кристаллов с дислокациями, как и на всех бездислокационных образцах, с увеличением энергии

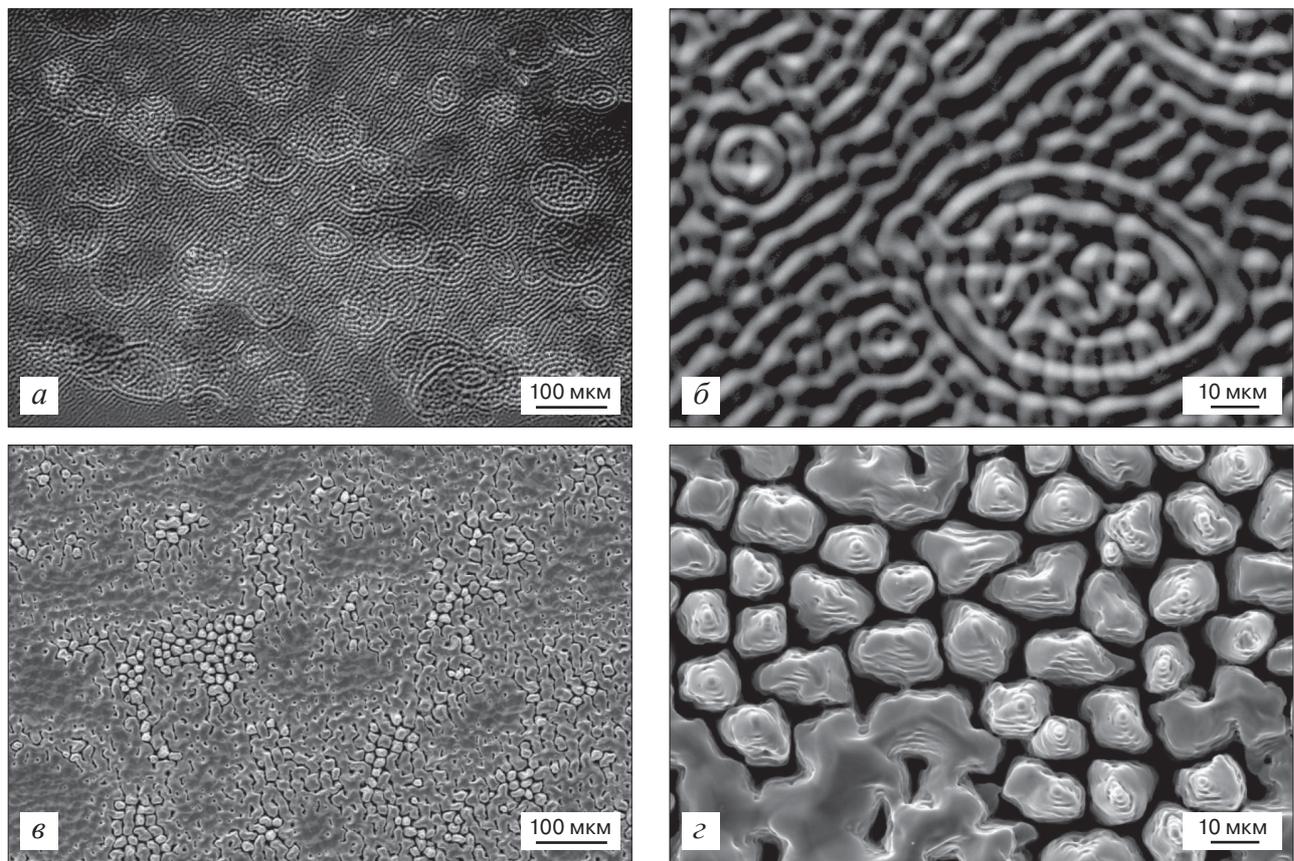


Рис. 2. РЭМ-изображение структуры поверхности {100} Ge после воздействия наносекундным излучением УФ-лазера: а — увеличение $\times 150$, $E = 1$ Дж/см²; б — $\times 1000$, $E = 1$ Дж/см²; в — $\times 150$, $E = 1,3$ Дж/см²; г — $\times 1000$, $E = 1,3$ Дж/см²

Fig. 2. SEM image of the {100} Ge surface structure after exposure to nanosecond UV laser radiation: (a) $\times 150$, $E = 1$ J/cm²; (б) $\times 1000$, $E = 1$ J/cm²; (в) $\times 150$, $E = 1.3$ J/cm²; (г) $\times 1000$, $E = 1.3$ J/cm²

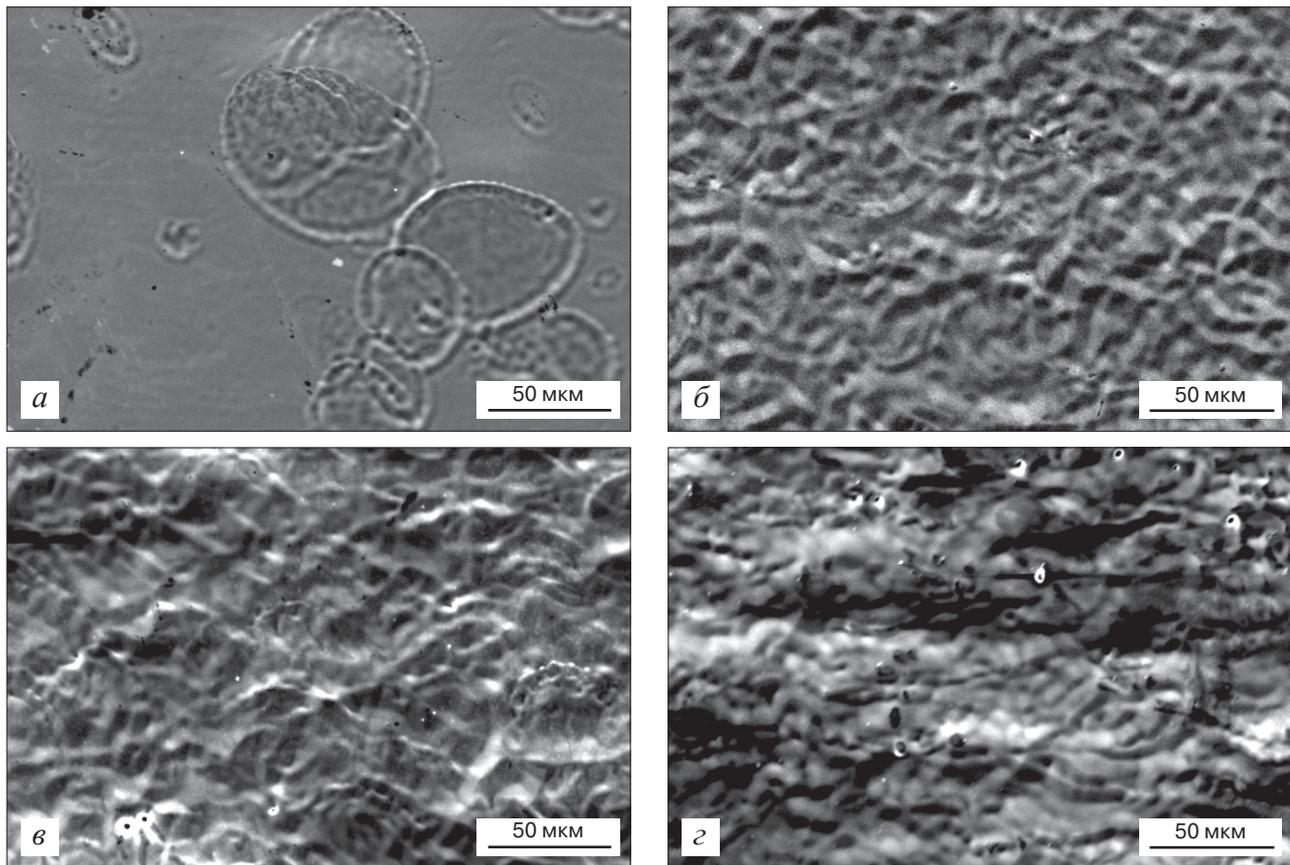


Рис. 3. РЭМ–изображения ($\times 500$) структуры поверхности $\{111\}$ бездислокационного Ge после воздействия наносекундным излучением УФ–лазера с различной плотностью энергии E , Дж/см²: а — 0,4; б — 0,85; в — 0,95; г — 1,23

Fig. 3. SEM images ($\times 500$) of the $\{111\}$ surface structure of dislocation-free Ge after exposure to nanosecond UV laser radiation with different energy densities E , J/cm²: (a) 0.4; (б) 0.85; (в) 0.95; (г) 1.23

воздействующего излучения возрастала, пятна становились более отчетливыми, но режим селективного травления с формированием характерных структур, имеющих кристаллографическое происхождение, так и не устанавливался.

На рис. 3 на примере бездислокационного образца с ориентацией $\{111\}$ показана динамика развития зоны повреждений при увеличении плотности энергии излучения. Анализ качества поверхности образцов, обработанных сканирующим пучком лазерного излучения, показал, что шероховатость поверхности S_a прямо пропорциональна плотности энергии лазерных импульсов. На рис. 6 сопоставлены зависимости шероховатости поверхности образцов с ориентацией $\{111\}$ от плотности энергии воздействующего лазерного излучения. Эти зависимости идентичны для всех шести образцов и носят линейный характер.

Оптический пробой в твердых телах под действием лазерного излучения начали изучать с момента появления лазеров (начало шестидесятих годов прошлого века), и он исследован очень подробно (см. например, работу [31]). Особое внимание уделялось порогу возникновения оптического пробоя и анализу образующихся при этом поврежденный материала образца (*Optical Damage*). Возникло

стойкое мнение, что основные повреждения материала сопутствуют оптическому пробую. Однако при более внимательном рассмотрении выяснилось, что и при воздействии допороговых значений плотности энергии лазерного излучения в материале мишени возникают необратимые изменения, хотя и гораздо менее заметные. Так, в металлах был обнаружен оптикопластический эффект [3]. Он проявился при воздействии на поверхность металла серии допороговых наносекундных импульсов УФ–лазера с длиной волны 355 нм. В результате на поверхности металла, в области лазерного пятна, возникал микровыступ высотой ~ 1 мкм. В полупроводниковых монокристаллах германия и кремния было обнаружено «сухое» лазерное травление [2, 28, 32]. Также широко известно, что в результате воздействия лазерных импульсов допороговой интенсивности на поверхности многих материалов появляются характерные периодические структуры (*Periodic Nanoripples*) [24, 33].

Нами впервые обнаружено заметное различие в повреждении кристаллографических плоскостей $\{111\}$, $\{110\}$, $\{100\}$ монокристаллов дислокационного германия в результате воздействия наносекундными импульсами УФ–лазера допороговой интенсивности. Помимо этого, впервые сопоставлены данные

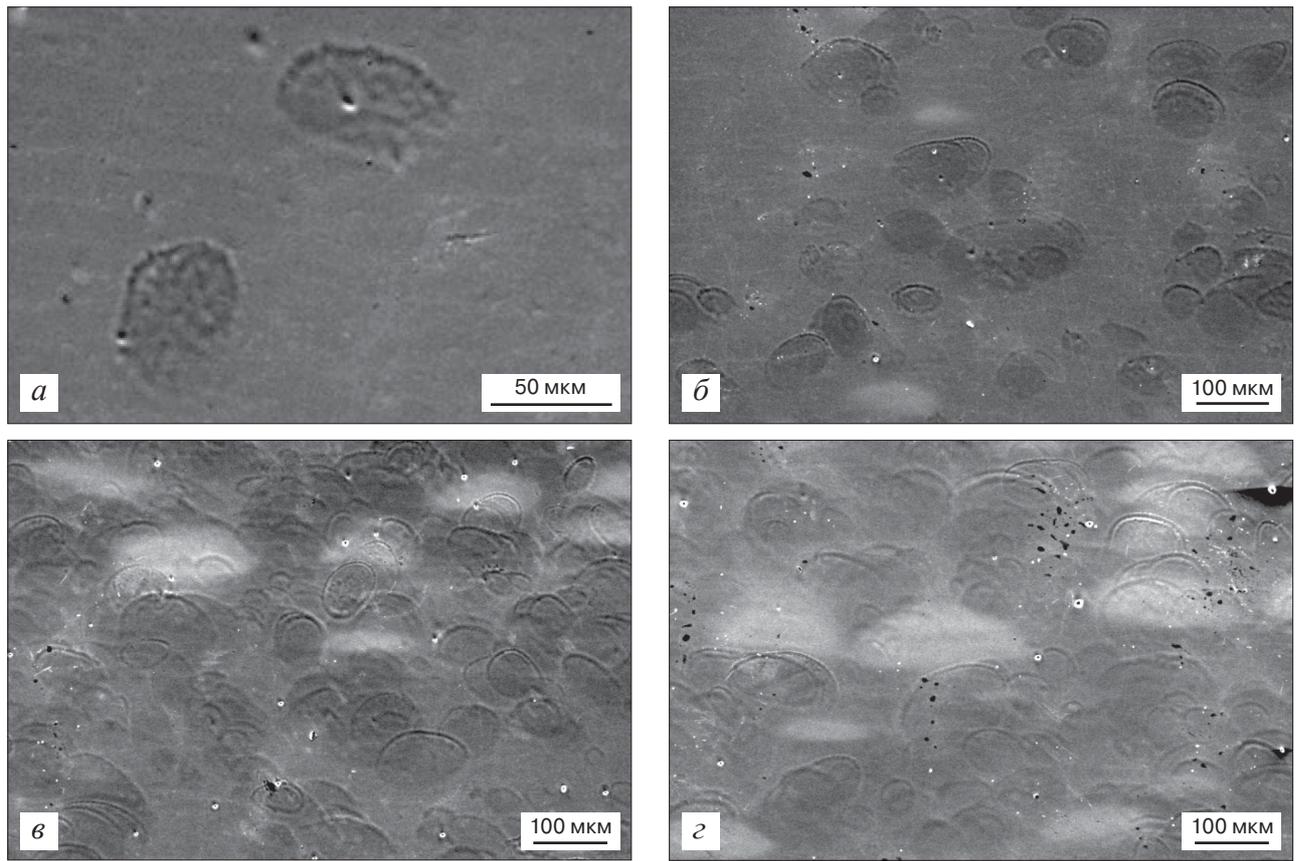


Рис. 4. РЭМ-микрофотографии поверхности {110} германия после воздействия наносекундными импульсами УФ-лазера с различной плотностью энергии E , Дж/см²: а — 0,4; б — 0,55; в — 0,7; г — 0,95; д — 1,15

Fig. 4. SEM micrographs of the {110} surface of germanium after exposure to nanosecond pulses of a UV laser with different energy densities E , J/cm²: (a) 0.4; (б) 0.55; (в) 0.7; (г) 0.95; (д) 1.15

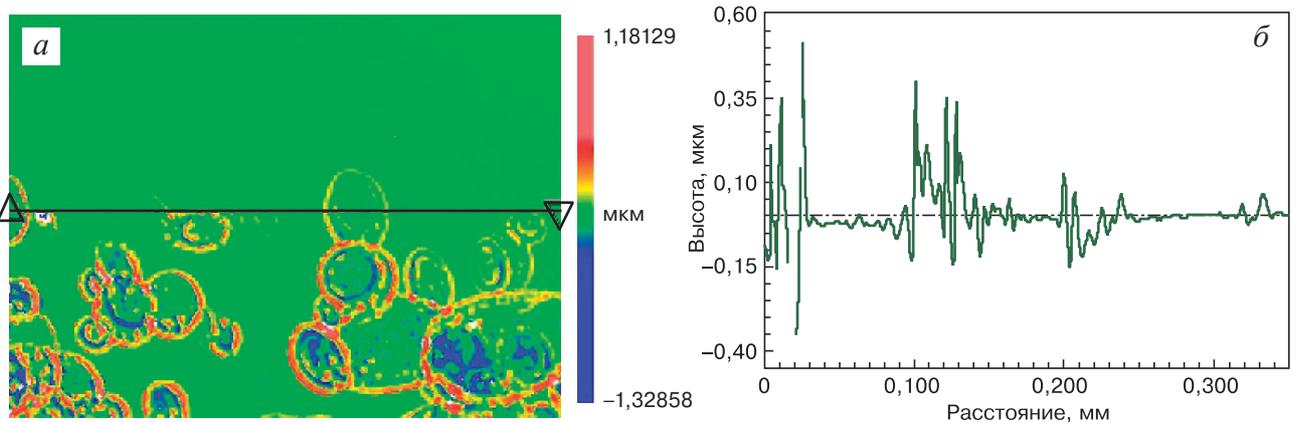
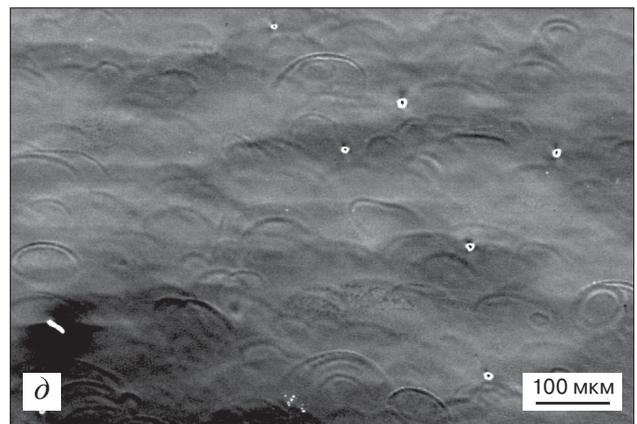


Рис. 5. Изображение поверхности {111} бездислокационного Ge на границе зон 0,29 и 0,46 Дж/см² (а) и профилограмма пятен на 2D-сечении (б): а: «∇» — 2D-сечение

Fig. 5. Image of the {111} surface of dislocation-free Ge at the boundary of the 0.29 and 0.46 J/cm² zones (a) and the profilogram of spots on the 2D section (б): a: “∇” is the 2D section

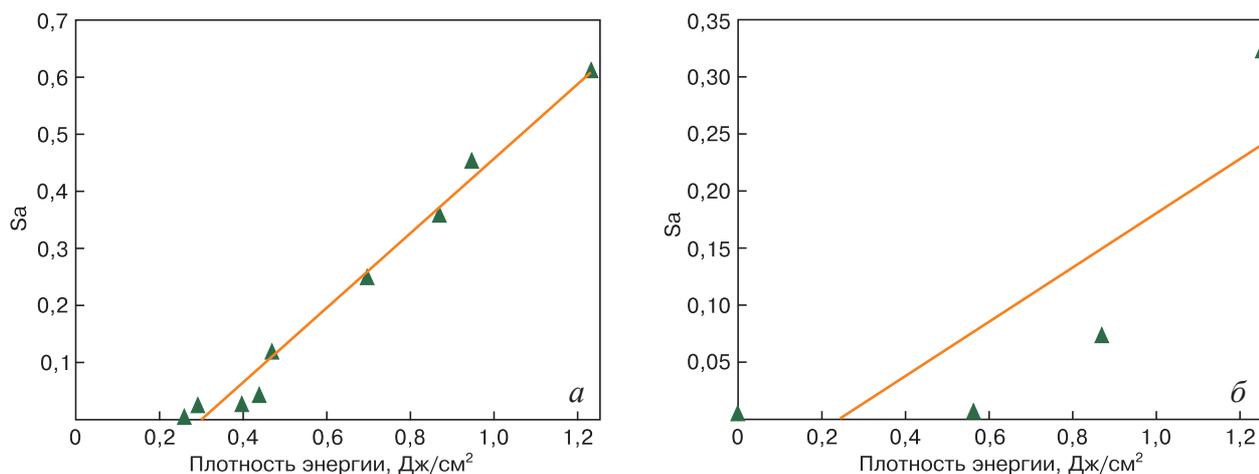


Рис. 6. Зависимости средней шероховатости плоскости {111} по площади Sa от плотности энергии воздействующего наносекундного лазерного излучения для бездислокационного (а) и дислокационного (б) кристалла германия

Fig. 6. Dependences of the average roughness of the {111} plane over the area Sa on the energy density of the acting nanosecond laser radiation for (a) dislocation-free and (b) dislocation germanium crystals

о допороговых повреждениях промышленных дислокационных и бездислокационных кристаллов. Все образцы были приготовлены идентичным образом и облучались в максимально приближенных условиях.

Воздействие на поверхность монокристалла германия лазерным пучком предпороговой мощности приводило к его локальной абляции. Этот эффект прежде всего начинал проявляться при плотности энергии $\sim 0,4$ Дж/см² на дефектах структуры кристалла, которые могут активно поглощать энергию лазерного излучения. В качестве таких дефектов структуры могли выступать не только типичные дефекты кристаллической решетки монокристалла — дислокации, но и дефекты приповерхностного слоя поверхности — структуры, возникшие в результате механической обработки. Германий в зоне такого дефекта локально испарялся и осаждался вблизи, образуя небольшой «бруствер», высотой до $\sim 0,5$ мкм. Последующие импульсы интенсифицировали этот процесс, увеличивая площадь зоны локальной абляции. С увеличением плотности энергии импульсов и их количества вся облученная поверхность приобретала однородный характер (см. рис. 1—4).

На поверхности {111} дислокационного германия при воздействии лазерного излучения при $E \sim 0,8\text{--}1,25$ Дж/см² имели место те же эффекты, о которых сообщалось в ранее опубликованных работах [2, 32]. На РЭМ-микрофотографиях поверхности образцов (см. рис. 1) наблюдалась картина, представляющая собой чередование фигур с правильной трехгранной огранкой. Вследствие селективной абляции на поверхности германия на плоскости {111} формировались трехгранные пирамидальные ямки с остроконечным углублением. С ростом плотности энергии вся облученная область покрывалась полностью зоной трав-

ления, а ямки травления визуально различались на микрофотографиях. Подобные образования, получающиеся при селективном химическом травлении плоскости {111} монокристаллов германия, используются для экспериментального выявления дислокаций и измерения их концентрации [22]. После травления образуется картина правильных трехгранных ямок, хорошо различимых визуально.

На плоскости {100} в таком же германии лазерное травление приводило к образованию разнообразных четырехгранных пирамидальных образований неправильной формы. Эти ямки, как и трехгранные пирамидальные ямки на плоскости {111}, были образованы сингулярными для германия гранями {111}. Грани {111} обладают минимальной поверхностной энергией и формируют микро- и макроструктуру поверхности. В результате воздействия лазерного луча удаляются (испаряются) атомы Ge, соответствующие другим кристаллографическим плоскостям, из-за более высокой поверхностной энергии; с увеличением плотности энергии излучения, а также благодаря накоплению эффекта при воздействии последующих импульсов, ямки углубляются и расширяются.

Характерные размеры ямок свидетельствуют о большой скорости протекания процесса. Формируются поверхности, имеющие четкую морфологию при отсутствии следов затвердевшего расплава. Это происходит с участием небольшой толщины приповерхностного слоя образца; глубина формирования измененного слоя составляет менее 10—15 мкм; в работе [23] измененный слой и концентрация дефектов в нем оценивается как 30 мкм (поверхностный слой в данной работе подвергся плавлению). Скорость формирования плоских граней в ямках оценивается авторами $\sim 0,1\text{--}0,3$ м/с. Это на несколько порядков выше, чем скорость

формирования граней при росте монокристаллов германия [34].

Концентрация ямок травления на поверхности {111}, как и в работах [2, 23, 32], составила $(3\text{—}5) \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, что несколько выше, чем плотность дислокаций в исследуемых монокристаллах германия, определенная по стандартной методике. В процессе воздействия лазерного излучения в образце происходила генерация дополнительных структурных дефектов, в связи с чем могла наблюдаться повышенная концентрация ямок травления.

Влияние ориентации кристалла на возможность выявления дислокаций как в случае химического травления, так и в случае «сухого» лазерного воздействия в значительной степени определяется анизотропией поверхностной энергии. Для понимания путей роста, или абляции, кристаллов и анализа любых структурных превращений, имеющих место на поверхности в результате каких-либо внешних воздействий, необходимо знание зависимости поверхностной энергии монокристалла от ориентации грани. Поверхностные энергии разных граней Ge отличаются друг от друга из-за различия в плотности упаковки атомов и количества оборванных связей на поверхности. Грани, которые являются сингулярными, имеют минимальную поверхностную энергию. Для германия это грани {111} — $1,053 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$, грани {110} — $1,260 \times 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$, {100} — $1,271 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$ [35].

Заключение

Сопоставлены результаты воздействия наносекундного УФ-лазерного излучения на образцы дислокационного и бездислокационного германия для трех основных кристаллографических плоскостей — {111}, {110}, {100}. Получена картина «сухого» травления дислокационных образцов германия на плоскостях {111} и {100}. Вследствие селективной абляции на поверхности дислокационного германия, соответствующей плоскости {111}, формировались трехгранные пирамидальные ямки с остроконечным углублением. На плоскости {100} в таком же германии лазерное травление приводило к образованию разнообразных четырехгранных пирамидальных образований неправильной формы. Эти ямки, как и трехгранные пирамидальные ямки на плоскости {111}, были образованы сингулярными для германия гранями {111}. На плоскости {110} дислокационного германия, как и на всех бездислокационных образцах, не удалось получить регулярную картину травления, которую можно было бы связать с кристаллографической структурой Ge.

Полученные результаты представляют интерес, так как демонстрируют возможность «сухого» травления дислокационных кристаллов германия в целях определения плотности дислокаций без использования химических реагентов, т. е. менее вредным с экологической точки зрения способом.

Библиографический список

1. Либенсон М.Н., Яковлев Е.Б., Шандыбина Г.Д. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика); под ред. В.П. Вейко. Ч. 1. Поглощение лазерного излучения в веществе. СПб.: СПбГУ ИТМО; 2008. 141 с.
2. Железнов В.Ю., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Роголин В.Е., Филин С.А., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А., Каплунов И.А., Иванова А.И. Лазерное травление германия. *Письма в ЖТФ*. 2021; 47(14): 18—23. <https://doi.org/10.21883/JTTF.2021.14.51181.18724>
3. Малинский Т.В., Роголин В.Е. Предпороговые эффекты при воздействии ультрафиолетовых лазерных импульсов на медь и ее сплавы. *Журнал технической физики*. 2022; 92(2): 268—273. <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.02.52016.225-21>
4. Murzin S.P., Balyakin V.B., Gachot C., Fomchenkov S.A., Blokhin M.V., Kazanskiy N.L. Ultraviolet nanosecond laser treatment to reduce the friction coefficient of silicon carbide ceramics. *Applied Sciences*. 2021; 11(24): 11906. <https://doi.org/10.3390/app112411906>
5. Хомич В.Ю., Шмаков В.А. Механизмы и модели прямого лазерного наноструктурирования материалов. *Успехи физических наук*. 2015; 185(5): 489—499. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201505c.0489>
6. Хомич В.Ю., Шмаков В.А. Образование периодических наноразмерных структур на поверхности твердых тел при фазовых и структурных превращениях. *Доклады РАН*. 2012; 446(3): 276—278.
7. Бронников К.А. Формирование лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур на пленках металлов и полупроводников. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Новосибирск; 2022. 106 с.
8. Iqbal M.H., Bashir S., Rafique M.S., Dawood A., Akram M., Mahmood K., Hayat A., Ahmad R., Hussain T., Mahmood A. Pulsed laser ablation of germanium under vacuum and hydrogen environments at various fluences. *Applied Surface Science*. 2015; 344: 146—158. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.117>
9. Manoj K., Mavi H.S., Rath S., Shukla A.K., Vankar V.D. Fabrication of nanopatterned germanium surface by laser-induced etching: AFM, Raman and PL studies. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2008; 40(9): 2904—2910. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2008.02.007>
10. Чумаков А.Н., Лычковский В.В., Никончук И.С., Мацукович А.С. Абляция кремния в воздухе моно- и бихроматическими импульсами лазерного излучения с длинами волн 355 и 532 nm. *Журнал технической физики*. 2022; 92(1): 36—44. <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.01.51849.202-21>
11. Bosi M., Atolini G. Germanium: Epitaxy and its application. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2010; 56(3-4): 146—174. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2010.09.002>
12. Каплунов И.А., Роголин В.Е. Оптические свойства и области применения германия в фотонике. *Фотоника*. 2019; 13(1): 88—106. <https://doi.org/10.22184/FRos.2019.13.1.88.106>

13. Коротаев В.В., Мельников Г.С., Михеев С.В., Самков В.М., Солдатов Ю.И. Основы тепловидения. СПб.: НИУ ИТМО; 2012. 122 с.
14. Shimanskii A.F., Gorodishcheva A.N., Kopytkova S.A., Kulakovskaya T.V. Thermal stability of the properties of germanium crystals for IR optics. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019; 1353(1): 12062. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1353/1/012062>
15. Mashanovich G.Z., Mitchell C.J., Penades J.S., Ali Z., Khokhar A.Z., Littlejohns C.G., Cao W., Qu Zh., Stanković S., Gardes F.Y., Masaud T.B., Chong H.M., Mittal V., Murugan G.S., James S., Wilkinson J.S., Peacock A.C., Nedeljkovic M. Germanium mid-infrared photonic devices. *Journal of Lightwave Technology*. 2017; 35(4): 624—630. <https://doi.org/10.1109/JLT.2016.2632301>
16. Молчанов В.Я., Китаев Ю.И., Колесников А.И., Нарвер В.Н., Розенштейн А.З., Солодовников Н.П., Шаповаленко К.Г. *Теория и практика современной акустооптики*. М.: МИСиС; 2015. 459 с.
17. Ordu M., Guo J., Pack G.Ng., Shah P., Ramachandran S., Hong M.K., Ziegler L.D., Basu S.N., Erramilli S. Nonlinear optics in germanium mid-infrared fiber material: Detuning oscillations in femtosecond mid-infrared spectroscopy. *AIP Advances*. 2017; 7(9): 095125. <https://doi.org/10.1063/1.5003027>
18. Depuydt B., Theuwis A., Romandic I. Germanium: From the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation-free wafers. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2006; 9(4–5): 437—443. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2006.08.002>
19. Claeys L., Simoen E., eds. Germanium-based technologies: from materials to devices. 1st ed. Berlin: Elsevier; 2007. 480 p. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70279-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70279-1)
20. Malinskiy T.V., Zheleznov V.Yu., Rogalin V.E., Kaplunov I.A. Experimental study of the influence of laser radiation power on the reflection coefficient of germanium and silicon at a wavelength of 355 nm. *Journal of Physics Conference Series*. 2021; 2103(1): 012154. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2103/1/012154>
21. Бублик В.Т., Дубровина А.Н. Методы исследования структуры полупроводников и металлов. М.: Металлургия; 1978. 272 с.
22. Воронов В.В., Долгаев С.И., Лаврищев С.В., Лялин А.А., Смакин А.В., Шафеев Г.А. Формирование конических микроструктур при импульсном лазерном испарении твердых тел. *Квантовая электроника*. 2000; 30(8): 710—714.
23. Гонов С.Ж. Особенности воздействия милли- и наносекундного лазерного излучения на полупроводниковые материалы твердотельной электроники. Дисс. ... канд. техн. наук. Нальчик; 2007. 130 с.
24. Вейко В.П., Дорофеев И.А., Калугина Т.И., Либенсон М.Н., Шандыбина Г.Д. Образование периодических структур на поверхности кремния под действием импульса неодимового лазера миллисекундной длительности. *Письма в ЖТФ*. 1984; 10(1): 15—20.
25. Ивлев Г.Д., Малевич В.Л. Нагрев и плавление монокристаллического германия при наносекундном лазерном воздействии. *Квантовая электроника*. 1988; 15(12): 2584—2586.
26. Ehrhardt M., Lorenz P., Bauer J., Heinke R., Hosain M.A., Han B., Zimmer K. Dry etching of germanium with laser induced reactive micro plasma. *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*. 2021; 8(3): 237—255. <https://doi.org/10.1007/s40516-021-00147-1>
27. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками. Под ред. Дж. М. Поута, Г. Фоти, Д.К. Джекобсона; пер. с англ. Под ред. А.А. Углова. М.: Машиностроение; 1987. 424 с.
28. Ашиккалиева К.Х., Каныгина О.Н. Формирование периодических структур на поверхности монокристаллического кремния при импульсном лазерном воздействии. *Деформация и разрушение материалов*. 2012; (5): 12—15.
29. Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. Справочник технолога-оптика. 2-е изд. СПб.: Политехника; 2004. 679 с.
30. Mikolutskiy S.I., Khasaya R.R., Khomich Yu.V., Yamshchikov V.A. Formation of various types of nanostructures on germanium surface by nanosecond laser pulses. *Journal of Physics Conference Series*. 2018; 987: 012007. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/987/1/012007>
31. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука; 1970. 272 с.
32. Железнов В.Ю., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Роголин В.Е., Филин С.А., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А., Каплунов И.А., Иванова А.И. Модификация поверхности германия при воздействии излучения наносекундного ультрафиолетового лазера. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2020; 23(3): 203—212. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2020-3-203-212>
33. Конов В.И., Прохоров А.М., Сычугов В.А., Тищенко А.И., Токарев И.Н. Пространственно-временная эволюция периодических структур, индуцированных на поверхность облученных лазером твердых образцов. *Журнал технической физики*. 1983; 53(11): 2238—2286.
34. Каплунов И.А., Колесников А.И., Иванова А.И., Подкопаев О.И., Третьяков С.А., Гречишкин Р.М. Микроморфология поверхности монокристаллических слитков германия, выращенных из расплава. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2015; (6): 89—94. <https://doi.org/10.7868/S0207352815060128>
35. Гадияк Г.В., Карпушин А.А., Кушкова А.С., Мороков Ю.Н., Репинский С.М., Шкляев А.А. Диаграмма Вульфа для поверхностей кремния и германия. *Квантовохимический расчет. Поверхность. Физика, химия, механика*. 1988; (3): 23—28.

References

1. Libenson M.N., Yakovlev E.B., Shandybina G.D. Interaction of laser radiation with matter (power optics). Pt 1. Absorption of laser radiation in matter [Veiko V.P., ed.]. St. Petersburg: ИТМО; 2008. 141 p. (In Russ.)
2. Zheleznov V.Yu., Malinskiy T.V., Mikolutskiy S.I., Rogalin V.E., Filin S.A., Khomich Yu.V., Yamshchikov V.A., Kaplunov I.A., Ivanova A.I. Laser etching of Germanium. *Technical Physics Letters*. 2021; 47(10): 734—736. <https://doi.org/10.1134/S1063785021070282>
3. Malinskiy T.V., Rogalin V.E. Prethreshold effects, when copper and its alloys were impacted to ultraviolet la-

- ser pulses. *Technical Physics*. 2022; 92(2): 211—215. <https://doi.org/10.21883/TP.2022.02.52950.225-21>
4. Murzin S.P., Balyakin V.B., Gachot C., Fomchenkov S.A., Blokhin M.V., Kazanskiy N.L. Ultraviolet nanosecond laser treatment to reduce the friction coefficient of silicon carbide ceramics. *Applied Sciences*. 2021; 11(24): 11906. <https://doi.org/10.3390/app112411906>
 5. Khomich V.Y., Shmakov V.A. Mechanisms of direct laser nanostructuring of materials. *Physics–Uspekhi*. 2015; 58(5): 455—465. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0185.201505c.0489>
 6. Khomich V.Yu., Shmakov V.A. Formation of periodic nanodimensional structures on the surface of solids during phase and structural transformations. *Doklady Physics*. 2012; 57(9): 349—351.
 7. Bronnikov K.A. Formation of laser-induced periodic surface structures on films of metals and semiconductors. Diss. Cand. Sci. (Phys.–Mat.). Novosibirsk; 2022. 106 p. (In Russ.)
 8. Iqbal M.H., Bashir S., Rafique M.S., Dawood A., Akram M., Mahmood K., Hayat A., Ahmad R., Hussain T., Mahmood A. Pulsed laser ablation of germanium under vacuum and hydrogen environments at various fluences. *Applied Surface Science*. 2015; 344: 146—158. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.117>
 9. Manoj K., Mavi H.S., Rath S., Shukla A.K., Vankar V.D. Fabrication of nanopatterned germanium surface by laser-induced etching: AFM, Raman and PL studies. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2008; 40(9): 2904—2910. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2008.02.007>
 10. Chumakov A.N., Luchkouski V.V., Nikonchuk I.S., Matsukovich A.S. Silicon ablation in air by mono- and bichromatic laser pulses with wavelength 355 and 532 nm. *Technical Physics*. 2022; 92(1): 16—24. <https://doi.org/10.21883/TP.2022.01.52527.202-21>
 11. Bosi M., Atolini G. Germanium: Epitaxy and its application. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2010; 56(3–4): 146—174. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2010.09.002>
 12. Kaplunov I.A., Rogalin V.E. Optical properties and application of germanium in photonics. *Photonics Russia*. 2019; 13(1): 88—106. <https://doi.org/10.22184/FRos.2019.13.1.88.106>
 13. Korotaev V.V., Mel'nikov G.S., Mikheev S.V., Samkov V.M., Soldatov Yu.I. Fundamentals of thermal imaging. St. Petersburg: ITMO; 2012. 122 p. (In Russ.)
 14. Shimanskii A.F., Gorodishcheva A.N., Kopytkova S.A., Kulakovskaya T.V. Thermal stability of the properties of germanium crystals for IR optics. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019; 1353(1): 12062. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1353/1/012062>
 15. Mashanovich G.Z., Mitchell C.J., Penades J.S., Ali Z., Khokhar A.Z., Littlejohns C.G., Cao W., Qu Zh., Stanković S., Gardes F.Y., Masaud T.B., Chong H.M., Mittal V., Murugan G.S., James S., Wilkinson J.S., Peacock A.C., Nedeljkovic M. Germanium mid-infrared photonic devices. *Journal of Lightwave Technology*. 2017; 35(4): 624—630. <https://doi.org/10.1109/JLT.2016.2632301>
 16. Molchanov V.Ya., Kitaev Yu.I., Kolesnikov A.I., Narver V.N., Rozenshtein A.Z., Solodovnikov N.P., Shapovalenko K.G. Theory and practice of modern acousto-optics. Moscow: MISiS; 2015. 459 p. (In Russ.)
 17. Ordu M., Guo J., Pack G. Ng, Shah P., Ramachandran S., Hong M.K., Ziegler L.D., Basu S.N., Erramilli S. Nonlinear optics in germanium mid-infrared fiber material: Detuning oscillations in femtosecond mid-infrared spectroscopy. *AIP Advances*. 2017; 7(9): 095125. <https://doi.org/10.1063/1.5003027>
 18. Depuydt B., Theuwis A., Romandic I. Germanium: From the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation-free wafers. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2006; 9(4–5): 437—443. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2006.08.002>
 19. Claeys L., Simoen E., eds. Germanium-based technologies: from materials to devices. 1st ed. Berlin: Elsevier; 2007. 480 p. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70279-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70279-1)
 20. Malinskiy T.V., Zheleznov V.Yu., Rogalin V.E., Kaplunov I.A. Experimental study of the influence of laser radiation power on the reflection coefficient of germanium and silicon at a wavelength of 355 nm. *Journal of Physics Conference Series*. 2021; 2103(1): 012154. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2103/1/012154>
 21. Bublik V.T., Dubrovina A.N. Methods of studying the structure of semiconductors and metals. Moscow: Metallurgiya; 1978. 272 p. (In Russ.)
 22. Voronov V.V., Dolgaev S.I., Lavrishchev S.V., Lyalin A.A., Simakin A.V., Shafeev G.A. Formation of conic microstructures upon pulsed laser evaporation of solids. *Quantum Electronics*. 2000; 30(8): 710—714. <https://doi.org/10.1070/QE2000v030n08ABEH001795>
 23. Gonov S.Zh. Features of the impact of milli- and nanosecond laser radiation on semiconductor materials of solid-state electronics. Diss. Cand. Sci. (Eng.). Nalchik; 2007. 130 p. (In Russ.)
 24. Veiko V.P., Dorofeev I.A., Imas Ya.A., Kalugina T.I., Libenson M.N., Shandybina G.D. Formation of periodic structures on a silicon surface under the effect of millisecond duration pulse deodmium lasers. *Pisma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 1984; 10(1): 15—20.
 25. Ivlev G.D., Malevich V.L. Heating and melting of single-crystal germanium by nanosecond laser pulses. *Soviet Journal of Quantum Electronics*. 1988; 18(12): 1626—1627. <https://doi.org/10.1070/QE1988v018n12ABEH012781>
 26. Ehrhardt M., Lorenz P., Bauer J., Heinke R., Hosain M.A., Han B., Zimmer K. Dry etching of germanium with laser induced reactive micro plasma. *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*. 2021; 8(3): 237—255. <https://doi.org/10.1007/s40516-021-00147-1>
 27. Poate J.M., Foti G., Jacobson D.C., eds. Surface modification and alloying by laser, ion and electron beams. NY: London: Plenum Press; 1983. 424 p. (Russ. Transl.: Poate J.M., Foti G., Jacobson D.C., eds. Modifikirovanie i legirovanie poverkhnosti lazernymi, ionnymi i elektronnymi puchkami. NY: London: Plenum Press; 1983. 424 p.)
 28. Ashikkalieva K.H., Kanygina O.N. Formation of periodic structures on the surface of single-crystal silicon under pulsed laser action. *Deformaciya i razrushenie materialov*. 2012; (5): 12—15. (In Russ.)
 29. Okatov M.A., Antonov E.A., Baigozhin A. Handbook of the optical technologist. St. Petersburg: Politekhnik; 2004. 679 p. (In Russ.)
 30. Mikolutskiy S.I., Khasaya R.R., Khomich Yu.V., Yamshchikov V.A. Formation of various types of nanostructures on germanium surface by nanosecond laser pulses. *Journal of Physics Conference Series*. 2018; 987: 012007. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/987/1/012007>
 31. Anisimov S.I., Imas Ya.A., Romanov G.S., Khodyko Yu.V. The effect of high-power radiation on metals. Moscow: Nauka; 1970. 272 p. (In Russ.)

32. Zheleznov V.Yu., Malinskiy T.V., Mikolutskiy S.I., Rogalin V.E., Filin S.A., Khomich Yu.V., Yamshchikov V.A., Kaplunov I.A., Ivanova A.I. Modification of germanium surface exposed to radiation of a nanosecond ultraviolet laser. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2020; 23(3): 203—212. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2020-3-203-212>

33. Konov V.I., Prokhorov A.M., Sichugov V.A., Tischenko A.V., Tokarev V.N. Time and space evolution of the periodic structures induced onto the surface of laser-irradiated solid samples. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*; 1983; 53(12): 2238—2242. (In Russ.)

34. Kaplunov I.A., Kolesnikov A.I., Ivanova A.I., Podkopaev O.I., Tretiakov S.A., Grechishkin R.M. Surface micromorphology of germanium single crystal boules grown from melt. *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2015; 9(3): 630—635. <https://doi.org/10.1134/S102745101503026X>

35. Gadiyak G.V., Karpushin A.A., Kushkova A.S., Morokov Yu.N., Repinsky S.M., Shklyaev A.A. Wulf diagram for silicon and germanium surfaces. Quantum-chemical calculation. *Poverkhnost'. Fizika, khimiya, mekhanika*. 1988; (3): 23—28. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Железнов Вячеслав Юрьевич — научный сотрудник, Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Дворцовая наб., д. 18, Санкт-Петербург, 191186, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9779-3323>; e-mail: rragrid@gmail.com

Малинский Тарас Владимирович — канд. техн. наук, доцент, заведующий лабораторией, Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук (Московский филиал), Ленинский просп., д. 32А, Москва, 119334, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5183-1240>; e-mail: tmalinksy@yandex.ru

Рогалин Владимир Ефимович — доктор физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Дворцовая наб., д. 18, Санкт-Петербург, 191186, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2980-5385>; e-mail: v-rogalin@mail.ru

Хомич Юрий Владиславович — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Дворцовая наб., д. 18, Санкт-Петербург, 191186, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1541-1614>; e-mail: ykhomich@yandex.ru

Ямщиков Владимир Александрович — член-корреспондент РАН, доктор техн. наук, руководитель направления, Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук (Московский филиал), Ленинский просп., д. 32А, Москва, 119334, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4158-6899>; e-mail: rc@iperas.nw.ru

Кaplunov Иван Александрович — доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики, Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1726-3451>; e-mail: kaplunov.ia@tversu.ru

Иванова Александра Ивановна — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной физики, Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5517-2294>; e-mail: alex.ivanova33@yandex.ru

Vyacheslav Yu. Zheleznov — Researcher, Institute of Electrophysics and Electric Power of the Russian Academy of Sciences, 18 Dvortsovaya Emb., St. Petersburg 191186, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9779-3323>; e-mail: rragrid@gmail.com

Taras V. Malinsky — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Laboratory, Institute of Electrophysics and Electric Power of the Russian Academy of Sciences (Moscow Branch), 32A Leninsky Ave., Moscow 119334, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5183-1240>; e-mail: tmalinksy@yandex.ru

Vladimir E. Rogalin — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of Laboratory, Institute of Electrophysics and Electric Power of the Russian Academy of Sciences, 18 Dvortsovaya Emb., St. Petersburg 191186, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2980-5385>; e-mail: v-rogalin@mail.ru

Yury V. Khomich — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Institute of Electrophysics and Electric Power of the Russian Academy of Sciences, 18 Dvortsovaya Emb., St. Petersburg 191186, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1541-1614>; e-mail: ykhomich@yandex.ru

Vladimir A. Yamshchikov — Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Eng.), Head of Direction in the Moscow Branch, Institute of Electrophysics and Electric Power of the Russian Academy of Sciences (Moscow Branch), 32A Leninsky Ave., Moscow 119334, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4158-6899>; e-mail: rc@iperas.nw.ru

Ivan A. Kaplunov — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief of the Department of Applied Physics, Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1726-3451>; e-mail: kaplunov.ia@tversu.ru

Alexandra I. Ivanova — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Applied Physic Department, Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5517-2294>; e-mail: alex.ivanova33@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.12.2022; поступила после доработки 09.03.2023; принята к публикации 05.06.2023

Received 25 December 2022; Revised 9 March 2023; Accepted 5 June 2023

УДК 621.315

Влияние технологических параметров при многопроволочной резке слитков GaAs на поверхностные характеристики пластин

© 2023 г. Д. А. Подгорный¹, М. С. Нестюркин^{1,2,✉}, Н. Ю. Комаровский^{1,2}

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

² *АО «Государственный научно–исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация*

✉ *Автор для переписки: mnestyurkin@mail.ru*

Аннотация. Механическая обработка полупроводниковых монокристаллических слитков является одним из ключевых этапов в производстве пластин GaAs. Основной вопрос для получения качественных пластин — определение оптимальных параметров механической обработки, которое заключается в выявлении зависимостей качества поверхности подложек после резки от задаваемых при этом технологическом процессе параметров. Технология получения полированных полупроводниковых пластин (подложек) у практически всех полупроводниковых материалов схожая и имеет в своем различии только ряд отличительных черт, связанных с механическими и структурными особенностями отдельных материалов. Механическая обработка является первым после роста кристалла этапом, при котором необходимо соблюдать и совершенствовать множество технологических параметров для получения качественной готовой продукции. В технологическом процессе обработки полупроводника необходимо в первую очередь разделить кристалл на пластины со схожими поверхностными характеристиками. От качества этого разделения зависит то, какие пластины получатся в конечном итоге и насколько они будут пригодны как подложки для производства приборов при массовом производстве. Исследование влияния параметров резки на структуру нарушенного слоя и основных геометрических параметров пластин позволяет выявить оптимальные параметры механической резки и диапазон отклонений, возможный для получения пластин схожего качества для дальнейшей обработки.

Ключевые слова: полупроводниковые монокристаллы, материалы электроники, многопроволочная резка, технологические параметры, параметры поверхности, полупроводниковые подложки, растровый электронный микроскоп

Для цитирования: Подгорный Д.А., Нестюркин М.С., Комаровский Н.Ю. Влияние технологических параметров при многопроволочной резке слитков GaAs на поверхностные характеристики пластин. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(2): 101—109. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-101-109>

Influence of technological parameters during multiwire cutting of GaAs ingots on the surface characteristics of the plates

D. A. Podgorny¹, M. S. Nestyurkin^{1,2,✉}, N. Yu. Komarovskiy^{1,2}

¹ *National University of Science and Technology “MISIS”,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

² *Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC),
2–1 Elektrodnaya Str., Moscow 111524, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: mnestyurkin@mail.ru*

Abstract. Mechanical processing of semiconductor monocrystalline ingots is one of the key stages in the production of GaAs wafers. The main issue for obtaining high-quality plates is to determine the optimal parameters of machining and is to identify the dependencies of the surface quality of the substrates after cutting on the parameters set in this technological process. Technology for the production of polished semiconductor wafers (substrates) almost all semiconductor materials have a similar and has in its difference only a number of distinctive features related to the mechanical and structural features of individual materials. Mechanical processing is the first stage after crystal growth, in which it is necessary to observe and improve many technological parameters to obtain high-quality finished products. In the technological process of semiconductor processing, it is necessary first of all to divide the crystal into plates with similar surface characteristics. The quality of this separation determines which plates will eventually turn out and how suitable they will be as substrates for the production of devices in mass production. The study of the influence of cutting parameters on the structure of the disturbed layer and the basic geometric parameters of the plates allows us to identify the optimal parameters of mechanical cutting and to identify the range of deviations possible to obtain plates of similar quality for further processing.

Keywords: semiconductor single crystals, electronics materials, multiwire cutting, technological parameters, surface parameters, semiconductor substrates, scanning electron microscope

For citation: Podgorny D.A., Nestyurkin M.S., Komarovskiy N.Yu. Influence of technological parameters during multiwire cutting of GaAs ingots on the surface characteristics of the plates. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(2): 101–109. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-101-109>

Введение

Арсенид галлия является одним из основных полупроводниковых материалов для производства востребованных приборов для твердотельной электроники. Обладая уникальными для полупроводниковых материалов параметрами (ширина запрещенной зоны 1,424 эВ, эффективная масса электронов $0,067m_e$, подвижность электронов $8500 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, подвижность дырок $400 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [1]), он является третьим по распространенности полупроводниковым материалом, используемым для создания полупроводниковых пластин. Арсенид галлия (GaAs) отличается от самых распространенных полупроводников (Si и Ge) более высокой подвижностью электронов, большей шириной запрещенной зоны, высокой радиационной стойкостью; устройства на основе подложек GaAs выдерживают работу на высоких частотах с бо-

лее низкими коэффициентами шумов [2]. Поэтому возникает необходимость производства полупроводниковых подложек GaAs класса *epi-ready* с качественными поверхностными параметрами [3].

Производство *epi-ready* подложек связано с механической обработкой монокристаллов и от уровня обработки монокристалла зависит то, какого качества подложки поступят для последующего создания функциональных структур. Для улучшения процесса обработки кристаллов необходимо проводить исследования на каждом этапе обработки.

Критическим этапом механической обработки монокристаллов является их разделение на пластины (резка). Существует множество различных способов проведения данной операции, но основными являются дисковая и многопроволочная резка.

Способ многопроволочной резки заключается в перемотке проволоки с подающей стороны на при-

нимающую по системе роликовых подшипников с добавлением абразивного материала. Кристалл подается в область резки. Весь процесс происходит при определенных параметрах, изменяя которые можно добиться оптимальных результатов (например, увеличив скорость резки и не ухудшив при этом качество получаемых пластин) [1].

При дисковой резке кристалл подается в область реза (вращающийся диск с внутренней режущей алмазной кромкой) с заданными параметрами. Сам способ разделения кристалла на пластины менее удобный, чем многопроволочная резка и более старей.

В пластинах после резки формируется нарушенный слой, также в результате релаксации напряжений возникают геометрические деформации пластин. В зависимости от способа резки и их параметров данные характеристики имеют свойство меняться. Вследствие этого, получаемые при многопроволочной резке пластины обладают лучшими поверхностными характеристиками, чем при дисковой. Однако для улучшения данных характеристик при многопроволочной резке необходимы исследования зависимостей поверхностных параметров от задаваемых при проведении процессов режимов.

Таким образом, необходимо провести анализ влияния условия резки на структуру поверхности полупроводниковых пластин GaAs, а также определить оптимальные параметры резки слитка GaAs для выявления оптимальных режимов обработки материала [4].

Методы оценки состояния поверхности

Метод измерения поверхностных параметров.

Для выявления параметров поверхности пластин (характеристики нарушенного слоя и геометрические параметры пластин) используется установка контроля поверхности «Микропроф». Принцип измерения установки основан на оптическом эффекте хроматической аберрации. Фактически установка измеряет показатель преломления, зависящий от

длины волны. Исследуемый образец освещается сфокусированным пучком белого света. Пассивная линза с большой хроматической аберрацией рассеивает луч белого света вертикально в различные цветовые фокусные точки, и, как следствие, высоты. Сфокусированный луч встречается с поверхностью и хорошо отражается, попадает в миниатюрный спектрометр через ту же линзу, при этом несфокусированные компоненты пучка не отражаются и отсеиваются [5]. Для определения топографии поверхности необходимо измерить расстояние между датчиком и образцом (учитывая и в дальнейшем вычитая рабочее расстояние). Расстояние от измеряемой поверхности до датчика различное, вследствие чего, а также в результате описанного выше явления, получается набор измерений в разных точках образца с различными длинами волн (цветом) отраженного луча. Благодаря такому различию получается измерить поверхностные параметры образца и получить его топографическую картину поверхности с высокой точностью. Основными параметрами поверхности пластины (рис. 1) являются TTV (*Total Thickness Variation*) — разнотолщинность — разность между максимальным и минимальным значением; TIR (*Total Indicated Reading*) — максимальные отклонения поверхности вверх и вниз от базовой (фокальной) плоскости; WARP (коробление пластины) — разность максимального и минимального отклонения срединной поверхности пластины в свободном состоянии от базовой поверхности; BOW (прогиб пластины) — расстояние между поверхностью и плоскостью прилегания в центре в свободном состоянии от базовой поверхности [6].

Метод измерения шероховатости и волнистости. Для измерения шероховатости и волнистости используется контактный профилометр, основой измерения которого является датчик с иглой. Благодаря своему устройству на установке можно измерить такие поверхностные параметры, как шероховатость и волнистость [7]. По данным параметрам можно судить о структуре исследуемой поверхности.

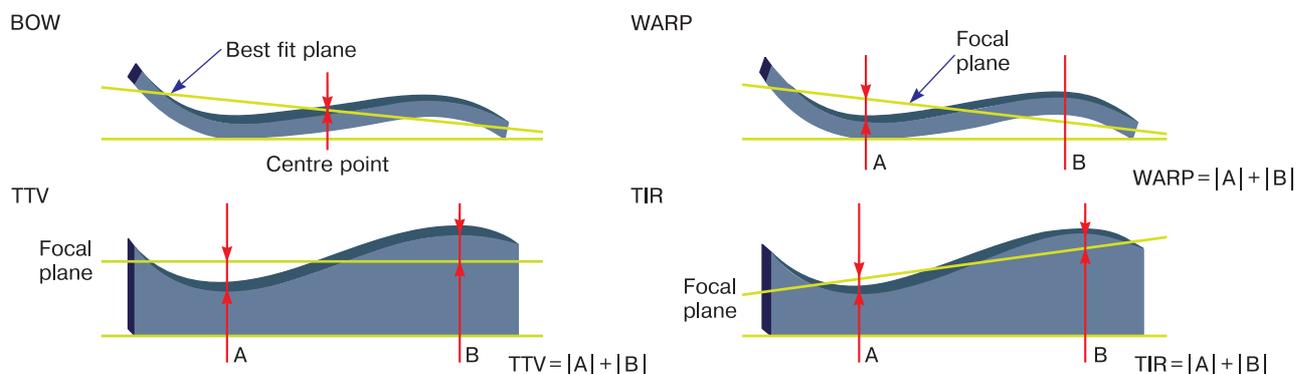


Рис. 1. Значение поверхностных параметров [6]

Fig. 1. The value of surface parameters [6]

Суть проведения измерения параметров заключается в перемещении по поверхности исследуемого образца щупа в виде иглы с задаваемой скоростью и регистрации изменений ее положения, и далее построения профиля поверхности образца по этим измерениям [8—12]. После построения профиля можно проанализировать такие параметры, как крайнее верхнее и нижнее значение, среднее, среднеквадратичное значение шероховатости и волнистости. Применение контактного профилометра обусловлено высокой точностью этого способа измерения (рис. 2). Эта точность достигается за счет возможности измерения толщины наконечника щупа, тем самым уменьшая контактную площадь с поверхностью и увеличивая точность построения профиля [13].

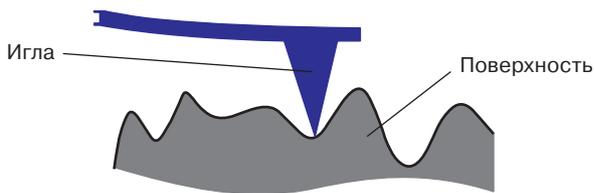


Рис. 2. Схематическое представление способа измерения поверхности [13]

Fig. 2. Schematic representation of the surface measurement method [13]

Измеряемый параметр шероховатости представляет собой характеристику неровностей поверхности с небольшими шагами определенной длины [14—17]. По этому параметру можно судить о структуре поверхностного слоя полупроводниковых пластин и рассчитывать степень дальнейшей обработки и возможность использования измеренных пластин в изготовлении готовых приборов.

Волнистость же в свою очередь характеризует совокупность повторяющихся неровностей поверхности, у которых расстояния между смежными возвышенностями или впадинами превышают базовую длину [18, 19].

Метод сканирующей электронной микроскопии. Электронный микроскоп — необходимый прибор в исследованиях поверхностей материалов и их структуры. Его особенностью является возможность получать изображение исследуемых объектов при увеличении до 10^6 раз. При обработке полупроводникового кристалла на поверхности пластины появляется нарушенный слой, имеющий свою структуру (рис. 3). При исследовании пластин на СЭМ получается измерить трещиноватый слой [20].

Сканирующий электронный микроскоп в исследовании пластин необходим для получения картин

структуры поверхности и оценки глубины трещиноватого слоя. Это становится возможным при анализе торцевого скола пластины. Для этого были подготовлены образцы, закрепленные в рабочей зоне микроскопа сколотыми торцами вверх. Таким образом становится возможным получить крупное изображение структуры скола, на котором является различимым трещиноватый слой. Это позволяет измерить и оценить зависимость глубины трещиноватого слоя при разных режимах резки [21—24].

Образцы и методы их исследования

В качестве экспериментальных образцов использовались 4 монокристалла GaAs, легированные теллуром, выращенные методом Чохральского из-под слоя жидкого флюса с кристаллографической ориентацией оси (100) [25, 26]. Концентрация основных носителей заряда $(3—7) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, плотностью дислокаций не более $1,0 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ и

Таблица 1 / Table 1

Характеристика измененных параметров при резке различных образцов кристалла GaAs
 Characteristics of the changed parameters when cutting various samples of the GaAs crystal

| Номер образца | Измененный параметр | Числовое значение |
|---------------|-------------------------------------|-------------------|
| 1 | Скорость перемещения рабочего стола | 6 мм/ч |
| 2 | Скорость перемещения рабочего стола | 8 мм/ч |
| 3 | Скорость перемещения рабочего стола | 10 мм/ч |
| 4 | Угол и частота качания шпинделя | 2°; 500 °/мин |

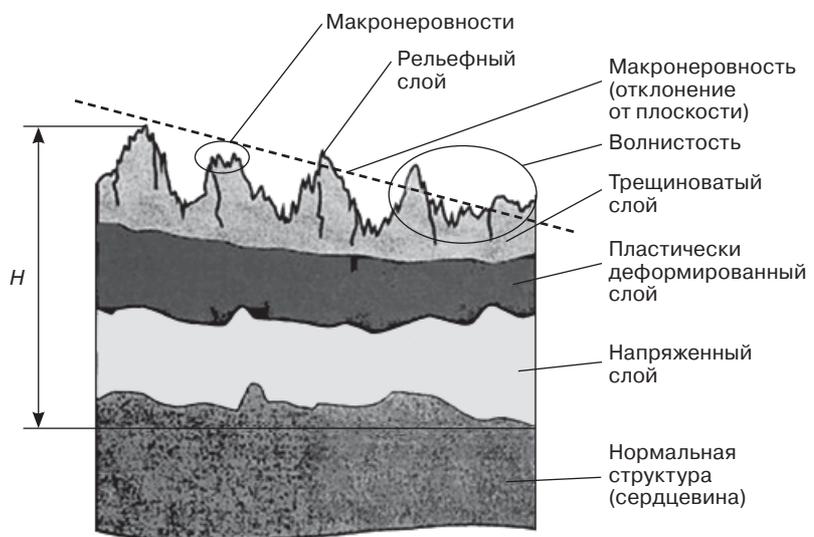


Рис. 3. Структура трещиноватого слоя [20]

Fig. 3. Structure of the fractured layer [20]

подвижностью основных носителей заряда 4500—5000 см²/(В·с). Разделение образцов из монокристаллов на пластины производилось на установке проволочной резки с изменением таких технологических параметров, как скорость перемещения рабочего стола, угол и частота качания шпинделя в соответствии с табл. 1. Предполагается, что изменение этих параметров будет наиболее показательным для определения дальнейшего вектора развития в области улучшения поверхностных характеристик пластин.

Результаты измерения параметров поверхности образцов GaAs

Результаты, полученные при измерении параметров поверхности образцов GaAs (TTV, BOW, WARP, TIR), представлены в табл. 2.

Проанализировав значения параметров, представленных в табл. 2, можно выявить область, в которую входят значения для образцов 1—3. Значения в этой области отличаются небольшим расхождением и находятся в области допустимых значений, что делает пластины в проведенных процессах пригодными для дальнейших технических процессов. Однако значение параметра TIR для образца 4 сильно отличается от остальных, что свидетельствует об отрицательном влиянии изменения угла и частоты качания шпинделя на процесс.

На рис. 4 прослеживается тенденция к увеличению параметра WARP для образцов 1—3 с уменьшением скорости подачи рабочего стола, которое становится критическим для образца 1 и делает пластины, полученные в ходе проведения данного процесса резки, непригодными для дальнейшего использования. При процессе с изменением угла и частоты качания шпинделя также получаются непригодные для дальнейшего использования пластины.

Согласно рис. 5, прогиб пластины растет при снижении скорости подачи рабочего стола и увеличении угла и частоты качания шпинделя. Излишне высокий прогиб пластины усложняет процесс последующей шлифовки и полировки. На рис. 5 видно, что процесс изменения прогиба пластин, проведенный при скорости подачи рабочего стола в 10 мм/ч, является самым оптимальным режимом в рамках параметра BOW.

Таблица 2 / Table 2

Параметры поверхности образцов GaAs при различных режимах резки
Surface parameters of GaAs samples under different cutting modes

| Параметр | Номер образца (режим резки) | | | |
|-----------|-----------------------------|------------|-------------|--------------------|
| | 1 (6 мм/ч) | 2 (8 мм/ч) | 3 (10 мм/ч) | 4 (2° и 500 °/мин) |
| TTV, мкм | 2,246 | 5,404 | 3,010 | 4,655 |
| TIR, мкм | 2,041 | 2,980 | 2,588 | 4,258 |
| WARP, мкм | 10,551 | 9,699 | 4,483 | 20,808 |
| BOW, мкм | -3,598 | -2,990 | -1,800 | -8,384 |

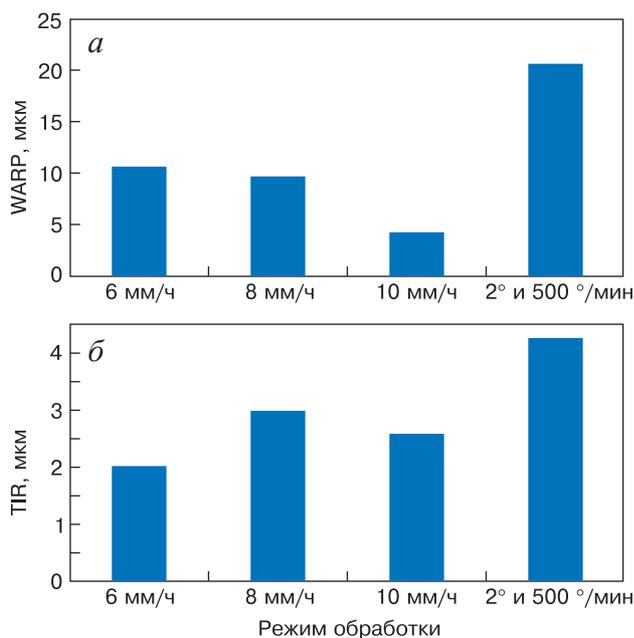


Рис. 4. Зависимость параметров WARP (а) и TIR (б) от режимов резки

Fig. 4. Dependence of WARP (a) and TIR (б) parameters on cutting modes

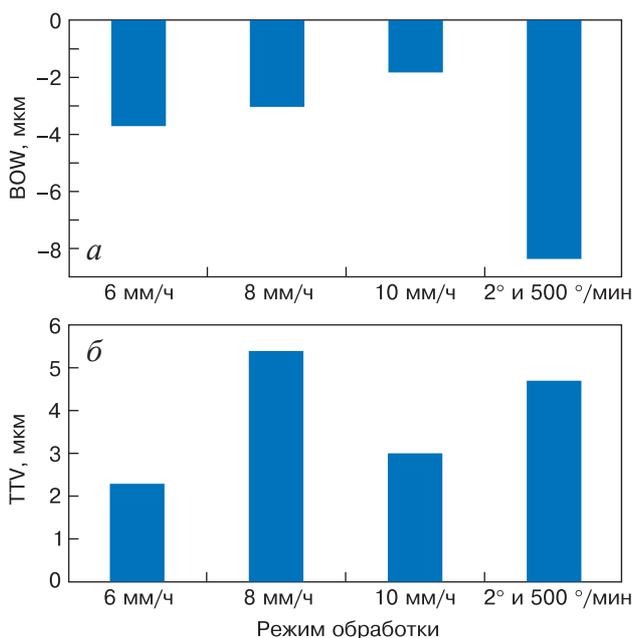


Рис. 5. Зависимость параметров BOW (а) и TTV (б) от режимов резки

Fig. 5. Dependence of parameters BOW (a) and TTV (б) on cutting modes

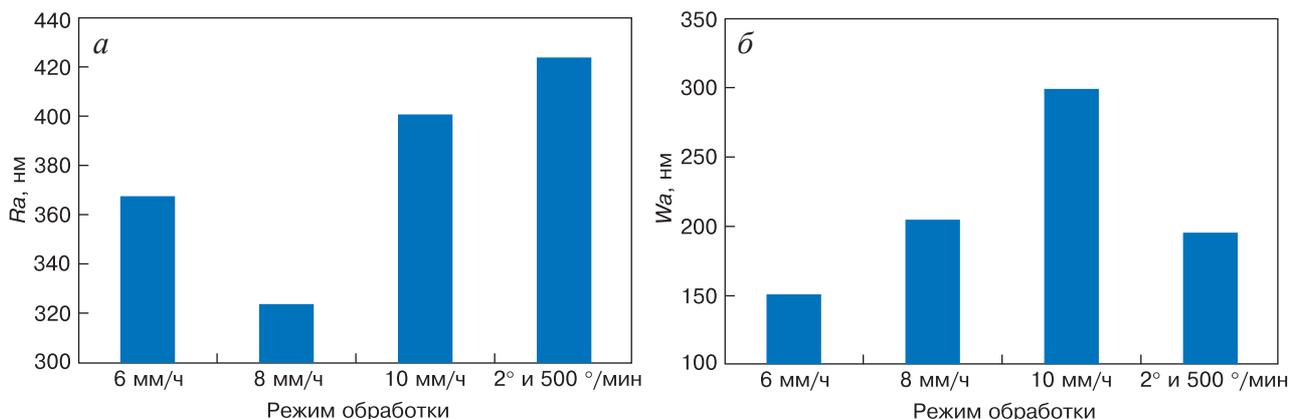


Рис. 6. Зависимость параметров Ra (а) и Wa (б) от режимов резки
 Fig. 6. Dependence of parameters Ra (a) and Wa (б) on cutting modes

В соответствии с графиками, представленными на рис. 4 и 5, были выявлены зависимости параметров поверхностей от режима обработки полупроводникового монокристалла.

Таблица 3 / Table 3

Результаты измерения шероховатости и волнистости

При анализе результатов измерения шероховатости и волнистости пластин на контактном профилометре при разных режимах резки была определена их зависимость от способа обработки. Так, измерения шероховатости Ra и волнистости Wa показали, что самая низкая шероховатость получается при режиме 8 мм/ч, а высокая — 2° и 500 °/мин, средние показатели данного параметра имеют пластины при режимах резки 6 и 10 мм/ч.

По полученным данным (табл. 3) были построены графики зависимости параметров шероховатости и волнистости (рис. 6). Из рис. 6 возможно отследить тенденцию изменения шероховатости от режима резки. Минимальное значение волнистости было получено на поверхности пластин, резанных при 6 мм/ч, максимальное при 10 мм/ч. На рис. 6 хорошо видна тенденция уменьшения волнистости пластин при снижении скорости резки и возрастании этой волнистости при увеличении угла и частоты качания до 2° и 500 °/мин.

Результаты измерения трещиноватого слоя

Измерение глубины трещиноватого слоя проводилось на сканирующем электронном микроскопе. Снимки сколов пластин GaAs представлены на рис. 7. По полученным измерениям (табл. 4) определена глубина трещиноватого слоя.

Зависимость глубины нарушенного слоя от параметров многопроволочной резки следующая: наибольшее значение наблюдается при угле качания 2° и частоте качания 500°/мин. Наименьшими значениями глубины нарушенного слоя

Шероховатость и волнистость для образцов монокристалла GaAs при различных режимах резки

Roughness and waviness for GaAs single crystal samples under different cutting modes

| Номер образца (режим резки) | Ra, нм | Wa, нм |
|-----------------------------|--------|--------|
| 1 (6 мм/ч) | 368 | 145 |
| 2 (8 мм/ч) | 323 | 206 |
| 3 (10 мм/ч) | 401 | 299 |
| 4 (2° и 500 °/мин) | 423 | 194 |

Таблица 4 / Table 4

Глубина нарушенного слоя для различных образцов монокристалла GaAs при различных режимах резки

Depth of the damaged layer for different GaAs single crystal samples under different cutting modes

| Номер образца (режим резки) | Глубина нарушенного слоя, мкм |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1 (6 мм/ч) | 4,144 |
| 2 (8 мм/ч) | 5,513 |
| 3 (10 мм/ч) | 4,404 |
| 4 (2° и 500 °/мин) | 6,619 |

с незначительным отличием обладают кристаллы, обработанные при скорости подачи рабочего стола в 6 и 10 мм/ч.

Заключение

В результате анализа структуры поверхности и геометрии пластин GaAs, полученных методом проволочной резки слитков GaAs, выращенных в

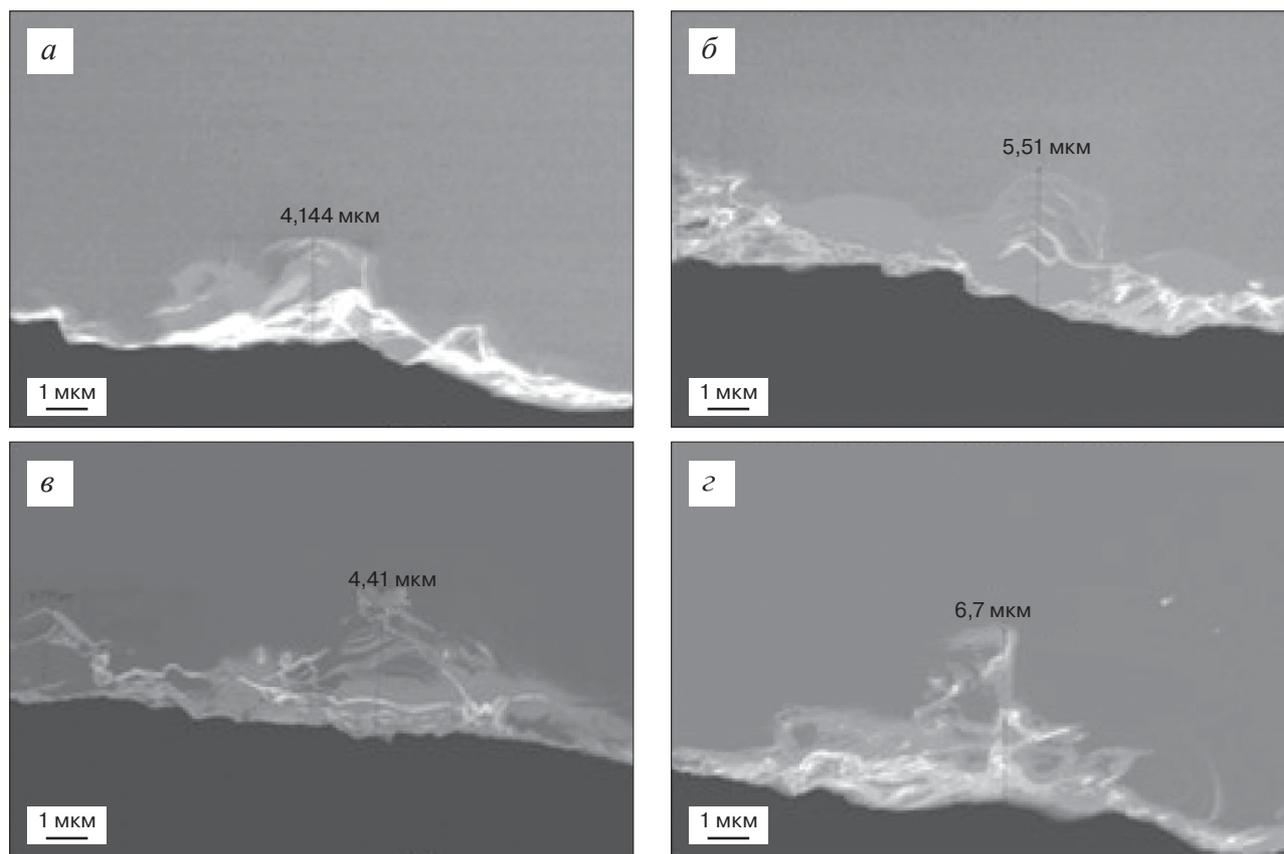


Рис. 7. Зависимость глубины трещиноватого слоя от режимов резки:

а — снимок торца пластины порезанной при 6 мм/ч; б — 8 мм/ч; в — 10 мм/ч; г — 2° и 500°/мин

Fig. 7. Dependence of the depth of the fractured layer on the cutting modes:

(a) snapshot of the end face of a plate cut at 6 mm/h; (б) 8 mm/h; (в) 10 mm/h; (г) 2 deg and 500 deg/min

направлении (100) при различных условиях резки (скорость подачи стола, качание шпинделя) методом оптической интерферометрии выявлены некоторые режимы резки, влияющие на геометрию пластин. При снижении скорости подачи стола с 10 до 6 мм/ч при одинаковом качании шпинделя параметры WARP (коробление) и BOW (прогиб) увеличиваются с 4,4 до 10,5 мкм и с $-1,8$ до $-3,6$ мкм соответственно, максимальные значения параметров TIR (максимальные отклонения) 2,9 мкм и TTV (разнотолщинность) 5,4 мкм наблюдаются при 8 мм/ч.

Исследования волнистости пластин с помощью профилографа показали, что минимальное значение наблюдается при скорости подачи стола 6 мм/ч — 145 нм, а шероховатости при 8 мм/ч — 320 нм. Анализ глубины трещиноватого слоя показал, что максимальное значение наблюдается при 8 мм/ч — 5,5 мкм.

Исследование влияния угла качания выявило, что при его увеличении с $0,5^\circ$ и частоты качания шпинделя с 250 °/мин до 2° и 500 °/мин соответственно при скорости подачи стола 8 мм/ч морфология поверхности ухудшается по всем параметрам оптической интерферометрии, а шероховатость — до 425 нм.

Библиографический список

1. Маянов Е., Гасанов А., Князев С., Наумов А. Тенденция развития рынка монокристаллов GaAs. *ЭЛЕКТРОНИКА: наука, технология, бизнес*. 2018; (2(173)): 172—184. <https://doi.org/10.22184/1992-4178.2018.173.2.172.184>
2. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. N.Y.: Springer; 2018. 554 p.
3. Маянов Е., Пархоменко Ю., Наумов А. Краеугольный кремний: промышленное полупроводниковое материаловедение в России. *ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес*. 2017; (4(164)): 98—104. <https://doi.org/10.22184/1992-4178.2017.164.4.98.104>
4. Парфентьева И.Б., Пугачев Б.В., Павлов В.Ф., Козлова Ю.П., Князев С.Н., Югова Т.Г. Особенности формирования дислокационной структуры в монокристаллах арсенида галлия, полученных методом Чохральского. *Кристаллография*. 2017; 62(2): 259—263. <https://doi.org/10.7868/S0023476117020205>
5. Кульчицкий Н.А., Маянов Е.П., Наумов А.В. Арсенид галлия и приборы нано-, микро- и оптоэлектроники на его основе. *Нано- и микросистемная техника*. 2017; 19(4): 207—211. <https://doi.org/10.17587/nmst.19.207-214>
6. Zulehner W. Historical overview of silicon crystal pulling development. 12 p. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921510799004274> (дата обращения: 26.01.2023).
7. Uecker R. The historical development of Czochralski method. *Journal of Crystal Growth*. 2014; 401(99): 7—25. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.095>

8. Наумов А.В. Метод создания мира. К 100-летию открытия метода Чохральского и 60-летию получения первого кристалла германия в России. *ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес*. 2016; (9(159)): 157—167.

9. Левонич Б.Н. О развитии производства материалов для электроники. В сб.: *II Междунар. науч.–практ. конф. «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение», посвященная памяти академика Н.П. Сажина. РедМет–2022. 23–25 ноября, Москва*. М.: РедМет; 2022. 138 с.

10. Князев С.Н., Югова Т.Г. Проблемы роста структурно-совершенных монокристаллов арсенида галлия методом Чохральского. В сб.: *Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. РедМет–2021. Сажинские чтения. 9–10 декабря, 2021, Москва*. М.: РедМет; 2021. С. 37.

11. Переломова Н.В., Тагиева М.М. Кристаллофизика. М.: Издательский Дом НИТУ «МИСиС»; 2013. 408 с.

12. Шалимова К.В. Физика полупроводников. СПб.: Лань; 2010. 390 с.

13. Левченко Д.С., Теплова Т.Б., Югова Т.Г. Исследование дислокационной структуры монокристаллов арсенида галлия, используемых для создания приборов сверхскоростной микроэлектроники. В сб.: *Материалы II Междунар. науч.–практ. конф. «Экономика и практический менеджмент в России и за рубежом». Коломна, 30 апреля 2015*. Коломна: Коломенский ин-т (фил.) ФГБОУ ВПО «Московский гос. машиностроительный ун-т (МАМИ)»; 2015. С. 135—137.

14. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М.: Мир; 2002. 376 с.

15. Авров Д.Д., Лебедев А.О., Таиров Ю.М. Основные дефекты в слитках и эпитаксиальных слоях карбида кремния I. Дислокационная структура и морфологические дефекты. *Известия высших учебных заведений. Электроника*. 2015; 20(3): 225—238.

16. Косушкин В.Г., Кожитов Л.В., Кожитов С.Л. Состояние и проблемы выращивания монокристаллов полупроводников высокой однородности. *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технология*. 2013; (1): 10—22.

17. Кудря А.В., Соколовская Э.А., Скородумов С.В., Траченко В.А., Папина К.Б. Возможности цифровой световой микроскопии для объективной аттестации качества металлопродукции. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018; (4(754)): 15—23.

18. Суворов Э.В. Физические основы экспериментальных методов исследования реальной структуры кристаллов. Черноголовка: ИФТТ РАН; 2021. 209 с.

19. Комаровский Н.Ю., Ющук В.В., Биндюг Д.В., Богембаев Н.Р. Исследование градиента распределения дефектов в монокристаллических пластинах кремния и арсенида галлия с помощью рентгеновской топографии. *Международный научно-исследовательский журнал*. 2021; (4–1(106)): 26—31. <https://doi.org/10.23670/IRJ.2021.106.4.004>

20. Князев С.Н., Комаровский Н.Ю., Чупраков В.А., Ющук В.В. Влияние технологических параметров на структурное совершенство монокристаллического арсенида галлия. В сб.: *Междунар. науч. конф. «Современные материалы и передовые производственные технологии» (СМПТТ–2021). Санкт–Петербург, 21–23 сентября 2021*. СПб.: ФГОУ ВО «Санкт–Петербургский политехнический университет Петра Великого»; 2021. С. 218—220.

21. Виглин Н.А., Грибов И.В., Цвелиховская В.М., Патраков Е.И. Очистка от оксидов поверхности пластин полупроводника InSb для создания латеральных спиновых клапанов. *Физика и техника полупроводников*. 2019; 53(2): 277—280. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.02.47113.8906>

22. Файнштейн С.М. Обработка поверхности полупроводниковых приборов. М.; Ленинград: Энергия; 1966. 256 с.

23. Левченко И.В., Стратийчук И.Б., Томашик В.Н., Маланич Г.П., Корчевой А.А. Особенности химического полирования кристаллов InAs, GaAs, InSb и GaSb в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$. *Вопросы химии и химических технологий*. 2017; (2(111)): 29—35.

24. Маслов А.А. Технология и конструкции полупроводниковых приборов. М.: Энергия; 1970. 296 с.

25. Самойлов А.М., Беленко С.В., Сирадзе Б.А., Тореев А.С., Донцов А.И., Филонова И.В. Плотность дислокаций в пленках PbTe, выращенных на подложках Si (100) и BaF_2 (100) модифицированным методом «горячей стенки». *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013; 15(3): 322—331.

26. Суслов А.А., Чижик С.А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор). *Материалы, технологии, инструменты*. 1997; (3): 78—89. URL: <http://microtm.com/download/mti-spmreview.pdf>

References

1. Mayanov E., Hasanov A., Knyazev S. GaAs Monocrystals' market trends. *ELECTRONICS: Science, Technology, and Business*. 2018; (2(173)): 172—184. (In Russ.). <https://doi.org/10.22184/1992-4178.2018.173.2.172.184>

2. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. N.Y.: Springer; 2018. 554 p.

3. Mayanov E., Parkhomenko Y., Naumov A. Fundamental silicon: industrial semiconductor materials science in Russia. *ELECTRONICS: Science, Technology, and Business*. 2017; (4(164)): 98—104. (In Russ.). <https://doi.org/10.22184/1992-4178.2017.164.4.98.104>

4. Parfenteva I.B., Pugachev B.V., Pavlov V.F., Knyazev C.N., Yugova T.G., Kozlova Y.P. Specific features of the formation of dislocation structure in gallium arsenide single crystals obtained by the Czochralski method. *Crystallography Reports*. 2017; 62(2): 275—278. <https://doi.org/10.1134/S1063774517020201>

5. Kulchitskiy N.A., Mayanov E.P., Naumov A.V. Gallium arsenide: the basic material of microwave electronics. *Nano–i mikrosistemnaya tekhnika = Nano– and Microsys-*

tems Technology. 2017; 19(4): 207—211. (In Russ.). <https://doi.org/10.17587/nmst.19.207-214>

6. Zulehner W. Historical overview of silicon crystal pulling development. 12 p. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921510799004274> (accessed on 26.01.2023).

7. Uecker R. The historical development of Czochralski method. *Journal of Crystal Growth*. 2014; 401(99): 7—25. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.095>

8. Naumov A. The method of creation of the world. On the 100th anniversary of Czochralski method development and the 60th anniversary of the first germanium crystal growth in Russia. *ELECTRONICS: Science, Technology, and Business*. 2016; (9(159)): 157—167. (In Russ.)

9. Levonovich B.N. On the development of the production of materials for electronics. Moscow: REDMet; 2022. 138 p. In: *II Inter. Scient.–pract. conf. “Rare metals and materials based on them: technologies, properties and applications”, dedicated to the memory of Academician N.P. Sazhin. RareMet–2022. November 23–25, Moscow*. Moscow: RareMet; 2022. (In Russ.)

10. Knyazev S.N., Yugova T.G. Problems of growth of structurally perfect single crystals of gallium arsenide by the Czochralski method. In: *Rare metals and materials based on them: technologies, properties and applications. RareMe-2021. Sazhinsky readings. December 9–10, 2021, Moscow*. Moscow: RareMe; 2021. P. 37. (In Russ.)
11. Perelomova N.V., Tagieva M.M. crystal physics. Moscow: Izdatel'skii Dom NITU "MISI"; 2013. 408 p. (In Russ.)
12. Shalimova K.V. Physics of semiconductors. St. Petersburg: Lan'; 2010. 390 p. (In Russ.)
13. Levchenko D.S., Teplova T.B., Yugova T.G. Investigation of the dislocation structure of gallium arsenide single crystals used to create devices for ultrahigh-speed microelectronics. In: *Proceed. of II Inter. Scient.–pract. conf. "Economics and practical management in Russia and abroad". Kolomna, April 30, 2015*. Kolomna: Kolomenskii un-t (fil.) FGBOU VPO «Moskovskii gos. mashinostroitel'nyi un-t (MAMI)»; 2015. P. 135–137. (In Russ.)
14. Sluchinskaya I.A. Fundamentals of materials science and semiconductor technology. Moscow: Mir; 2012. 376 p. (In Russ.)
15. Avrov D.D., Lebedev A.O., Tairov Yu.M. Main defects in ingots and epitaxial layers of silicon carbide. I. Dislocation structure and morphological defects. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Elektronika = Proceedings of Universities. Electronics*. 2015; 20(3): 225–238. (In Russ.)
16. Kosushkin V.G., Kozhitov L.V., Kozhitov S.L. State and growing problem of high uniformity semiconductor single crystals. *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*. 2013; (1): 10–22. (In Russ.)
17. Kudrya A.V., Sokolovskaya E.A., Skorodumov S.V., Trachenko V.A., Papina K.B. Possibilities of digital optical microscopy for objective certification of the quality of metalware. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2018; (4(754)): 15–23. (In Russ.)
18. Suvorov E.V. Physical foundations of experimental methods for studying the real structure of crystals. Chernogolovka: IFTT RAN; 2021. 209 p. (In Russ.)
19. Komarovskiy N.Yu., Yushchuk V.V., Bindyug D.V., Bogembaev N.R. Investigation of the defect distribution gradient in single-crystal silicon and gallium arsenide plates using X-ray topography. *Mezhdunarodnyj naučno-issledovatel'skij zhurnal = International Research Journal*. 2021; (4–1(106)): 26–31. (In Russ.). <https://doi.org/10.23670/IRJ.2021.106.4.004>
20. Knyazev S.N., Komarovskiy N.Yu., Chuprakov V.A., Yushchuk V.V. Influence of technological parameters on the structural perfection of single-crystal gallium arsenide. In: *Inter. scient. conf. "Modern materials and advanced production technologies" (SMPPT-2021). St. Petersburg, September 21–23, 2021*. St. Petersburg: FGOU VO "Sankt-Peterburgskii politekhnicheskii universitet Petra Velikogo"; 2021. P. 218–220. (In Russ.)
21. Viglin N.A., Gribov I.V., Tselikhovskaya V.M., Patrakov E.I. Oxide removal from the InSb plate surface to produce lateral spin valves. *Semiconductors*. 2019; 53(2): 264–267. <https://doi.org/10.1134/S1063782619020258>
22. Fainshtein S.M. Semiconductor surface treatment. Moscow; Leningrad: Energiya; 1966. 256 p. (In Russ.)
23. Levchenko IV., Stratiyuk I.B., Tomashyk V.N., Malanych G.P., Korchovyi A.A. Features of the chemical polishing of InAs, GaAs, InSb and GaSb crystals in the $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ solutions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii = Issues of Chemistry and Chemical Technology*. 2017; (2(111)): 29–35. (In Russ.)
24. Maslov A.A. Technology and design of semiconductor devices. Moscow: Energiya; 1970. 296 p. (In Russ.)
25. Samoylov A.M., Belenko S.V., Siradze B.A., Toreev A.S., Dontsov A.I., Filonova I.V. The dislocation density in PbTe films on Si (100) and BaF₂ (100) substrates prepared by modified "Hot wall" technique. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2013; 15(3): 322–331. (In Russ.)
26. Suslov A.A., Chizhik S.A. Scanning probe microscopes (overview). *Materialy, tekhnologii, instrument*. 1997; (3): 78–89. (In Russ.). URL: <http://microtm.com/download/mti-spmreview.pdf>

Информация об авторах / Information about the authors

Подгорный Дмитрий Андреевич — канд. физ.–мат. наук, доцент кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8237-0608>; e-mail: podgorny_d@isis.ru

Нестюркин Михаил Сергеевич — магистр, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; научный сотрудник, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация; <https://orcid.org/0000-0001-6735-5058>; e-mail: mnestyurkin@mail.ru

Комаровский Никита Юрьевич — аспирант, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; стажер-исследователь, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7869-7886>; e-mail: nickkomarovskiy@mail.ru

Dmitry A. Podgorny — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, National University of Science and Technology "MISIS", 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8237-0608>; e-mail: podgorny_d@isis.ru

Mikhail S. Nestyurkin — Master, National University of Science and Technology "MISIS", 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; Researcher, Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2–1 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6735-5058>; e-mail: mnestyurkin@mail.ru

Nikita Yu. Komarovskiy — Postgraduate Student, National University of Science and Technology "MISIS", 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; Trainee Researcher, Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2–1 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7869-7886>; e-mail: nickkomarovskiy@mail.ru

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 2. С. 110—121.
DOI: 10.17073/1609-3577-2023-2-110-121

УДК 620.22–022.532

Синтез, структура и электромагнитные свойства нанокompозитов FeCoCu/C

© 2023 г. Д. Г. Муратов^{1,2,✉}, Л. В. Кожитов², И. В. Запороцкова³,
А. В. Попкова⁴, В. А. Тарала⁵, Е. Ю. Коровин⁶, А. В. Зорин²

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук,
Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Российская Федерация*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

³ *Волгоградский государственный университет,
Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация*

⁴ *АО «НИИ НПО «ЛУЧ»,
ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация*

⁵ *Северо–Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355017, Российская Федерация*

⁶ *Национальный исследовательский Томский государственный университет,
просп. Ленина, д. 36, Томск, 634050, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: muratov@ips.ac.ru

Аннотация. Синтезированы тройные наночастицы FeCoCu, распределенные и стабилизированные в углеродной матрице металлоуглеродных нанокompозитов FeCoCu/C. Синтез нанокompозитов осуществлен методом контролируемого ИК–пиролиза прекурсоров типа «полимер — ацетилацетонат железа — ацетаты кобальта и меди», полученных совместным растворением компонентов с последующим удалением растворителя. Исследовано влияние температуры синтеза на структуру, состав и электромагнитные свойства нанокompозитов. Методом рентгенофлуоресцентного анализа показано, что образование тройных наночастиц FeCoCu происходит за счет взаимодействия Fe₃C с наночастицами твердого раствора CoCu. С повышением температуры синтеза увеличивается размер наночастиц металлов, что обусловлено процессами их агломерации и коалесценции при перестройке матрицы. Также в зависимости от температуры синтеза и соотношения металлов могут образовываться наночастицы тройного сплава

© 2023 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.

с различным составом. Методом рамановской спектроскопии показано, что с повышением температуры синтеза степень кристалличности углеродной матрицы нанокompозитов возрастает. Исследованы частотные зависимости относительной комплексной диэлектрической и магнитной проницаемости нанокompозитов в диапазоне 3–13 ГГц. Показано, что изменение соотношения металлов приводит к значительному увеличению как диэлектрических, так и магнитных потерь. Первые связаны с формированием сложной наноструктуры углеродной матрицы нанокompозита, а вторые обусловлены увеличением размера наночастиц и сдвигом частоты естественного ферромагнитного резонанса в низкочастотную область. Расчеты потерь на отражение проведены по стандартной методике на основе экспериментальных данных частотных зависимостей комплексной магнитной и диэлектрической проницаемости. Показано, что регулирование частотного диапазона и значения поглощения электромагнитных волн (от –20 до –52 дБ) может осуществляться путем изменения соотношения металлов в прекурсор. Полученные нанокompозиты обеспечивают более высокие результаты по сравнению с нанокompозитами FeCo/C, полученными при аналогичных условиях.

Ключевые слова: металлоуглеродные нанокompозиты, комплексная диэлектрическая и магнитная проницаемость, наночастицы FeCoCu, Раман-спектроскопия, потери на отражение, тангенс потерь

Для цитирования: Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Запороцкова И.В., Попкова А.В., Тарала В.А., Коровин Е.Ю., Зорин А.В. Синтез, структура и электромагнитные свойства нанокompозитов FeCoCu/C. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(2): 110–121. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-110-121>

Synthesis, structure and electromagnetic properties of FeCoCu/C nanocomposites

D. G. Muratov^{1,2,✉}, L. V. Kozhitov², I. V. Zaporotskova³, A. V. Popkova⁴,
V. A. Tarala⁵, E. Yu. Korovin⁶, A. V. Zorin²

¹ *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences,
29 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russian Federation*

² *National University of Science and Technology “MISIS”,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

³ *Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation*

⁴ *JSC “Research Institute NPO “LUCH”,
24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation*

⁵ *North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation*

⁶ *Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk 634050, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: muratov@ips.ac.ru*

Abstract. FeCoCu ternary nanoparticles distributed and stabilized in the carbon matrix of FeCoCu/C metal–carbon nanocomposites have been synthesized using controlled IR pyrolysis of precursors consisting of the “polymer / iron acetylacacetate / cobalt and copper acetates” type system obtained by joint dissolution of components followed by solvent removal. The effect of the synthesis temperature on the structure, composition and electromagnetic properties of the nanocomposites has been studied. By XRD was shown that the formation of the FeCoCu ternary nanoparticles occurs due to the interaction of Fe₃C with the nanoparticles of the CoCu solid solution. An increase in the synthesis temperature leads to an increase in the size of the metal nanoparticles due to their agglomeration

and coalescence as a result of matrix reconstruction. Furthermore, ternary alloy nanoparticles having a variable composition may form depending on the synthesis temperature and the content ratio of the metals. Raman spectroscopy has shown that the crystallinity of the carbon matrix of the nanocomposites increases with the synthesis temperature. The frequency responses of the relative permittivity and permeability of the nanocomposites have been studied at 3–13 GHz. It has been shown that a change in the content ratio of the metals noticeably increases both the dielectric and the magnetic losses. The former loss is caused by the formation of a complex nanostructure of the nanocomposite carbon matrix while the latter one originates from an increase in the size of the nanoparticles and a shift of the natural ferromagnetic resonance frequency to the low-frequency region. The reflection loss has been calculated using a standard method from the experimental data on the frequency responses of the relative permittivity and permeability. It has been shown that the frequency range and the absorption of electromagnetic waves (from –20 to –52 dB) can be controlled by varying the content ratio of the metals in the precursor. The nanocomposites obtained as a result of the experiment deliver better results in comparison with FeCo/C nanocomposites synthesized under similar conditions.

Keywords: metal–carbon nanocomposites, relative permittivity and permeability, FeCoCu nanoparticles, Raman spectroscopy, reflection loss, loss tangent

For citation: Muratov D.G., Kozhitov L.V., Zaporotskova I.V., Popkova A.V., Tarala V.A., Korovin E.Yu., Zorin A.V. Synthesis, structure and electromagnetic properties of FeCoCu/C nanocomposites. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(2): 110–121. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-110-121>

Введение

Магнитные наночастицы (материалы) играют важную роль в современных быстроразвивающихся отраслях науки и производственной сфере. Применение магнитных наночастиц перспективно в следующих областях:

- для развития устройств магнитной записи и создания феррожидкостей [1, 2];
- в медицине — для транспорта лекарств, как контрастный агент для магнитно–резонансной томографии, в гипертермии [3];
- в химии — как катализаторы различных нефтехимических процессов [4], как триметаллические катализаторы ядро–оболочка из наночастиц Cu@FeCo, обеспечивающие снижение стоимости (за счет отсутствия благородных металлов и значительного улучшения каталитической активности) [5].

Среди кандидатов для производства поглотителей электромагнитного излучения в последнее время используются магнитные нанокompозиты (например, магнитные наночастицы, покрытые немагнитным изолятором). По сравнению с традиционными поглотителями на основе ферритов, металлы и магнитомягкие сплавы, инкапсулированные в различные немагнитные оболочки, обладают всеми требуемыми характеристиками: большим магнитным моментом и восприимчивостью, низкой коэрцитивной силой и высоким удельным сопротивлением.

Синтез наночастиц бинарных магнитных сплавов с участием Fe, Co и Ni позволяет варьировать их магнитные свойства в широком диапазоне [6–11]. Бинарные сплавы Fe–Co обладают

уникальными физическими характеристиками: высоким значением температуры Кюри, намагниченности насыщения и магнитной проницаемости, низкой коэрцитивностью, которые превосходят аналогичные значения для монометаллических наночастиц металлов группы железа [12]. За счет высокого уровня намагниченности и низкой коэрцитивности, а также высоких показателей начальной магнитной проницаемости наночастицы многокомпонентных сплавов показывают высокую эффективность в поглотителях электромагнитных волн в СВЧ–диапазоне [13, 14].

Высокая стоимость Co делает перспективным исследование структурных и электромагнитных свойств наночастиц FeCo при замещении Co на другой металл (Ni, Al, Cu).

Согласно работам [8, 10, 11, 15], тройной сплав Fe–Ni–Co, полученный различными методами, показывает хорошие магнитомягкие свойства (высокую намагниченность насыщения и низкую коэрцитивность).

Анализ работ [8, 10, 11, 15] показал, что магнитные характеристики многокомпонентных наночастиц зависят от химического состава сплава, размера, морфологии и кристалличности наночастиц.

Авторами статьи синтезирован нанокompозит FeCoNi/C, практически не уступающий по поглощению электромагнитного излучения нанокompозиту FeCo/C [16, 17]. А исследование электрофизических свойств нанокompозитов FeCoAl/C показало их эффективность как наполнителя поглотителя электромагнитного излучения в СВЧ–области [18].

В работе [10] нанокристаллический $Fe_xNi_{80-x}Co$ ($x = 50$) тройной сплав синтезировали с различным составом методом химического восстановления,

а далее наночастицы покрывали полиэтиленгликолем—200 (**ПЭГ 200**) для защиты от окисления и адгезии наночастиц. Значения намагниченности насыщения образцов тройного сплава находились в диапазоне $41\text{—}54 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$, а значения коэрцитивной силы уменьшались со 170 до 122 Э при снижении содержания Fe.

Также представляет интерес рассмотреть синтез и электромагнитные свойства нанокompозита FeCoCu/C.

В работе [5] синтезированы наночастицы Cu@FeCo, содержащие Cu (ядро) и оболочки FeCo, с помощью метода химического восстановления. Наночастицы проявляли зависящую от состава активность к каталитическому гидролизу боргидрида аммония (NH, BHs.AB). Причем наночастицы Cu_{0,3}@Fe_{0,1}Co_{0,6} показали наилучшую каталитическую активность, при которой максимальная скорость генерации водорода АВ может достигать 6674,2 мл/(мин · г) при 298 К. Повышенная каталитическая активность в значительной степени объясняется авторами работы [5] синергетическим эффектом Cu и Co в наночастицах со структурой ядро—оболочка.

В работе [19] установлена корреляция между фазовым составом и магнитными свойствами сплавов Cu—Ni—Co—Fe, синтезированных путем измельчения компонентов сплава в шаровой мельнице и последующего отжига продуктов измельчения. Высокие магнитные свойства нанокристаллических магнитных сплавов обусловлены равномерным распределением и однодоменной конфигурацией магнитной фазы. В результате измельчения в шаровой мельнице и дальнейшей изотермической температурной обработки при 350 °С образовался однофазный твердый раствор с избытком Cu (35—60 % (мас.)) четырехкомпонентного сплава Cu—Ni—Fe—Co. Лучшее сочетание магнитных свойств было получено в сплаве 60Cu—15Ni—12,5Co—12,5Fe после изотермического отжига при 450 °С в течение 1 ч. Следует отметить, что выбранное автором работы [19] содержание меди (в качестве матрицы сплавов FeCoNi) уменьшает магнитные свойства тройного сплава (намагниченность насыщения меньше $50 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$).

Цель работы — исследование особенностей синтеза наночастиц Fe—Co—Cu и свойств нанокompозитов FeCoCu/C, которые слабо изучены.

Образцы и методы исследования

Для синтеза нанокompозитов FeCoCu/C использовали систему «полимер (полиакрилонитрил (**ПАН**)) — соли металлов (ацетилацетонат железа, ацетат кобальта и ацетат меди) — растворитель (диметилформамид)» Все соли металлов, кроме ацетилацетоната железа, являются гидратами солей.

Для достижения однородности распределения компонентов относительно друг друга в прекурсор использовали принцип совместного раствора. В результате дальнейшей сушки при $T \leq 70 \text{ °C}$ растворитель удаляется, а равномерное распределение металлов в полимере сохраняется за счет образования донорно—акцепторных комплексов с нитрильными группами полимера. Сушку раствора проводили до твердого осадка с постоянным весом (далее — прекурсор).

Затем следовал этап предварительного отжига прекурсора на воздухе. Процесс ступенчатый: нагрев до 150 °С с выдержкой 15 мин, затем нагрев до 220 °С с выдержкой 15 мин. Этап необходим для первоначальной сшивки полимера и образования жесткой устойчивой структуры полимерных цепей для препятствия диффузии металлов. Также предварительная термообработка обеспечивает разложение солей металлов до оксидов.

Следующий этап — непосредственный синтез металлоуглеродных нанокompозитов. Процесс ИК—нагрева проводили в диапазоне температур от 500 до 700 °С в инертной атмосфере (Азот, ОСЧ). Скорость линейного нагрева составляла 50 К/мин, выдержка — 5 мин. Далее образцы охлаждали и измельчали в ступке до однородной фракции.

Для синтеза нанокompозитов использовали печь ИК—нагрева MILA-5000 (ULVAC GmbH, Германия). Нагрев образцов осуществляли путем использования галогеновых ламп суммарной мощностью 4 кВт. Максимальная интенсивность излучения таких ламп лежит в диапазоне 0,8—1,2 мкм, что является оптимальным для ускорения процессов карбонизации полимера и разложения металлоорганических солей. Лампы отделены от реакционной зоны, так как располагаются снаружи кварцевого реактора.

Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре DIFFRAY, излучение CrK_α. Результаты эксперимента сопоставляли с эталонами из базы данных PDF-4 (International Centre for Diffraction Data, ICDD). По данным рентгенофазового анализа (**РФА**) проведены расчеты средних размеров синтезированных наночастиц сплавов FeCo и FeCoCu с помощью уравнений Дебая—Шерера.

Спектры комбинационного рассеяния света (**КРС**) получали с помощью КРС—спектрометра inVia Raman Microscope (Renishaw plc) при возбуждении лазером с длиной волны излучения 514 нм.

Измерения комплексных значений магнитной и диэлектрической проницаемости выполняли резонаторным методом на прямоугольном многомодовом резонаторе. В качестве генератора СВЧ и индикатора использовали векторный анализатор цепей E 8363 В фирмы Agilent Technologies. Изме-

рения проводили с использованием аппаратуры и методик, разработанных в ЦКП «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов» ТГУ¹.

Для расчета потерь на отражение использовали следующие соотношения, с учетом того, что слой нанокompозита безграничный и плоский расположен на металле, а плоская волна падает из свободного пространства:

$$R = \frac{Z_{\text{вх}} - 1}{Z_{\text{вх}} + 1}, \quad (1)$$

где $Z_{\text{вх}}$ — импеданс на входе границы раздела свободное пространство — образец

$$Z_{\text{вх}} = -iZ \operatorname{tg}(kd), \quad (2)$$

где Z — волновое сопротивление плоского слоя при условии нахождения на металле; k — волновое число; d — толщина; R — коэффициент отражения.

Волновое сопротивление плоского слоя при условии нахождения на металле и волновое число можно определить из следующих уравнений:

$$Z = \sqrt{\frac{\mu' + i\mu''}{\epsilon' + i\epsilon''}}, \quad (3)$$

$$k = \frac{2\pi f \sqrt{\epsilon' \mu''}}{c}. \quad (4)$$

Результаты и их обсуждение

Введение в систему Fe—Co диамагнитного металла (меди) приводит к изменению как микроструктуры сплавов FeCoCu, так и их свойств.

¹ Томский региональный центр коллективного пользования. <http://www.ckp.tsu.ru/about/directions/radiophysics>

Как показали результаты РФА, в отличие от нанокompозитов FeCo/C (с эквивалентным содержанием металлов), в нанокompозитах FeCoCu/C на основе ПАН не происходит формирование однофазной системы. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов FeCoCu/C, синтезированных в диапазоне температур 500—700 °С, и для сравнения FeCo/C, также синтезированного при 700 °С, представлены на рис. 1.

Введение в состав сплава FeCo меди отражается на фазовом составе и структурных особенностях нанокompозитов. Следует учитывать, что растворимость меди в железе составляет единицы процентов, тогда как в кобальте растворимость выше. Также следует учесть и то, что восстановление меди и кобальта может протекать при температурах порядка 200 °С, тогда как для железа требуется 450 °С и выше (в зависимости от восстановителя).

Из результатов фазового анализа образцов нанокompозитов FeCoCu/C, синтезированных при $T = 600$ °С, установлено, что металлическая фаза присутствует в синтезированных нанокompозитах в виде интерметаллидов, так как рефлексов, отвечающих как фазе меди с гранецентрированным кубическим (**ГЦК**) типом кристаллической решетки, так и фазе чистого кобальта, не обнаружено. Присутствуют наночастицы трех типов:

- твердый раствор CuCo на основе ГЦК кристаллической решетки кобальта;
- FeCo на основе объемноцентрированной кубической (**ОЦК**) решетки железа;
- фаза Fe₃C.

Интенсивность рефлексов металлсодержащих фаз невысокая, что указывает на малый размер наночастиц.

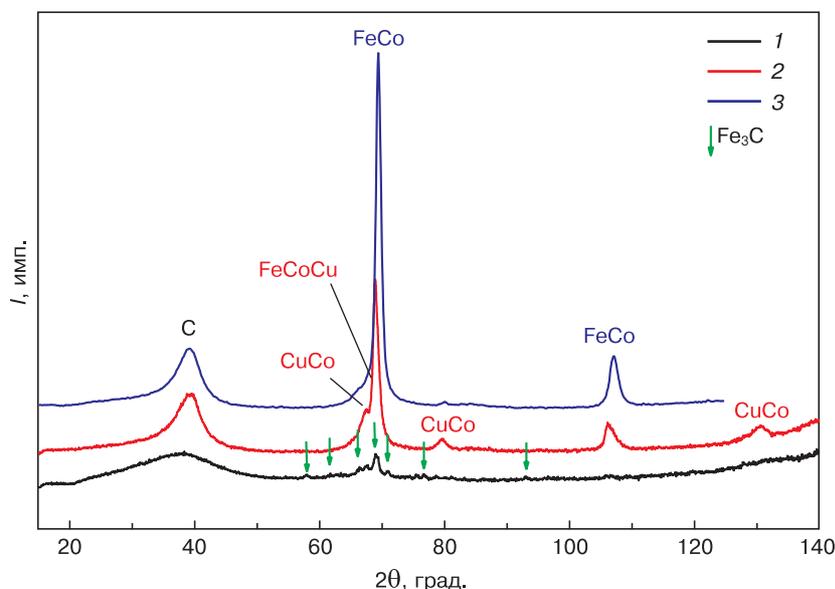


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов FeCoCu/C (1, 2) и FeCo/C (3), синтезированных при 600 °С (1) и 700 °С (2, 3)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of FeCo/C (1, 2) and FeCoCu/C (3) nanocomposites synthesized at 600 °С (1) and 700 °С (2, 3)

Сопоставляя результаты фазового анализа FeCoCu/C и FeCo/C, можно заметить, что в нанокompозите FeCoCu/C, синтезированном при 600 °С, часть железа присутствует в виде карбида. По-видимому, за счет формирования сплава CuCo понижается вероятность растворения кобальта в железе.

С ростом температуры синтеза нанокompозитов FeCoCu/C до 700 °С происходит существенное изменение в фазовом составе. При сопоставлении дифрактограмм можно выделить следующее:

- с ростом температуры синтеза нанокompозитов существенно возрастает интенсивность рефлексов металлических фаз, что указывает на рост размера частиц;
- полностью исчезают рефлексы Fe₃C;
- положение максимумов рефлексов ОЦК-фазы смещается в область малых углов дифракции, что указывает на рост параметра кристаллической решетки за счет растворения железа.

Рефлексы карбида железа с ростом температуры синтеза исчезают, так как при более высокой температуре повышается скорость диффузии, что, вероятно, приводит к взаимодействию наночастиц с различным типом кристаллической решетки (CoCu, FeCo, Fe₃C). За счет взаимодействия кобальта и меди с наночастицами Fe₃C происходит частичное растворение этих металлов. Это, в свою очередь, вызывает распад карбида железа и формирование наночастиц FeCoCu. Похожий эффект был показан для нанокompозитов Cu-Fe/C [20]. Смещение дифракционных максимумов представлено на рис. 2.

Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) металлсодержащих наночастиц в нанокompозитах FeCoCu/C показал, что средний размер наночастиц CoCu с ростом температуры

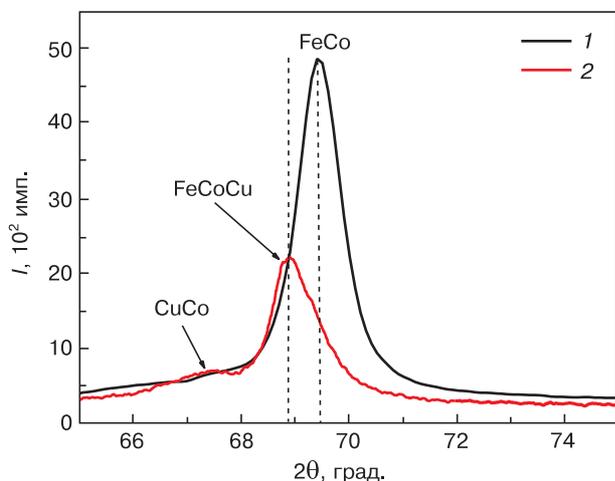


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов FeCo/C (1) и FeCoCu/C (2), синтезированных при 700 °С (область углов 2θ = 65–75°)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of FeCo/C (1) and FeCoCu/C (2) nanocomposites synthesized at 700 °С (2θ = 65–75° angular range)

синтеза от 600 до 700 °С возрастает от 6 до 11 нм, тогда как размер наночастиц ОЦК-фазы увеличивается от 8 до 16 нм, что несколько меньше, чем для нанокompозитов FeCo/C без добавки меди (18 нм).

Рост размеров наночастиц при увеличении температуры синтеза связан с процессами агломерации и коалесценции металлов в процессе преобразования структуры углеродной матрицы нанокompозитов и восстановлением оксидов железа.

Изменение соотношения металлов в сторону роста относительного содержания меди приводит к некоторому изменению фазового состава и перераспределению интенсивности рефлексов отмеченных выше фаз (рис. 3).

Так, максимум рефлексов ОЦК-фазы смещается в область больших углов и соответствует ОЦК-фазе FeCo, тогда как пики ГЦК-фазы смещаются влево, что соответствует образованию твердого раствора CuCo практически эквиатомного состава. Следовательно, остаток меди присутствует в виде оксидов, по-видимому, за счет вторичного окисления на воздухе.

Помимо металлических фаз, с ростом температуры синтеза в нанокompозитах наблюдаются изменения в структуре углеродной матрицы. На дифрактограмме композита, полученного при 600 °С (см. рис. 1), в области углов 2θ от 0° до 45°, характерных для фазы графита, наблюдается образование аморфного гало. Такая форма пика характерна для турбостратного углерода, в котором аморфность вызвана малым размером ОКР кристаллитов и нерегулярным смещением графеновых плоскостей относительно друг друга. С увеличением температуры синтеза до 700 °С гало становится более симметричным, растет интенсивность и проявляется максимум, соответствующий слабо упорядоченному графиту. Для изучения особенностей формирования углеродной матрицы проведены исследования методом КРС-спектроскопии. На рис. 4 представлены результаты, полученные методом КРС-спектроскопии, для нанокompозитов FeCoCu/C, синтезированных при различных температурах.

Прямое сравнение спектров показало, что рост температуры синтеза нанокompозитов приводит к увеличению интенсивности G-полосы по отношению к интенсивности D-полосы (табл. 1). Это указывает на рост упорядоченности и размеров кристаллитов графитоподобной части матрицы. В то же время высокий уровень интенсивности широких полос в области 1200–1300 и 1520–1540 см⁻¹ свидетельствует о присутствии значительной доли аморфного углерода [21, 22]. С ростом температуры синтеза нанокompозитов доля аморфного углерода снижается, так как соотношения I_D/I_G и I_D/I_G уменьшаются. Низкие значения интенсивностей 2D-полос свидетельствуют о наличии минимум

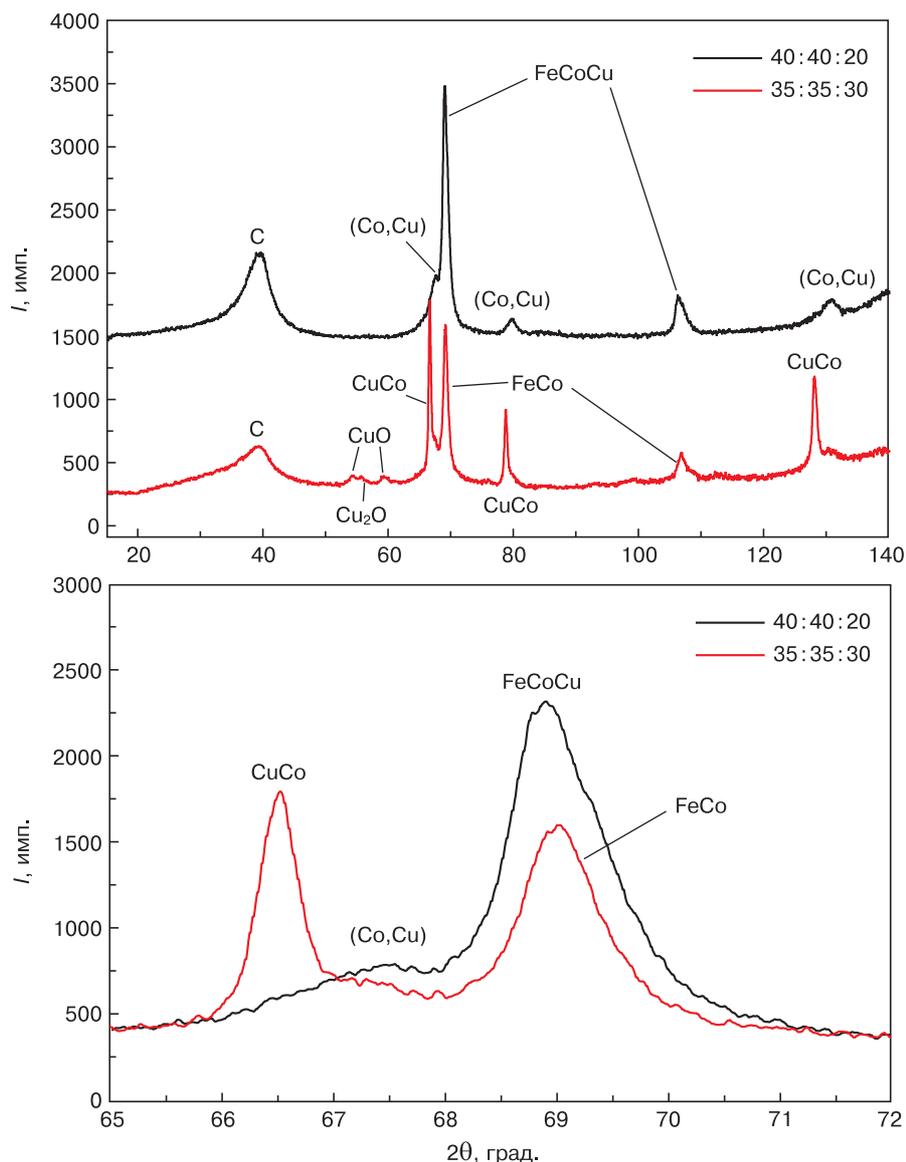


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы наноконпозитов FeCoCu/C с различным соотношением металлов
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of FeCoCu/C nanocomposites with different content ratios of metals

двух углеродных фаз: нанокристаллического графита и аморфного углерода. С ростом температуры синтеза I_{2D}/I_G уменьшается, что может указывать на рост количества слоев в кристаллитах графита, как это происходит, например, с графеном по мере роста количества слоев.

С другой стороны, рост доли меди в наноконпозите приводит к небольшому снижению размеров L_a , степень аморфности также повышается. Это вполне согласуется с результатами РФА, где также наблюдается снижение интенсивности и уширение пика d_{002} .

Таблица 1 / Table 1

Результаты КРС–спектроскопии наноконпозитов FeCoCu/C Raman data for FeCoCu/C nanocomposites

| $T_{\text{синт.}}, ^\circ\text{C}$ | Fe : Co : Cu | I_D/I_G | I_{2D}/I_G | I_D/I_G | $L_a, \text{нм}$ |
|------------------------------------|--------------|-----------|--------------|-----------|------------------|
| 500 | 40:40:20 | 1,43 | 0,35 | 0,88 | 3,1 |
| 600 | 40:40:20 | 1,17 | 0,29 | 0,67 | 3,8 |
| 700 | 40:40:20 | 0,9 | 0,14 | 0,61 | 4,9 |
| 700 | 35:35:30 | 0,92 | 0,15 | 0,63 | 4,8 |

Примечание: L_a рассчитана по формуле Туинстра—Кенига [21].

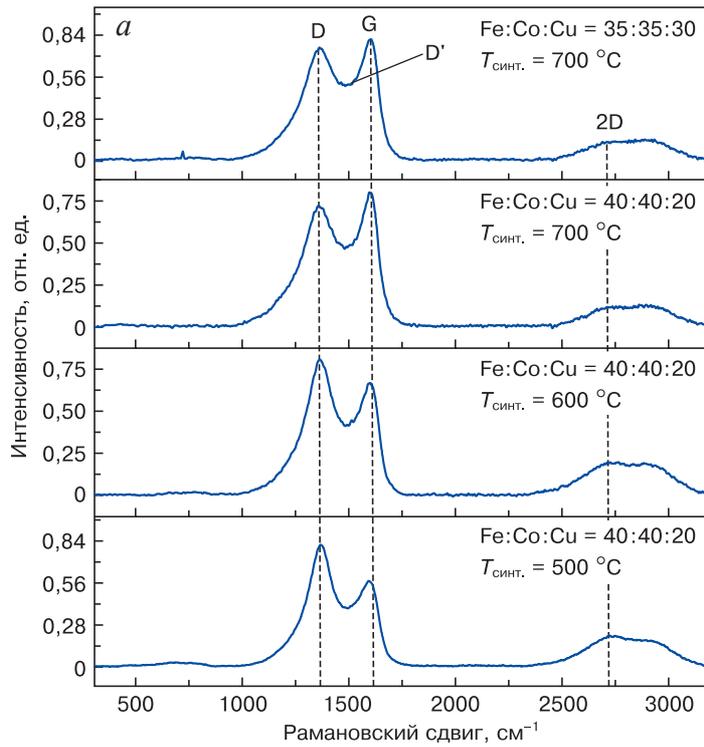
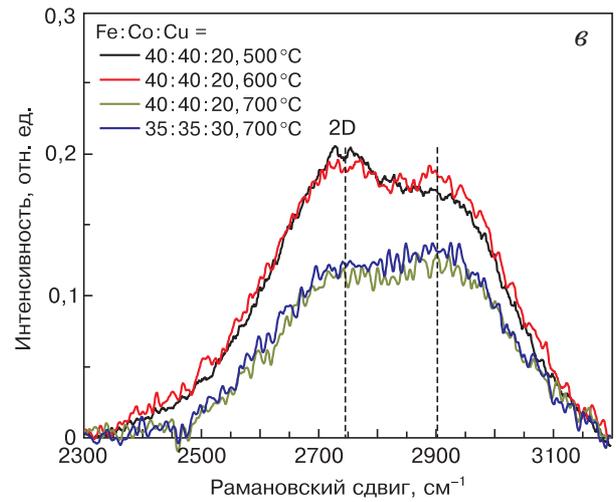
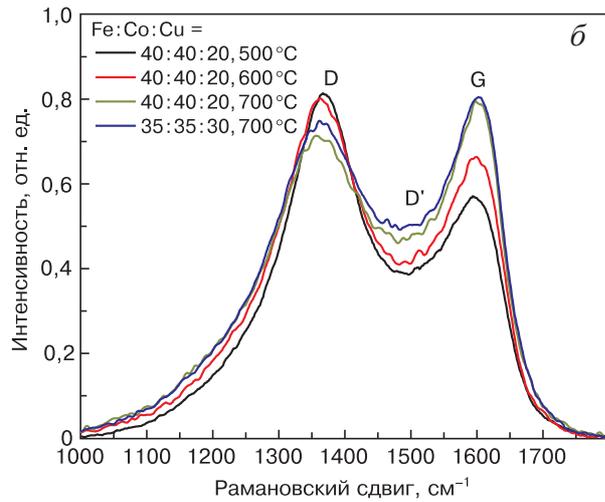


Рис. 4. КРС–спектры нанокompозитов FeCoCu/C, синтезированных при различных температурах и соотношении металлов:

a — обзорные спектры; *б, в* — нормализованные спектры в области полос D и G (*б*) и 2D (*в*)

Fig. 4. Raman spectra of FeCoCu/C nanocomposites synthesized at different temperatures and with different content ratios of metals: (*a*) survey spectra, normalized spectra of the regions of bands (*б*) D and G and (*в*) 2D



Таким образом, на основании анализа спектров КРС металл–углеродных композитов FeCoCu/C было обнаружено, что углеродная матрица представляет собой смесь нанокристаллитов графита и кластеров аморфного углерода, при этом с повышением температуры синтеза в микроструктуре углеродной матрицы размеры кластеров кристаллической составляющей увеличиваются. Рост доли Cu в нанокompозите препятствует процессам структурирования углеродной матрицы за счет снижения растворимости углерода в Fe–содержащих наночастицах.

Структурные изменения в матрице нанокompозитов, изменение размера и состава наночастиц с повышением температуры синтеза или доли меди в прекурсор, как уже было показано на примере нанокompозитов с добавками Ni или Al, вызывают существенные изменения в электромагнитных ха-

рактеристиках материалов. Авторами статьи было показано, что нанокompозиты, синтезируемые при $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, являются наиболее перспективными, поэтому для системы FeCoCu/C рассмотрим свойства материалов, синтезированных при $700 \text{ }^\circ\text{C}$, но с различным соотношением металлов.

Результаты исследования влияния соотношения металлов на диэлектрические и магнитные свойства нанокompозитов в СВЧ–полях представлены на рис. 5.

Анализ диэлектрической проницаемости двух выбранных сплавов FeCoCu показал, что в интервале частот 3–14 ГГц реальная диэлектрическая проницаемость ϵ' нанокompозита с составом Fe : Co : Cu = 40 : 40 : 20 составляет 14,5, а для нанокompозита с составом Fe : Co : Cu = 35 : 35 : 30 $\epsilon'' = 13,0$. В интервале частот 3–14 ГГц мнимая диэлектрическая проницаемость ϵ'' нанокompозита с

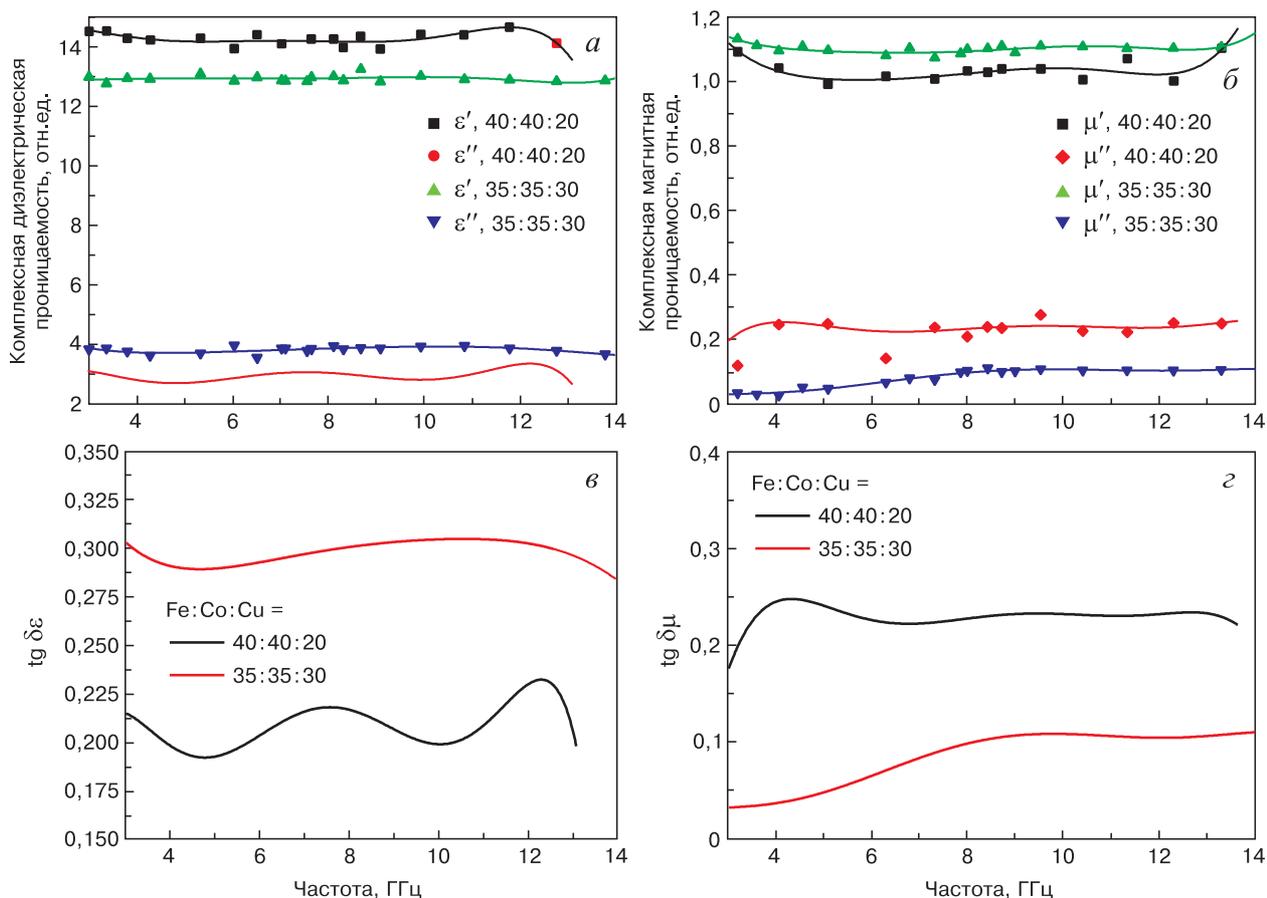


Рис. 5. Частотные зависимости комплексной диэлектрической (а), магнитной (б) проницаемостей и тангенса диэлектрических (в) и магнитных (г) потерь от процентного соотношения металлов в прекурсоре
 Fig. 5. Frequency dependencies of relative (a) permittivity, (б) permeability, (в) dielectric and (г) magnetic loss tangents as a function of metal percentage in precursor

соотношением Fe : Co : Cu = 40 : 40 : 20 составляет 3,0 ГГц, а для нанокompозита с составом Fe : Co : Cu = 35 : 35 : 30 ε'' = 4,0.

С ростом относительного содержания меди в нанокompозите наблюдается снижение тангенса магнитных потерь, но при этом возрастает тангенс диэлектрических потерь. Снижение тангенса магнитных потерь объясняется снижением мнимой части комплексной магнитной проницаемости, что определяется снижением намагниченности сплава в целом. Однако при этом возрастает мнимая часть диэлектрической проницаемости, что вызвано, с одной стороны, более аморфной структурой углеродной матрицы, а с другой — формированием графеноподобных углеродных структур, как показали исследования методом КРС-спектроскопии. В то же время снижается действительная часть диэлектрической проницаемости, что может быть обусловлено ростом электропроводности нанокompозита за счет формирования наночастиц сплавов на основе меди.

Для сравнения приведем аналогичные значения диэлектрической проницаемости для нанокompозита FeCo/C [27]. Реальная диэлектрическая проницаемость ε' = 12,5 для частоты 2 ГГц и резко

уменьшается до значения ε' = 3,0 для 18 ГГц, а мнимая диэлектрическая проницаемость ε'' = 3,7 для частоты 2 ГГц и уменьшается до ε'' = 1,2 для 18 ГГц. Из этого сопоставления значений диэлектрической проницаемости для нанокompозитов FeCoCu/C и FeCo/C можно сделать вывод о значительном влиянии Cu на свойства углеродной матрицы.

На рис. 5, б представлена комплексная магнитная проницаемость нанокompозитов FeCoCu/C с составами Fe : Co : Cu = 35 : 35 : 30 и Fe : Co : Cu = 40 : 40 : 20, синтезированных при 700 °С. Реальная магнитная проницаемость μ' нанокompозита с составом Fe : Co : Cu = 35 : 35 : 30 имеет значение 1,13, постоянное в интервале частот 2—14 ГГц, а нанокompозита с составом Fe : Co : Cu = 40 : 40 : 20 μ' = 1,02, постоянное в интервале частот 4—12 ГГц. Для сравнения значение реальной магнитной проницаемости для нанокompозита FeCo/C изменяется от 2,75 при частоте 2 ГГц до 1,5 при частоте 18 ГГц, а значение мнимой магнитной проницаемости μ'' изменяется от 1,0 при 2 ГГц до 0,3 при 18 ГГц скачкообразно. Способность материала к поглощению СВЧ-излучения характеризуется значением мнимой части диэлектрической и магнитной проницаемостей, тогда как отражение —

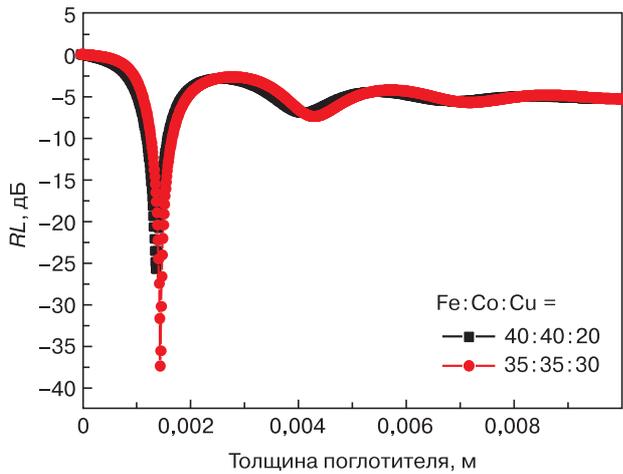
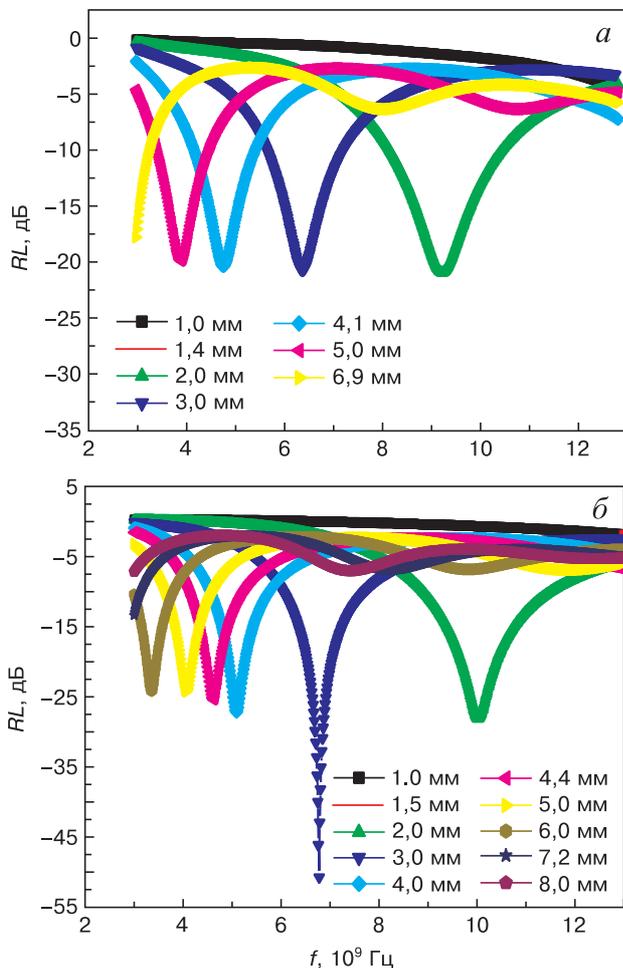


Рис. 6. Оптимизация толщины слоя поглотителя
Fig. 6. Absorber layer thickness optimization

их действительными частями при согласованных импедансах внешней среды и поверхностного слоя активного вещества. В газовых средах, в частности в атмосфере, этим условиям в достаточной степени удовлетворяют микропористые композитные материалы. Параметры μ' и ϵ' связаны с передачей энергии электромагнитного излучения, а μ'' и ϵ'' — с ее потерей или энергетическим рассеиванием в материалах из-за проводимости, резонансных и релаксационных механизмов [28].



Расчеты показали, что оптимальная толщина слоя поглотителя на основе нанокompозитов FeCoCu/C увеличивается для образцов с большим содержанием меди (рис. 6).

Из анализа результатов следует, что оптимальная толщина с учетом максимума магнитных потерь изменяется слабо (от 1,4 до 1,5 мм), но при этом существенно снижается коэффициент отражения (RL снизился с -26 до -38 дБ).

Результаты расчетов потерь на отражение для различной толщины слоя поглотителя приведены на рис. 7.

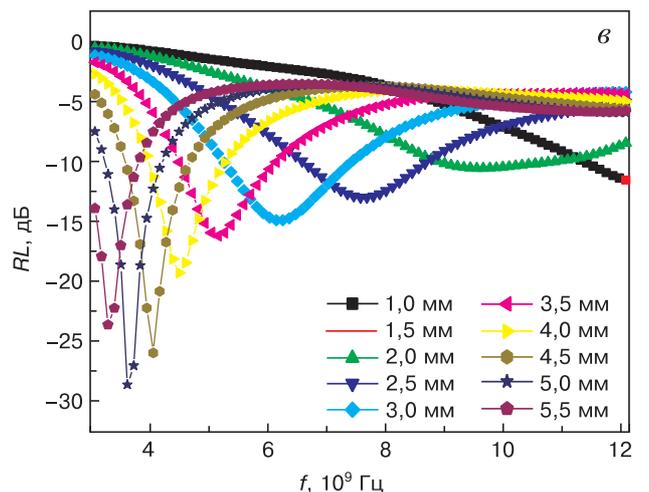
Анализ показал, что нанокompозиты FeCoCu/C представляют интерес, так как потери на отражение лежат в диапазоне от -20 до -32 дБ ($Fe:Co:Cu = 40:40:20$) и от -25 до -52 дБ ($Fe:Co:Cu = 35:35:30$) в диапазоне частот 3—13 ГГц, что соответствует коэффициенту поглощения 0,9—0,97 и 0,944—0,997 отн. ед. соответственно. Эта величина превышает значения, полученные для нанокompозитов FeCo/C (рис. 7, в).

Заключение

С ростом толщины слоя нанокompозита происходит смещение минимума отражения в область низких частот, что определяется резонансными явлениями, связанными с толщиной материала. При этом с ростом относительного содержания меди в нанокompозите это смещение уменьшается. Так, для нанокompозита $Fe:Co:Cu = 35:35:30$ для слоя с толщиной 3 мм смещение составля-

Рис. 7. Частотные зависимости коэффициента отражения нанокompозитов с различными толщиной слоя поглотителя и соотношением металлов в прекурсор Fe:Co:Cu:
а — 40:40:20; б — 35:35:30; в — 50:50:0

Fig. 7. Frequency response of reflection index for nanocomposites with different metal content ratios in precursor, Fe:Co:Cu: (a) 40:40:20, (б) 35:35:30 and (в) 50:50:0



ет 6,7 ГГц (от 13,4 до 6,7 ГГц), тогда как для нанокompозита FeCoCu/C = 40 : 40 : 20 уже 7,4 ГГц (от 13,8 до 6,4 ГГц). Нанокompозит с соотношением металлов Fe : Co : Cu = 35 : 35 : 30 обладает наименьшими значениями коэффициента отражения и ему следует отдать предпочтение.

Таким образом, в целом, нанокompозиты FeCoCu/C в рассматриваемом диапазоне частот наиболее эффективны при соотношении металлов Fe : Co : Cu = 35 : 35 : 30, что и делает их наиболее перспективными, в том числе по сравнению с нанокompозитами FeCo/C.

Библиографический список / References

- Lu A.-H., Salabas E.L., Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007; 46(8): 1222—1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- Gubin S.P., Spichkin Y.I., Yurkov G.Yu., Tishin A.M. Nanomaterial for high-density magnetic data storage. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2002; 47(1): S32—S67.
- Xu Y.H., Bai J., Wang J.-P. High-magnetic-moment multifunctional nanoparticles for nanomedicine applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007; 311(1): 131—134. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.174>
- Khadzhev S.N., Kulikova M.V., Ivantsov M.I., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Muratov D.G., Bondarenko G.N., Oknina N.V. Fischer-Tropsch synthesis in the presence of nanosized iron-polymer catalysts in a fixed-bed reactor. *Petroleum Chemistry*. 2016; 56: 522—528. <https://doi.org/10.1134/S0965544116060049>
- Qiu F., Dai Y., Li Li, Xu Ch., Huang Y., Chen Ch., Wang Y., Jiao L., Yuan H. Synthesis of Cu@FeCo core-shell nanoparticles for the catalytic hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014; 39(1): 436—441.
- Xu M.H., Zhong W., Qi X.S., Au C.T., Deng Y., Du Y.W. Highly stable Fe-Ni alloy nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes: Synthesis, structure and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010; 495(1): 200—204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.121>
- Bahgat M., Paek M.-K., Pak J.-J. Comparative synthesis of nanocrystalline Fe-Ni and Fe-Ni-Co alloys during hydrogen reduction of $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008; 466(1-2): 59—66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.147>
- Azizi A., Yoozbashizadeh H., Sadrnezhaad S.K. Effect of hydrogen reduction on microstructure and magnetic properties of mechanochemically synthesized Fe-16.5Ni-16.5Co nano-powder. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009; 321(18): 2729—2732. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.03.085>
- Li X., Takahashi S. Synthesis and magnetic properties of Fe-Co-Ni nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000; 214(3): 195—203. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00081-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00081-0)
- Dalavi S.B., Theerthagiri J., Raja M.M., Panda R.N. Synthesis, characterization and magnetic properties of nanocrystalline $Fe_xNi_{80-x}Co_{20}$ ternary alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013; 344: 30—34. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.05.026>
- Prasad N.Kr., Kumar V. Microstructure and magnetic properties of equiatomic FeNiCo alloy synthesized by mechanical alloying. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015; 26(12): 10109—10118. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3695-7>
- Zehani K., Bez R., Boutahar A., Hlil E.K., Lassri H., Moscovici J., Mliki N., Bessais L. Structural, magnetic, and electronic properties of high moment FeCo nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014; 591: 58—64. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.208>
- Yang Y., Xu C., Xia Y., Wang T., Li F. Synthesis and microwave absorption properties of FECo nanoplates. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010; 493(1-2): 549—552. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.153>
- Liu X.G., Ou Z.Q., Geng D.Y., Han Z., Jiang J.J., Liu W., Zhang Z.D. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles. *Carbon*. 2010; 48(3): 891—897. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.011>
- Li X., Takahashi S. Synthesis and magnetic properties of Fe-Co-Ni nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000; 214(3): 195—203.
- Muratov D.G., Kozhitov L.V., Kazaryan T.M., Vasil'ev A.A., Popkova A.V., Korovin E.Yu. Synthesis and electromagnetic properties of FeCoNi/C nanocomposites based on polyvinyl alcohol. *Russian Microelectronics*. 2021; 50(8): 657—664. <https://doi.org/10.1134/S1063739721080072>
- Muratov D.G., Kozhitov L.V., Korovushkin V.V., Korovin E.Yu., Popkova A.V., Novotortsev V.M. Synthesis, structure and electromagnetic properties of nanocomposites with threecomponent FeCoNi nanoparticles. *Russian Physics Journal*. 2019; 61(10): 1788—1797. <https://doi.org/10.1007/s11182-019-01602-5>
- Muratov D.G., Kozhitov L.V., Yakushko E.V., Vasil'ev A.A., Popkova A.V., Tarala V.A., Korovin E.Yu. Synthesis, structure and electromagnetic properties of FeCoAl/C nanocomposites. *Modern Electronic Materials*. 2021; 7(3): 99—108. <https://doi.org/10.3897/j.moem.7.3.77105>
- Mondal B.N., Basumallick A., Nath D.N., Cnatopahyuy P.P. Phase evolution and magnetic, behavior of Cu-Ni-Co-Fe quaternary alloys synthesized by ball milling. *Material Chemistry and Physics*. 2009; 116(2): 358—362. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.03.036>
- Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П. Формирование металл-углеродных нанокompозитов на основе наночастиц сплава Cu-Fe и карбонизированного полиакрилонитрида. *Физика и химия обработки материалов*. 2021; (1): 58—66. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2021-1-58-66>
- Vasilev A.A., Dzidziguri E.L., Efimov M.N., Muratov D.G., Karpacheva G.P. Formation of metal-carbon nanocomposites based on Cu-Fe alloy nanoparticles and carbonized polyacrylonitrile. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Materials Treatment*. 2021; (1): 58—66. (In Russ.). <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2021-1-58-66>
- Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. 2000; 61(20): 14095—14107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095>

22. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*. 2007; 143(1–2): 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>

23. Afghahi S.S., Shokuhfar A. Two stepsynthesis, electromagnetic and microwave absorbing properties of FeCo@C core–shell nanostructure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014; 370: 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.040>

24. Родионов В.В. Механизмы взаимодействия СВЧ–излучения с наноструктурированными углеродсодержащими материалами. Дисс. ... канд. физ.–мат. наук. Курск; 2015. 169 с.

Rodionov V.V. Mechanisms of interaction of microwave radiation with nanostructured carbon–containing materials. Diss. Cand. Sci. (Phys.–Mat.). Kursk; 2015. 169 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Муратов Дмитрий Геннадиевич — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Российская Федерация; доцент, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4865-288X>; e-mail: muratov@ips.ac.ru

Кожитов Лев Васильевич — доктор техн. наук, профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>; e-mail: kozitov@misis.ru

Запороцкова Ирина Владимировна — доктор физ.–мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий, Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9486-2482>; e-mail: irinazaporotskova@gmail.com

Попкова Алёна Васильевна — старший научный сотрудник, АО «НИИ НПО «ЛУЧ», ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>; e-mail: popkova-alena@rambler.ru

Тарала Виталий Алексеевич — канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Северо–Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355017, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6688-2681>; e-mail: vitaly-tarala@yandex.ru

Коровин Евгений Юрьевич — канд. физ.–мат. наук, Национальный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, д. 36, Томск, 634050, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5213-2951>; e-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru

Зорин Артём Викторович — аспирант, кафедра технологий материалов электроники, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; e-mail: m1602075@edu.misis.ru

Dmitriy G. Muratov — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, 29 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russian Federation; Associate Professor, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4865-288X>; e-mail: muratov@ips.ac.ru

Lev V. Kozhitov — Dr. Sci. (Eng.), Professor, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>; e-mail: kozitov@misis.ru

Irina V. Zaporotskova — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies; Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9486-2482>; e-mail: irinazaporotskova@gmail.com

Alena V. Popkova — Senior Researcher, JSC “Research Institute NPO “LUCH”, 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>; e-mail: popkova-alena@rambler.ru

Vitaly A. Tarala — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6688-2681>; e-mail: vitaly-tarala@yandex.ru

Evgeniy Yu. Korovin — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk 634050, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5213-2951>; e-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru

Artem V. Zorin — Postgraduate Student, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e-mail: m1602075@edu.misis.ru

Поступила в редакцию 04.03.2023; поступила после доработки 04.05.2023; принята к публикации 07.06.2023
Received 4 March 2023; Revised 4 May 2023; Accepted 7 June 2023

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 2. С. 122—136.
DOI: 10.17073/1609-3577-2023-2-122-136

УДК 536.21; 537.32

Тепловые и термоэлектрические свойства керамики из оксида цинка, легированной металлами

© 2023 г. А. В. Пашкевич^{1,2,✉}, А. К. Федотов¹, Е. Н. Подденежный³,
Л. А. Близнюк⁴, В. В. Ховайло⁵, В. В. Федотова⁴, А. А. Харченко¹

¹ *Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Республика Беларусь*

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

³ *Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого,
просп. Октября, д. 48, Гомель, 246029, Республика Беларусь*

⁴ *Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению,
ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь*

⁵ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: alexei.pashkevich@yandex.by

Аннотация. Изучены тепловые, электрические и термоэлектрические свойства керамик $ZnO-Me_xO_y$ с $1 \leq x, y \leq 3$, где $Me = Al, Co, Fe, Ni, Ti$. Образцы изготовлены на основе керамической технологии спекания порошковых смесей двух или более оксидов в открытой атмосфере с вариациями температуры и продолжительности отжига. Структурно–фазовые исследования керамик указывают на то, что добавление порошков легирующих агентов Me_xO_y в порошок ZnO со структурой вюрцита после процесса синтеза приводит к выделению вторичных фаз типа шпинелей $Zn_x(Me)_yO_4$ и росту пористости полученных керамик в 4 раза. Исследования теплопроводности при комнатной температуре указывают на преобладание решеточного вклада. Уменьшение теплопроводности при легировании обусловлено увеличением рассеяния фононов вследствие воздействия следующих факторов: размерный фактор при замещении ионов цинка в кристаллической решетке ZnO (вюрцит) ионами металлов из добавляемых оксидов Me_xO_y ; образование дефектов — точечных, границ зерен (измельчение микроструктуры); рост

© 2023 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.

пористости (снижения плотности); формирование частиц дополнительных фаз (типа шпинелей $Zn_x(Me)_yO_4$). Действие перечисленных факторов при замещении ионов цинка металлами (Co, Al, Ti, Ni, Fe) приводит к увеличению термоэлектрической добротности ZT на четыре порядка (за счет уменьшения удельного электросопротивления и теплопроводности при относительно небольшом снижении коэффициента термоЭДС). Причиной снижения электросопротивления является образующееся при увеличении продолжительности отжига более равномерное перераспределение ионов легирующих металлов в решетке вюрцита, приводящее к росту числа донорных центров.

Ключевые слова: керамика, оксид цинка, плотность, теплопроводность, рассеяние фононов, термоэлектрическая добротность

Благодарность. Исследование выполнено за счет Государственной программы научных исследований «Физматтех, новые материалы и технологии» (Беларусь) по гранту № 1.15.1.

Для цитирования: Пашкевич А.В., Федотов А.К., Подденежный Е.Н., Близняк Л.А., Ховайло В.В., Федотова В.В., Харченко А.А. Тепловые и термоэлектрические свойства керамики из оксида цинка, легированной металлами. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(2): 122—136. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-122-136>

Thermal and thermoelectric properties of zinc oxide ceramics alloyed with metals

A. V. Pashkevich^{1,2,✉}, A. K. Fedotov¹, E. N. Poddenezhny³, L. A. Bliznyuk⁴,
V. V. Khovaylo⁵, V. V. Fedotova⁴, A. A. Kharchanko¹

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

² *Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Ave., Minsk 220030, Republic of Belarus*

³ *Sukhoi State Technical University of Gomel,
48 Oktyabrya Ave., Gomel 246746, Republic of Belarus*

⁴ *Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus*

⁵ *National University of Science and Technology “MISIS”,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: alexei.pashkevich@yandex.by*

Abstract. The paper studies the thermal, electrical and thermoelectric properties of $ZnO-Me_xO_y$ ceramics with $1 \leq x, y \leq 3$, where $Me = Al, Co, Fe, Ni, Ti$. The samples were made on the basis of ceramic sintering technology of powder mixtures of two or more oxides in an open atmosphere with variations in temperature and duration of annealing. Structural and phase studies of ceramics indicate that the addition of powders of Me_xO_y alloying agents to ZnO powder with a wurtzite structure after the synthesis process leads to the release of secondary phases such as $Zn_x(Me)_yO_4$ spinels and a 4-fold increase in the porosity of the resulting ceramics. Studies of thermal conductivity at room temperature indicate the predominance of the lattice contribution. The decrease in thermal conductivity during doping is due to an increase in phonon scattering due to the influence of the following factors: (1) the size factor when replacing zinc ions in the ZnO (wurtzite) crystal lattice with metal ions from the added Me_xO_y oxides; (2) the formation of defects – point, grain boundaries (microstructure grinding); (3) increase in porosity (decrease in density); and (4) formation of additional phase particles (such as spinels $Zn_x(Me)_yO_4$). The effect of these factors in the substitution of zinc ions with metals (Co, Al, Ti, Ni, Fe)

leads to an increase in the thermoelectric Q -factor of ZT by 4 orders of magnitude (due to a decrease in electrical resistivity and thermal conductivity with a relatively small decrease in the coefficient of thermal EMF). The reason for the decrease in electrical resistance is the more uniform redistribution of alloying metal ions in the wurtzite lattice, resulting in an increase in the number of donor centers, formed with an increase in the duration of annealing.

Keywords: ceramics, zinc oxide, density, thermal conductivity, phonon scattering, thermoelectric figure of merit

Acknowledgments: This research was funded by the State program of scientific research “PhysMatTech, New Materials and Technologies” (Belarus) under grant number 1.15.1.

For citation: Pashkevich A.V., Fedotov A.K., Poddenezhny E.N., Bliznyuk L.A., Khovaylo V.V., Fedotova V.V., Kharchanko A.A. Thermal and thermoelectric properties of zinc oxide ceramics alloyed with metals. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(2): 122—136. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-122-136>

Введение

Оксид цинка обладает уникальным сочетанием физических свойств при большом разнообразии способов получения, что на протяжении многих десятилетий делает его объектом пристального внимания многих исследователей. Керамические материалы на основе ZnO находят все более широкое применение в датчиках и преобразователях различных видов энергии в электрическую [1, 2], газовых сенсорах [3], в силовой электронике, где отвод тепла имеет большое значение [4], и других приложениях. Для улучшения свойств и расширения области применения этих материалов в настоящее время особое внимание уделяется поиску различных комбинаций легирующих элементов, в частности переходных металлов (ПМ). Керамики имеют ряд преимуществ по сравнению с монокристаллами, поликристаллическими слитками и тонкими пленками, а также другими видами материалов на основе ZnO, полученными по более дорогим технологиям. Керамические технологии позволяют изготавливать изделия различной формы и размеров и с разной морфологией их структурных включений (зерен и фаз). Это позволяет эффективно управлять функциональными свойствами керамики путем изменения температуры, атмосферы, длительности синтеза и последующих термообработок, а также типа легирующих агентов, добавленных в исходные порошковые смеси [5—10]. Однако для создания композиций с необходимым набором свойств требуется изучение корреляций между структурой (фазовым и химическим составом), морфологией (форма зерен, пористость, их распределение по размерам и др.), электрофизическими и тепловыми свойствами композиционных керамики на основе оксида цинка, а также поиск экономичных технологий их получения [5—7, 11, 12].

В данной работе исследуются корреляции, направленные на применение керамики на основе

ZnO в качестве термоэлектрических материалов n -типа проводимости, которые могут быть весьма перспективными, поскольку обладают высокой подвижностью электронов, термической стабильностью и коррозионной стойкостью, а также низкой токсичностью. Однако теплопроводность нелегированного ZnO настолько велика, что показатель безразмерной термоэлектрической добротности ZT оказывается существенно ниже, чем требуется для практического использования. Показатель термоэлектрической добротности можно определить по следующей формуле:

$$ZT = \frac{S^2 T}{(\kappa_p + \kappa_e) \rho}; \quad (1)$$

$$\kappa = \kappa_p + \kappa_e = \lambda C_p d_0, \quad (2)$$

здесь Z — добротность; T — абсолютная температура; S — коэффициент термоЭДС; ρ — удельное сопротивление; κ_p — коэффициент решеточной теплопроводности; κ_e — коэффициент электронной теплопроводности; λ — коэффициент температуропроводности; C_p — удельная изобарная теплоемкость; d_0 — плотность образцов.

Следовательно, в контексте термоэлектрических приложений важно существенно снизить высокие значения коэффициента теплопроводности κ (он состоит из двух вкладов — решеточного κ_p и электронного κ_e) и удельного сопротивления ρ , одновременно не снижая значения S .

В этом смысле легирование превращается в один из основных инструментов согласования значений κ , S и ρ для увеличения термоэлектрической добротности ZT в соотношении (1). Поскольку измерение напрямую коэффициента теплопроводности κ — это очень трудоемкий процесс, для оценки последнего часто используют более простую методику — измерение коэффициента температуропроводности λ осуществляется методом лазерной вспышки.

В литературе описан широкий набор вариантов легирования материалов на основе ZnO для изменения их микроструктуры с целью согласования термоэлектрических и транспортных свойств. В работах [13—19] приведены данные по влиянию на термоэлектрические и транспортные свойства таких легирующих элементов, как Al, Bi, Co, Fe, Ni, Ga, Mn, Sb, Sn, а также их двойных комбинации. Упомянутые выше работы содержат полезную информацию о корреляции между структурой и разнообразными свойствами в результате легирования. В то же время в них отсутствует систематическое исследование такой взаимосвязи между термоэлектрическими и тепловыми свойствами, а также такими характеристиками, как микроструктура и фазовый состав, морфология (пористость, размер зерен), как в пленках, так и в керамиках [20, 21]. Большое количество экспериментальных и теоретических исследований показало, что существует два эффективных метода снижения теплопроводности: формирование сплавов замещения, а также их наноструктурирование (например, путем снижения размеров зерен, введения пор и наноразмерных фаз) [22].

Ниже представлены результаты исследования керамики из оксида цинка и оксидов металлов типа $ZnO-Me_xO_y$ с $1 \leq x, y \leq 3$, где $Me = Al, Co, Fe, Ni, Ti$ с целью изучения влияния их состава на сочетание термоэлектрических, тепловых и электрических свойств.

Образцы и методы исследования

Образцы на основе ZnO изготавливали на основе керамической технологии спекания порошковых смесей в открытой атмосфере. В качестве исходных компонентов для приготовления шихты

использовали порошки ZnO и оксидов Me_xO_y следующих составов: 10 % (вес.) CoO, 3—5 % (вес.) Al_2O_3 , 10 % (вес.) TiO_2 . В изученных образцах керамики при расчете исходной шихты использовали формулу $(ZnO)_{100-z}(Me_xO_y)_z$, где $z = 3 \div 10$ — масса порошков оксидов металлов в исследуемых образцах в весовых процентах. Большинство образцов получали прессованием таблеток с использованием одноэтапного процесса спекания, а для изготовления образцов $(ZnO)_{90}(CoO)_{10-2}$ после таблетирования применяли двухэтапный процесс, описанный в работах [23, 24]. Детали составов и режимов отжига для образцов приведены в табл. 1. Образцы 3 и 5 отличаются происхождением исходных порошков ZnO.

Структуру основной фазы и фазовый состав синтезированных образцов определяли с помощью рентгенодифракционного анализа (РДА), который выполняли при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 М с использованием CuK_{α} -излучения. Обработку данных осуществляли при помощи программ Math!(3.14 Build 238) и FullProf путем разложения рентгенограмм на сумму интегральных интенсивностей. Из кристаллографической базы данных для идентификации фаз в керамиках использовали следующие номера карточек:

- ZnO № 96–900–4179;
- $ZnFe_2O_4$ № 96–900–5108;
- $ZnCo_2O_4$ № 96–591–0137 (или Co_3O_4 № 96–900–5888);
- Zn_2TiO_4 № 96–900–1693;
- $ZnAl_2O_4$ № 96–900–6202.

В программе FullProf используется анализ, основанный на методе Ритвельда (полнопрофильный анализ), применяемом в нейтроно- и рентгенографии [25]. Исследование морфологии структуры и химического состава синтезированных керамики

Таблица 1 / Table 1

Маркировка составов и режимы получения исследованных образцов
 Test specimen composition and synthesis mode notations

| № п/п | Образец | Температура предварительного/окончательного спекания, К | Время предварительного/окончательного спекания, ч |
|-------|--|---|---|
| 1 | ZnO | 1373 | 2 |
| 2 | $(ZnO)_{90}(CoO)_{10-2}^*$ | 1173/1473 | 2/2 |
| 3 | $(ZnO)_{97}(Al_2O_3)_3$ | 1473 | 3 |
| 4 | $(ZnO)_{95}(Al_2O_3)_5$ | 1473 | 3 |
| 5 | $(ZnO)_{97}(Al_2O_3)_3$ | 1473 | 3 |
| 6 | $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(NiO)_{0,5}$ | 1473 | 3 |
| 7 | $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(Fe_2O_3)_{0,5}$ | 1473 | 3 |
| 8 | $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(Fe_3O_4-SiO_2)_{0,5}$ | 1473 | 3 |
| 9 | $(ZnO)_{90}(TiO_2)_{10}$ | 1473 | 3 |

*Цифра «2» в конце обозначения образца означает использование двухстадийного отжига.

выполняли на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) Tescan Vega 3LMU и LEO 1455 VP, снабженных приставками микрорентгенофлуоресцентного анализа (EDX). Приставки EDX позволили определить концентрации химических элементов, входящих в состав композитов. Особенности использования и результаты применения указанных методик приведены в публикации [26].

Для измерения электросопротивления ρ , коэффициента термоЭДС S и плотности d при комнатной температуре из таблеток синтезированных керамик вырезали прямоугольные образцы шириной 2—3 мм и длиной 7—10 мм. На торцы изучаемых образцов ультразвуковым паяльником наносили индий, что способствовало более равномерному распределению тока и температуры по образцу и снижению теплового сопротивления. Коэффициент Зеебека S и удельное электросопротивление ρ измеряли при комнатной температуре при помощи измерительной системы с использованием перемещаемого градиентного нагревателя с медным наконечником, мультиметров Agilent 34410A и Agilent 34411A. Контроль температуры на концах образца, помещенного в измерительную систему, осуществлялся с помощью платиновых термометров РТ-100М. Измерение температуропроводности λ проводили на образцах керамик размерами 8 : 8 : 1,5 мм³ в диапазоне температур $T = 300 \div 573$ К методом лазерной вспышки на анализаторах LFA 467 (Netzch, Германия) и ТС-1000 (Ulvac-Riko, Япония).

Структура и фазовый состав композиционных керамик

Результаты, полученные методами РДА и EDX (рис. 1 и табл. 2), свидетельствуют о том, что добавление в оксид цинка ZnO оксидов металлов CoO, Al₂O₃, TiO₂ приводит к образованию, помимо вюрцитной (гексагональная сингония) фазы ZnO (образец 1, см. рис. 1, а и рис. 1, е), дополнительных фаз Zn_{*x*}(Me)_{*y*}O₄ кубической сингонии (ZnCo₂O₄, ZnAl₂O₄, Zn₂TiO₄, ZnFe₂O₄ при легировании Co, Al, Ti, Fe соответственно), где $x = 1 \div 2$, $y = 1 \div 2$ (образцы 2—9, см. рис. 1, а и рис. 1, б—д) [27]. Так, максимумы интенсивности на дифрактограмме для образца с примесью 10 % (вес.) CoO (см. образец 2, рис. 1, а), изготовленного двухэтапным отжигом, демонстрируют относительно небольшое содержание фазы ZnCo₂O₄ (или Co₃O₄) при условии, что большинство ионов Co заместило ионы Zn в решетке ZnO [22].

Дифрактограммы образцов, представленные на рис. 1, а, свидетельствуют о том, что добавление 3—5 % (вес.) Al₂O₃ (образцы 3—8), 10 % (вес.) TiO₂ (образец 9) в керамику оксида цинка, помимо внедрения ионов Al и Ti в решетку вюрцитной фазы ZnO (см. рис. 1, б, е) приводит к образованию кубических фаз Zn_{*x*}(Me)_{*y*}O₄: ZnAl₂O₄ при легировании алюминием [28] (образцы 3—8, см. рис. 1, г, д, рис. 2, з), Zn₂TiO₄ при легировании титаном (образец 9) [18]. В образцах 6—8 добавление 0,5 % (вес.) NiO [29], Fe₂O₃, Fe₃O₄-SiO₂ также приводит к образованию фаз Zn_{*x*}(Me)_{*y*}O₄ в малом количе-

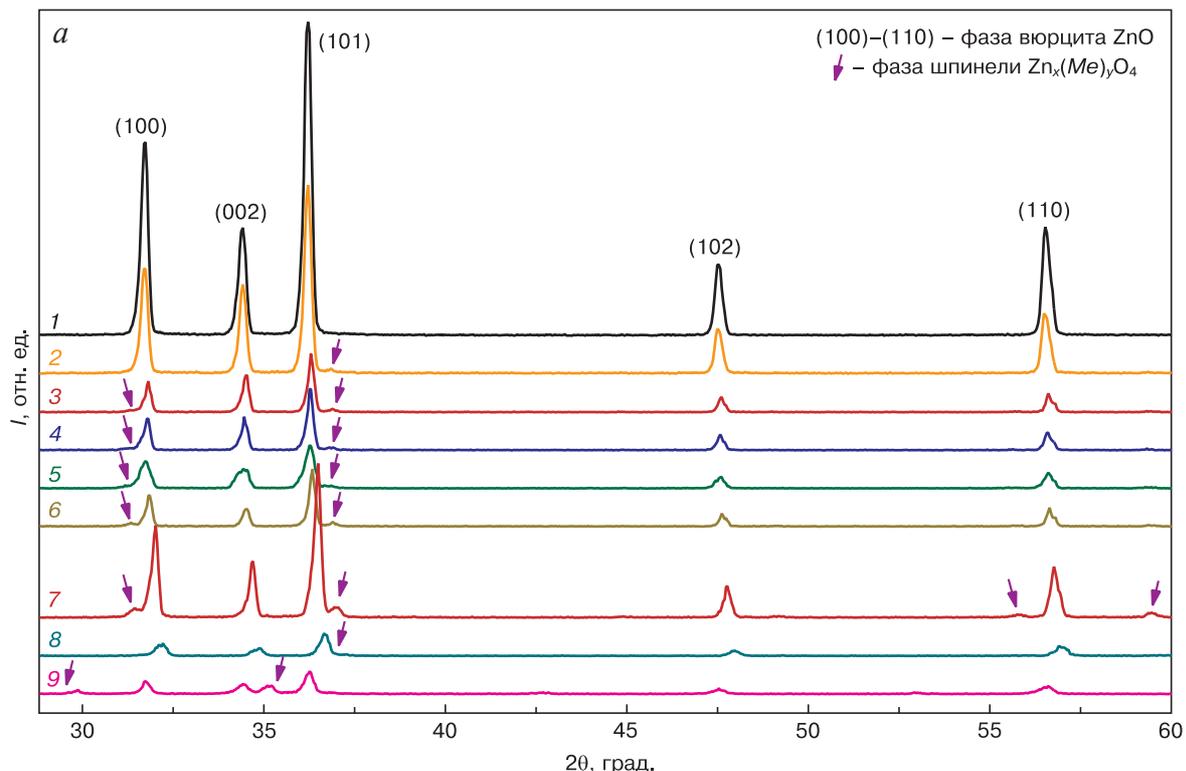


Рис. 1 (начало) / Fig. 1 (beginning)

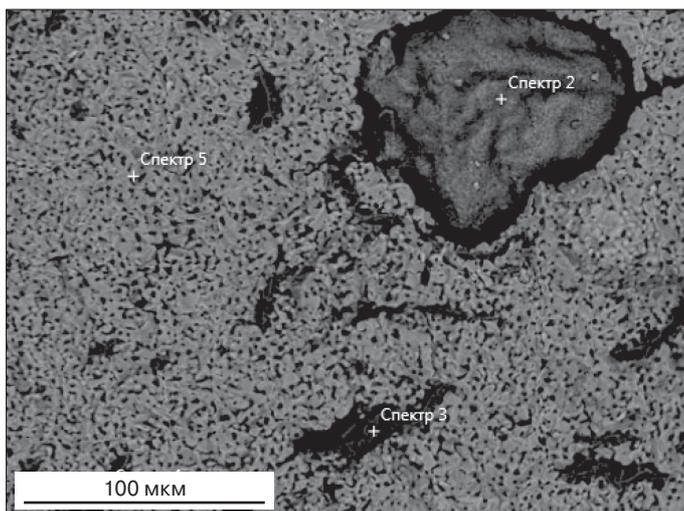
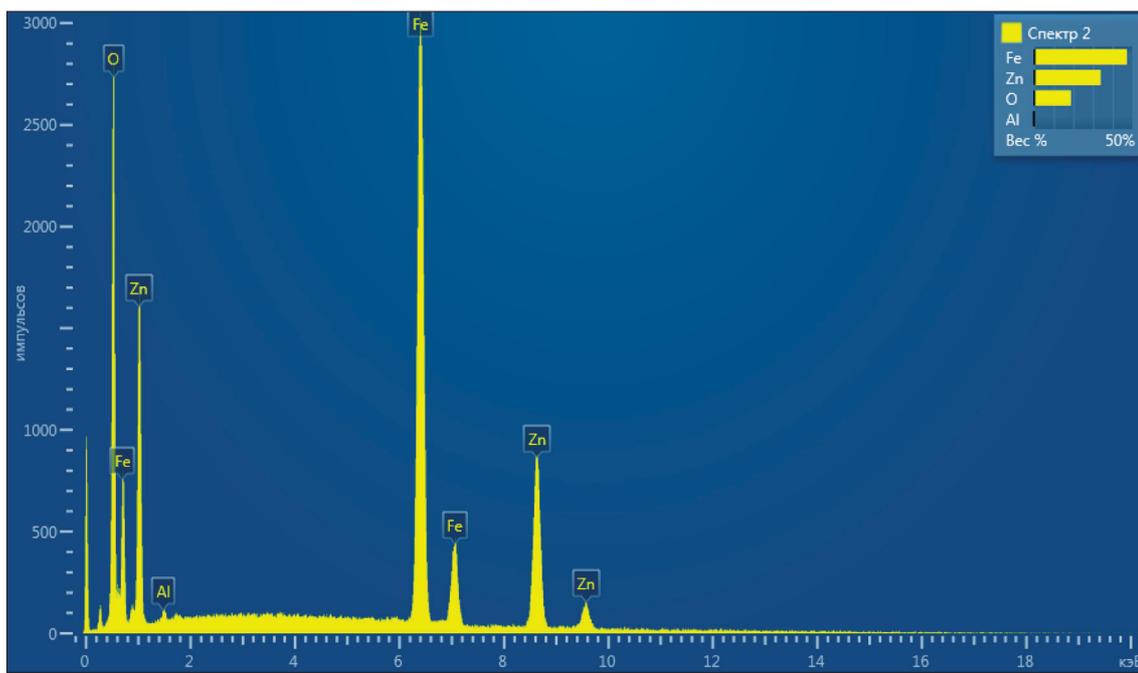
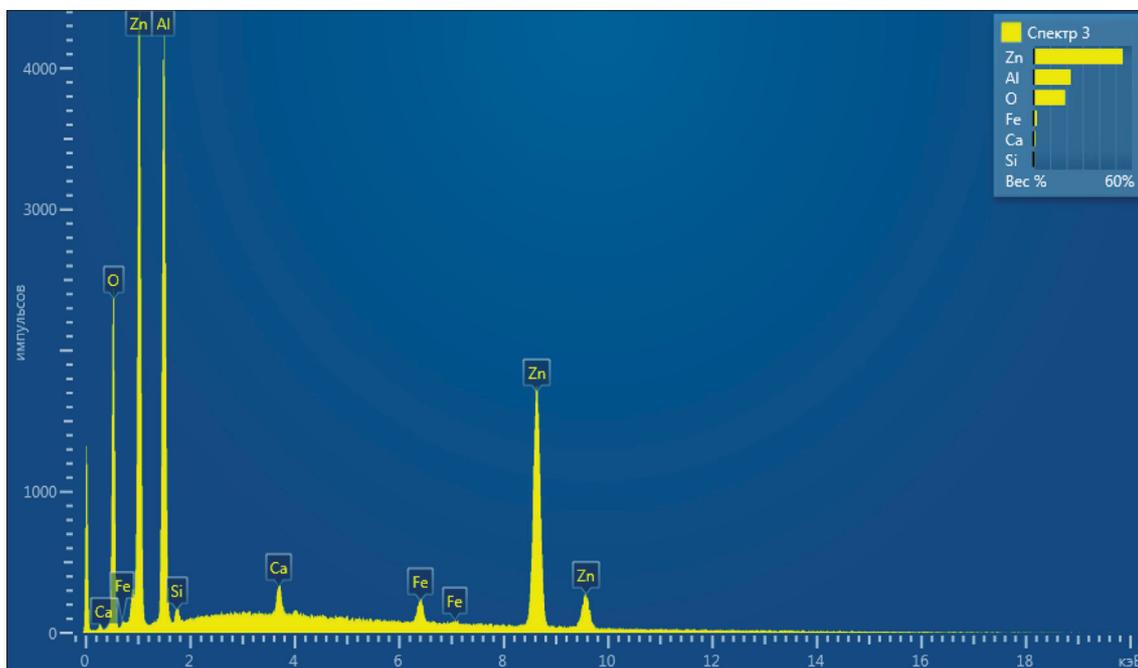


Рис. 1 (продолжение) / Fig. 1 (continuation)

б



б



в

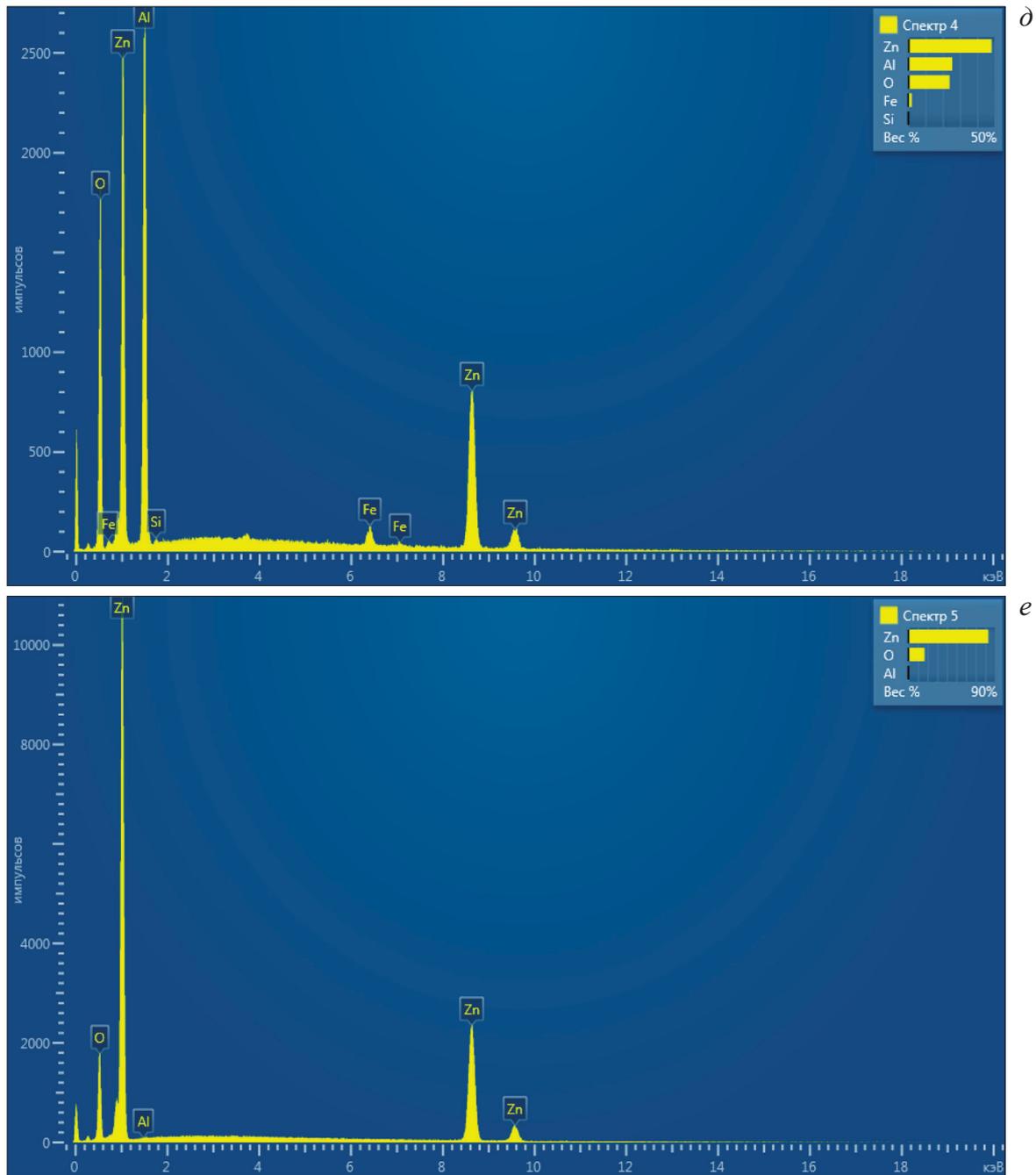


Рис. 1. Рентгенограммы керамик на основе ZnO (а) и результаты EDX (б) с распределениями элементов (в–е) для $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0.5}$:
 1 – ZnO; 2 – $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10-2}$; 3 – $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$; 4 – $(\text{ZnO})_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$; 5 – $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$; 6 – $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0.5}$;
 7 – $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.5}$; 8 – $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0.5}$; 9 – $(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$
 Fig. 1. (a) X-ray patterns for ZnO based ceramic, (б) EDX data for element distributions (в–е) for $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0.5}$:
 (1) ZnO; (2) $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10-2}$; (3) $\text{ZnO}_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$; (4) $\text{ZnO}_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$; (5) $\text{ZnO}_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$; (6) $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0.5}$;
 (7) $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.5}$; (8) $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0.5}$; (9) $(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$

стве, например ZnFe_2O_4 [14, 20, 21] для образца $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0.5}$ (8), что наблюдается на рис. 1, в.

Измеренные параметры решетки из РДА позволили оценить рентгеновские плотности веществ d_1, d_2, d_3 (в $\text{кг}/\text{м}^3$) с помощью соотношений:

– для фазы ZnO

$$d_1 = \frac{N_1 A_1}{V_1} = N_1 A_1 / \left(\frac{6a^2 \sqrt{3}}{4} C \right) = \frac{2N_1 A_1}{3\sqrt{3}a^2 c}; \quad (3)$$

– для фазы $\text{Zn}_x(\text{Me})_y\text{O}_4$

$$d_2 = \frac{N_2 A_2}{V_2} = \frac{N_2 A_2}{b^3}; \quad (4)$$

– для суммы фаз $\text{ZnO} + \text{Zn}_x(\text{Me})_y\text{O}_4$

$$d_3 = \frac{100-z}{100} d_1 + \frac{z}{100} d_2 = \frac{100-z}{100} \frac{N_1 A_1}{V_1} + \frac{z}{100} \frac{N_2 A_2}{V_2} = \frac{100-z}{100} \frac{2N_1 A_1}{3\sqrt{3}a^2 c} + \frac{z}{100} \frac{N_2 A_2}{b^3}. \quad (5)$$

Здесь $V_1 = \frac{6a^2\sqrt{3}}{4}C$ — объем гексагональной эле-

ментарной ячейки; $N_1 = 6$ — количество атомов в элементарной гексагональной ячейке; $N_2 = 4$ — количество атомов в кубической элементарной ячейке; A_i — вес одного атома в единицах а.е.м. (1 а.е.м. = $1,66 \cdot 10^{-24}$ г), $A_1 = 81$ (для ZnO), $A_2 = 242$ для Zn_2TiO_4 , 183 для $ZnAl_2O_4$, 247 для $ZnCo_2O_4$; a, c — параметры решетки для ZnO (тип вюрцит); b — параметр решетки для $Zn_x(Me)_yO_z$ (тип шпинель); $z = 3-10\%$ (вес.) — весовое содержание примеси, за исключением образца $(ZnO)_{90}(CoO)_{10-2}$ (2), где, ввиду высокой растворимости CoO в вюрците, z бралось равным единице в формуле (5).

Полученные с использованием соотношений (3)—(5) значения рентгеновской плотности d_1, d_2, d_3 представлены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что рентгеновская плотность d_1 самой фазы ZnO (т. е. без наличия $Zn_x(Me)_yO_4$) в образцах 2—9 слабо зависит от типа и количества легирующего агента. В то же время рентгеновская плотность конечной керамики d_3 при добавлении в ZnO оксидов металлов в образцах 2—9 снижается в сравнении с d_1 . Это можно объяснить тем, что подавляющее большинство оксидов Al_2O_3 и TiO_2 в массовом эквиваленте уходит на образование шпинелей $ZnAl_2O_4$ и Zn_2TiO_4 кубической сингонии, рентгеновская плотность d_2 которых ниже рентгеновской плотности ZnO d_1 гексагональной сингонии.

Различия между рентгеновской плотностью d_1 (ZnO), d_3 (ZnO + $Zn_x(Me)_yO_4$) и плотностью ко-

нечных образцов d_0 (см. табл. 2), определенной методом взвешивания, обусловлены наличием пор в керамиках. Это позволило рассчитать пористость образцов по формуле (6) для ZnO (образец 1) и по формуле (7) для образцов 2—9:

$$\Pi = \left(1 - \frac{d_0}{d_1}\right) \times 100\%; \quad (6)$$

$$\Pi = \left(1 - \frac{d_0}{d_3}\right) \times 100\%. \quad (7)$$

Как видно из табл. 2, при добавлении оксидов Me_xO_y к порошкам ZnO пористость керамик возрастает до 42 %, что, вероятно, обусловлено как наличием дополнительной фазы шпинели $Zn_x(Me)_yO_4$ (образец 4), так и различиями в исходных порошках, а также различием режимов отжига нелегированного и легированного оксида цинка.

Результаты исследования с помощью СЭМ представлены на рис. 2. В легированном образце $(ZnO)_{90}(CoO)_{10-2}$, полученном по двухступенчатой технологии, наблюдается некоторое снижение размеров зерен (см. рис. 2, б) по сравнению с образцом нелегированного оксида цинка (см. рис. 2, а). Авторами статьи ранее было показано, что размеры зерен в керамиках с добавлением оксидов железа, полученных при использовании одноступенчатой технологии отжига, также были больше, чем в аналогичных керамиках, изготовленных по двухступенчатой технологии [20, 21]. Поэтому авторы связывают снижение размеров зерен в образцах,

Таблица 2 / Table 2

Рассчитанные значения параметров керамик на основе ZnO
Calculated parameters of ZnO based ceramics

| № | Образец | a/c (для ZnO), нм | b (для $Zn_x(Me)_yO_4$), нм | d_1 , кг/м ³ | d_2 , кг/м ³ | d_3 , кг/м ³ | d_0 , кг/м ³ | Π , % |
|---|--|------------------------|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------|
| 1 | ZnO | 0,324719/ 0,519646 | — | 5667 | — | — | 5036 | 11 |
| 2 | $(ZnO)_{90}(CoO)_{10-2}$ | 0,324949/ 0,519748 | 0,807038 (или 0,86969 для Co_3O_4) | 5658 | 3120 | 5633 | 4450 | 21 |
| 3 | $(ZnO)_{97}(Al_2O_3)_3$ | 0,324770/ 0,519884 | 0,807548 | 5663 | 2307 | 5562 | 4200 | 24 |
| 4 | $(ZnO)_{95}(Al_2O_3)_5$ | 0,324964/ 0,520207 | 0,808657 | 5653 | 2298 | 5485 | 3200 | 42 |
| 5 | $(ZnO)_{97}(Al_2O_3)_3$ | 0,324563/ 0,519568 | 0,807476 | 5674 | 2308 | 5573 | 4780 | 14 |
| 6 | $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(NiO)_{0,5}$ | 0,324813/ 0,519993 | 0,808001 | 5660 | 2303 | 5531 | 4260 | 23 |
| 7 | $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(Fe_2O_3)_{0,5}$ | 0,325265/ 0,520535 | 0,810126 | 5639 | 2285 | 5510 | 4300 | 22 |
| 8 | $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(Fe_3O_4-SiO_2)_{0,5}$ | 0,325199/ 0,520596 | 0,808865 | 5640 | 2296 | 5512 | 4100 | 26 |
| 9 | $(ZnO)_{90}(TiO_2)_{10}$ | 0,325040/ 0,520823 | 0,846505 | 5643 | 2649 | 5344 | 5240 | 2 |

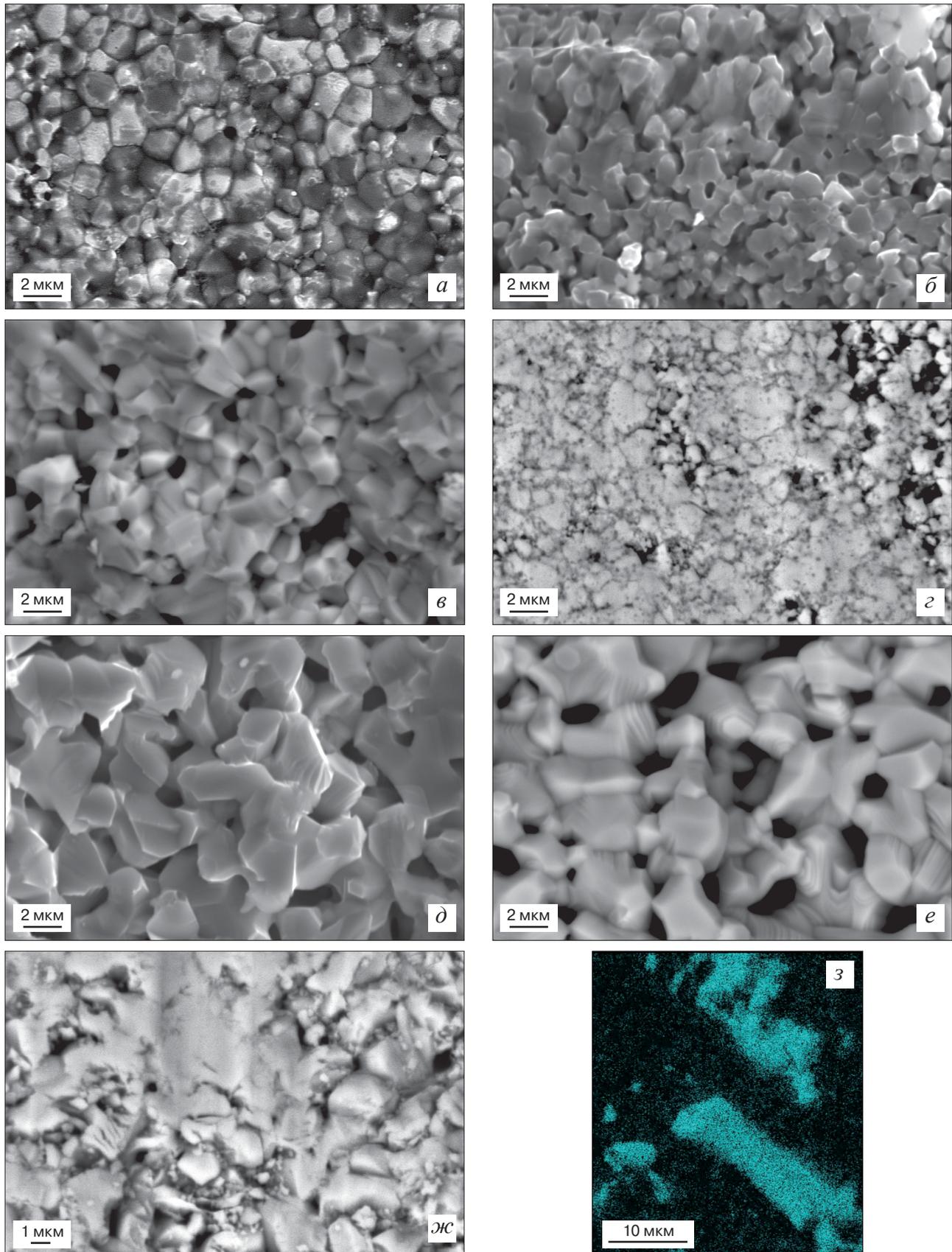


Рис. 2. СЭМ-изображения керамик ZnO (а), $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10-2}$ (б), $(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$ (в), $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ (образец 5) (г), $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.5}$ (д), $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0.5}$ (е), $(\text{ZnO})_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$ (ж) и распределение алюминия в EDX для $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0.5}$ (з)

Fig. 2. SEM images of ceramics: (a) ZnO, (б) $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10-2}$, (в) $(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$, (г) $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ (Specimen 5), (д) $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.5}$, (е) $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0.5}$, (ж) $(\text{ZnO})_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$ and (з) EDX aluminum distribution for $(\text{ZnO})_{96.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0.5}$

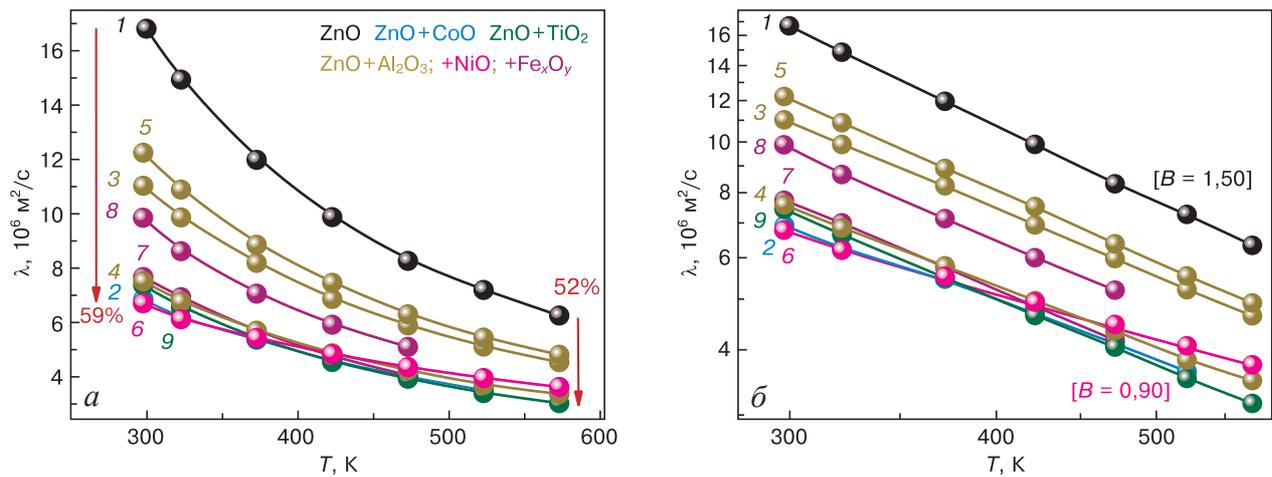


Рис. 3. Температурные зависимости температуры теплопроводности λ керамик в линейном (а) и двойном логарифмическом (б) масштабах:
 1 — ZnO; 2 — $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10-2}$; 3 — $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$; 4 — $(\text{ZnO})_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$; 5 — $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$; 6 — $(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0,5}$; 7 — $(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,5}$; 8 — $(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0,5}$; 9 — $(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$

Fig. 3. Temperature conductivity λ of test ceramics as a function of temperature in (a) linear and (б) double logarithmic scales:
 (1) ZnO; (2) $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10-2}$; (3) $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$; (4) $(\text{ZnO})_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$; (5) $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$; (6) $(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0,5}$; (7) $(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,5}$; (8) $(\text{ZnO})_{96,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0,5}$; (9) $(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$

изготовленных на основе двухэтапного отжига, с увеличением числа центров рекристаллизации, возникших на границах гранул таблетированных образцов в результате второго помола. При этом из рис. 2 следует, что образцы с меньшей плотностью имеют большие размеры зерен.

ставлены на рис. 3, а. Эти зависимости можно описать гиперболическим законом типа

$$\lambda(T) \sim T^{-B}, \tag{8}$$

где показатель степени B , согласно табл. 3, лежит в диапазоне $B \approx 0,90 \div 1,50$. Значения параметра B были определены из наклонов прямых $\lg \lambda - \lg T$ на рис. 3, б. Как видно из рис. 3, а, теплопроводность при комнатной температуре снижалась в результате легирования керамик несколько сильнее, чем при высоких температурах. Это можно связать с уменьшением роли решеточного вклада в теплопроводность при увеличении температуры [14, 18, 22, 28, 29].

Тепловые свойства композиционных керамик

На изготовленных образцах были измерены коэффициент термоЭДС S и удельное электросопротивление ρ при комнатной температуре (300 К), а также теплопроводность $\lambda(T)$ в диапазоне температур 300—600 К. Зависимости $\lambda(T)$ пред-

Таблица 3 / Table 3

Экспериментальные значения теплопроводности λ , показателей степени в зависимостях (8)—(10), электронного κ_e и решеточного $\kappa_p \approx \kappa$ вкладов в теплопроводность κ для образцов керамик при 300 К

Experimental temperature conductivity λ , exponents in Eqs. (8)—(10), electron κ_e and lattice $\kappa_l \approx \kappa$ contributions to heat conductivity κ for ceramic specimens at 300 K

| № | Образец | $\lambda, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ | A | B | C | $\kappa_e, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ | $\kappa_p, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ |
|---|--|---|-------------|------|------|--|--|
| 1 | ZnO | 16,8 | 0,23 | 1,50 | 1,27 | $1,19 \cdot 10^{-7}$ | 43,05 |
| 2 | $(\text{ZnO})_{90}(\text{CoO})_{10-2}$ | 6,94 | 0,20 (0,23) | 1,14 | 0,93 | $2,21 \cdot 10^{-7}$ | 16,36 |
| 3 | $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ | 11,1 | 0,25 | 1,33 | 1,09 | $2,59 \cdot 10^{-5}$ | 23,98 |
| 4 | $(\text{ZnO})_{95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_5$ | 7,60 | 0,26 | 1,20 | 0,96 | $1,46 \cdot 10^{-4}$ | 12,66 |
| 5 | $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ | 12,3 | 0,25 | 1,41 | 1,16 | $4,59 \cdot 10^{-5}$ | 30,27 |
| 6 | $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{NiO})_{0,5}$ | 6,79 | 0,25 | 0,90 | 0,65 | $1,56 \cdot 10^{-3}$ | 14,91 |
| 7 | $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,5}$ | 7,76 | 0,25 | 1,35 | 1,08 | $8,56 \cdot 10^{-7}$ | 17,18 |
| 8 | $(\text{ZnO})_{97}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2)_{0,5}$ | 9,92 | 0,25 | 1,39 | 1,11 | $1,16 \cdot 10^{-6}$ | 20,95 |
| 9 | $(\text{ZnO})_{90}(\text{TiO}_2)_{10}$ | 7,46 | 0,24 | 1,32 | 1,08 | $2,31 \cdot 10^{-4}$ | 20,05 |

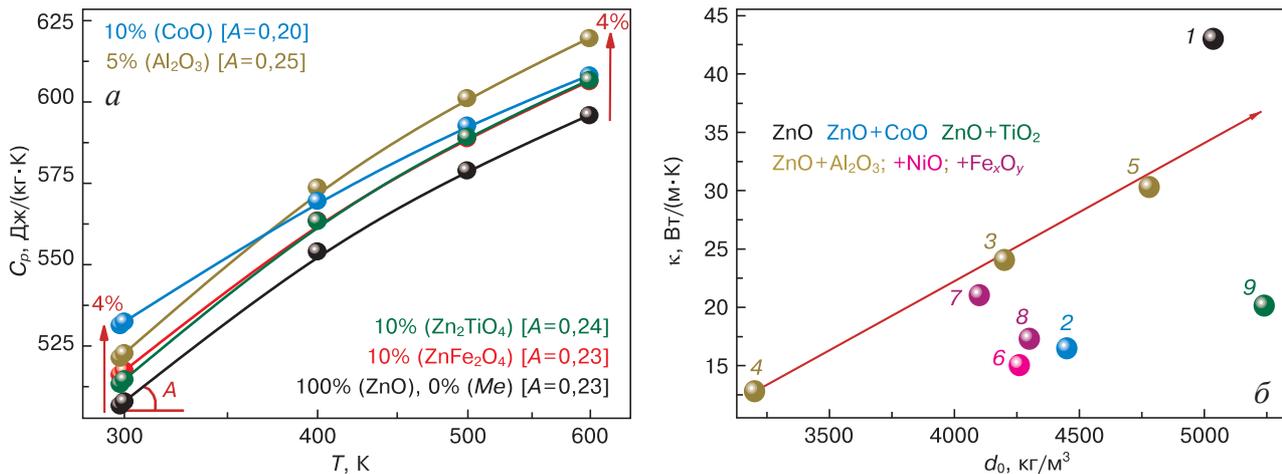


Рис. 4. Температурные зависимости удельной изобарной теплоемкости C_p сумм веществ в процентном соотношении (а) [31] и зависимость теплопроводности κ от плотности d_0 исследованных керамик при $T = 300$ К в линейном масштабе (б): б: 1 — ZnO; 2 — (ZnO)₉₀(CoO)₁₀₋₂; 3 — (ZnO)₉₇(Al₂O₃)₃; 4 — (ZnO)₉₅(Al₂O₃)₅; 5 — (ZnO)₉₇(Al₂O₃)₃; 6 — (ZnO)_{96.5}(Al₂O₃)₃(NiO)_{0.5}; 7 — (ZnO)_{96.5}(Al₂O₃)₃(Fe₂O₃)_{0.5}; 8 — (ZnO)_{96.5}(Al₂O₃)₃(Fe₃O₄-SiO₂)_{0.5}; 9 — (ZnO)₉₀(TiO₂)₁₀

Fig. 4. (a) Temperature dependences of isobaric specific heat C_p of total materials in percents [31] and (б) heat conductivity κ as a function of density d_0 for test ceramics at $T = 300$ K in a linear scale. б: (1) ZnO; (2) (ZnO)₉₀(CoO)₁₀₋₂; (3) (ZnO)₉₇(Al₂O₃)₃; (4) (ZnO)₉₅(Al₂O₃)₅; (5) (ZnO)₉₇(Al₂O₃)₃; (6) (ZnO)_{96.5}(Al₂O₃)₃(NiO)_{0.5}; (7) (ZnO)_{96.5}(Al₂O₃)₃(Fe₂O₃)_{0.5}; (8) ZnO_{96.5}(Al₂O₃)₃(Fe₃O₄-SiO₂)_{0.5}; (9) (ZnO)₉₀(TiO₂)₁₀

Для определения температурных зависимостей теплопроводности $\kappa(T)$ образцов необходимо знать их значения теплоемкости C_p и плотности d_0 , что следует из приведенного выше соотношения (2). Температурные зависимости удельной изобарной теплоемкости $C_p(T)$ в диапазоне температур 300—600 К для исследуемых образцов оценивали по методу Неймана—Коппа [30]. Зависимости $C_p(T)$ фаз, заимствованные из литературы [31], представлены на рис. 4, а. В этом методе, теплоемкость легированных керамик приближенно вычисляется как сумма теплоемкостей фаз, входящих в их состав, с учетом их масс в керамике: $(ZnO)_{100-z}(Me_xO_y)_z$, где $z = 3 \div 10$ — масса порошков оксидов металлов в исследуемых образцах в % (вес). Как видно из рис. 4, а, оцененная удельная изобарная теплоемкость C_p фаз и керамик изменяется по закону

$$C_p(T) \sim T^A, \quad (9)$$

где $A \approx 0,20 \div 0,25$. При расчетах полагали, что практически весь добавленный оксид металла уходит на формирование шпинели $Zn_x(Me)_yO_4$, доля которой не могла быть больше 10 % от общей массы керамики; наличие $Zn_x(Me)_yO_4$ увеличивает значение теплоемкости не более, чем на 4 % (см. рис. 4, а) и слабо влияет на изменение теплопроводности при легировании. Положения точек на рис. 4, б указывают на близкий к линейному характер зависимости теплопроводности от плотности, за исключением образца, легированного титаном $(ZnO)_{90}(TiO_2)_{10}$, обладающего одним из самых низких значений теплопроводности.

Измеренные значения плотности d_0 (см. рис. 4, б) и зависимости $\lambda(T)$ исследуемых образцов,

а также оцененные значения их удельной изобарной теплоемкости C_p (см. рис. 4, а) позволили оценить температурные зависимости теплопроводности $\kappa(T)$ в изученных образцах с помощью соотношения (2). Как видно из рис. 5, а, $\kappa(T)$ имеет вид

$$\kappa(T) \sim T^{-C}, \quad (10)$$

где значения показателя C , определенные из наклонов прямых $\lg \kappa - \lg T$ на рис. 5, б, приведены в табл. 3.

Для определения возможной роли электронного вклада κ_e в полную теплопроводность κ был использован закон Видемана—Франца [29, 32]:

$$\kappa_e = \frac{LT}{\rho}, \quad (11)$$

в котором число Лоренца рассчитывалось через коэффициент термоЭДС S с помощью формулы

$$L = \left(1,5 + \exp \left[-\frac{|S|}{116} \right] \right) \cdot 10^{-8}, \quad (12)$$

полученной путем решения уравнений переноса Больцмана [32]. Из приведенных в табл. 3 значений вкладов различных компонент в полную теплопроводность видно, что в уравнении (2) основную роль играет решеточная компонента $\kappa \approx \kappa_r$, поскольку электронный вклад κ_e , оцененный с помощью уравнений (11) и (12), несравнимо мал. Поэтому падение полной теплопроводности с температурой и различие в расхождении кривых $\kappa(T)$ при высоких и низких температурах следует объяснять только влиянием фононного спектра.

Сравнение представленных на рис. 5, а и 3, а температурных зависимостей фононной тепло-

проводности (10) и температуропроводности (8) показывает, что различие показателей степени у них $B - C = A$ как раз соответствует показателю в температурной зависимости изобарной теплоемкости (9). Ход температурной зависимости теплопроводности соответствует известным литературным данным [4, 29, 33]: падение $\kappa(T)$ приписывается росту фонов-фононного рассеяния при повышении температуры. В этом смысле можно отметить, что теплопроводность и температуропроводность ведут себя вполне согласованно.

Отличающиеся значения теплопроводности исходного оксида цинка от легированных керамик (а также многих других полупроводников) обычно связывают с большей щелью между оптической и акустической ветвями в законе дисперсии для фононов. Последнее может сильно препятствовать выполнению законов сохранения энергии и квазиимпульса при трехфононном рассеянии, вызывая рост времени жизни фонона, которое может сочетаться с меньшим ангармонизмом (параметр Грюнайтзена) и большими групповыми скоростями фононов (вследствие более сильных межатомных связей) [4].

В целом, наблюдаемое на рис. 5, а уменьшение теплопроводности при введении оксидов металлов в керамику на основе ZnO, можно объяснить следующими четырьмя причинами:

- увеличением рассеяния фононов на точечных дефектах, возникающих вследствие замещения ионов цинка ионами металлов в решетке ZnO;
- усилением рассеяния фононов на границах зерен вследствие измельчения микроструктуры (увеличения площади границ зерен) [14];
- увеличением пористости керамик в результате легирования [33];

– формированием преципитатов фаз $Zn_x(Me)_yO_4$ со слоистой структурой типа шпинели, которые приводят к дополнительному рассеянию фононов.

Термоэлектрическая добротность композиционных керамик

Для расчета фактора мощности PF [29]

$$PF = \frac{S^2}{\rho}$$

и безразмерной термоэлектрической добротности ZT из формулы (1) [32] были измерены значения S и ρ при 300 К, которые приведены в табл. 4.

Из табл. 4 следует, что добавление металлов в керамику ZnO приводит к увеличению термоэлектрической добротности (практически на четыре порядка для образца 6) в сравнении с нелегированной керамикой ZnO [8, 9] (см. также [14]). Это происходит вследствие уменьшения удельного электросопротивления на четыре порядка (которое можно приписать примесной проводимости, обусловленной появлением мелких донорных центров с низкой энергией ионизации [20]), а также описанному в данной работе уменьшению теплопроводности. Примечательно, что наибольший прирост термоэлектрической добротности характерен для образца, легированного Al и Ni (образец 6) и подвергнутого высокотемпературным измерениям, которые практически являются дополнительным отжигом. А термоэлектрическая добротность керамики ZnO (из-за снижения удельного сопротивления) различается с тем же образцом 6 керамики до дополнительного отжига уже на 3 порядка (см. табл. 4). Для керамики нелегированного оксида цинка (образец 1) дополнительный отжиг не привел к степен-

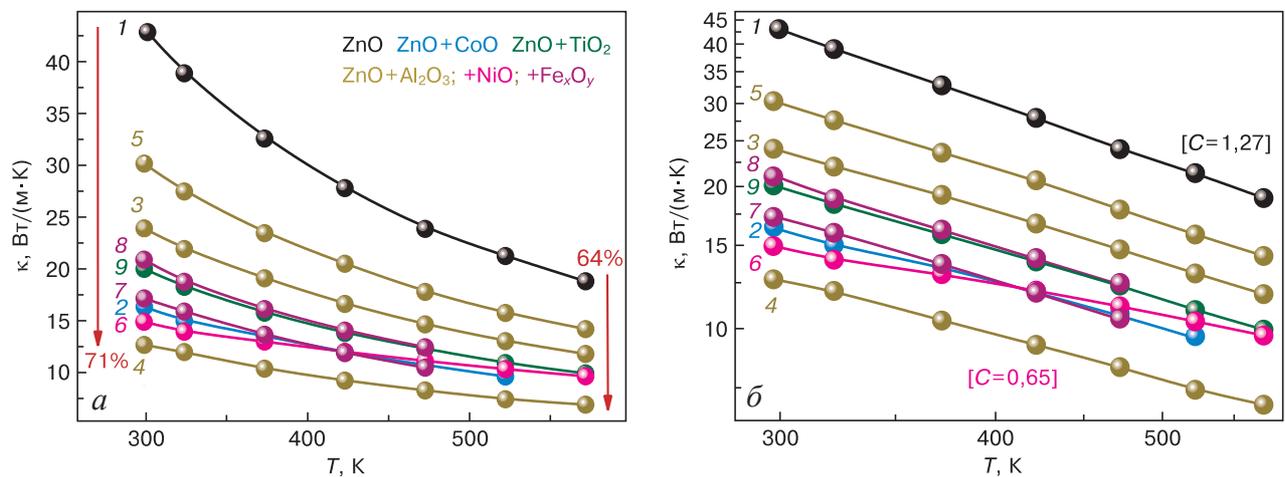


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводности κ исследованных керамик в линейном (а) и двойном логарифмическом (б) масштабах:

- 1 — ZnO; 2 — $(ZnO)_{90}(CoO)_{10-2}$; 3 — $(ZnO)_{97}(Al_2O_3)_3$; 4 — $(ZnO)_{95}(Al_2O_3)_5$; 5 — $(ZnO)_{97}(Al_2O_3)_3$; 6 — $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(NiO)_{0,5}$; 7 — $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(Fe_2O_3)_{0,5}$; 8 — $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(Fe_3O_4-SiO_2)_{0,5}$; 9 — $(ZnO)_{90}(TiO_2)_{10}$
- Fig. 5. Heat conductivity κ of test ceramics as a function of temperature in (a) linear and (б) double logarithmic scales:
 (1) ZnO; (2) $(ZnO)_{90}(CoO)_{10-2}$; (3) $(ZnO)_{97}(Al_2O_3)_3$; (4) $(ZnO)_{95}(Al_2O_3)_5$; (5) $(ZnO)_{97}(Al_2O_3)_3$; (6) $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(NiO)_{0,5}$; (7) $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(Fe_2O_3)_{0,5}$; (8) $(ZnO)_{96,5}(Al_2O_3)_3(Fe_3O_4-SiO_2)_{0,5}$; (9) $(ZnO)_{90}(TiO_2)_{10}$

Таблица 4 / Table 4

Термоэлектрические, электрические и тепловые характеристики керамик на основе ZnO при 300 К
Thermoelectric, electrical and thermal parameters of ZnO based ceramics at 300 K

| № | Образец | ρ , Ом·м | $-S$, мкВ/К | P , Вт/(м·К ²) | κ , Вт/(м·К) | ZT |
|---|---|----------------------|--------------|------------------------------|---------------------|----------------------|
| 1 | ZnO | $3,67 \cdot 10^1$ | 385 | $4,04 \cdot 10^{-9}$ | 43,05 | $2,81 \cdot 10^{-8}$ |
| | ZnO (отж)* | $3,80 \cdot 10^1$ | 435 | $4,99 \cdot 10^{-9}$ | | $3,47 \cdot 10^{-8}$ |
| 2 | (ZnO) ₉₀ (CoO) ₁₀ -2 | $5,10 \cdot 10^0$ | 580 | $1,65 \cdot 10^{-8}$ | 16,36 | $3,02 \cdot 10^{-7}$ |
| 3 | (ZnO) ₉₇ (Al ₂ O ₃) ₃ | $1,90 \cdot 10^{-1}$ | 221 | $2,57 \cdot 10^{-7}$ | 23,98 | $3,20 \cdot 10^{-6}$ |
| 4 | (ZnO) ₉₅ (Al ₂ O ₃) ₅ | $3,19 \cdot 10^{-2}$ | 346 | $3,75 \cdot 10^{-6}$ | 12,66 | $8,88 \cdot 10^{-5}$ |
| 5 | (ZnO) ₉₇ (Al ₂ O ₃) ₃ | $1,07 \cdot 10^{-1}$ | 229 | $4,90 \cdot 10^{-7}$ | 30,27 | $4,86 \cdot 10^{-6}$ |
| 6 | (ZnO) ₉₇ (Al ₂ O ₃) ₃ (NiO) _{0,5} | $2,46 \cdot 10^0$ | 224 | $2,04 \cdot 10^{-8}$ | 14,91 | $4,10 \cdot 10^{-7}$ |
| | (ZnO) ₉₇ (Al ₂ O ₃) ₃ (NiO) _{0,5} (отж) | $3,06 \cdot 10^{-3}$ | 278 | $2,53 \cdot 10^{-5}$ | | $5,08 \cdot 10^{-4}$ |
| 7 | (ZnO) ₉₇ (Al ₂ O ₃) ₃ (Fe ₂ O ₃) _{0,5} | $5,46 \cdot 10^0$ | 330 | $2,00 \cdot 10^{-8}$ | 17,18 | $3,48 \cdot 10^{-7}$ |
| 8 | (ZnO) ₉₇ (Al ₂ O ₃) ₃ (Fe ₃ O ₄ -SiO ₂) _{0,5} | $4,14 \cdot 10^0$ | 276 | $1,84 \cdot 10^{-8}$ | 20,95 | $2,64 \cdot 10^{-7}$ |
| 9 | (ZnO) ₉₀ (TiO ₂) ₁₀ | $2,30 \cdot 10^{-2}$ | 162 | $1,14 \cdot 10^{-6}$ | 20,05 | $1,46 \cdot 10^{-5}$ |

* Обозначение «отж» указывает на измерение свойств после проведения высокотемпературных измерений.

ному приросту термоэлектрической добротности. Это связано с тем, что при дополнительном отжиге происходит более равномерное перераспределение ионов легирующих металлов в решетке вюрцита, приводящее к росту числа донорных центров, способствующих росту электропроводности [20].

Заключение

Изучены тепловые, электрические и термоэлектрические свойства керамик ZnO—Me_xO_y с $1 \leq x, y \leq 3$, где Me = Al, Co, Fe, Ni, Ti. Из данных рентгеновского дифракционного анализа следует, что добавление порошков легирующих агентов Me_xO_y в порошок ZnO со структурой вюрцита после процесса синтеза приводит к выделению вторичных фаз типа шпинелей Zn_x(Me)_yO₄ и росту пористости в четыре раза. При комнатной температуре

в керамиках преобладает решеточная теплопроводность, тогда как с ростом температуры ее влияние ослабевает. Снижению теплопроводности при легировании способствует увеличение рассеяния фононов на границах зерен и точечных дефектах при замещении ионов цинка ионами легирующих металлов, на порах, на дополнительных фазовых включениях Zn_x(Me)_yO₄. В легированных Al, Co, Fe, Ni, Ti керамиках снижение теплопроводности и степенное снижение электросопротивления при относительно небольшом изменении коэффициента термоЭДС обуславливают рост термоэлектрической добротности на 4 порядка. К снижению электросопротивления приводит образующееся при увеличении продолжительности отжига более равномерное перераспределение ионов легирующих металлов в решетке вюрцита, обуславливающее рост числа донорных центров.

Библиографический список / References

1. Ponja S.D., Sathasivam S., Parkin I.P., Carmalt C.J. Highly conductive and transparent gallium doped zinc oxide thin films via chemical vapor deposition. *Scientific Reports*. 2020; 10(1): 638. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57532-7>
2. Lee Y.-P., Lin Ch-Ch., Hsiao Ch-Ch., Chou P.-A., Cheng Y.-Y., Hsieh Ch-Ch., Dai Ch-A. Nanopiezoelectric devices for energy generation based on ZnO nanorods / flexible-conjugated copolymer hybrids using all wet-coating processes. *Micromachines*. 2020; 11(1): 14. <https://doi.org/10.3390/mi11010014>
3. Bernik S., Daneu N. Characteristics of SnO₂-doped ZnO-based varistor ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001; 21(10-11): 1879—1882. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00135-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00135-2)
4. Wu X., Lee J., Varshney V., Wohlwend J.L., Roy A.K., Luo T. Thermal conductivity of wurtzite zinc-oxide from first-principles lattice dynamics – a comparative study with gallium nitride. *Scientific Reports*. 2016; 6(1): 22504. <https://doi.org/10.1038/srep22504>
5. Sawalha A., Abu-Abdeen M., Sedky A. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system. *Physica B: Condensed Matter*. 2009; 404(8-11): 1316—1320. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.12.017>
6. Winarski D. Synthesis and characterization of transparent conductive zinc oxide thin films by sol-gel spin coating method. Thesis diss. of master science. Graduate College of Bowling Green State University; 2015.
7. Chen H., Zheng L., Zeng J., Li G., Effect of Sr doping on nonlinear current-voltage properties of ZnO-based ceramics. *Journal of Electronic Materials*. 2021; 50(7): 4096—4103. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08960-2>

8. Mohammed M.A., Izman S., Alias M.N., Rajoo S., Uday M.B., Obayes N.H., Omar M.F. A review of thermoelectric ZnO nanostructured ceramics for energy recovery. *International Journal of Engineering & Technology*. 2018; 7(2.29): 27—30. <https://doi.org/10.14419/IJET.V7I2.29.13120>
9. Colder H., Guilmeau E., Harnois C., Marinel S., Retoux R., Savary E. Preparation of Ni-doped ZnO ceramics for thermoelectric applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011; 31(15): 2957—2963. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.006>
10. Jeong A., Suekuni K., Ohtakia M., Jang B.-K. Thermoelectric properties of In- and Ga-doped spark plasma sintered ZnO ceramics. *Ceramics International*. 2021; 47(17): 23927—23934. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.101>
11. Levinson L.M., Hirano S. Ceramic transactions. In: *Proced. materials of Inter. symposium. Vol. 41. Grain boundaries and interfacial phenomena in electronic ceramics*. Westerville: American Ceramic Society; 1994.
12. Li J., Yang S., Pu Y., Zhu D. Effects of pre-calcination and sintering temperature on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistor ceramics. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021; 123(6): 105529. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105529>
13. Liang X. Thermoelectric transport properties of naturally nanostructured Ga-ZnO ceramics: Effect of point defect and interfaces. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016; 36(7): 1643—1650. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.017>
14. Liang X. Thermoelectric transport properties of Fe-enriched ZnO with high-temperature nanostructure refinement. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015; 7(15): 7927—7937. <https://doi.org/10.1021/am509050a>
15. Walia S., Balendhran S., Nili H., Zhuiykov S., Rosengarten G., Wang Q.H., Bhaskaran M., Sriram S., Strano M.S., Kalantar-zadeh K. Transition metal oxides – thermoelectric properties. *Progress in Materials Science*. 2013; 58(8): 1443—1489. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.06.003>
16. Li P., Zhang H., Gao C., Jiang G., Li Z. Electrical property of Al/La/Cu modified ZnO-based negative temperature coefficient (NTC) ceramics with high ageing stability. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019; 30(21): 19598—19608. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02333-6>
17. Pullar R.C., Piccirillo C., Novais R.M., Quarta A., Bettini S., Iafisco M. A sustainable multi-function biomorphic material for pollution remediation or UV absorption: aerosol assisted preparation of highly porous ZnO-based materials from cork templates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019; 7(2): 102936. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102936>
18. Sun Q., Li G., Tian T., Zeng J., Zhao K., Zheng L., Barre M., Dittmer J., Gouttenoire F., Rousseau A., Kas-siba A.H. Co-doping effects of (Al, Ti, Mg) on the microstructure and electrical behavior of ZnO-based ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020; 103(5): 3194—3204. <https://doi.org/10.1111/jace.16999>
19. Vu D.V., Le D.H., Nguyen C.X., Trinh T.Q. Comparison of structural and electric properties of ZnO-based *n*-type thin films with different dopants for thermoelectric applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019; 91(1): 146—153. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05024-0>
20. Pashkevich A.V., Fedotov A.K., Poddenezhny E.N., Bliznyuk L.A., Fedotova J.A., Basov N.A., Kharchanka A.A., Zukowski P., Koltunowicz T.N., Korolik O.V., Fedotova V.V. Structure, electric and thermoelectric properties of binary ZnO-based ceramics doped with Fe and Co. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022; 895: 162621. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162621>
21. Пашкевич А.В., Близнюк Л.А., Федотов А.К., Ховайло В.В., Харченко А.А., Федотова В.В. Тепловые и термоэлектрические свойства керамики на основе оксида цинка, легированной железом. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022; (3): 56—67. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-56-67>
- Pashkevich A.V., Bliznyuk L.A., Fedotov A.K., Khovaylo V.V., Fedotova V.V., Kharchanka A.A. Thermal and thermoelectric properties of ceramics based on zinc oxide alloyed with iron. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Fizika*. 2022; (3): 56—67. (In Russ.). <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-3-56-67>
22. Wu Z.-H., Xie H.-Q., Zhai Y.-B. Preparation and thermoelectric properties of Co-doped ZnO synthesized by sol-gel. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2015; 15(4): 3147—3150. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9658>
23. Sawalha A., Abu-Abdeen M., Sedky A. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system. *Physica B Condensed Matter*. 2009; 404(8–11): 1316—1320. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.12.017>
24. Gorokhova E.I., Anan'eva G.V., Eron'ko S.B., Oreshchenko E.A., Rodnyi P.A., Chernenko K.A., Khodyuk I.V., Lokshin E.P., Kunshina G.B., Gromov O.G., Lott K.P. Structural, optical, and scintillation characteristics of ZnO ceramics. *Journal of Optical Technology*. 2011; 78(11): 733—760. <https://doi.org/10.1364/jot.78.000753>
25. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. СПб.: Санкт-Петербургский университет; 2016. 67 с.
- Krzhizhanovskaya M.G., Firsova V.A., Bubnova R.S. Application of the Rietveld method for solving problems of powder diffractometry. St. Petersburg: Sankt-Peterburgskii universitet; 2016. 67 p. (In Russ.)
26. Зеер Г.М., Фоменко О.Ю., Ледяева О.Н. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*. 2009; 4(2): 287—293.
- Zeer G.M., Fomenko O.Yu., Ledyayeva O.N. Application of scanning electron microscopy in material science. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Khimiya = Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2009; 4(2): 287—293. (In Russ.)
27. Bosi F., Biagioni C., Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. *European Journal of Mineralogy*. 2019; 31(1): 183—192. <https://doi.org/10.1127/ejm/2019/0031-2788>
28. Cheng H., Xu X.J., Hng H.H., Ma J. Characterization of Al-doped ZnO thermoelectric materials prepared by RF plasma powder processing and hot press sintering. *Ceramics International*. 2009; 35(8): 3067—3072. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.04.010>
29. Chernyshova E., Serhienko I., Kolesnikov E., Voronin A., Zheleznyy M., Fedotov A., Khovaylo V. Influence of NiO nanoparticles on the thermoelectric properties of (ZnO)_{1-x}(NiO)_x composites. *Nanobiotechnology Reports*. 2021; 16(3): 381—386. <https://doi.org/10.1134/S2635167621030034>
30. Adun H., Kavaz D., Wole-Osho I., Dagbasi M. Synthesis of Fe₃O₄-Al₂O₃-ZnO / water ternary hybrid

nanofluid: Investigating the effects of temperature, volume concentration and mixture ratio on specific heat capacity, and development of hybrid machine learning for prediction. *Journal of Energy Storage*. 2021; 41(13–14): 102947. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102947>

31. Barin I. Thermochemical data of pure substances. Weinheim, Federal Republic of Germany; N.Y., USA: VCH; 1995. 2003 p.

32. Kim H.-S., Gibbs Z.M., Tang Y., Wang H., Snyder G.J. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*. 2015; 3(4): 041506. <https://doi.org/10.1063/1.4908244>

33. Gadzhiev G.G. The thermal and elastic properties of zinc oxide-based ceramics at high temperatures. *High Temperature*. 2003; 41(6): 778–782. <https://doi.org/10.1023/b:hite.0000008333.59304.58>

Информация об авторах / Information about the authors

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

Федотов Александр Кириллович — доктор физ.-мат. наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов, Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7008-847X>; e-mail: akf1942@gmail.com

Подденежный Евгений Николаевич — доктор хим. наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории керамических материалов, Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого, просп. Октября, д. 48, Гомель, 246029, Республика Беларусь; e-mail: podd-evgen@yandex.ru

Близнюк Людмила Александровна — зав. лабораторией электронной керамики, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2695-9477>; e-mail: luyda@physics.by

Ховайло Владимир Васильевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7815-100X>; e-mail: khovaylo@misis.ru

Федотова Вера Васильевна — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, лаборатория неметаллических ферромагнетиков, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5993-3839>; e-mail: fedotova@physics.by

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

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

Alexander K. Fedotov — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Chief Researcher, Laboratory of Advanced Materials Physics, Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7008-847X>; e-mail: akf1942@gmail.com

Eugen N. Poddenezhny — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chief Researcher, Laboratory of Ceramic Materials, Sukhoi State Technical University of Gomel, 48 Oktyabrya Ave., Gomel 246746, Republic of Belarus; e-mail: podd-evgen@yandex.ru

Ludmila A. Bliznyuk — Laboratory Manager, Electronic Ceramics Laboratory, Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2695-9477>; e-mail: luyda@physics.by

Vladimir V. Khovaylo — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Department of Functional Nanosystems and High–Temperature Materials, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7815-100X>; e-mail: khovaylo@misis.ru

Vera V. Fedotova — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Laboratory of Nonmetallic Ferromagnets, Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5993-3839>; e-mail: fedotova@physics.by

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

УДК 621.315.592

Исследование аномально высокого времени релаксации фототока в диодах Шотки на основе α -Ga₂O₃

© 2023 г. И. В. Щемеров¹✉, А. Я. Поляков¹, А. В. Алмаев²,
В. И. Николаев³, С. П. Кобелева¹, А. А. Васильев¹, В. Д. Кирилов¹,
А. И. Кочкова¹, В. В. Копьев², Ю. О. Куланчиков¹

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

² *Национальный исследовательский Томский государственный университет,
просп. Ленина, д. 36, Томск, 634050, Российская Федерация*

³ *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Политехническая ул., д. 26, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: schemerov.iv@misis.ru

Аннотация. Ga₂O₃ — широкозонный материал с рядом уникальных характеристик, которые делают его перспективным материалом фотоники; он оптически прозрачен для оптического и ближнего ультрафиолетового излучения, обладает высокими значениями пробивных напряжений и высокой радиационной стойкостью. Одним из недостатков, которые в настоящее время препятствуют использованию данного материала в солнечно-слепых фотодетекторах, является аномально большое время нарастания и спада фотопроводимости, которое может достигать сотен секунд. Такая «замедленная» фотопроводимость существенно ограничивает область применения этих материалов. Проведены исследования природы этого эффекта. Выполнены измерения времени нарастания и спада фотоиндуцированного тока в диодах Шотки на основе α -Ga₂O₃, выращенных методом HVPE на сапфире, при засветке светодиодами с длиной волны 259 и 530 нм. При засветке ультрафиолетовым излучением рост тока через фоточувствительную структуру из двух встречных диодов происходил в три этапа: достаточно быстрое нарастание с характерным временем 70 мс, медленный рост с характерным временем 40 с и затянутый спад с характерным временем порядка 300 с. При последующей засветке излучением зеленого цвета рост тока с характерным временем 130 мс и 40 с накладывался на стимулируемый засветкой медленный спад амплитуды максимального тока с характерным временем порядка 1500 с. Анализ релаксации тока показал наличие глубоких центров с энергией ($E_C - 0,17$ эВ). Существенное замедление релаксации фотоиндуцированного тока можно связать с флуктуациями потенциала вблизи барьера Шотки.

Ключевые слова: оксид галлия, солнечно-слепые фотодетекторы, ультрафиолетовые фотопреобразователи, замедленный фотоэффект, растянутые экспоненты

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-72-00010).

Для цитирования: Щемеров И.В., Поляков А.Я., Алмаев А.В., Николаев В.И., Кобелева С.П., Васильев А.А., Кирилов В.Д., Кочкова А.И., Копьев В.В., Куланчиков Ю.О. Исследование аномально высокого времени релаксации фототока в диодах Шотки на основе α -Ga₂O₃. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(2): 137–147. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-137-147>

Nature of the abnormally high photocurrent relaxation time in the α -Ga₂O₃-based Schottky diodes

I. V. Schemerov¹✉, A. Yu. Polyakov¹, A. V. Almaev², V. I. Nikolaev³, S. P. Kobeleva¹, A. A. Vasilyev¹, V. D. Kirilov¹, A. I. Kochkova¹, V. V. Kopiev², Yu. O. Kulanchikov¹

¹ National University of Science and Technology “MISIS”,
4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

² Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk 634050, Russian Federation

³ Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences,
26 Politehnicheskaya Str., St. Petersburg 194021, Russian Federation

✉ Corresponding author: schemerov.iv@misis.ru

Abstract. Ga₂O₃ is an ultra-wideband material with excellent optical characteristics. It is a promising material for power applications and optoelectronics because of its high electrical breakdown voltage and radiation hardness. It is optically transparent for visible light and UVA but UVC-sensitive. One of the main disadvantages of this material is the anomalous slow photoeffect: photoconductivity rise and decay characteristic times can be more than hundreds of seconds long. This “slow” photoconductivity effect severely limits the utilisation of the Ga₂O₃-based devices. The aim of this work is the investigation of the nature of this effect. The results of the photoinduced current rise and decay under 530 nm and 259 nm LED are measured in the HVPE-grown α -Ga₂O₃-based Schottky diode. Upon UV-illumination the photocurrent rise consists of three parallel processes: fast signal growth, slow growth and very slow decay with characteristic times near 70 ms, 40 s and 300 s respectively. Subsequent 530 nm LED illumination resulted in photoinduced current rise consisting of two mechanisms with characteristic times 130 ms and 40 s on which a very slow decrease of the photocurrent amplitude with characteristic time of 1500 s was superimposed. 530 nm illumination stimulates this process. Photoinduced current relaxation analysis shows the presence of the deep levels with energies ($E_C - 0.17$ eV). It is suggested that extremely slow relaxations can be associated with potential fluctuations near the Schottky barrier.

Keywords: gallium oxide, solar-blind photodetectors, ultraviolet photodetectors, slow photoeffect, stretched exponents

Acknowledgements: The research was supported by RSF (project No. 22-72-00010).

For citation: Schemerov I.V., Polyakov A.Yu., Almaev A.V., Nikolaev V.I., Kobeleva S.P., Vasilyev A.A., Kirilov V.D., Kochkova A.I., Kopiev V.V., Kulanchikov Yu.O. Nature of the abnormally high photocurrent relaxation time in the α -Ga₂O₃-based Schottky diodes. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(2): 137–147. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-137-147>

Введение

Оксид галлия (Ga₂O₃) — широкозонный полупроводник, который в настоящее время считается перспективным материалом фотоники за счет своих уникальных свойств. Ширина запрещенной зоны в Ga₂O₃ составляет 4,8 эВ для стабильного β -полиморфа и более 5 эВ для метастабильного α -Ga₂O₃. Материал является оптически прозрач-

ным, вплоть до дальнего ультрафиолетового излучения (260 нм), что позволяет использовать его как основу для солнечно-слепых фотодетекторов [1–3]. В этом материале наблюдается высокая скорость насыщения для электронов (до $2 \cdot 10^7$ см/с) при высокой подвижности ($200 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), а также огромная квантовая эффективность: на диодах Шоттки Ni/ β -Ga₂O₃ относительно просто может быть получен квантовый выход на уровне сотен и

© 2023 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.

тысяч процентов [4]. Это обусловлено тем, что при генерации электронно–дырочных пар захват дырок происходит очень быстро, после чего высокий уровень эффективности преобразования обеспечивается увеличивающимся количеством электронов и очень низкой вероятностью рекомбинации.

Ограничивающим фактором для использования Ga_2O_3 в силовых устройствах является большое количество дефектов в глубине запрещенной зоны, выступающих как центры захвата носителей. Присутствие глубоких электронных ловушек приводит к появлению длинных «хвостов» в токе диодов Шоттки и полевых транзисторов на основе Ga_2O_3 n -типа проводимости и выраженному коллапсу тока в полевых транзисторах вследствие захвата носителей глубокими центрами под затвором и между краем затвора и стоком. Отсутствие в системе Ga_2O_3 мелких акцепторов, позволяющих получить эффективную проводимость p -типа, и сильно выраженное электрон–фононное взаимодействие, превращающее при температурах ниже ~ 200 К свободные дырки в валентной зоне в малоподвижные поляронные состояния, препятствуют созданию биполярных приборов на основе Ga_2O_3 и создают серьезные проблемы при разработке p – n -гетеропереходов с материалами, в которых можно легко получить дырочную проводимость. В то же время собственные точечные дефекты и примесные атомы, являющиеся акцепторами в обычных полупроводниках, создают в Ga_2O_3 амфотерные центры с глубокими акцепторными состояниями. Типичными примерами являются вакансии галлия и их модификации и комплексы с примесными атомами (например, комплексы вакансий галлия с водородом [5, 6]). Концентрации таких глубоких акцепторов могут быть очень высокими, что приводит к эффективному захвату дырок, возбуждаемых светом, и электронов, забрасываемых из канала транзистора в высокоомный буфер. Это проявляется в сильном замедлении процессов насыщения и спада фототока в фотоприемниках и в задержке по фазе (*Gate-lag*) тока стока по отношению к импульсному переключению напряжения на затворе и на стоке в полевых транзисторах.

Для нынешнего состояния УФ–фотоприемников на основе диодов Шоттки на базе Ga_2O_3 характерны anomalно высокая фоточувствительность с большим усилением квантового выхода и очень медленное нарастание/спад фототока таких диодов. Считается, что наблюдаемый эффект обусловлен прилипанием фотогенерированных дырок на глубоких акцепторах в области пространственного заряда диода Шоттки, приводящим к уменьшению высоты барьера Шоттки. Подобные центры захвата замедляют процессы переключения и увеличивают время реакции на импульс света. Это является важной причиной замедленно–

го фотоотклика, когда при засветке собственным светом фотодетектор насыщается не сразу, а через длинный промежуток времени. Характерное время насыщения при засветке ультрафиолетовым излучением может составлять единицы, а иногда и сотни секунд, что не позволяет использовать этот материал в тех областях, где время отклика критически важно (детекторы пламени, трекары спутников, космическая связь, ультрафиолетовая спектроскопия) [6–12].

Вопросами определения причин anomalно высокого времени фотоотклика ученые занимаются уже не первый год. Так, уже в 2015 г. было показано [13], что в пленках β - Ga_2O_3 с имплантированным Si можно обнаружить фотоотклик на уровне 1,45 А/Вт при времени спада и нарастания порядка 33 с. Фоточувствительность удалось значительно повысить позднее [4], когда было продемонстрировано, что на пленках β - Ga_2O_3 , выращенных методом *mist*-CVD на подложках сапфира, фотоотклик может достигать 150 А/Вт при внешней квантовой эффективности, превышающей $7 \cdot 10^4$ %. И хотя за счет совершенствования ростовых технологий фотоотклик удалось довести до тех параметров, которые необходимы для качественного функционирования, время нарастания и время спада фототока, по–прежнему, неудовлетворительны, что ограничивает их применение. В работе [14] было показано, что на пленках β - Ga_2O_3 , выращенных методом MOCVD на подложке Si с диэлектрическим слоем SiO_2 (кремний выступает в роли обратного затвора) и омическими контактами Ti/Au, можно получить МОП–структуру, характеристики которой существенно зависят от освещения светом с длиной волны 254 нм (фототок превышает темновой на пять порядков, фотоотклик 400 А/Вт). При этом время нарастания и время спада существенным образом зависят от напряжения, приложенного к затвору. Так, при отсутствии напряжения на затворе характерные времена нарастания и спада составляют 6 и 5 с соответственно, а при приложении к затвору +10 В они уменьшаются до 0,23 и 0,13 с. Это связано с большой концентрацией подвижных электронов, которые при прямом смещении на затворе собираются в подзатворной области и могут образовать проводящий канал при приложенном смещении. Таким образом, можно говорить о том, что в первую очередь большое время фотоотклика связано с дырками, которые захватываются глубокими ловушками.

Если говорить о возможной природе глубоких уровней, служащих центрами захвата для дырок, то такие исследования продолжаются и в настоящее время. В работе [15] путем сканирования по температуре и анализа термически стимулированного тока (*Thermally Stimulated Current, TSC*) были получены энергии активации для глубоких

центров, ответственных за захват дырок, близкие к 0,64 и 1,03 эВ. Эти значения хорошо согласуются с результатами измерений в пленках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированных Si, после облучения высокоэнергетическими протонами (20 МэВ, флюенс 10^{14} см $^{-2}$). Было показано, что в таких образцах имеет место очень длительная остаточная фотопроводимость, обусловленная тремя дырочными ловушками с энергиями 0,2—0,25 эВ (при температурах порядка 100 К), 0,3—0,4 эВ (широкий пик с коэффициентом уширения порядка 0,6) и 1,3—1,4 эВ (при температурах выше комнатной) [16].

Ниже приведены результаты измерений характерного времени нарастания и спада фотоиндуцированной проводимости при засветке диодов Шотки на основе $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ светодиодами с длиной волны 530 и 259 нм. Анализ спектра релаксаций проводился путем расчета первой производной сигнала по логарифму времени.

Образцы и методы исследования

Измерения проводили на пленках $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (метастабильный полиморф с решеткой типа корунда), выращенных на сапфире методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (HVPE). Подробное описание условий роста приведено в работе [17]. Толщина пленки составляла 5 мкм. В ходе роста дополнительное легирование не проводили. Концентрация остаточных примесей (в основном атомов Sn) составляла порядка 10^{17} см $^{-3}$. После выращивания пленки на поверхность были нанесены контакты Шотки в виде двух встречных гребенчатых контактов. Размеры и структура образца приведены на рис. 1.

Контакты Шотки наносили послойно: сначала Ti (100 нм), затем Ni (100 нм). Ширина «пальцев» одинакова и равна 10 мкм, общее количество — 75, расстояние между ними 30 мкм.

Измерения тока проводили между двумя контактами Шотки. На рис. 2 приведена вольт-амперная характеристика образца в темноте и при засветке.

Из рис. 2 видно, что фоточувствительность образца существенно растет с уменьшением длины волны засветки. Освещение с длинами волн 940 и 530 нм (1,3 и 2,3 эВ соответственно) проводили с помощью светодиодов с электрической мощностью до 3 Вт. Освещение с длиной волны 259 нм (4,8 эВ) — светодиодами с электрической мощностью 50 мВт. Измерения выполняли в криостате фирмы Cryotrade (Россия). Источник/измеритель тока Keysight B2902 использовался на всех этапах измерений. В ходе работы исследовали характерное время изменения фотоиндуцированного тока при включении/выключении засвечивающего светодиода.

Кривые релаксации фототока имели вид многоэкспоненциальных кривых:

$$f(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (1)$$

где t — время; τ_i — характерное время релаксации i -го релаксационного процесса; A_i — его амплитуда; n — количество идущих параллельно процессов.

Для эффективного анализа результатов необходимо было разбить сложный спектр на составляющие, каждую из которых можно ассоциировать с одним процессом. Для этого существует множество методов, таких как Лапласовская спектроскопия [18], обратная свертка в соответствии с Байесовским алгоритмом [19] или прямая подгонка релаксационной кривой набором экспонент при помощи математических пакетов. Однако у этих методов есть существенные недостатки: они предполагают, что составляющих релаксационной кривой не более 2—3, и они представляют собой точную экспоненту. При этом в широкозонных материалах

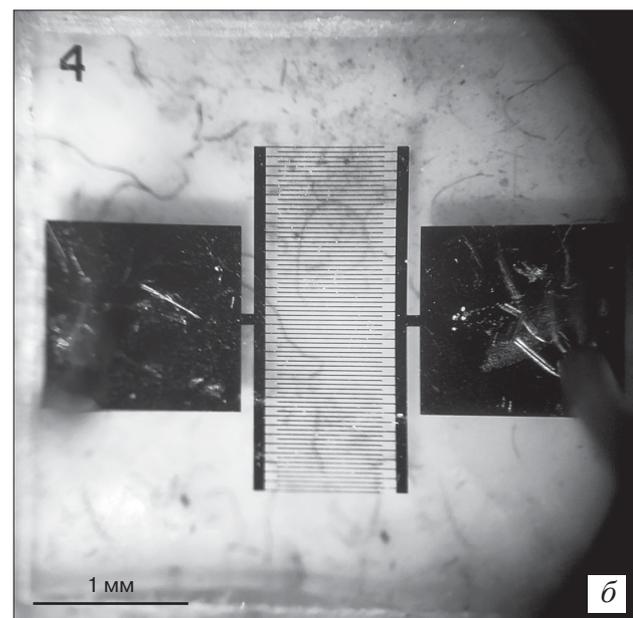
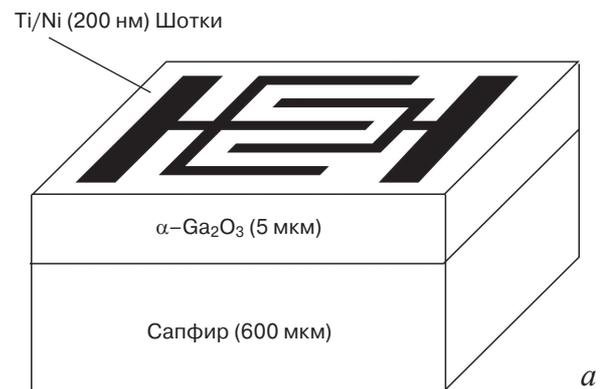


Рис. 1. Структура (а) и фотография поверхности (б) исследованного образца

Fig. 1. (a) Sample structure and (б) photograph of the sample surface

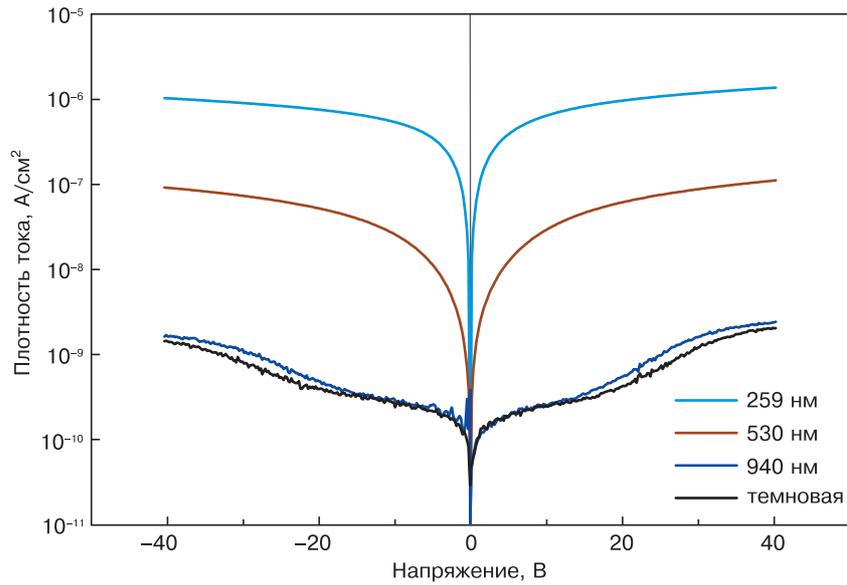


Рис. 2. Вольт–амперные характеристики образца в темноте и при засветке с разными длинами волн
 Fig. 2. CV characteristics of the sample in the dark and under illumination with different wavelengths

неоднократно наблюдались процессы, описываемые так называемой растянутой экспонентой [16, 20, 21], т. е. уравнением вида

$$f(t) = A \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right], \quad (2)$$

где β — коэффициент уширения, $0 < \beta \leq 1$.

Физически это означает, что характерное время релаксации со временем замедляется, меняясь как

$$t = \tau_0 t^{(1-\beta)}. \quad (3)$$

Источников такого замедления может быть несколько. Главным образом, это может быть связано с тем, что захват носителей происходит не на дискретных уровнях, таких как локальные дефекты в структуре полупроводника, а на широкой зоне, образованной, например, большим количеством поверхностных состояний. Эффект Пула—Френкеля, особенно вблизи барьера, может существенно изменить энергию активации центров и также привести к уширению уровня и образованию зоны [22]. Кроме того, флуктуации потенциала вблизи контакта Шотки приводят к неоднородному изгибу зон и также к уширению релаксационной кривой. В работе [21] авторами статьи была описана методика преобразования релаксационной кривой к более простому для анализа виду путем рассмотрения первой производной сигнала по логарифму времени. Удобство данного рассмотрения можно видеть из рис. 3.

При рассмотрении моноэкспоненциальной кривой в полупологарифмическом масштабе кривая имеет явную точку перегиба в момент времени $t = \tau$, где τ — характерное время релаксации для данной кривой. Первая производная этой кривой

по логарифму времени имеет явно выраженный максимум, а затем довольно быстро приближается к нулю, характерная полуширина пика незначительно превышает один порядок величины. Разделение кривой, состоящей из нескольких пиков, проводится проще и нагляднее, чем монотонного экспоненциального спада. Кроме того, в таком представлении «растягивание» релаксационной кривой имеет наглядное выражение: пик, ассоциируемый с экспонентой, описываемой выражением (2), однородно растягивается в β^{-1} раз и имеет в β раз уменьшенную амплитуду, при этом максимум, по-прежнему, приходится на точку $t = \tau$ (см. рис. 3, в). Пик в данных координатах описывается уравнением

$$\frac{df(t)}{d \ln(t)} = -A\beta \exp(\delta\beta) \exp[-\exp(\delta\beta)], \quad (4)$$

где $\delta = \ln(t) - \ln(\tau)$.

Разложение мультиэкспоненциальной кривой на сумму пиков, описываемых выражением (4), можно проводить как при помощи математических пакетов, так и непосредственно на графике, отмечая положения максимумов и полуширины пиков. Если считать, что характерные времена релаксационных процессов, протекающих по различным механизмам, существенно различаются, можно ассоциировать каждый пик на кривой (положительный или отрицательный) с одним процессом (нарастания или спада соответственно).

Анализ релаксационных процессов в структуре осуществляли следующим образом. Между контактами Шотки устанавливалось постоянное напряжение, равное 10 В, и непрерывно измерялся ток. В момент включения света (259 нм) начинала регистрироваться кривая нарастания фотоинду-

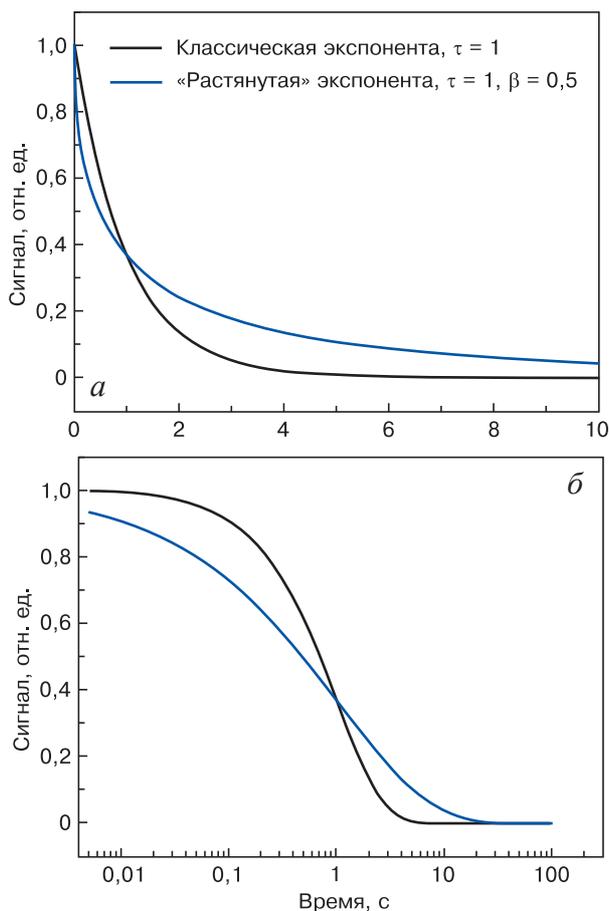
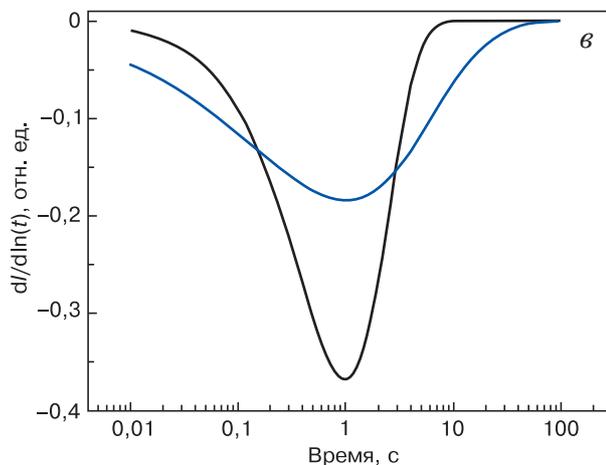
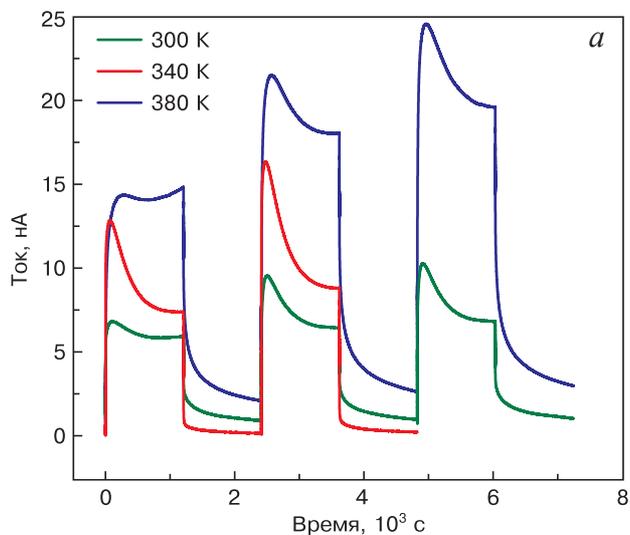


Рис. 3. Анализ релаксационной кривой по логарифму времени:
 а — обычная и «растянутая» экспоненты ($\beta = 0,5$);
 б — в полулогарифмическом масштабе; в — первая производная сигнала от времени

Fig. 3. Curve analysis using first order derivative with the logarithm of time: (a) simple and "stretched" exponents ($\beta = 0.5$); (b) curves in the semilogarithm scale; (b) first derivative of the signal with the logarithm of time



цированного тока. Шаг измерения составлял 3 мс. Продолжительность импульса засветки составляла 2000 с. Затем свет выключался и измерялась кривая спада. После нескольких циклов включения/выключения проводилась серия аналогичных измерений со светодиодом 530 нм. Измерения проводились при температурах 300, 340 и 380 К для того, чтобы определить активационную зависимость характерных времен релаксации.



Результаты и их обсуждение

Результаты измерений нарастания и спада фотоиндуцированного тока приведены на рис. 4.

Из рис. 4 видно следующее:

- на кривой нарастания можно выделить несколько участков: очень быстрый этап роста сигнала (порядка долей секунды) и затем более медленный рост (порядка нескольких десятков секунд);

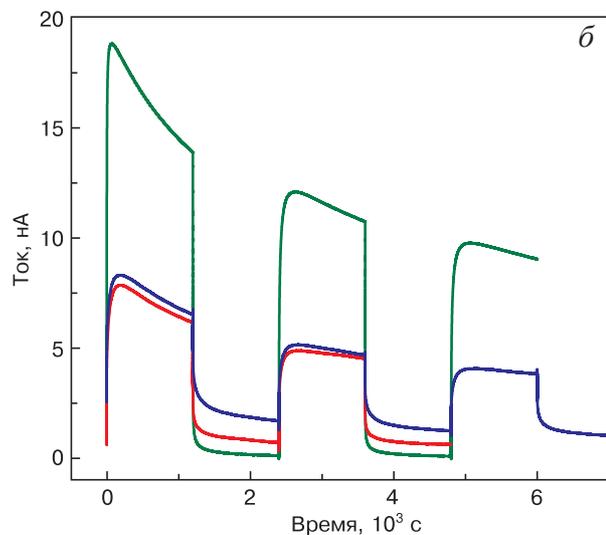


Рис. 4. Кривые нарастания и спада фотоиндуцированного тока после засветки с разной длиной волны:
 а — 259 нм; б — 530 нм

Fig. 4. Rise and decay curves of the photoinduced current after illumination with different wavelengths: (a) 259 nm; (b) 530 nm

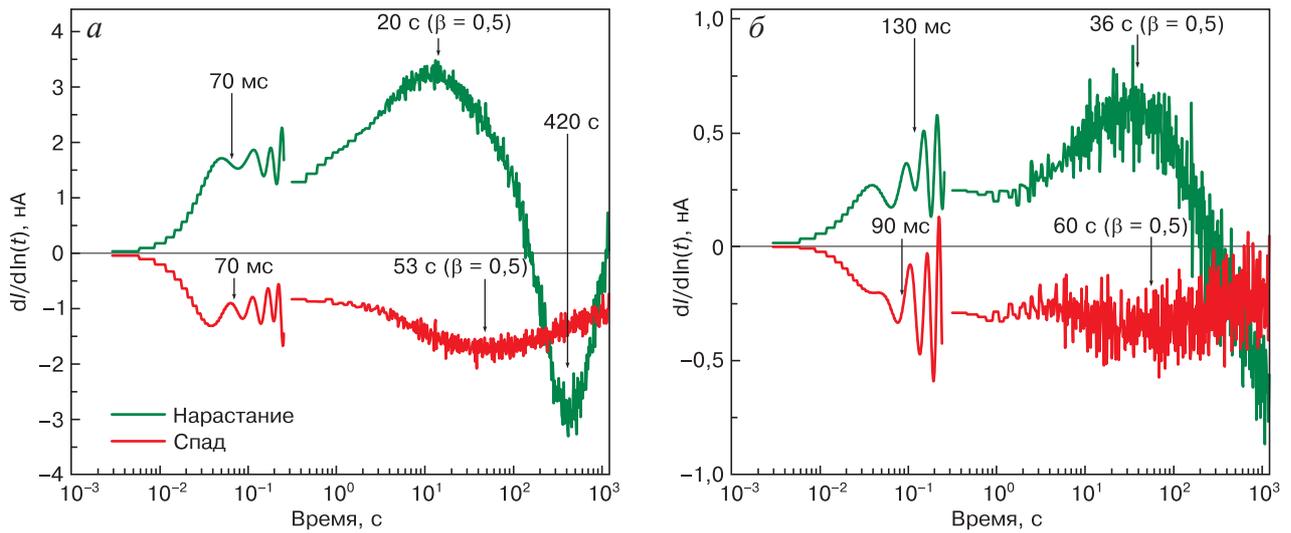


Рис. 5. Первая производная по логарифму времени для измерений при температуре 380 К: а — 259 нм; б — 530 нм
 Fig. 5. First derivative with respect to the logarithm of time for measurements at a temperature of 380 K: (a) 259 nm; (b) 530 nm

- после засветки длиной волны 259 нм появляется сигнал большой амплитуды, который спадает достаточно медленно (характерное время порядка 1000 с) при засветке длиной волны 530 нм;
- с изменением температуры более «быстрый» процесс ускоряется, в то время как самый «медленный» практически не меняется.

На рис. 5 приведен график первой производной релаксационных кривых по спаду фотопроводимости для нарастания и спада сигнала при температуре 380 К.

При таком преобразовании становится очевидно, что эти кривые описываются несколькими релаксационными процессами. Обозначим их (1—3), где процесс 1 — самый быстрый, с характерным временем релаксации τ_1 порядка десятков миллисекунд, процесс 2 — достаточно медленный, с характерным временем τ_2 порядка десятков секунд. Процесс 3 — самый медленный, на некоторых графиках не наблюдается. Это может говорить о его незначительной амплитуде или очень большом

характерном времени, выходящим за пределы измерения. Некоторые из этих процессов можно представить в виде «растянутых» экспонент с коэффициентом уширения $\beta \sim 0,5$. В табл. 1 приведено характерное время релаксации для каждого пика при разных температурах и условиях освещенности. Погрешность измерения характерного времени релаксации для такого пика составляет до 20 % для 259 нм и до 30 % для 530 нм.

Из всех перечисленных пиков только пик, соответствующий τ_1 для обоих типов засветки, имеет характер, близкий к активационному (рис. 6).

Для кривых нарастания при засветке длиной волны 259 и 530 нм энергия активации этого пика близка, и составляет $0,17 \pm 0,03$ эВ. Для измерений релаксационных кривых спада фотоиндуцированного тока точность недостаточна: энергия ионизации получается на уровне $0,1 \pm 0,15$ эВ, похожий на уровень ($E_C - 0,35$ эВ), который ранее наблюдался нами [23—25]. Природа этих центров до конца непонятна из-за малого количества информации о

Таблица 1 / Table 1

Характерные времена релаксации для различных процессов
 Characteristic relaxation times for various processes

| Длина волны, нм | Время релаксации, с | Нарастание | | | Спад | | |
|-----------------|---------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 300 К | 340 К | 380 К | 300 К | 340 К | 380 К |
| 259 | τ_1 | 0,45 | 0,22 | 0,07 | 0,2* | 0,1* | 0,07* |
| | τ_2 | 40 | 35 | 20 | 200* | 150* | 40* |
| | τ_3 | 350 | 400 | 400 | | | |
| 530 | τ_1 | 0,85 | 0,23 | 0,07 | 0,2* | 0,11* | 0,09* |
| | τ_2 | 20* | 40* | 50* | 100* | 80* | 60* |

* Широкий пик, который может соответствовать как «растянутой» экспоненте с коэффициентом уширения $\beta \sim 0,5$, так и сумме из нескольких экспонент с близкими характерными временами.

спектрах глубоких центров в $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Согласно результатам моделирования, проведенного методами функционала плотности [26], возможным источником такого центра являются собственные точечные дефекты, однако, это требует дополнительных исследований. Длительный процесс, длящийся сотни секунд, можно ассоциировать с медленным выбросом носителей, обусловленным флуктуациями потенциала вблизи барьера. Можно ожидать, что пики, соответствующие процессу 2, действительно, являются «растянутыми» экспонентами, а не набором близкорасположенных кривых с близкими значениями характерных времен релаксации, так как с ростом температуры полуширина пиков практически не менялась, как можно было ожидать при анализе процессов с различными энергиями активации. Тем не менее для подробного исследования этого вопроса требуется проведение дополнительных испытаний в более широком температурном диапазоне, а также математического моделирования поведения данных структур.

Если проследить за изменением фотоиндуцированного тока при неоднократной засветке светодиодом с длиной волны 530 нм, можно видеть, что на экспоненциальное нарастание сигнала накладывается очень продолжительный процесс уменьшения амплитуды максимального тока (см. рис. 4, б). Характерное время этого процесса слабо меняется с температурой и составляет 1500 ± 300 с. При этом в промежутках между моментами засветки скорость спада амплитуды максимального сигнала уменьшается, т. е. этот процесс стимулируется засветкой 530 нм. Это можно объяснить тем, что засветка светом с энергией 2,4 эВ заполняет глубокие центры, которые могли бы участвовать в захвате дырок. После этого темп самозахвата дырок замедляется, из-за чего уменьшается также эффективность квантового выхода. Такими центрами могут являться глубокие уровни

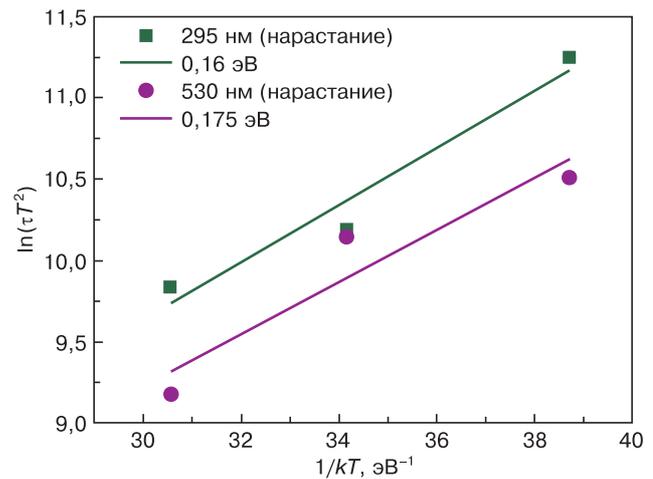


Рис. 6. Положение пиков, соответствующих τ_1 , в Аррениусовских координатах

Fig. 6. Arrhenius plot of the peak position for the τ_1 process

с энергией оптической ионизации вблизи 2,3 эВ, которые ранее наблюдались в подобных образцах при измерении методом релаксационной оптической спектроскопии глубоких уровней [27]. Важную информацию можно получить путем анализа амплитуды пиков на графике производной сигнала по логарифму времени, так как она прямо пропорциональна предэкспоненциальному множителю в выражении (1). Так, из рис. 5, а можно оценить характерные амплитуды, соответствующие процессам 1—3 на кривой нарастания фотоиндуцированного тока. В табл. 2 приведены значения характерных амплитуд релаксаций A_i с учетом коэффициента уширения, согласно выражению (4).

Исходя из результатов, приведенных в табл. 2, можно считать, что при температурах выше комнатной в релаксационном процессе доминирует процесс, протекающий по второму механизму, это связано со слабой температурной зависимостью процессов 2 и 3 по сравнению с процессом 1. При проведении серии измерений при одной температуре соотношения между пиками меняются. При

Таблица 2 / Table 2

Характерные амплитуды релаксаций A_i (в нА) для первой (второй) серии измерений при различных температурах

Characteristic relaxation amplitudes A_i (in nA) for the first (second) series of measurements at different temperatures

| Длина волны, нм | Номер пика | Нарастание | | | Спад | | |
|-----------------|------------|----------------|-------------|---------------|---------------|-------------|---------------|
| | | 300 К | 340 К | 380 К | 300 К | 340 К | 380 К |
| 259 | 1 | 11 (15) ± 0,5 | 3 (6) ± 1 | 4,5 (5) ± 0,5 | -7 (-8) ± 1 | -4 (-4) ± 2 | -4 (-4) ± 0,5 |
| | 2 | 5,5 (5,5) ± 1 | 6 (12) ± 2 | 17 (22) ± 2 | -1 (-1) ± 0,5 | -4 (-4) ± 2 | -8 (-9) ± 2 |
| | 3 | -9,5 (-12) ± 1 | -3 (-4) ± 1 | -2 (-8) ± 1 | — | — | — |
| 530 | 1 | 5 (2) ± 1 | 4 (2) ± 1 | 2 (1) ± 0,3 | -10 (-8) ± 1 | -4 (-3) ± 2 | -1 (-1) ± 0,2 |
| | 2 | 12 (11) ± 2 | 8 (4) ± 2 | 5 (3,5) ± 1 | -3 (-2) ± 1 | -2 (-2) ± 2 | -2 (-1,5) ± 1 |

повторной засветке светодиоидом с длиной волны 259 нм амплитуда первого и третьего пиков увеличиваются, постепенно выходя на насыщение, в то время как второй пик практически не меняется. Затем после выключения света амплитуды всех пиков от серии к серии увеличиваются равномерно. При повторной засветке светодиоидом с длиной волны 530 нм амплитуды пиков однородно снижаются пропорционально уменьшению амплитуды максимального тока с характерным временем 1500 ± 300 с.

Заключение

Измерение релаксации фотоиндуцированного тока с при засветке светодиодами с длинами волн 259 и 530 нм показало, что характерное время нарастания фотоиндуцированного тока в диодах Шоттки на основе α - Ga_2O_3 ограничено глубокими центрами и флуктуациями потенциала вблизи барьера. Процесс нарастания и спада фотоиндуцированного тока состоит из трех параллельно

происходящих процессов: быстрого нарастания с характерным временем порядка долей секунды, медленного роста порядка десятков секунд и медленного спада с характерным временем порядка нескольких сотен секунд. При температурах выше комнатной характерное время релаксации определяется главным образом медленными процессами со слабой температурной зависимостью. При комнатной температуре скорость нарастания определяется главным образом концентрацией центров с энергией ($E_C - 0,17$ эВ).

Характерное время нарастания и спада фотоиндуцированного тока при засветке с длиной волны 259 нм при комнатной температуре составляло 40 и 200 с соответственно. Максимальное значение фотоиндуцированного тока уменьшалось после засветки светодиоидом с длиной волны 530 нм. Это может говорить о том, что оптически заполненные центры с энергией ионизации вблизи 2,3 эВ уменьшают темп захвата дырок и тем самым снижают внешнюю квантовую эффективность.

Библиографический список / References

1. Pearton S.J., Yang J., Cary P.H., Ren F., Kim J., Tadjer M.J., Mastro M.A. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices. *Applied Physics Reviews*. 2018; 5: 011301. <https://doi.org/10.1063/1.5006941>
2. Pearton S.J., Ren F., Tadjer M., Kim J. Perspective: Ga_2O_3 for ultra-high power rectifiers and MOSFETS. *Journal of Applied Physics*. 2018; 124: 220901. <https://doi.org/10.1063/1.5062841>
3. Zhang J., Shi J., Qi D.-C., Chen L., Zhang K.H.L. Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of Ga_2O_3 . *APL Materials*. 2020; 8(2): 020906. <https://doi.org/10.1063/1.5142999>
4. Xu Yu, An Z., Zhang L., Feng Q., Zhang J., Zhang C., Hao Y. Solar blind deep ultraviolet β - Ga_2O_3 photodetectors grown on sapphire by the Mist-CVD method. *Optical Materials Express*. 2018; 8(9): 2941—2947. <https://doi.org/10.1364/OME.8.002941>
5. Wei Y., Li X., Yang J., Liu C., Zhao J., Liu Y., Dong S. Interaction between hydrogen and gallium vacancies in β - Ga_2O_3 . *Scientific Reports*. 2018; 8: 10142. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28461-3>
6. Ingebrigtsen M.E., Kuznetsov A.Yu., Svensson B.G., Alfieri G., Mihaila A., Badstübner U., Perron A., Vines L., Varley J.B. Impact of proton irradiation on conductivity and deep level defects in β - Ga_2O_3 . *APL Materials*. 2019; 7(2): 022510. <https://doi.org/10.1063/1.5054826>
7. Yoon Y., Kim S., Lee I.G., Cho B.J., Hwang W.S. Electrical and photocurrent properties of a polycrystalline Sn-doped β - Ga_2O_3 thin film. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021; 121: 105430. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105430>
8. Mcglone J.F., Xia Z., Zhang Y., Joishi C., Lodha S., Rajan S., Ringel S.A., Arehart A.R. Trapping effects in Si-doped- Ga_2O_3 MESFETs on an Fe-doped- Ga_2O_3 substrate. *IEEE Electron Device Letters*. 2018; 39(7): 1042—1045. <https://doi.org/10.1109/LED.2018.2843344>
9. Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Shchemerov I.V., Chernykh S.V., Oh S., Pearton S.J., Ren F., Kochkova A.I., Kim J. Defect states determining dynamic trapping–detrapping in β - Ga_2O_3 field-effect transistors. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2019; 8(7): Q3013. <https://doi.org/10.1149/2.0031907jss>
10. Xu J., Zheng W., Huang F. Gallium oxide solar-blind ultraviolet photodetectors: A review. *Journal of Materials Chemistry C*. 2019; 7(29): 8753—8770. <https://doi.org/10.1039/C9TC02055A>
11. Yakimov E.B., Polyakov A.Y., Shchemerov I.V., Smirnov N.B., Vasilev A.A., Vergeles P.S., Yakimov E.E., Chernykh A.V., Shikoh A.S., Ren F., Pearton S.J. Photosensitivity of Ga_2O_3 Schottky diodes: Effects of deep acceptor traps present before and after neutron irradiation. *APL Materials*. 2020; 8(11): 111105. <https://doi.org/10.1063/5.0030105>
12. Yakimov E.B., Polyakov A.Y., Shchemerov I.V., Smirnov N.B., Vasilev A.A., Kochkova A.I., Vergeles P.S., Yakimov E.E., Chernykh A.V., Xian Minghan, Ren F., Pearton S.J. On the nature of photosensitivity gain in Ga_2O_3 Schottky diode detectors: Effects of hole trapping by deep acceptors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 879: 160394. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160394>
13. Oh S., Jung Y., Mastro M.A., Hite J.K., Eddy C.R., Kim J. Development of solar-blind photodetectors based on Si-implanted β - Ga_2O_3 . *Optics Express*. 2015; 23(22): 28300—28305. <https://doi.org/10.1364/OE.23.028300>
14. Meng D.D., Ji X.Q., Wang D.F., Chen Z.W. Enhancement of responsivity in solar-blind UV detector with back-gate MOS structure fabricated on β - Ga_2O_3 films. *Frontiers in Materials*. 2021; 8: 672128. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.672128>
15. Tak B.R., Yang M.-M., Alexe M., Singh R. Deep-level traps responsible for persistent photocurrent in pulsed-laser-deposited β - Ga_2O_3 thin films. *Crystals*. 2021; 11(9): 1046. <https://doi.org/10.3390/cryst11091046>

16. Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Shchemerov I.V., Pearton S.J., Ren F., Chernykh A.V., Lagov P.B., Kulevoy T.V. Hole traps and persistent photocapacitance in proton irradiated β -Ga₂O₃ films doped with Si. *APL Materials*. 2018; 6(9): 096102. <https://doi.org/10.1063/1.5042646>
17. Yakovlev N.N., Almaev A.V., Butenko P.N., Mikhaylov A.N., Pechnikov A.I., Stepanov S.I., Timashov R.B., Chikiryaka A.V., Nikolaev V.I. Effect of Si⁺ ion irradiation of α -Ga₂O₃ epitaxial layers on their hydrogen sensitivity. *Material Physics and Mechanics*. 2022; 48(3): 301—307. https://doi.org/10.18149/MPM.4832022_1
18. Dobaczewski L., Peaker A.R., Bonde N.K. Laplace-transform deep-level spectroscopy: The technique and its applications to the study of point defects in semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 2004; 96(9): 4689—4728. <https://doi.org/10.1063/1.1794897>
19. Zheng X., Feng S., Zhang Y., Yang J. Identifying the spatial position and properties of traps in GaN HEMTs using current transient spectroscopy. *Microelectronics Reliability*. 2016; 63: 46—51. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2016.05.001>
20. Aoki Y., Wiemann C., Feyer V., Kim H.-S., Schneider C.M., Ill-Yoo H., Martin M. Bulk mixed ion electron conduction in amorphous gallium oxide causes memristive behaviour. *Nature Communications*. 2014; 5: 3473. <https://doi.org/10.1038/ncomms4473>
21. Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Shchemerov I.V., Lee I.-H., Jang T., Dorofeev A.A., Gladysheva N.B., Kondratyev E.S., Turusova Y.A., Zinoviyev R.A., Turutin A.V., Ren F., Pearton S. J. Current relaxation analysis in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2017; 35(1): 011207. <https://doi.org/10.1116/1.4973973>
22. Mitrofanov O., Manfra M. Mechanisms of gate lag in GaN/AlGaIn/GaN high electron mobility transistors. *Superlattices and Microstructures*. 2003; 34(1–2): 33—53. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2003.12.002>
23. Polyakov A., Nikolaev V., Stepanov S., Almaev A., Pechnikov A., Yakimov E., Kushnarev B.O., Shchemerov I., Scheglov M., Chernykh A., Vasilev A., Kochkova A., Pearton S.J. Electrical properties of α -Ga₂O₃ films grown by halide vapor phase epitaxy on sapphire with α -Cr₂O₃ buffers. *Journal of Applied Physics*. 2022; 131(21): 215701. <https://doi.org/10.1063/5.0090832>
24. Polyakov A.Y., Nikolaev V.I., Tarelkin S.A., Pechnikov A.I., Stepanov S.I., Nikolaev A.E., Shchemerov I.V., Yakimov E.B., Luparev N.V., Kuznetsov M.S., Vasilev A.A., Kochkova A.I., Voronova M.I., Scheglov M.P., Kim J., Pearton S.J. Electrical properties and deep trap spectra in Ga₂O₃ films grown by halide vapor phase epitaxy on p-type diamond substrates. *Journal of Applied Physics*. 2021; 129(18): 185701. <https://doi.org/10.1063/5.0044531>
25. Polyakov A.Y., Nikolaev V.I., Stepanov S.I., Pechnikov A.I., Yakimov E.B., Smirnov N.B., Shchemerov I.V., Vasilev A.A., Kochkova A.I., Chernykh A.V., Pearton S.J. Editors' choice – electrical properties and deep traps in α -Ga₂O₃:Sn films grown on sapphire by halide vapor phase epitaxy. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2020; 9(4): 045003. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab89bb>
26. Kim J., Pearton S.J., Fares C., Yang J., Ren F., Kim S., Polyakov A.Y. Radiation damage effects in Ga₂O₃ materials and devices. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018; 7(1): 10—24. <https://doi.org/10.1039/c8tc04193h>
27. Polyakov A.Y., Nikolaev V.I., Meshkov I.N., Siemek K., Lagov P.B., Yakimov E.B., Pechnikov A.I., Orlov O.S., Sidorin A.A., Stepanov S.I., Shchemerov I.V., Vasilev A.A., Chernykh A.V., Losev A.A., Miliachenko A.D., Khrisanov I.A., Pavlov Yu.S., Kobets U.A., Pearton S.J. Point defect creation by proton and carbon irradiation of α -Ga₂O₃. *Journal of Applied Physics*. 2022; 132(3): 035701. <https://www.doi.org/10.1063/5.0100359>

Информация об авторах / Information about the authors

Щемеров Иван Васильевич — канд. техн. наук, доцент, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9193-8106>; e-mail: schemerov.iv@misis.ru

Поляков Александр Яковлевич — канд. техн. наук, профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6898-6126>; e-mail: aypolyakov@gmail.com

Алмаев Алексей Викторович — канд. техн. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, д. 36, Томск, 634050, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3502-8770>

Николаев Владимир Иванович — доктор физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Политехническая ул., д. 26, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5630-0833>

Кобелева Светлана Петровна — канд. физ.-мат. наук, доцент, Национальный исследовательский технологический

Ivan V. Schemerov — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9193-8106>; e-mail: schemerov.iv@misis.ru

Alexander Yu. Polyakov — Cand. Sci. (Eng.), Professor, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6898-6126>; e-mail: aypolyakov@gmail.com

Aleksey V. Almaev — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk 634050, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3502-8770>

Vladimir I. Nikolaev — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of Department, Ioffe Physical–Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, 26 Politechnicheskaya Str., St. Petersburg 194021, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5630-0833>

Svetlata P. Kobeleva — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, National University of Science and Technology

университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0879-7013>; e-mail: kob@misis.ru

Васильев Антон Андреевич — аспирант, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4519-4852>

Кирилов Виктор Дмитриевич — аспирант, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1879-3120>

Кочкова Анастасия Ильинична — инженер, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4241-5565>

Копьев Виктор Васильевич — инженер, Национальный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, д. 36, Томск, 634050, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9152-7566>

Куланчиков Юрий Олегович — аспирант, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация

«МИСИС», 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0879-7013>; e-mail: kob@misis.ru

Anton A. Vasilyev — Postgraduate Student, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4519-4852>; e-mail: aavasilev@outlook.com

Viktor D. Kirilov — Postgraduate Student, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1879-3120>; e-mail: saks69a@mail.ru

Anastasia I. Kochkova — Engineer, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4241-5565>; e-mail: nas-ta-sy@mail.ru

Viktor V. Kopyev — Engineer, Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk 634050, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9152-7566>

Yuri O. Kulanchikov — Postgraduate Student, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

*Поступила в редакцию 03.02.2023; поступила после доработки 17.03.2023; принята к публикации 10.04.2023
Received 3 February 2023; Revised 17 March 2023; Accepted 10 April 2023*

УДК 621.315.592

Применение пленки Al_2O_3 для стабилизации зарядовых свойств границы раздела $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$

© 2023 г. А. С. Ким^{1,2,✉}, Н. А. Серко¹, П. Е. Хакушев¹,
А. Н. Колкий¹, С. Ю. Юрчук²

¹ АО «НПО «Орион», ул. Косинская, д. 9, Москва, 111538, Российская Федерация

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация

✉ Автор для переписки: aleks6dodds@gmail.com

Аннотация. Исследовано влияние пленок оксида алюминия, полученных методом ВЧ-катодного распыления мишени Al_2O_3 в среде аргона, на зарядовые свойства границы раздела $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$. Проведены измерения высокочастотных $C-V$ -характеристик МДП-структур с однослойными диэлектрическими пленками: SiO_2 толщиной 0,10 и 0,36 мкм, Al_2O_3 толщиной 0,14 мкм и двухслойными композициями на их основе. В качестве исходного материала были выбраны пластины марок КДБ-4,5 и КДБ-5000. Рассчитаны электрофизические параметры пленок, такие как U_{FB} и Q_{ss} . Экспериментальные результаты подтвердили, что отрицательный встроенный заряд в пленке Al_2O_3 способен предотвратить образование инверсионного слоя на поверхности кремния p -типа проводимости, компенсируя положительный встроенный заряд в пленке SiO_2 и обогащая поверхность полупроводника основными носителями, и таким образом позволяет стабилизировать зарядовые свойства границы раздела $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$. На примере многоплощадочного $p-i-n$ -фоточувствительного элемента (ФЧЭ) подтверждена применимость пленки Al_2O_3 в качестве дополнительного диэлектрического покрытия в технологиях изготовления фотодиодов на основе высокоомного кремния p -типа проводимости. Установлено, что пассивация диоксида кремния пленкой Al_2O_3 на периферии и между элементами ФЧЭ позволяет улучшить вольт-амперные характеристики и сопротивление изоляции $R_{из}$, что ведет к повышению процента выхода годных фотодиодов.

Ключевые слова: инверсионный слой, пассивация, граница раздела $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$, диэлектрическая пленка Al_2O_3

Для цитирования: Ким А.С., Серко Н.А., Хакушев П.Е., Колкий А.Н., Юрчук С.Ю. Применение пленки Al_2O_3 для стабилизации зарядовых свойств границы раздела $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(2): 148—156. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-148-156>

Application of Al₂O₃ film for stabilization of charge properties of the SiO₂/p-Si interface

A. S. Kim^{1,2,✉}, N. A. Serko¹, P. E. Khakushev¹, A. N. Kolky¹, S. Yu. Yurchuk²

¹ JSC “SPA “Orion”, 9 Kosinskaya Str., Moscow 111538, Russian Federation

² National University of Science and Technology “MISIS”,
4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

✉ Corresponding author: aleks6dodds@gmail.com

Abstract. The influence of aluminum oxide films obtained by high-frequency cathode sputtering of an Al₂O₃ target in argon atmosphere on charging properties of the SiO₂/p-Si interface was investigated. High-frequency C-V characteristics for MIS-structure with one-layer dielectric films: SiO₂ (0.10 μm and 0.36 μm), Al₂O₃ (0.14 μm) — and its double-layers compositions were measured. Experiment was carried out with a KDB-4.5 and a KDB-5000 substrates. Some electrophysical parameters of the obtained films such as U_{FB} and Q_{ss} were calculated. Based on experimental results it was confirmed that the embedded negative charge of Al₂O₃ film prevented the formation of the inversive layer on p-Si surface by compensation of the embedded positive charge of SiO₂ film and enhancement of semiconductor surface with majority charge carriers and, thus, allowed stabilization of charge properties of the SiO₂/p-Si interface. The applicability of Al₂O₃ film as additional dielectric covering for manufacture technology of photodiodes on high-resistance p-Si was confirmed by applying on a multi-element p-i-n photosensitive element (PE) as an example. It was established that passivation of silicon dioxide on periphery and between the elements of PE by Al₂O₃ film improved I-V characteristics and insulation resistance, which lead to increased yield rate of photodiodes.

Keywords: inversion layer, passivation, SiO₂/p-Si interface, dielectric film Al₂O₃

For citation: Kim A.S., Serko N.A., Khakushev P.E., Kolky A.N., Yurchuk S.Yu. Application of Al₂O₃ film for stabilization of charge properties of the SiO₂/p-Si interface. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(2): 148—156. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-148-156>

Введение

Состояние границы раздела SiO₂/Si оказывает большое влияние на электрические характеристики полупроводниковых приборов, надежность их работы и устойчивость к внешним воздействиям. Особенно это касается приборов, изготовленных на основе высокоомного кремния p-типа проводимости. Известно, что термически выращенные пленки диоксида кремния SiO₂ содержат положительный встроенный заряд [1], вследствие чего возможно образование инверсионного канала n-типа проводимости в приповерхностной области кремния. Наличие инверсионного канала обуславливает электрическую взаимосвязь между элементами полупроводниковых приборов и нестабильность их характеристик во времени.

Для стабилизации зарядовых свойств пленки SiO₂ и границы раздела SiO₂/p-Si применяют различные технологические приемы, например:

- создание высоколегированного p⁺-слоя в приповерхностной области путем ионной имплантации бора;
- нанесение пленок с отрицательным встроенным зарядом.

Создание стоп-областей p⁺-типа проводимости методом ионной имплантации бора отражено в нескольких патентах, в которых имплантированные области расположены на периферии фоточувствительного элемента (ФЧЭ) [2, 3] или между активными элементами [4]. Сформированный таким образом в приповерхностной области пластины кремния высоколегированный слой p⁺-типа проводимости препятствует образованию канала противоположного типа проводимости. Недостатком этого метода является образование высокой концентрации постимплантационных радиационных дефектов, наличие которых в области пространственного заряда p-n-перехода приводит к ухудшению фотоэлектрических параметров полу-

проводниковых приборов, в частности к преждевременному пробою, а также возрастанию обратных токов и шумов. Поэтому нанесение пленок, способных стабилизировать зарядовые свойства границы раздела $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$, более предпочтительно.

Среди пленок, имеющих отрицательный встроенный заряд, известны диоксиды гафния HfO_2 и циркония ZrO_2 , а также оксид алюминия Al_2O_3 [5]. В ряде работ описаны оптические и электрические свойства пленок HfO_2 и ZrO_2 , полученных следующими методами:

- атомно–слоевое осаждение HfCl_4 и H_2O [6], ZrCl_4 и H_2O [5];
- ионно–лучевое испарение мишени гафния [7];
- осаждение металлоорганических соединений из газообразной фазы $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ или $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ [8] и $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2\text{Zr}$ [9].

Высокая зарядовая устойчивость границ раздела получаемых пленок с кремниевой подложкой и диоксидом кремния обуславливает перспективность диоксидов HfO_2 и ZrO_2 в качестве пассивирующих покрытий и для Si , и для SiO_2/Si . Однако, несмотря на множество существующих синтезов таких пленок, их внедрение не всегда возможно из-за технологической несовместимости выбранного метода получения и существующей технологии изготовления конкретного кремниевого полупроводникового прибора.

Диэлектрические пленки Al_2O_3 , как и HfO_2 и ZrO_2 , обладают высоким потенциалом для стабилизации зарядовых свойств $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ за счет стабильности и большой величины отрицательного встроенного заряда [1]. В некоторых работах упоминается, что за счет изменения содержания кислорода [10] или облучения тонких пленок Al_2O_3 гамма–квантами [11] могут быть получены покрытия с результирующим положительным зарядом, что расширяет область применения оксида алюминия в полупроводниковой электронике. Методы синтеза пленок Al_2O_3 также разнообразны: атомно–слоевое осаждение [12], ионно–лучевое испарение мишени Al_2O_3 [13], осаждение металлоорганических соединений из газообразной фазы $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AlO}_6$ [14] и многие др.

Ниже представлены результаты исследования стабилизирующих свойств пленок оксида алюминия, осажденных на поверхность $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ методом высокочастотного (ВЧ) катодного распыления мишени Al_2O_3 , а также их применимости в технологиях изготовления полупроводниковых приборов на основе высокоомного кремния. Предполагается, что пассивация поверхности $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ оксидом алюминия за счет отрицательного встроенного заряда большой величины способна скомпенсировать положительный заряд в пленке диоксида кремния и предотвратить образование области противоположного типа про-

водимости на поверхности пластины кремния p -типа проводимости.

Образцы и методика эксперимента

Исследование проводилось на пластинах кремния p -типа проводимости с ориентацией (111), диаметром 60 мм и удельным сопротивлением 4,5 и 5000 Ом·см. Пластины подразделялись на две группы по значению удельного сопротивления. В каждой из групп образцов на пластинах выращивали слой термического диоксида кремния SiO_2 толщиной 0,10 и 0,36 мкм, осаждали пленку Al_2O_3 толщиной 0,14 мкм, а также формировали двух–слойную композицию на их основе:

- SiO_2 (0,10 мкм) и Al_2O_3 (0,14 мкм);
- SiO_2 (0,36 мкм) и Al_2O_3 (0,14 мкм).

Осаждение пленок Al_2O_3 проводили на установке катодного распыления диэлектриков Leybold Heraeus Z–400 с использованием высокочастотного источника энергии. Катодная система распыления, схема которой представлена на рис. 1, имеет следующие характеристики: диаметр распыляемой мишени 76 мм, расстояние между мишенью и подложкой 100 мм. Напряжение источника питания составляло до 1 кВ, ток — до 20 А, мощность — 600 Вт.

Перед процессом осаждения осуществляли откачку камеры форвакуумным и турбомолекулярным насосами до давления $0,2 \cdot 10^{-4}$ бар, по достижению которого в камеру подавали аргон при давлении $0,5 \cdot 10^{-2}$ бар. Тлеющий разряд создавался при подаче мощности 300 Вт на катод между мишенью и подложкодержателем. Также проводили тренировку мишени при закрытой заслонке в течение 3 мин в атмосфере чистого аргона. Время процесса осаждения составляло 15 мин.

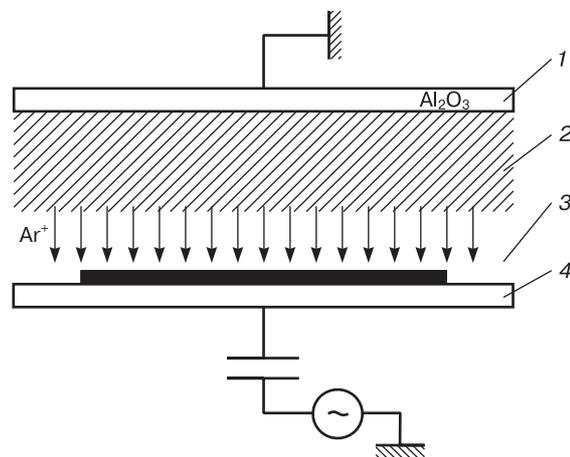


Рис. 1. Схема установки ВЧ–катодного распыления: 1 — катод с распыляемой мишенью; 2 — тлеющий разряд; 3 — темное пространство; 4 — подложкодержатель

Fig. 1. Scheme of the installation of RF cathode sputtering: (1) cathode with a sputtered target; (2) glow discharge; (3) dark space; (4) substrate holder

Толщину и показатель преломления термических пленок SiO₂ и осажденных пленок Al₂O₃ для всех образцов измеряли на эллипсометре ЛЭФ 3М-1. Толщина пленок SiO₂ составляла 0,10 и 0,36 мкм, показатели преломления при этом находились в диапазоне 1,45—1,46. Для пленок Al₂O₃ те же параметры составляли 0,13—0,14 мкм и 1,64—1,68 соответственно. Относительная диэлектрическая проницаемость пленки Al₂O₃, рас-

считанная исходя из измеренной максимальной емкости МДП-структуры 468 пФ, составляла 9,4. Полученные параметры осажденных пленок SiO₂ и Al₂O₃ полностью соответствуют литературным данным [15—18].

В качестве металлического электрода МДП-структур применяли хром толщиной 0,05 мкм, полученный методом магнетронного напыления на установке Leybold Heraeus L-560 с последую-

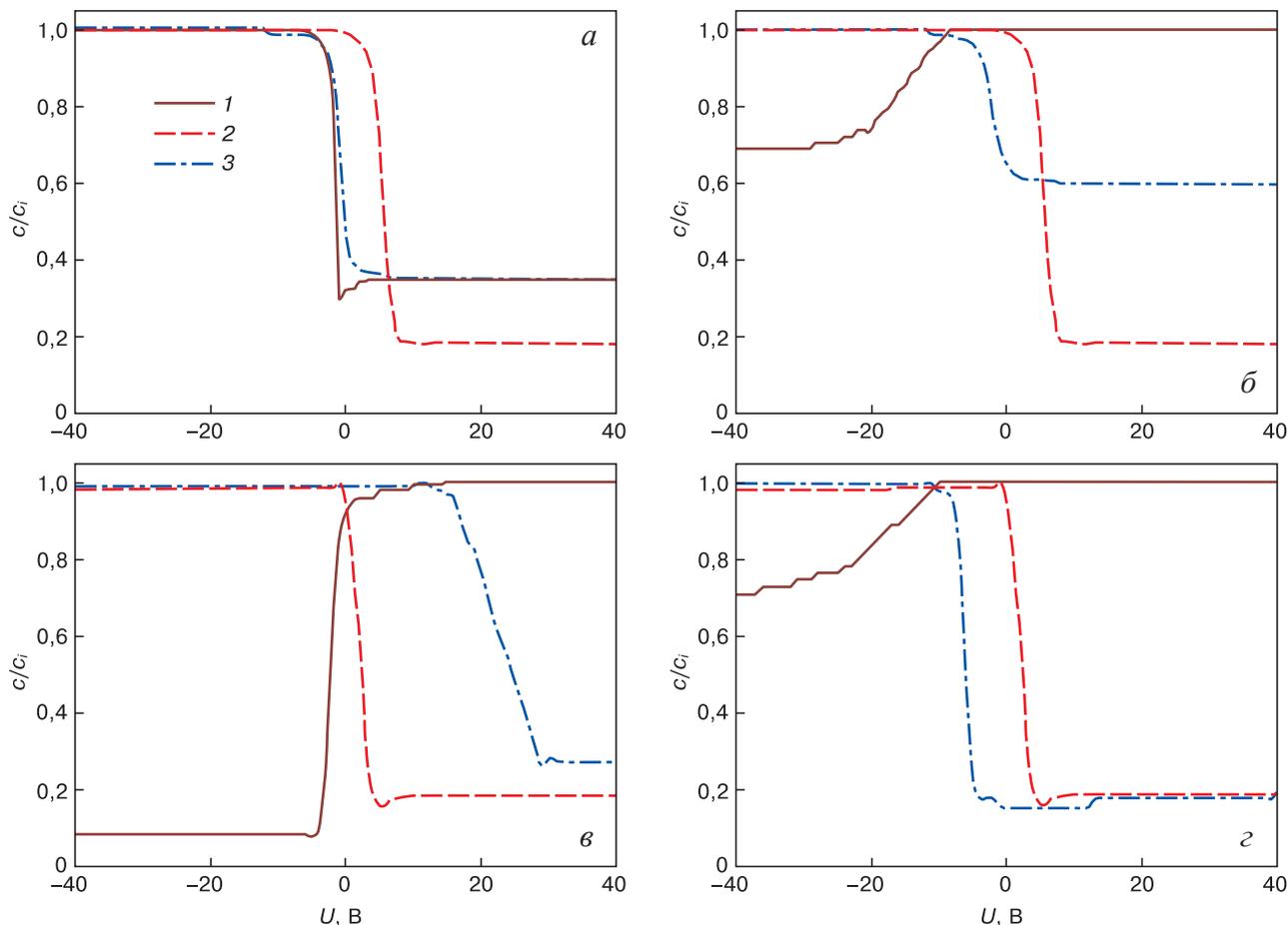


Рис. 2. Нормированные C–V-характеристики для КДБ–4,5 (а, б) и КДБ–5000 (в, г):

а, в — толщина слоя SiO₂ 0,10 мкм; б, г — 0,36 мкм;
1 — SiO₂/p-Si; 2 — Al₂O₃/p-Si; 3 — Al₂O₃/SiO₂/p-Si

Fig. 2. Normalized C–V characteristics for KDB–4.5 (a, б) and KDB–5000 (в, г):

(а, в) SiO₂ layer thickness 0.10 μm; (б, г) 0.36 μm; (1) SiO₂/p-Si; (2) Al₂O₃/p-Si; (3) Al₂O₃/SiO₂/p-Si

Таблица 1 / Table 1

Электрофизические параметры пленок
Electrophysical parameters of films

| Подложка | Пленка | U_{FB} , В | Q_{ss} , 10^{11} см ⁻² |
|----------|---|--------------|---------------------------------------|
| КДБ–4,5 | 0,14 мкм Al ₂ O ₃ | 4,2 | -18,0 |
| | 0,10 мкм SiO ₂ | -1,8 | 4,3 |
| | 0,36 мкм SiO ₂ | -12,3 | 6,5 |
| КДБ–5000 | 0,14 мкм Al ₂ O ₃ | 5,0 | -21,0 |
| | 0,10 мкм SiO ₂ | -4,0 | 8,6 |
| | 0,36 мкм SiO ₂ | -19,8 | 10,0 |

щей фотолитографией. Диаметр контакта составлял 1 мм.

Результаты и их обсуждение

Электрофизические параметры экспериментальных образцов определяли путем измерения высокочастотных вольт-фарадных характеристик в диапазоне напряжений от -40 до 40 В с использованием измерителя 4277ALCZ (Hewlett Packard). Измерения проводили на частоте 10 кГц. Нормированные C-V-характеристики образцов представлены на рис. 2.

В табл. 1 представлены рассчитанные на основе измеренных C-V-характеристик электрофизические параметры образцов с однослойными пленками SiO₂ и Al₂O₃.

Расчет эффективной плотности поверхностного заряда Q_{ss} проводили по следующей формуле [19]:

$$Q_{ss} = c_i \frac{\varphi_{ms} - U_{FB}}{eA}, \tag{1}$$

где c_i — емкость пленки; φ_{ms} — разница работ выхода материалов Cr и Si (принимается равной 0, так как значения параметра одинаковы по справочным данным [20, 21]); U_{FB} — напряжение плоских зон; e — заряд электрона; A — площадь электрода.

Из измеренных высокочастотных C-V-характеристик образцов, изготовленных на пластинах марки КДБ-4,5, следует, что у образца с пленкой термического SiO₂ толщиной 0,10 мкм (см. кривая 1, рис. 2, а) в приповерхностной области полупроводника инверсионный слой отсутствует, как и у образцов с однослойной пленкой Al₂O₃ толщиной 0,14 мкм (см. кривая 2, рис. 2, а) и их двухслойной композицией Al₂O₃/SiO₂/p-Si (см. кри-

вая 3, рис. 2, а). На отсутствие инверсионного слоя указывает то, что максимальная емкость структур достигается при отрицательных напряжениях, что определяется проводимостью p-типа на поверхности кремния. Значения измеренной максимальной емкости в режиме обогащения этих образцов соответствуют значениям емкостей диэлектрических пленок и соотносятся с расчетными, представленными в табл. 2.

У образца с пленкой SiO₂ толщиной 0,36 мкм (см. кривая 1, рис. 2, б) инверсионный слой присутствует, а его емкость определяется суммой емкостей слоя SiO₂ и приповерхностной области пространственного заряда, режим обогащения при этом не достигается. На наличие инверсионного слоя указывает то, что максимальная емкость структуры наблюдается при положительных напряжениях, что определяется проводимостью n-типа на поверхности кремния. У образца с двухслойной композицией пленок Al₂O₃/SiO₂/p-Si (см. кривая 3, рис. 2, б) инверсионный канал отсутствует, при этом в режиме обогащения достигается максимальная емкость, значение которой соответствует расчетной, из чего следует, что пленка оксида алюминия скомпенсировала положительный встроенный заряд в пленке SiO₂.

Высокочастотные C-V-характеристики образцов, изготовленных на пластинах марки КДБ-5000, с однослойными пленками SiO₂ свидетельствуют о том, что и при толщине диоксида кремния 0,10 мкм (см. кривая 1, рис. 2, в), и при толщине 0,36 мкм (см. кривая 1, рис. 2, г) на поверхности высокоомного кремния образуются инверсионные слои. Режим обогащения у обоих образцов не достигается. Спад характеристики образца со слоем SiO₂ (0,36 мкм) на КДБ-5000 начинается при -10 В, в то время как для образца с такой же однослой-

Таблица 2 / Table 2

Экспериментальные и расчетные значения емкости образцов
Experimental and calculated values of sample capacitance

| Подложка | Пленка | C _{изм} , пФ | C _{расчет} , пФ |
|----------|---|-----------------------|--------------------------|
| КДБ-4,5 | 0,10 мкм SiO ₂ | 266 | 271 |
| КДБ-5000 | | 200 | |
| КДБ-4,5 | 0,36 мкм SiO ₂ | 61 | 75 |
| КДБ-5000 | | 55 | |
| КДБ-4,5 | 0,14 мкм Al ₂ O ₃ | 467 | 466 |
| КДБ-5000 | | 462 | |
| КДБ-4,5 | 0,10 мкм SiO ₂ и 0,14 мкм Al ₂ O ₃ | 171 | 171 |
| КДБ-5000 | | 168 | |
| КДБ-4,5 | 0,36 мкм SiO ₂ и 0,14 мкм Al ₂ O ₃ | 63 | 65 |
| КДБ-5000 | | 61 | |

ной пленкой на КДБ-4,5 — при -8 В. Это говорит о большей толщине инверсионного слоя, образующегося на высокоомном кремнии. У образцов с однослойной пленкой Al_2O_3 (см. кривые 2, рис. 2, в и г) и двухслойной композицией пленок $Al_2O_3/SiO_2/p-Si$ (см. кривые 3, рис. 2, в и г) инверсионные слои отсутствуют. Значения максимальной емкости в режиме обогащения также хорошо согласуются с расчетными (см. табл. 2).

Можно сделать вывод, что пленка Al_2O_3 толщиной 0,14 мкм, осажденная методом высокочастотного катодного распыления на термически выращенную пленку SiO_2 толщиной 0,10—0,36 мкм, способна скомпенсировать положительный заряд в пленке SiO_2 и предотвратить инверсию поверхности кремния p -типа проводимости в широком диапазоне значений удельного сопротивления, что подтверждает стабилизирующие свойства Al_2O_3 для границы раздела $SiO_2/p-Si$.

Фотодиоды с двухслойной диэлектрической пленкой

Для определения возможности применения пленки Al_2O_3 в технологиях изготовления кремниевых фотодиодов и оценки ее влияния на вольт-амперные характеристики (ВАХ) ФЧЭ были изготовлены четыре экспериментальные партии многоплощадочных $p-i-n$ -фотодиодов. В качестве исходного материала использовали пластины кремния p -типа проводимости с ориентацией (111) и диаметром 60 мм с удельным сопротивлением 5 кОм · см. Топология изготавливаемых ФЧЭ включает 8 фоточувствительных площадок (ФЧП), расположенных в четырех квадрантах: 4 внешние площадки и 4 внутренние площадки вписаны в концентрические окружности диаметром 4 и 2 мм соответственно. Площадь внешних и внутренних фоточувствительных площадок составила 18 и 0,6 мм². Ширина зазора между ФЧП — 200 мкм [22]. Также имеется охранный элемент в виде планарного $n^+—p$ -перехода. В качестве пленки, пассивирующей периферию ФЧЭ и изолирующей фоточувствительные площадки, применяется термический SiO_2 . Срез структуры представлен в патенте [23].

Первая и вторая партии ФЧЭ были проведены по стандартному маршруту, состоящему из следующих технологических операций:

- термическое окисление; загонка и разгонка фосфора для создания областей ФЧП и охранный кольца;
- загонка фосфора в обратную сторону пластины для формирования геттерирующего слоя;
- удаление геттера; диффузионная загонка бора для создания тыльного контактного слоя p^+ -типа проводимости;

Таблица 3 / Table 3

Типовые значения темновых токов
Typical values of dark currents

| Параметр | Фоточувствительный элемент | |
|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| | по стандартной технологии | с двухслойной диэлектрической пленкой |
| I_T (внешние ФЧП), нА | 60—90 | 30—75 |
| I_T (внутренние ФЧП), нА | 8—10 | 3—8 |
| I_T (охранное кольцо), нА | 700—1000 | 200—750 |
| $R_{из}$, МОм | 95—110 | 100—130 |
| Процент выхода годных, % | 30 | 48 |

– формирование двухслойных металлических контактов к ФЧП, области охранный кольца и тыльному контактного слою p^+ -типа проводимости методом резистивного напыления пленки золота с подслоем хрома, нанесенного магнетронным методом.

Третья и четвертая партии ФЧЭ дополнительно включали нанесение пленки оксида алюминия методом высокочастотного катодного распыления мишени Al_2O_3 . Осажденная пленка Al_2O_3 была расположена над периферийной областью ФЧЭ, зазорами между внешними ФЧП и охранным кольцом, а также над зазорами между внешними и внутренними ФЧП. Таким образом проводилась пассивация SiO_2 на периферии ФЧЭ и между активными элементами. Толщина пленки оксида алюминия составляла 0,14 мкм.

В табл. 3 приведены типовые значения темновых токов при рабочем напряжении 200 В, значения сопротивления изоляции между ФЧП и охранным кольцом, а также проценты выхода годных ФЧЭ, изготовленных по стандартной технологии, и ФЧЭ с дополнительной диэлектрической пленкой Al_2O_3 поверх пассивирующей периферию и изолирующей фоточувствительные площадки слоя SiO_2 .

Как видно из полученных результатов (см. табл. 3), нанесение дополнительной диэлектрической пленки оксида алюминия позволило снизить диапазоны типовых значений темновых токов. При этом нижняя граница темновых токов по внешним ФЧП уменьшилась в 2 раза, по внутренним ФЧП — в 2,6 раза, по охранный элементу — в 3,5 раза в сравнении с аналогичными параметрами ФЧЭ, изготовленных по стандартной технологии. Одновременно с этим интервал значений сопротивления изоляции для ФЧЭ с двухслойной диэлектрической пленкой полностью соответствует требованию, предъявляемому к рассма-

триваемому фотодиоду — $R_{из} \geq 100$ МОм. Таким образом, было достигнуто повышение процента выхода годных на 18 %. Этим подтверждается применимость пленки Al_2O_3 , полученной методом катодного распыления, в технологиях изготовления фотодиодов на высокоомном кремнии, а также повышение процента выхода годных посредством пассивации $SiO_2/p-Si$ дополнительной диэлектрической пленкой Al_2O_3 .

Заключение

Исследовано влияние пленок оксида алюминия, полученных методом высокочастотного катодного распыления мишени Al_2O_3 в среде аргона, на зарядовые свойства границы раздела $SiO_2/p-Si$. На пластинах марок КДБ-4,5 и КДБ-5000 созданы МДП-структуры с однослойными диэлектрическими пленками (термический SiO_2 толщиной 0,10 и 0,36 мкм; Al_2O_3 толщиной 0,14 мкм) и с двухслойными композициями на их основе. Осаждение пленок оксида алюминия проведено при мощности источника 300 Вт и длительности процесса 15 мин. Параметры осажденных пленок SiO_2 и Al_2O_3 соответствовали значениям из литературных источников. Диаметр электрода МДП-структур составлял 1 мм.

На частоте 10 кГц были сняты высокочастотные $C-V$ -характеристики образцов в диапазоне напряжений от -40 до 40 В, а также рассчитаны

U_{FB} и Q_{ss} . Результаты измерений показали наличие инверсионных слоев у образцов марки КДБ-4,5 $SiO_2(0,36 \text{ мкм})/p-Si$ и у образцов марки КДБ-5000 с пленками SiO_2 толщиной 0,10 и 0,36 мкм. При этом толщина сформированного инверсионного слоя у образца на высокоомном полупроводнике $SiO_2(0,36 \text{ мкм})/p-Si$ больше, чем у образца на низкоомном материале с такой же однослойной пленкой. Тем не менее, дополнительная пассивация оксидом алюминия толщиной 0,14 мкм позволила полностью скомпенсировать положительный встроенный заряд в пленках диоксида кремния 0,10—0,36 мкм и предотвратить образование инверсионного слоя на поверхности и низкоомного, и высокоомного кремния p -типа проводимости.

На примере многоплощадочного $p-i-n$ -ФЧЭ было изучено влияние дополнительного диэлектрического покрытия Al_2O_3 на ВАХ и сопротивление изоляции между элементами. Показано, что пассивация диоксида кремния на периферии и между элементами ФЧЭ диэлектрической пленкой оксида алюминия улучшила исследуемые параметры и, как следствие, повысила процент выхода годных фотодиодов. Таким образом, подтверждена применимость пленки Al_2O_3 в качестве дополнительного диэлектрического покрытия для пассивации границы раздела $SiO_2/p-Si$ в технологиях изготовления фотодиодов на основе высокоомного кремния p -типа проводимости.

Библиографический список

1. Курносов А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных схем. М.: Высшая школа; 1979. 368 с.
2. Патент (СССР) № 1072666А1. Манжа Н.М., Кокин В.Н., Чистяков Ю.Д., Патюков С.И. Способ изготовления полупроводниковых приборов с пристеночными $p-n$ -переходами. Заявл.: 02.12.1981; опублик.: 27.03.1996. URL: <https://patents.google.com/patent/SU1072666A1/ru>
3. Патент (РФ) № 174468U1, МПК H01L 31/028. Будтолаев А.К., Либерова Г.В. Многоплощадочный кремниевый $p-i-n$ -фоточувствительный элемент. Заявл. 02.11.2016; опублик.: 16.10.2017. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU174468U1_20171016; <https://www.elibrary.ru/krtsvh>
4. Патент (РФ) № 181785U1, МПК H01L 31/028. Либерова Г.В., Хакушев П.Е. Многоплощадочный кремниевый $p-i-n$ -фотодиод. Заявл.: 19.02.2018; опублик.: 26.07.2018. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU181785U1_20180726; <https://www.elibrary.ru/jiwnle>
5. Robertson J. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Reports on Progress in Physics*. 2005; 69(2): 327—396. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/2/R02>
6. Aarik J., Mändar H., Kirm M., Pung L. Optical characterization of HfO_2 thin films grown by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*. 2004; 466(1–2): 41—47. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.01.110>
7. Зырянова А.С., Телеш Е.В. Исследование электрофизических параметров тонкопленочных структур HfO_2/Si , полученных реактивным ионно-лучевым распылением. *Материалы IX Междунар. науч. конф. «Материалы и структуры современной электроники»*. Минск, 14–16 октября, 2020. Белорус. гос. ун-т. Минск: БГУ; 2020. С. 51—55. URL: <https://www.elibrary.ru/xjrffb>
8. Hino S., Nakayama M., Takashi K., Funakubo H., Tokumitsu E. Characterization of hafnium oxide thin films by source gas pulse introduced metalorganic chemical vapor deposition using amino-family Hf precursors. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2003; 42:(Pt 1, 9B): 6015—6018. <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.6015>
9. Wu X., Landheer D., Graham M.J., Chen H.-W., Huang T.-Y., Chao T.-S. Structure and thermal stability of MOCVD ZrO_2 films on Si (100). *Journal of Crystal Growth*. 2003; 250(3–4): 479—485. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)00827-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)00827-3)
10. Исмаилов Т.А., Саркаров Т.Э., Шахмаева А.Р., Пангерева Б.А. Технология получения защитной пленки оксида алюминия для полупроводниковых приборов и интегральных схем. *Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника*. 2008; (1): 50—56.
11. Романов Н.М., Мокрушина С.А. Влияние гамма-облучения на МДП-структуры с тонким оксидом Al_2O_3 . *Перспективные материалы*. 2018; (2): 17—24. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2018-2-17-22>

12. Gorshkov D.V., Sidorov G.Yu., Sabinina I.V., Sidorov Yu.G., Marin D.V., Yakushev M.V. The effect of the growth temperature on the passivating properties of the Al_2O_3 films formed by atomic layer deposition on the CdHgTe surface. *Technical Physics Letters*. 2020; 46(8): 741—744. <https://doi.org/10.1134/S1063785020080064>

13. Arnold S.M., Cole B.E. Ion beam sputter deposition of low loss Al_2O_3 films for integrated optics. *Thin Solid Films*. 1988; 165(1): 1—9. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90673-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90673-6)

14. Singh M.P., Shivashankar S.A. Low-pressure MOCVD of Al_2O_3 films using aluminium acetylacetonate as precursor: nucleation and growth. *Surface and Coatings Technology*. 2002; 161(2–3): 135—143. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00470-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00470-X)

15. Martin I., Vetter M., Orpella A., Puigdollers J., Voz C., Marsal L.F., Pallares J., Alcubilla R. Characterization and application of a-SiC_x:H films for the passivation of the c-Si surface. *Thin Solid Films*. 2002; 403–404: 476—479. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01648-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01648-0)

16. Arslambekov V.A., Kazarinova I.D., Gorbunova K.M. Oxidation of silicon. *Russian Chemical Reviews*. 1972; 41(1): 36—46. <https://doi.org/10.1070/RC1972v-041n01ABEH002027>

17. Борисова Т.М., Кастро Р.А. Исследование диэлектрических свойств тонких пленок оксида алюминия, выращенных методом молекулярного наплавления. *Труды МФТИ*. 2013; 5(1(17)): 21—25.

18. Shamala K.S., Murthy L.C.S., Narasimha Rao K. Studies on optical and dielectric properties of Al_2O_3 thin films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis method. *Materials Science and Engineering B*. 2004; 106(3): 269—274. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.09.036>

19. Зи С. Физика полупроводниковых приборов; пер. с англ. В 2-х кн. М.: Мир; 1984. Кн. 1. 456 с.

20. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. СПб.: СпецЛит; 1998. 232 с.

21. Бродский А.М., Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В., Ротенберг З.А. Современная фотоэлектрохимия: Фотоэмиссионные явления. М.: Наука; 1974. 167 с.

22. Бараночников М.Л. Приемники и детекторы излучений. Справочник. М.: ДМК Пресс; 2012. 640 с.

23. Патент (РФ) № 205303 U1, МПК H01L 31/028. Ким А.С., Колкий А.Н. Многоплощадочный кремниевый p-i-n-фотодиод с двухслойной диэлектрической пленкой. Заявл.: 10.03.2021; опублик.: 08.07.2021. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU205303U1_20210708

References

1. Kurnosov A.I., Yudin V.V. Production technology for semiconductor devices. Moscow: Vysshaya shkola; 1979. 368 p. (In Russ.)

2. Patent (USSR) No 1072666A1. Manzha N.M., Kokin V.N., Chistyakov Yu.D., Patyukov S.I. A method of manufacturing semiconducting devices with near-wall p-n-transitions. Appl.: 02.12.1981; publ.: 27.03.1996. (In Russ.). URL: <https://patents.google.com/patent/SU1072666A1/ru>

3. Patent (RU) No 174468U1, MPC H01L 31/028. Budtolaev A.K., Liberova G.V. A multi-element silicon p-i-n-photosensitive element. Appl.: 02.11.2016; publ.: 16.10.2017. (In Russ.). URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU174468U1_20171016

4. Patent (RU) No 181785U1, MPC H01L 31/028. Liberova G.V., Khakuashev P.E. A multi-element silicon p-i-n-photodiode. Appl.: 19.02.2018; publ.: 26.07.2018. (In Russ.). URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU181785U1_20180726

5. Robertson J. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Reports on Progress in Physics*. 2005; 69(2): 327—396. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/2/R02>

6. Aarik J., Mändar H., Kirm M., Pung L. Optical characterization of HfO₂ thin films grown by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*. 2004; 466(1–2): 41—47. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.01.110>

7. Zyrianova A.S., Telesh E.V. Investigation of the electrophysical parameters of HfO₂/Si thin film structures obtained by reactive ion beam sputtering. *Materials of the IX Inter. Scient. conf. "Materials and structures of modern electronics". Minsk, October 14–16, 2020. Belarus. St. Un-t. Minsk: BGU; 2020. P. 51—55. (In Russ.)*

8. Hino S., Nakayama M., Takashi K., Funakubo H., Tokumitsu E. Characterization of hafnium oxide thin films by source gas pulse introduced metalorganic chemical vapor deposition using amino-family Hf precursors. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2003; 42:(Part 1, 9B): 6015—6018. <https://doi.org/10.1143/JJAP42.6015>

9. Wu X., Landheer D., Graham M.J., Chen H.-W., Huang T.-Y., Chao T.-S. Structure and thermal stability of MOCVD ZrO₂ films on Si (100). *Journal of Crystal Growth*. 2003; 250(3–4): 479—485. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)00827-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)00827-3)

10. Ismailov T.A., Sarkarov T.E., Shahmaeva A.R., Shangereeva B.A. Technology of get defensive film of alumina for semiconductor instruments and integral schemes. *Journal of the Russian Universities. Radioelectronics*. 2008; (1): 50—56. (In Russ.)

11. Romanov N., Mokrushina S. Gamma irradiation effect to MOS structures with thin Al_2O_3 oxide. *Perspektivnye materialy*. 2018; (2): 17—24. (In Russ.). <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2018-2-17-22>

12. Gorshkov D.V., Sidorov G.Yu., Sabinina I.V., Sidorov Yu.G., Marin D.V., Yakushev M.V. The effect of the growth temperature on the passivating properties of the Al_2O_3 films formed by atomic layer deposition on the CdHgTe surface. *Technical Physics Letters*. 2020; 46(8): 741—744. <https://doi.org/10.1134/S1063785020080064>

13. Arnold S.M., Cole B.E. Ion beam sputter deposition of low loss Al_2O_3 films for integrated optics. *Thin Solid Films*. 1988; 165(1): 1—9. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90673-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90673-6)

14. Singh M.P., Shivashankar S.A. Low-pressure MOCVD of Al_2O_3 films using aluminium acetylacetonate as precursor: nucleation and growth. *Surface and Coatings Technology*. 2002; 161(2–3): 135—143. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00470-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00470-X)

15. Martin I., Vetter M., Orpella A., Puigdollers J., Voz C., Marsal L.F., Pallares J., Alcubilla R. Characterization and application of a-SiC_x:H films for the passivation of the c-Si surface. *Thin Solid Films*. 2002; 403–404: 476—479. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01648-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01648-0)

16. Arslambekov V.A., Kazarinova I.D., Gorbunova K.M. Oxidation of silicon. *Russian Chemical Reviews*. 1972; 41(1): 36—46. <https://doi.org/10.1070/RC1972v-041n01ABEH002027>

17. Borisova T.M., Kastro R.A. Study of dielectric properties of thin aluminium oxide layers grown by atomic layer deposition. *Trudy MFTI*. 2013; 5(1(17)): 21—25. (In Russ.)

18. Shamala K.S., Murthy L.C.S., Narasimha Rao K. Studies on optical and dielectric properties of Al₂O₃ thin films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis method. *Materials Science and Engineering B*. 2004; 106(3): 269—274. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.09.036>

19. Sze S.M. Physics of semiconductor devices. In 2 books. NY; Chichester Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons; 1981. Book 1. 456 p. (Russ. Transl.: Zi S. Fizika poluprovodnikovyykh priborov. Moscow: Mir, 1984. V 2–kh kn. Kniga 1; 1984. 456 p.)

20. Ravdel' A.A., Ponomareva A.M. Short guide of physical–chemical quantities]. St. Petersburg: SpetsLit; 1998. 232 p. (In Russ.)

21. Brodskii A.M., Gurevich Yu.Ya., Pleskov Yu.V., Rotenberg Z.A. Modern photoelectrochemistry: Photoemission. Moscow: Nauka; 1974. 167 p. (In Russ.)

22. Baranochnikov M.L. Receivers and radiation detectors. Directory. Moscow: DMK press; 2012. 640 p. (In Russ.)

23. Patent (RU) No 205303 U1, IPC H01L 31/028. Kim A.S., Kolky A.N. A multi–element silicon *p–i–n*–photodiode with double–layer dielectric film. Appl.: 10.03.2021; publ.: 08.07.2021. (In Russ.). URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU205303U1_20210708

Информация об авторах / Information about the authors

Ким Александра Сергеевна — инженер–технолог 2 категории, АО «НПО «Орион», ул. Косинская, д. 9, Москва, 111538, Российская Федерация; аспирант, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; e–mail: aleks6dodds@gmail.com

Серко Наталья Александровна — инженер–технолог 2 категории; АО «НПО «Орион», ул. Косинская, д. 9, Москва, 111538, Российская Федерация

Хакушев Павел Евгеньевич — канд. техн. наук, начальник производственно–технологического комплекса; АО «НПО «Орион», ул. Косинская, д. 9, Москва, 111538, Российская Федерация

Колкий Алексей Николаевич — аспирант, инженер–технолог 2 категории; АО «НПО «Орион», ул. Косинская, д. 9, Москва, 111538, Российская Федерация

Сергей Юрьевич Юрчук — канд. физ.–мат. наук, доцент кафедры полупроводниковой электроники и физики полупроводников, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6435-3823>; e–mail: yurchuk60@mail.ru

Aleksandra S. Kim — 2nd Category Engineer–Technologist; JSC «SPA «Orion», 9 Kosinskaya Str., Moscow 111538, Russian Federation; Postgraduate Student, National University of Science and Technology «MISIS», 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e–mail: aleks6dodds@gmail.com

Natalya A. Serko — 2nd Category Engineer–Technologist; JSC «SPA «Orion», 9 Kosinskaya Str., Moscow 111538, Russian Federation

Pavel E. Khakuashev — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Production–Technological Department; JSC «SPA «Orion», 9 Kosinskaya Str., Moscow 111538, Russian Federation

Aleksey N. Kolky — Postgraduate Student, 2nd Category Engineer–Technologist; JSC «SPA «Orion», 9 Kosinskaya Str., Moscow 111538, Russian Federation

Sergey Yu. Yurchuk — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor of the Department of Semiconductor Electronics and Semiconductor Physics, National University of Science and Technology «MISIS», 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6435-3823>; e–mail: yurchuk60@mail.ru

*Поступила в редакцию 26.02.2023; поступила после доработки 17.03.2023; принята к публикации 05.04.2023
Received 26 February 2023; Revised 17 March 2023; Accepted 5 April 2023*

* * *

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ATOMIC STRUCTURES AND STRUCTURAL STUDY METHODS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 2. С. 157—165.
DOI: 10.17073/1609-3577-2023-2-157-165

УДК 538.911:538.955

Кристаллическая структура, пьезоэлектрические и магнитные свойства твердых растворов $\text{ViMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0,4$)

© 2023 г. М. В. Силибин¹, Д. А. Киселев², С. И. Латушко^{1,3}, Д. В. Желудкевич^{1,3},
П. А. Скляр², Д. В. Карпинский^{1,3,✉}

¹ *Национальный исследовательский университет
«Московский институт электронной техники»,
пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

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

✉ Автор для переписки: dmitry.karpinsky@gmail.com

Аннотация. Исследована кристаллическая структура, пьезоэлектрические и магнитные свойства твердых растворов $\text{ViMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0,4$), полученных методом твердофазных реакций из стехиометрической смеси простых оксидов при высоких давлениях и температурах. Структура составов характеризуется наличием концентрационного фазового перехода из моноклинной структуры в орторомбическую. Появление орторомбической фазы регистрируется при концентрации $x \approx 0,2$, при этом начинается разрушение упорядочения d_{22} орбиталей ионов Mn^{3+} , что приводит к стабилизации неоднородного магнитного состояния. Твердые растворы с $0,2 \leq x \leq 0,4$ характеризуются ненулевым пьезоэлектрическим откликом, причем составы обладают как сегнетоэлектрической, так и магнитной доменной структурой, напряжение сегнетоэлектрического переключения уменьшается с увеличением концентрации железа, а остаточная намагниченность уменьшается. Максимальный сигнал пьезоотклика наблюдается в твердом растворе $\text{ViMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$. В работе уточнена взаимосвязь между химическим составом, типом кристаллической структуры, пьезоэлектрическими и магнитными свойствами твердых растворов $\text{ViMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Наличие одновременно магнитного и электрического дипольного упорядочения свидетельствует о перспективах практического использования таких материалов.

© 2023 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.

Ключевые слова: кристаллическая структура, фазовый переход, магнитная структура, орбитальное упорядочение, сегнетоэлектрическая доменная структура, гистерезис

Благодарности: Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (№ 21–19–00386).

Для цитирования: Силибин М.В., Киселев Д.А., Латушко С.И., Желудкевич Д.В., Скляр П.А., Карпинский Д.В. Кристаллическая структура, пьезоэлектрические и магнитные свойства твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0,4$). *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(2): 157–165. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-157-165>

Crystal structure, piezoelectric and magnetic properties of solid solutions $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.4$)

M. V. Silibin¹, D. A. Kiselev², S. I. Latushko^{1,3}, D. V. Zheludkevich^{1,3},
P. A. Sklyar², D. V. Karpinsky^{1,3}✉

¹ *National Research University “Moscow Institute of Electronic Technology”,
1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation*

² *National University of Science and Technology “MISIS”,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

³ *Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus*

✉ *Corresponding author: dmitry.karpinsky@gmail.com*

Abstract. Crystal structure, piezoelectric and magnetic properties of solid solutions $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.4$) prepared by solid–phase reactions from a stoichiometric mixture of simple oxides at high pressures and temperatures have been studied. The structure of the compounds is characterized by the concentration driven phase transition from the monoclinic structure to the orthorhombic structure at $x \approx 0.2$; wherein the ordering d_{22} of the orbitals of Mn^{3+} ions is destroyed, and the inhomogeneous magnetic state is stabilized. Solid solutions with $0.2 \leq x \leq 0.4$ are characterized by a nonzero piezoelectric response, wherein both ferroelectric and magnetic domain structures exist, the ferroelectric switching voltage decreases with an increase of iron ions concentration, while the residual magnetization value decreases. The maximum value of the piezoresponse signal is observed in the compound $\text{BiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$. The work clarifies the relationship between the chemical composition, the crystal structure, piezoelectric and magnetic properties of solid solutions $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. The presence of both magnetic and electric dipole ordering indicates the perspectives for the practical usage of such materials.

Keywords: crystal structure, phase transition, magnetic structure, orbital ordering, ferroelectric domain structure, hysteresis

Acknowledgments: The study was carried out with support of the Russian Science Foundation (No. 21–19–00386).

For citation: Silibin M.V., Kiselev D.A., Latushko S.I., Zheludkevich D.V., Sklyar P.A., Karpinsky D.V. Crystal structure, piezoelectric and magnetic properties of solid solutions $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.4$). *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2023; 26(2): 157–165. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-157-165>

Введение

В последние годы значительно вырос интерес исследователей к мультиферроикам — материалам, в которых одновременно сосуществуют два и более типов «ферро» упорядочения: ферромагнетизм, сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность [1]. Это связано в первую очередь с получением новых материалов такого типа и широкой областью их возможного приложения [2, 3]. В частности, такие материалы можно использовать для элементов магнитной памяти, устройств, использующих новый тип логики с четырьмя состояниями, магнитоэлектрических датчиков и др.

В настоящее время материалы на основе BiFeO_3 и BiMnO_3 являются одними из наиболее популярных мультиферроиков [4—7]. BiMnO_3 и BiFeO_3 с ионами Bi^{3+} входят в группу оксидных перовскитов, имеющих структурную формулу BiXO_3 , где X — это трехвалентный переходный металл. Научный интерес к BiFeO_3 объясняется высокими температурами фазовых переходов (температура перехода в антиферромагнитное состояние $T_{\text{Néel}} = 643 \text{ K}$ [8], температура сегнетоэлектрического перехода II рода $T_{\text{Curie}} = 1103 \text{ K}$ [7]), благодаря чему материалы на основе феррита висмута могут использоваться при комнатной температуре [9]. В литературе представлено недостаточно сведений о структуре и свойствах твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, что обусловлено сложностями получения таких составов [10—12]. Известно, что твердые растворы системы $(1-x)\text{BiFeO}_3$ — $(x)\text{BiMnO}_3$ с $0,2 < x < 0,8$ характеризуются необратимым изменением магнитных свойств после намагничивания при температурах выше температуры магнитного перехода [13], что также вызывает интерес исследователей к таким материалам. В частности, при нагревании до температур $\sim 773 \text{ K}$ происходит изменение структурного состояния твердых растворов, изначально двухфазных при комнатной температуре, что указывает на метастабильный характер кристаллической и магнитной структур этих твердых растворов. Ниже представлены результаты исследования кристаллической структуры, сегнетоэлектрических и магнитных свойств твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с $x \leq 0,4$ в зависимости от химического состава.

Экспериментальная часть

Керамические твердые растворы $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с $x = 0, 0,2, 0,3, 0,4$ получены из смеси простых оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и MnO_2 , взятых в стехиометрическом соотношении, с использованием метода твердофазных реакций при высоких давлениях и температурах. Синтез проводился на аппарате высокого давления ленточного типа при давлении

6 ГПа и температуре $\sim 1600 \text{ K}$ в течение 40 мин в запаянных платиновых ампулах. После синтеза давление медленно сбрасывали до атмосферного, образцы закаливали при комнатной температуре. Кристаллическую и магнитную структуру составов анализировали с использованием данных рентгеновской дифрактометрии, полученных на дифрактометре PanAlytical X'pert Pro с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (длина волны $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$). Рентгеновские данные анализировали методом Ритвельда с помощью программы FullProf. Намагниченность измеряли с использованием универсальной установки CFMS от Cryogenic Ltd. Визуализацию доменной структуры, исследование процессов переполяризации осуществляли с помощью нанолaborатории Ntegra Prima (HT-МДТ СИ, Россия) в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП) [14]. Регистрировали вертикальную составляющую СМП-сигнала приложением на проводящий зонд NSG10/TiN (Tipsnano) переменного напряжения амплитудой 5 В и частотой 27 кГц. Распределение поверхностного потенциала получено в режиме Кельвин-моды. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса получены на многофункциональном сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D™ Stand Alone (Oxford Instruments Asylum Research, США) в режиме DART вблизи контактного резонанса «кантилевер—образец» ($\sim 1,1 \text{ МГц}$) [15]. Измерения в режиме магнитно-силовой микроскопии (МСМ) и регистрация фазового контраста проводились с использованием кантилевера MFM-LM (Tipsnano) покрытого слоем CoCr.

Результаты и их обсуждение

Кристаллическая структура твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что увеличение концентрации ионов железа до 20 % (мол.) приводит к структурному фазовому переходу из моноклинной (пространственная группа $C2/c$) в орторомбическую фазу (пространственная группа $Pnma$), описываемую метрикой $\sqrt{2}a_p \cdot 4a_p \cdot 2\sqrt{2}a_p$ (где a_p — параметр примитивной ячейки перовскита). На рис. 1 приведена дифрактограмма твердого раствора $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, в котором выявлено присутствие двух фаз, причем доминирующей все еще является моноклинная фаза, характерная для состава BiMnO_3 , а доля орторомбической фазы составляет $\sim 20 \%$. Следует отметить, что на дифрактограммах твердых растворов с $x > 0$ не наблюдается дифракционных рефлексов, характерных только для моноклинной фазы (см. рис. 1, вставка), что обусловлено перекрытием позиций рефлексов, характерных для обеих рассматриваемых фаз. На основании анализа дифракционных данных установлено, что дальнейшее

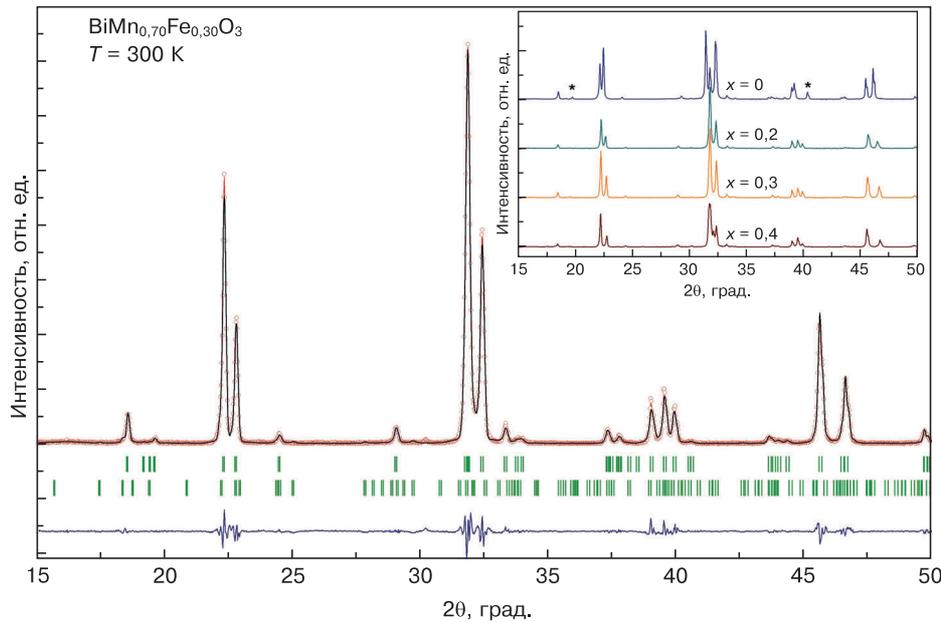


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма твердого раствора $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, уточненная в двухфазной модели: верхний ряд положений брэгговских пиков в виде штрих-диаграммы — моноклинная фаза ($C2/c$); нижний — орторомбическая фаза ($Pnma$).

Вставка — концентрационная эволюция рефлексов, характерных для двух рассматриваемых фаз («*» — рефлексы, характерные для моноклинной фазы)

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ solid solution corrected in two-phase model: top row of Bragg peaks in a bar diagram form is for monoclinic phase ($C2/c$), bottom row is for orthorhombic phase ($Pnma$). Inset: concentration evolution of reflections typical of two phases in question (the reflections ascribed to the monoclinic phase are marked by the symbol «*»)

увеличение концентрации ионов железа приводит к быстрому уменьшению объемной доли моноклинной фазы, состав $\text{BiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ характеризуется практически однофазным структурным состоянием с орторомбическим типом искажений элементарной ячейки. Указанный концентрационный фазовый переход сопровождается постепенным уменьшением параметров элементарной ячейки, что указывает на формирование непрерывного ряда твердых растворов во всем исследованном диапазоне концентраций, что согласуется с результатами, представленными в литературе [17, 18].

Пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Исходная доменная структура исследуемых образцов представлена небольшим количеством доменов размером от несколько сотен нанометров до 1 мкм в диаметре, расположенных неравномерно по поверхности образца. Образцы имеют как вертикальную, так и латеральную составляющие спонтанной поляризации. В целом, количество доменов с преимущественным направлением спонтанной поляризации в плоскости сканирования меньше, чем перпендикулярных ей. На рис. 2, а—в показано изображение сигнала пьезоэлектрического отклика после переполяризации напряжением ± 20 В для твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с $x = 0,2, 0,3, 0,4$. На поляризованных участках хорошо видны границы зерен, а сами зерна имеют диаметр ~ 5 мкм, при этом индуцированные области повторяют профиль, заданный

кантилевером в процессе сканирования с постоянным напряжением. Наблюдается контраст сигнала пьезоэлектрического отклика между поляризованными областями. «Темные» и «светлые» области свидетельствуют о противоположном направлении вектора поляризации. Анализ фазы пьезоэлектрического сигнала показал, что «темные» области соответствуют доменам с вектором поляризации, направленным в глубь поверхности керамики, а «светлые» — от поверхности. После процесса поляризации была получена серия сканов, отражающая эволюцию индуцированной доменной структуры как функции времени, построены профили сигнала пьезоотклика, проведенные посередине этих изображений (рис. 2, г—е). Величина индуцированного пьезоотклика со временем уменьшается. На основании полученных данных определено время релаксации поляризации, которое составило ~ 14 мин для образца $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ и 7 мин для образца $\text{BiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$. Сигнал пьезоотклика в образце $\text{BiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ оказался стабилен в течение 1 ч непрерывного сканирования.

Спустя 1 ч после процесса поляризации и сканирования в режиме Кельвин моды также наблюдается отчетливый сигнал поверхностного потенциала поляризованных областей через 2 ч после поляризации (рис. 3). Причем также, как и на изображениях сигнала пьезоотклика, на сигнале поверхностного потенциала визуализируются границы зерен.

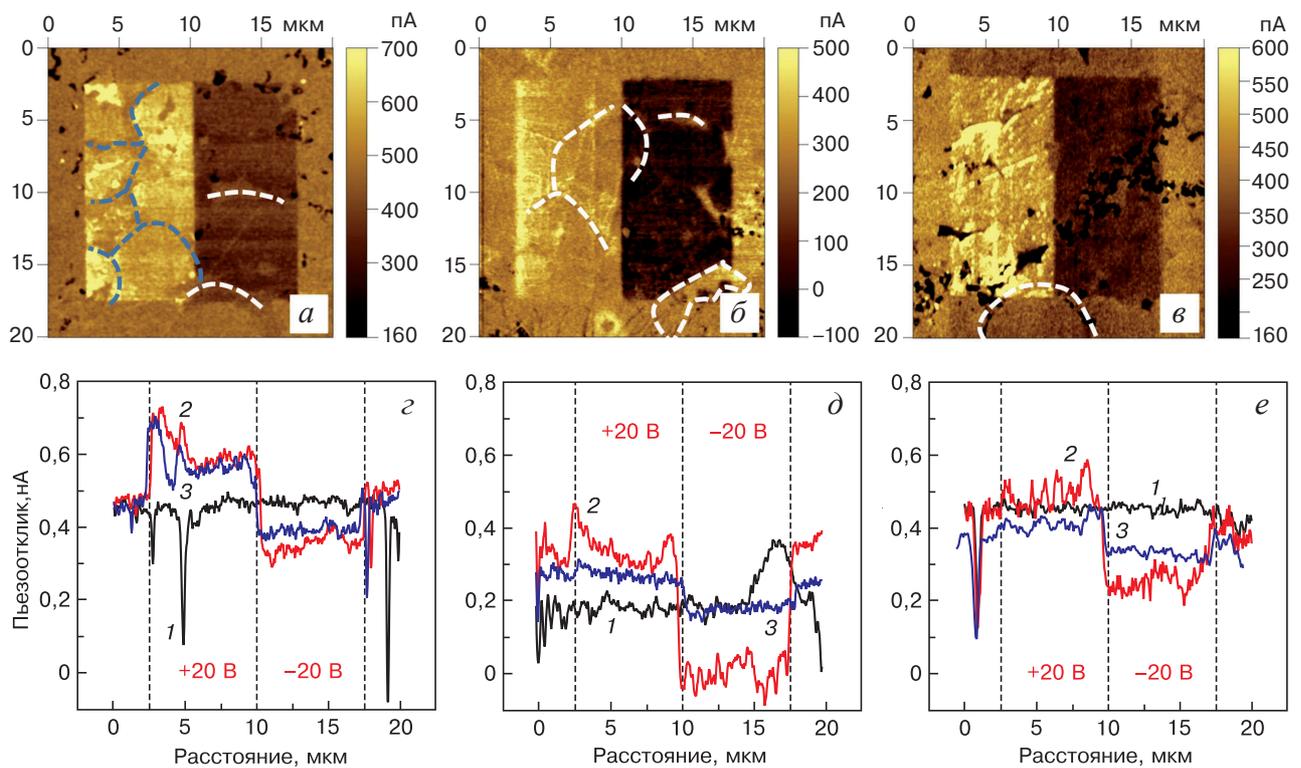


Рис. 2. Сигнал пьезоэлектрического отклика твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ после поляризации постоянным напряжением ± 20 В (а–в) и профили сигнала пьезоотклика при различном времени, прошедшем после процесса поляризации (г–е): а, г — $x = 0,4$; б, д — $x = 0,3$; в, е — $x = 0,2$; 1 — исходный сигнал; 2 — сразу после поляризации; 3 — спустя 1 ч после поляризации. Штриховые линии — границы зерен

Fig. 2. (a–в) Piezoresponse signal of $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ solid solutions after polarization with ± 20 V bias and (г–е) piezoresponse signal profiles for different time after polarization: (a, г): $x = 0,4$; (б, д): $x = 0,3$; (в, е): $x = 0,2$; (1) source signal; (2) immediately after polarization; (3) in 1 h after polarization. Dashes show grain boundaries

Согласно полученным результатам, в исследуемых образцах на границах зерен наблюдается значительное уменьшение величины пьезосигнала, при этом обнаружено увеличение коэрцитивного поля; приложенное в эксперименте напряжение 20 В оказывается недостаточным для изменения направления поляризации в приповерхностном слое зерен. Следует отметить, что приповерхностный слой зерен обычно характеризуется отклонением химического состава от стехиометри-

ческого, что обусловлено особенностями метода синтеза. В частности, при использовании техники высоких давлений уменьшается количество ионов кислорода (происходит окисление металлических фольг, используемых в качестве контейнера для образцов), это приводит к формированию кислородных вакансий и увеличению концентрации структурных дефектов в приповерхностном слое, что обуславливает наблюдаемую деградацию пьезоэлектрических свойств.

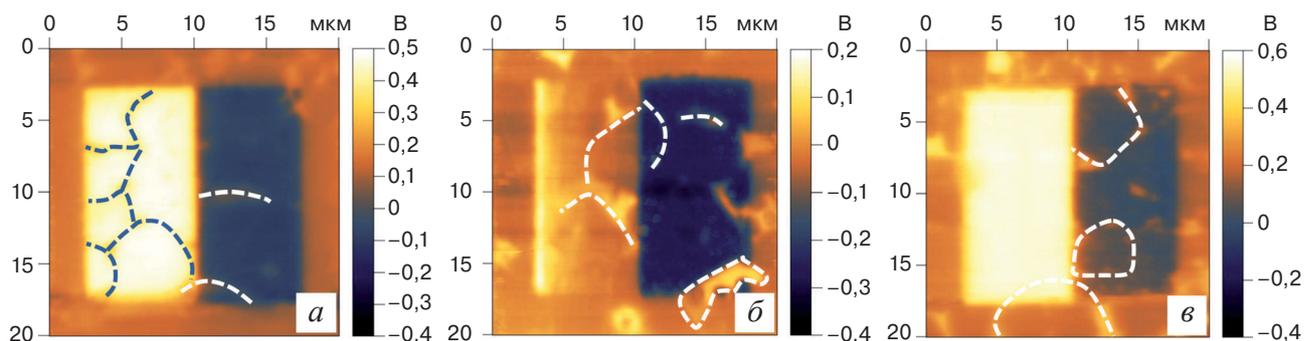


Рис. 3. Сигнал поверхностного потенциала твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ спустя 2 ч после поляризации напряжением ± 20 В: а — $\text{BiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$; б — $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$; в — $\text{BiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$. Штриховые линии — границы зерен

Fig. 3. Surface potential signal of $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ solid solutions in 2 h after polarization with ± 20 V bias: (a) $\text{BiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$; (б) $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$; (в) $\text{BiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$. Dashes show grain boundaries

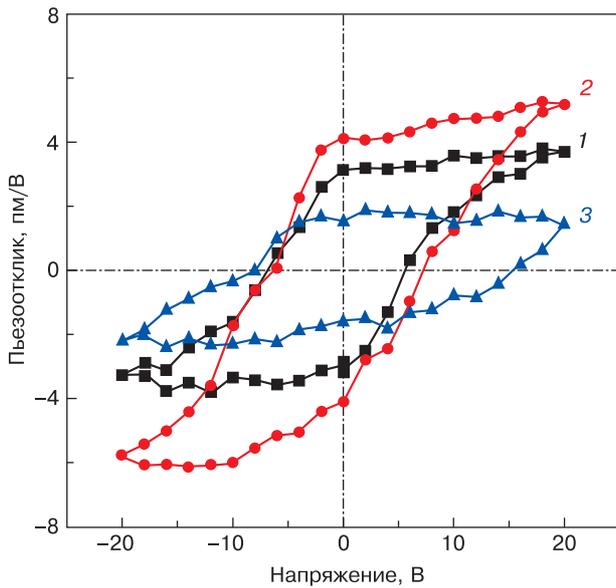


Рис. 4. Петли пьезоэлектрического гистерезиса твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$:
 1 — $\text{BiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$; 2 — $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$;
 3 — $\text{BiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$

Fig. 4. Piezoelectric hysteresis loops of $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ solid solutions:
 (1) $\text{BiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$; (2) $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$; (3) $\text{BiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$

В режиме спектроскопии переключения поляризации получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса (рис. 4), которые также подтверждают переключение поляризации в наномасштабной области. Представленные петли гистерезиса имеют ассиметричный вид и характеризуются внутренним напряжением смещения: $-0,67$ В для состава $\text{BiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$; $+0,17$ В для $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ и $+3,67$ В для $\text{BiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$. Причем, как и в случае поляризации областей (см. рис. 2), величина сигнала пьезоотклика при -20 В больше, чем при напряжении $+20$ В и составляет $-3,8$ и $3,5$ пм/В для состава $\text{BiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, -6 и $5,2$ пм/В для состава $\text{BiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, $-2,4$ и $1,6$ пм/В для $\text{BiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ соответственно.

Магнитные свойства твердых растворов системы $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Максимальное количество магнитных доменов, а также максимальная амплитуда

их сигнала обнаружены для состава $\text{BiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$. Расположение сегнетоэлектрических и магнитных доменов не совпадает. В качестве примера получены сканы одной и той же области состава $\text{BiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и в магнитной моде (рис. 5).

Магнитная структура твердых растворов заметно изменяется при увеличении концентрации ионов железа, что обусловлено изменением структурного состояния твердых растворов. Известно, что исходный состав BiMnO_3 характеризуется ферромагнитным состоянием ввиду орбитального упорядочения ионов Mn^{3+} , так как электронная конфигурация $3d^4$ ионов Mn^{3+} приводит к появлению эффекта Яна—Теллера, что предполагает расщепление энергетического уровня e_g (орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}). Наличие орбитального упорядочения в данном случае заключается в том, что наполовину заполненная орбиталь d_{z^2} одного иона Mn^{3+} направлена в сторону пустой орбитали $d_{x^2-y^2}$ соседнего иона Mn^{3+} . Это приводит к положительному обменному взаимодействию между соседними ионами марганца, согласно правилам Гуденафа—Канамори—Андерсена [22], и формированию ферромагнитного порядка. Температура фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние исходного твердого раствора BiMnO_3 составляет $T_C \sim 100$ К, что согласуется с данными, имеющимися в литературе [13, 18, 23].

Увеличение концентрации ионов Fe приводит к разрушению орбитального порядка, обусловленного упорядочением d_{z^2} орбиталей ионов Mn^{3+} , что обуславливает формирование фрустрированного магнитного состояния. Следует отметить, что уменьшение намагниченности носит нелинейный характер. Так, замещение 20 % ионов марганца ионами железа приводит к уменьшению значения удельной намагниченности в поле 6 Тл от 64,9 до 31,6 э.м.е./г, а состав с $x = 0,4$ характеризуется величиной удельной намагниченности $M \approx 16,1$ э.м.е./г (рис. 6). При этом полевые зависимости удельной

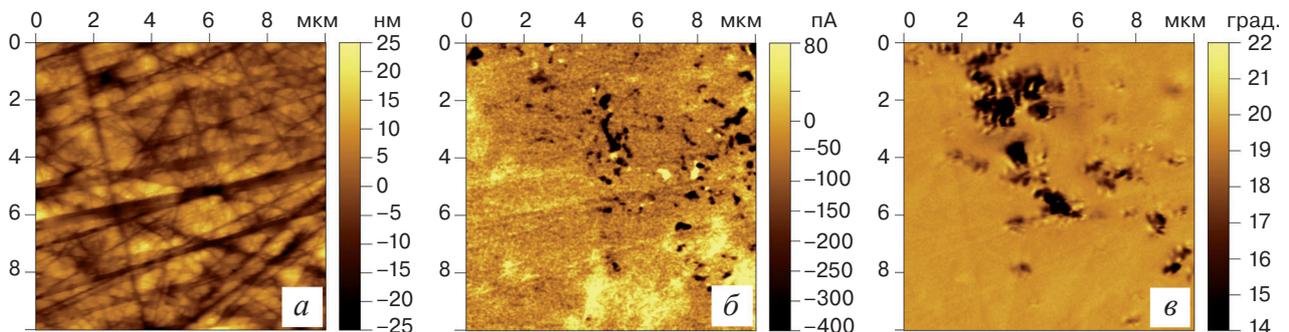


Рис. 5. Результаты исследования керамики $\text{BiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$:
 а — топография; б — изображение вертикального сигнала пьезоэлектрического отклика; в — магнитная доменная структура

Fig. 5. Experimental data for $\text{BiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ ceramics:
 (a) topography; (б) vertical piezoresponse image; (в) magnetic domain structure

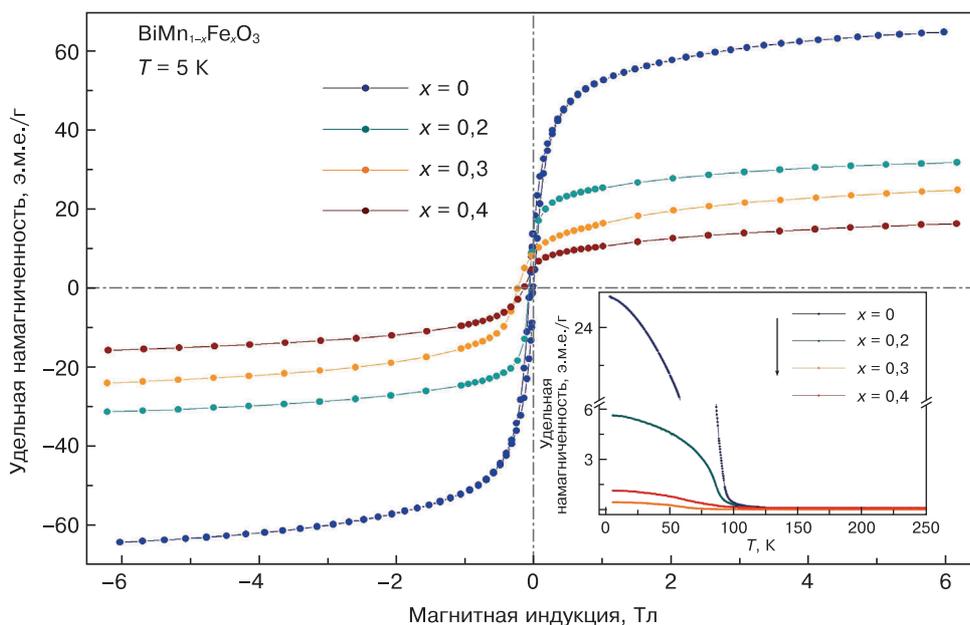


Рис. 6. Изотермические кривые удельной намагниченности твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с $x = 0, 0,2, 0,3, 0,4$ при температуре $T = 5$ К. Вставка — температурные зависимости намагниченности, полученные в режиме охлаждения в поле (FC) 100 Э

Fig. 6. Isothermal magnetization curves for $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ solid solution with $x = 0, 0.2, 0.3$ and 0.4 at $T = 5$ K. Inset: temperature dependence of magnetization taken in cooling mode in a 100 Oe field

намагниченности всех составов демонстрируют отчетливую гистерезисную петлю при температуре 5 К. Значение коэрцитивной силы для твердых растворов с $x = 0$ и $0,2$ составляет менее 0,01 Тл, что характерно для магнитомягких материалов, увеличение концентрации ионов железа приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы, для составов $x = 0,3$ и $0,4$ $H_C \approx 0,4$ Тл при температуре 5 К.

Температурные зависимости удельной намагниченности (см. рис. 6, вставка) твердых растворов всех рассматриваемых составов указывают на наличие фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние при температурах ниже 100 К. Увеличение концентрации ионов железа приводит к разрушению дальнего ферромагнитного порядка, обусловленного орбитальным упорядочением ионов Mn^{3+} [19], что сопровождается уменьшением температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние. При этом для состава с $x = 0,4$ наблюдается некоторое увеличение температуры магнитного перехода, что, вероятно, обусловлено формированием магнитного упорядочения ионов Fe^{3+} . Следует отметить, что структурное состояние твердого раствора с $x = 0,4$ характеризуется доминирующей орторомбической фазой, что предполагает отсутствие орбитального упорядочения ионов Mn^{3+} , а дополнительная ферромагнитная компонента в магнитной системе составов обусловлена неколлинеарной антиферромагнитной структурой, сформированной ионами Fe^{3+} ввиду взаимодействия Дзялошинского—Мория [24].

Заключение

Проведено исследование структуры, пьезоэлектрических, сегнетоэлектрических и магнитных свойств твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0,4$). Установлено, что увеличение концентрации ионов-заместителей вызывает фазовый переход из моноклинной структуры в орторомбическую. Твердые растворы с $0,2 \leq x \leq 0,4$ характеризуются ненулевым пьезоэлектрическим откликом, напряжение переключения уменьшается с увеличением концентрации железа. Увеличение концентрации ионов железа в системе твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ приводит к разрушению ферромагнитного состояния, обусловленного орбитальным упорядочением ионов Mn^{3+} . Для составов, характеризующихся доминированием орторомбической фазы, наблюдается наличие ферромагнитной компоненты, обусловленной неколлинеарным расположением магнитных моментов ионов Fe^{3+} . Наличие одновременно магнитного и электрического дипольного упорядочения указывает на перспективы практического использования таких материалов в устройствах, основанных на магнитоэлектрическом взаимодействии.

Библиографический список / References

1. Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*. 2009; 2: 20. <https://doi.org/10.1103/Physics.2.20>
2. Scott J.F. Multiferroic memories. *Nature Materials*. 2007; 6(4): 256—257. <https://doi.org/10.1038/nmat1868>

3. Vaz C.A.F., Hoffman J., Ahn Ch.H., Ramesh R. Magnetoelectric coupling effects in multiferroic complex oxide composite structures. *Advanced Materials*. 2010; 22(26–27): 2900–2918. <https://doi.org/10.1002/adma.200904326>
4. Yoneda Y., Kitanaka Y., Noguchi Y., Miyayama M. Electronic and local structures of Mn-doped BiFeO₃ crystals. *Physical Review B. Condensed Matter*. 2012; 86(18): 184112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.184112>
5. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*. 2003; 426(6962): 55–58. <https://doi.org/10.1038/nature02018>
6. Bernardo M.S. Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃-based multiferroic materials: A review. *Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*. 2014; 1(53): 1–14. <https://doi.org/10.3989/cyv.12014>
7. Neaton J.B., Ederer C., Waghmare U.V., Spaldin N.A., Rabe K.M. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B. Condensed Matter*. 2005; 71(1): 14113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.014113>
8. Catalan G., Scott J.F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*. 2009; 21(24): 2463–2485. <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
9. Efremov D.V., Van den Brink J., Khomskii D.I. Bond-versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites. *Nature Materials*. 2004; 3(12): 853–856. <https://doi.org/10.1038/nmat1236>
10. Selbach S.M., Tybell T., Einarsrud M.A., Grande T. Structure and properties of multiferroic oxygen hyperstoichiometric BiFe_{1-x}Mn_xO_{3+δ}. *Chemistry of Materials*. 2009; 21(21): 5176–5186. <https://doi.org/10.1021/cm9021084>
11. Stokes H.T., Kisi E.H., Hatch D.M., Howard Ch.J. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 2002; 58(Pt 6): 934–938. <https://doi.org/10.1107/S0108768102015756>
12. Palai R., Katiyar R.S., Schmid H., Tissot P., Clark S.J., Robertson Jv., Redfern S., Catalan G., Scott J.F. Beta phase and gamma-beta metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B. Condensed Matter*. 2008; 77(1): 014110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.014110>
13. Belik A.A. Origin of magnetization reversal and exchange bias phenomena in solid solutions of BiFeO₃-BiMnO₃: intrinsic or extrinsic? *Inorganic Chemistry*. 2013; 52(4): 2015–2021. <https://doi.org/10.1021/ic302384j>
14. Denning D., Guyonnet J., Rodriguez B.J. Applications of piezoresponse force microscopy in materials research: from inorganic ferroelectrics to biopiezoelectrics and beyond. *International Materials Reviews*. 2016; 61(1): 46–70. <https://doi.org/10.1179/1743280415Y.0000000013>
15. Gannepalli A., Yablon D.G., Tsou A.H., Proksch R. Corrigendum: Mapping nanoscale elasticity and dissipation using dual frequency contact resonance AFM. *Nanotechnology*. 2013; 24: 159501. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/15/159501>
16. Guennou M., Bouvier P., Chen G.S., Dkhil B., Haumont R., Garbarino G., Kreisel J. Multiple high-pressure phase transitions in BiFeO₃. *Physical Review B. Condensed Matter*. 2011; 84(17): 174107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.84.174107>
17. Mumtaz F., Jaffari G.H., Syed S., Khan S. Model-based quantification of inter-intra-grain electrical parameters, hopping polydispersivity, and local energy barrier profile of BiFeMnO₃ synthesized by different methods. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2022; 160: 110334. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110334>
18. Azuma M., Kanda H., Belik A.A., Shimakawa Y., Takano M. Magnetic and structural properties of BiFe_{1-x}Mn_xO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007; 310(2): 1177–1179. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.287>
19. Karpinsky D.V., Silibin M.V., Latushka S.I., Zhaludkevich D.V., Sikolenko V.V., Svetogorov R., Sayyed M.I., Almousa N., Trukhanov A., Trukhanov S., Belik A.A. Temperature-driven transformation of the crystal and magnetic structures of BiFe_{0.7}Mn_{0.3}O₃. *Nanomaterials*. 2022; 12(16): 2813. <https://doi.org/10.3390/nano12162813>
20. Karpinsky D.V., Silibin M.V., Zhaludkevich D.V., Latushka S.I., Sikolenko V.V., Töbrens D.M., Sheptyakov D., Khomchenko V.A., Belik A.A. Crystal and magnetic structure transitions in BiMnO_{3+δ} ceramics driven by cation vacancies and temperature. *Materials (Basel)*. 2021; 14(19): 5805. <https://doi.org/10.3390/ma14195805>
21. Belik A.A. Structural, magnetic, and dielectric properties of solid solutions between BiMnO₃ and YMnO₃. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017; 246: 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.10.025>
22. Goodenough J.B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M (II)] MnO₃. *Physical Review*. 1955; 100(2): 564. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.564>
23. Belik A. A. Local distortions in multiferroic BiMnO₃ as a function of doping. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2011; 12(4): 044610. <http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/12/4/044610>
24. Ederer C., Spaldin N.A. Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. *Physical Review B. Condensed Matter*. 2005; 71: 060401(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.060401>

Информация об авторах / Information about the authors

Силибин Максим Викторович — канд. техн. наук, доцент, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6273-3053>; e-mail: sil_m@mail.ru

Киселев Дмитрий Александрович — PhD, канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией физики оксидных сегнетоэлектриков, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1047-3007>; e-mail: dm.kiselev@misis.ru

Maxim V. Silibin — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University “Moscow Institute of Electronic Technology”, 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6273-3053>; e-mail: sil_m@mail.ru

Dmitry A. Kiselev — Ph.D, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1047-3007>; e-mail: dm.kiselev@misis.ru

Латушко Сергей Игоревич — младший научный сотрудник, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0008-0525>; e-mail: latushkasi@gmail.com

Желудкевич Дмитрий Викторович — младший научный сотрудник, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-3939>; e-mail: geludkevichdima@mail.ru

Скляр Полнина Алексеевна — магистрант кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; e-mail: qwerty46.qq@gmail.com

Карпинский Дмитрий Владимирович — доктор физ.-мат. наук, зав. лабораторией оксидных материалов, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Российская Федерация; Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1046-543X>; e-mail: dmitry.karpinsky@gmail.com

Sergey I. Latushko — Junior Researcher, National Research University “Moscow Institute of Electronic Technology”, 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0008-0525>; e-mail: latushkasi@gmail.com

Dmitry V. Zheludkevich — Junior Researcher, National Research University “Moscow Institute of Electronic Technology”, 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-3939>; e-mail: geludkevichdima@mail.ru

Polina A. Sklyar — Master of Science, Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e-mail: qwerty46.qq@gmail.com

Dmitry V. Karpinsky — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head Laboratory of Oxide Materials, National Research University “Moscow Institute of Electronic Technology”, 1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation; Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Republic of Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1046-543X>; e-mail: dmitry.karpinsky@gmail.com

*Поступила в редакцию 13.04.2023; поступила после доработки 19.05.2023; принята к публикации 05.06.2023
Received 13 April 2023; Revised 19 May 2023; Accepted 5 June 2023*

* * *

К сведению авторов

Научно-технический журнал «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники» публикует на русском языке оригинальные и обзорные (заказные) статьи. Адресован российским и зарубежным специалистам в области материаловедения и технологии полупроводниковых, диэлектрических и других материалов электронной техники.

Статья представляется в следующем виде:

1. Распечатанной через 2 интервала с размером шрифта не меньше 12 пунктов в 2 экз.; с левой стороны страницы должно быть свободное поле шириной 30 мм, с правой — шириной 15 мм.

2. К распечатке необходимо проложить электронную версию статьи, подготовленную в MS Word с соблюдением правил:

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

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

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

г) никакие разрядки слов не допускаются;

д) не надо украшать текст линейками и прочей псевдографикой.

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

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

5. Первая страница статьи оформляется следующим образом:

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

– ФИО и место работы авторов;

– фамилия автора, ответственного за прохождение статьи в редакции и его e-mail (выделяется цветом или любым другим способом);

– аннотация (порядка 150—200 слов с изложением конкретных результатов исследования);

– ключевые слова;

6. В конце статьи необходимо привести:

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

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

Эти данные должны приводиться на русском и английском языках.

Перевод названия статьи, аннотации и ключевых слов на английский язык.

7. В статье должны сжато и четко излагаться современное состояние вопроса, цель работы, описание методики исследования и обсуждение полученных данных. Рекомендуется стандартизировать структуру статьи, используя подзаголовки: **Введение, Теоретический анализ, Методика, Экспериментальная часть, Результаты и их обсуждение, Заключение, Библиографический список.** Единицы измерения физико-технических величин давать по Международной системе (СИ).

8. Иллюстрации:

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

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

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

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

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

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

– при ссылке на журнальную статью: фамилии и инициалы всех авторов, название статьи, полное название журнала, год издания, том, номер, страницы начала и конца статьи, DOI;

– для книг: фамилии и инициалы всех авторов, название произведения, место издания, издательство, год издания, общее количество страниц в книге;

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

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

12. К статье прилагается разрешение на публикацию, сопроводительное письмо, авторский договор. Статья должна быть подписана всеми авторами.

13. За опубликованные материалы гонорар не выплачивается.