

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ

ЭЛЕКТРОННОЙ

ТЕХНИКИ

ТОМ 26

3/23

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



Учредитель:

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

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 3(103).
<https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-3>

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 30.09.2023.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 18124. 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 (ПИ № 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. (НИТУ МИСИС, Москва, Россия)

Заместители главного редактора
КИСЕЛЕВ Дмитрий Александрович, канд. физ.-мат. наук,
КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д-р физ.-мат. наук, проф.
(НИТУ МИСИС, Москва, Россия)

Ответственный секретарь редакции
Космынина Арина Александровна

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Журнал по решению 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
3/23



Founders:

National University of Science
and Technology «MISIS»

Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2023, vol. 26, no. 3
<https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-3>

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, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof.,
National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

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. Bdiin**, 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

- А. Г. Белов, В. Е. Каневский, Е. И. Кладова, С. Н. Князев,
Н. Ю. Комаровский, И. Б. Парфентьева, Е. В. Чернышова**
Сравнение результатов оптических и электрофизических измерений концентрации дырок
в образцах p -GaAs, легированных цинком 171

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

- Е. В. Забелина, Р. Шахин, Н. С. Козлова, В. М. Касимова**
Определение удельного угла вращения плоскости поляризации в гиротропных кристаллах
средней категории спектрофотометрическим методом 181

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

- В. И. Хвесюк, А. А. Баринев, Б. Лю, В. Цяо**
Принципиально новые подходы к решению
теплофизических задач применительно к нанoeлектронике 190

- А. А. Журавлев, К. К. Абгарян, Д. Л. Ревизников**
Квантово–механическое моделирование переключения поляризации в кристаллах HfO_2 198

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

- К. Л. Енишерлова, И. А. Михайлов, Л. А. Сейдман, Е. П. Кириленко, Ю. В. Колковский**
Процессы образования дефектов, формирующих глубоких уровней
в структурах $\text{SiON}/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ 204

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

- В. В. Слепцов, Л. В. Кожитов, А. О. Дителева,
Д. Ю. Кукушкин, А. В. Попкова**
Состояние и перспективы развития мобильных источников тока 217

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- К. В. Феклистов, А. Г. Лемзяков, А. А. Шкляев, Д. Ю. Протасов, А. С. Дерябин,
Е. В. Спесивцев, Д. В. Гуляев, А. М. Пугачев, Д. Г. Есаев**
Барьеры для инжекции электронов и дырок
из подложки кремния в ВЧ–магнетронно напыленные пленки $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ 234

В. В. Сиксин

- Источник нейтронов для исследования биологических объектов сформированный
из поверхностно соприкасающихся конусов, выполненных из борированных сферопластиков 248

- К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ** 256

CONTENTS

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

**A. G. Belov, V. E. Kanevskii, E. I. Kladova, S. N. Knyazev, N. Yu. Komarovskiy,
I. B. Parfent'eva, E. V. Chernyshova**

Comparison between optical and electrophysical data on hole concentration
in zinc doped p -GaAs..... 171—180

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

E. V. Zabelina, R. Shahin, N. S. Kozlova, V. M. Kasimova

Determination of the polarization plane specific rotation in gyrotropic crystals
of the middle category by the spectrophotometric method 181—189

MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS

V. I. Khvesyuk, A. A. Barinov, B. Liu, W. Qiao

Fundamentally new approaches to solving thermophysical problems
in the field of nanoelectronics..... 190—197

A. A. Zhuravlev, K. K. Abgaryan, D. L. Reviznikov

Quantum mechanical simulation of polarization switching in HfO_2 crystals 198—203

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

K. L. Enisherlova, I. A. Mikhaylov, L. A. Seidman, E. P. Kirilenko, Yu. V. Kolkovsky

Modeling the processes of formation of defects that form deep levels in $\text{SiON}/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ 204—216

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

V. V. Sleptsov, L. V. Kozhitov, A. O. Diteleva, D. Yu. Kukushkin, A. V. Popkova

Status and prospects for the development of mobile power sources..... 217—233

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

**K. V. Feklistov, A. G. Lemzyakov, A. A. Shklyaev, D. Yu. Protasov,
A. S. Deryabin, E. V. Spesivsev, D. V. Gulyaev, A. M. Pugachev, D. G. Esaev**

The barriers for electron and hole injection from Si substrate
into the RF magnetron-deposited In_2O_3 : Er films..... 234—247

V. V. Saksin

A neutron source for the study of biological objects formed
from superficially touching cones made of borated spheroplastics 248—255

AUTHORS GUIDELINES 256

Сравнение результатов оптических и электрофизических измерений концентрации дырок в образцах p -GaAs, легированных цинком

© 2023 г. А. Г. Белов¹, В. Е. Каневский¹, Е. И. Кладова¹, С. Н. Князев¹,
Н. Ю. Комаровский^{1,2,✉}, И. Б. Парфентьева¹, Е. В. Чернышова^{1,2}

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

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

✉ Автор для переписки: nickkomarovskiy@mail.ru

Аннотация. Исследованы оптические и электрофизические свойства образцов p -GaAs, выращенных методом Чохральского и легированных цинком. Измерены спектры отражения десяти образцов p -GaAs в средней ИК-области. На этих же образцах проведены гальваномагнитные измерения по методу Ван-дер-Пау и определены значения удельного электрического сопротивления и коэффициента Холла (все измерения проведены при комнатной температуре). Спектры отражения обработаны с использованием соотношений Крамерса—Кронига; вычислены спектральные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости и построены функции потерь. По положению максимума функции потерь определено значение характеристического волнового числа, отвечающего частоте высокочастотной плазмон-фононной моды. Проведены теоретические расчеты и построена градуировочная зависимость, позволяющая по известному значению характеристического волнового числа определить концентрацию тяжелых дырок в p -GaAs при $T = 295$ К. Далее путем сопоставления оптических и холловских данных определены значения отношения подвижностей легких и тяжелых дырок. Показано, что оно лежит в пределах 1,9—2,8, что значительно меньше значений, предсказываемых теорией в предположении, что и легкие, и тяжелые дырки рассеиваются одинаково (на оптических фононах). Высказано предположение, что механизмы рассеяния легких и тяжелых дырок различны.

Ключевые слова: арсенид галлия, концентрация электронов, эффект Холла, спектр отражения, плазмон-фононное взаимодействие

Для цитирования: Белов А.Г., Каневский В.Е., Кладова Е.И., Князев С.Н., Комаровский Н.Ю., Парфентьева И.Б., Чернышова Е.В. Сравнение результатов оптических и электрофизических измерений концентрации дырок в образцах p -GaAs, легированных цинком. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(3): 171—180. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202304.525>

© 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.

Comparison between optical and electrophysical data on hole concentration in zinc doped p -GaAs

A. G. Belov¹, V. E. Kanevskii¹, E. I. Kladova¹, S. N. Knyazev¹,
N. Yu. Komarovskiy^{1,2,✉}, I. B. Parfent'eva¹, E. V. Chernyshova^{1,2}

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

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

✉ Corresponding author: nickkomarovskiy@mail.ru

Abstract. Optical and electrophysical properties of Cz-grown zinc doped p -GaAs samples have been investigated. Middle-infrared reflection spectra of ten p -GaAs samples have been obtained. Galvanomagnetic Van der Pau measurements have been made on these samples also, and the values of resistivity and Hall coefficient have been calculated. All experiments have been carried out at room temperature.

Reflection spectra have been processed by Kramers–Kronig relations. The spectral dependences of real and imaginary parts of complex dielectric permittivity have been obtained and loss function has been calculated. The value of characteristic wave number corresponding to high-frequency plasmon–phonon mode has been determined by loss function maximum position.

The theoretical calculations have been made, and the dependence has been obtained which gave the possibility to determine heavy hole concentration value at $T = 295$ K by the value of characteristic wave number. Then by comparison of optical and Hall data the values of light hole mobility to heavy hole mobility ratio have been determined. This mobility ratio has been shown to be equal to (1.9–2.8) which is considerably less, than predicted theoretical value based on assumption that both light and heavy holes are scattered by optical phonons. It has been suggested that scattering mechanisms of light and heavy holes might be quite different.

Keywords: gallium arsenide, electron concentration, Hall effect, reflection spectrum, plasmon–phonon interaction

For citation: Belov A.G., Kanevskii V.E., Kladova E.I., Knyazev S.N., Komarovskiy N.Yu., Parfent'eva I.B., Chernyshova E.V. Comparison between optical and electrophysical data on hole concentration in zinc doped p -GaAs. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(3): 171–180. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202304.525>

Введение

Настоящая статья является продолжением цикла работ, выполняемых в АО «Гиредмет» и имеющих целью разработку оптического бесконтактного неразрушающего метода определения концентрации свободных носителей заряда в образцах сильно легированных полупроводниковых материалов. Суть метода состоит в следующем. Записывается спектр отражения исследуемого образца в средней ИК-области. Спектр отражения анализируется с помощью соотношений Крамерса—Кронига; определяется значение характеристического волнового числа, по которому рассчитывается значение концентрации свободных носителей заряда (**КСНЗ**).

Упомянутый подход имеет ряд преимуществ перед традиционным холловским методом: он не требует нанесения контактов, является экспрессным и локальным (область измерения определяется размерами светового пятна). Кроме того, перемещая образец относительно светового пятна, можно записать спектры отражения в разных точках исследуемого образца и оценить распределении КСНЗ по его площади.

Необходимые расчеты были выполнены для n -InSb [1], n -GaAs [2], n -InAs [3] для $T = 295$ К. В работах [2, 3] на тех же образцах, кроме оптических измерений, были проведены и гальваноманитные, после чего результаты различных измерений сравнивали между собой. Все перечисленные исследования относились к полупроводниковым материалам n -типа электропроводности.

В настоящей работе мы сделали попытку применить описанный выше подход к материалу p -типа электропроводности. Исследовали образцы p -GaAs, легированного цинком. Так как в этом материале присутствуют дырки двух типов (легкие и тяжелые), использованный ранее подход требует существенной корректировки; этому и посвящена данная статья. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Целью работы являлось построение градуировочной зависимости, позволяющей определять концентрацию тяжелых дырок в p -GaAs по значению характеристического волнового числа, проведение оптических измерений, определение концентрации тяжелых дырок и сопоставление полученных результатов с данными электрофизических измерений, выполненных на тех же образцах.

Образцы и методы исследования

Монокристаллические слитки арсенида галлия, легированные цинком, были получены методом Чохральского. Из слитков перпендикулярно к оси роста вырезали плоскопараллельные пластины с ориентацией (100). Из пластин вырезали образцы квадратной формы с линейными размерами 6—10 мм толщиной $d = 1 \div 2$ мм. После резки плоские поверхности образцов подвергались вначале механической шлифовке, а затем — химико-механической полировке.

Концентрацию свободных носителей заряда определяли путем анализа спектров отражения в дальней ИК-области. Спектры отражения $R(\nu)$ записывали с помощью Фурье-спектрометра Tensor-27 в интервале значений волнового числа $\nu = 340 \div 2000$ см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} . Диаметр светового пятна составлял 4,5 мм. Полученные спектры отражения обрабатывали с помощью соотношений Крамерса—Кронига: вычисляли зависимости действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ от волнового числа, после чего строили так называемую «функцию потерь»:

$$LF = \text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon}\right) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}.$$

Она имеет характерный колоколообразный вид, и ее максимум соответствует значению характеристического волнового числа. Далее по этому значению с использованием специальной расчетной формулы вычисляли значение КСНЗ. При этом учитывали наличие плазмон-фононного взаимодействия.

Результаты оптических измерений сравнивали с данными электрофизических измерений. В работах [2, 3] исследовали материалы n -типа

проводимости, и значения концентрации электронов, полученные оптическим методом, сравнивали с аналогичными холловскими значениями. В случае материала p -типа проводимости этого сделать не удастся, поскольку при наличии двух типов дырок их концентрации из холловских данных определить невозможно (подробнее — см. ниже).

При проведении электрофизических измерений контакты припаивали оловом в торец по углам образца. Два образца (по одному с каждой стороны держателя) размещали на двустороннем держателе; контактные проволоочки припаивали к соответствующим площадкам держателя. Держатель с образцами помещали в зазоре между полюсами сердечника электромагнита перпендикулярно к вектору индукции магнитного поля.

Измерения проводили с использованием стандартной четырехконтактной геометрии (метод Ван-дер-Пау). Удельное электрическое сопротивление измеряли в отсутствие магнитного поля; коэффициент Холла — в магнитном поле с индукцией $B = 0,5$ Тл; через образец пропускали ток 200 мА.

Теоретические расчеты

Известно (см., например, обзор [4]), что валентная зона GaAs состоит из двух подзон, вырожденных в точке Г-зоны Бриллюэна (рис. 1).

Иначе говоря, в материале GaAs p -типа проводимости присутствуют дырки двух видов: легкие и тяжелые, вследствие чего интерпретация оптических и электрофизических измерений заметно усложняется по отношению к материалу n -типа проводимости, где присутствуют только электроны. Формула для плазменной частоты ω_p в случае наличия двух типов дырок имеет следующий вид [5]:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_\infty} \left(\frac{p_t}{m_{p_t}} + \frac{p_l}{m_{p_l}} \right) = \frac{4\pi e^2 p_t}{\epsilon_\infty m_{p_t}} \left(1 + \frac{p_l m_{p_t}}{p_t m_{p_l}} \right). \quad (1)$$

Здесь p_t , p_l — концентрации тяжелых и легких дырок соответственно; m_{p_t} , m_{p_l} — оптические эффективные массы; ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость; $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЕ — заряд электрона.

Для концентраций тяжелых и легких дырок справедливы соотношения [6]

$$p_t = \frac{8\pi}{3h^3} (2m_{p_t} kT)^{3/2} F_{3/2}(\eta); \quad (2)$$

$$p_l = \frac{8\pi}{3h^3} (2m_{p_l} kT)^{3/2} F_{3/2}(\eta). \quad (3)$$

Здесь $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·с — постоянная Планка; $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К — постоянная Больцмана

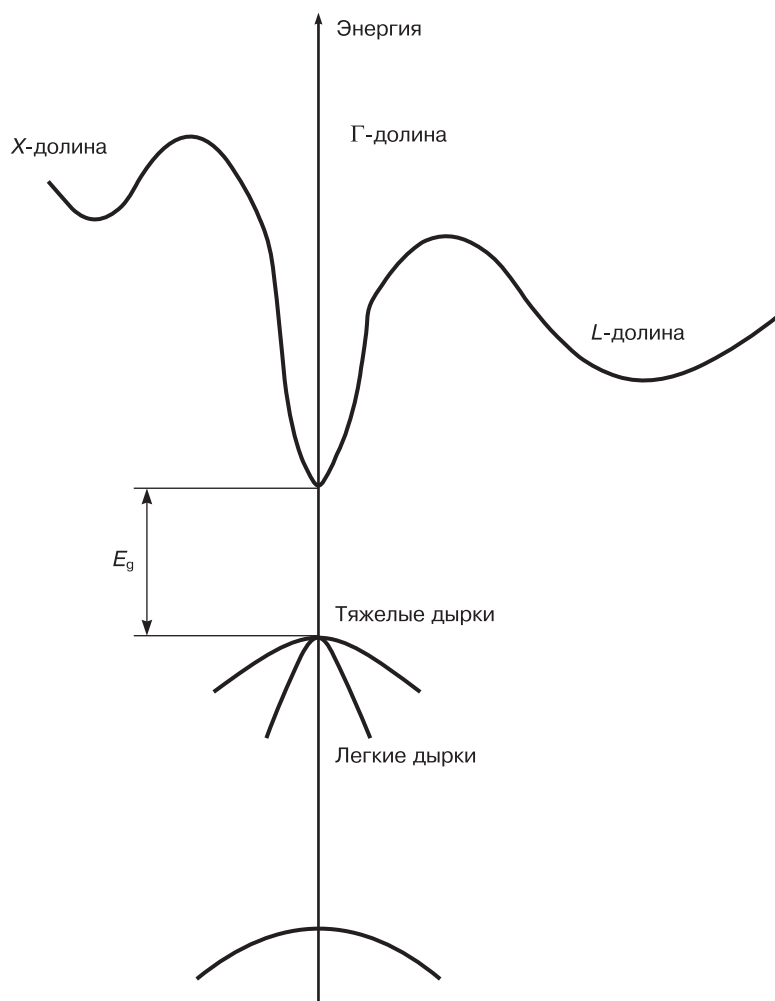


Рис. 1. Энергетическая зонная структура GaAs [4]

Fig. 1. GaAs band structure [4]

(для $T = 295$ К $kT = 25,4$ мэВ); $F_{3/2}(\eta)$ — однопараметрический интеграл Ферми:

$$F_{3/2}(\eta) = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) x^{3/2} dx, \quad (4)$$

где $f_0(x, \eta) = [1 + \exp(x - \eta)]^{-1}$; $\eta = \frac{E_F}{kT}$ — приведен-

ный уровень Ферми (отсчитывается вниз от потолка валентной зоны в точке Γ).

Из формул (2) и (3) видно, что отношение концентраций тяжелых и легких дырок не зависит от значений приведенного уровня Ферми и равно отношению эффективных масс в степени $3/2$:

$$\frac{p_T}{p_L} = \left(\frac{m_{p_T}}{m_{p_L}} \right)^{3/2}. \quad (5)$$

Отметим, что так как подзоны легких и тяжелых дырок параболические и изотропные, эффективные массы плотности состояний, входящие в формулы (2) и (3), равны оптическим эффективным массам, входящим в формулу (1).

Поскольку арсенид галлия представляет собой полупроводниковый материал с заметной долей

ионной связи, необходимо учитывать взаимодействие плазменных колебаний с продольными оптическими фононами (так называемое «плазмон–фононное взаимодействие»).

Иначе говоря, в исследуемом материале присутствуют не чисто плазменные колебания, а некие смешанные плазмон–фононные моды [7, 8]. Учитывать влияние плазмон–фононного взаимодействия необходимо и при исследовании оптических свойств других материалов [9–14].

В нашем случае пренебрежение плазмон–фононным взаимодействием может привести к заметной систематической погрешности при определении КСНЗ.

Чтобы вычислить частоты смешанных плазмон–фононных мод, воспользуемся соотношением

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left[1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \right] + \left(\epsilon_0 - \epsilon_\infty \right) \left[1 - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \left(\frac{\omega}{\omega_{LO}} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (6)$$

где ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость; ω_{LO} — частота продольного оптического фонона. В формуле (6) не учитываются затухания плазмонов и продольных оптических фононов, поэтому диэлектрическая проницаемость является не комплексной, а действительной функцией частоты ω . Это очень грубое приближение, но оно позволяет получить необходимый результат.

Известно, что продольные колебания (а смешанные плазмон–фононные моды именно такими и являются) могут существовать в среде только в том случае, если ее диэлектрическая проницаемость становится равной нулю. Приравняв нулю выражение (6) и решив биквадратное уравнение для частот смешанных мод ω_- (низкочастотная) и ω_+ (высокочастотная), после перехода от частот ω к волновым числам ν получим

$$\nu_\pm^2 = \frac{1}{2} \left[\left(\nu_p^2 + \nu_{LO}^2 \right) \pm \sqrt{\left(\nu_p^2 + \nu_{LO}^2 \right)^2 - 4 \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0} \nu_p^2 \nu_{LO}^2} \right]. \quad (7)$$

В дальнейшем нас будет интересовать только высокочастотная мода ν_+ .

Алгоритм расчета состоит в следующем:

- задаем значение η и по формулам (2) и (3) вычисляем значения p_T и p_L ;
- подставляем полученные значения в формулу (1) и вычисляем ω_p ;

- подставляем полученное значение в формулу (7) и вычисляем значение v_+ ;
- изменяем значение η и повторяем описанные выше операции;
- строим градуировочную зависимость концентрации тяжелых дырок от характеристического волнового числа: $p_T = f(v_+)$.

При расчетах использовали значения параметров, взятые из обзора [4]: $m_{p_T} = 0,51m_0$; $m_{p_L} = 0,082m_0$; $\epsilon_0 = 12,9$; $\epsilon_\infty = 10,9$; $v_{LO} = 291 \text{ см}^{-1}$ (36,1 мэВ); $m_0 = 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ — масса свободного электрона. Тогда в соответствии с формулой (5), отношение $p_T/p_L = 15,51$. Следовательно, второе слагаемое в правой части формулы (1) равно 0,4014, а всё значение в скобках равно 1,4014.

Формулы (2) и (3) теперь примут вид

$$p_T = 6,696 \cdot 10^{18} F_{3/2}(\eta); \quad (8)$$

$$p_L = 4,322 \cdot 10^{17} F_{3/2}(\eta). \quad (9)$$

Формулу (1), перейдя к волновым числам, можно преобразовать к виду

$$v_p = 15,02 \cdot 10^{-8} \sqrt{p_T}. \quad (10)$$

В табл. 1 представлены результаты расчетов значений концентрации тяжелых дырок и волновых чисел, отвечающих плазменной частоте v_p и частоте высокочастотной плазмон-фононной моды v_+ для значений приведенного уровня Ферми $-1 \leq \eta \leq 3$.

Из табл. 1 видно, что различие между значениями v_p и v_+ , относящимися к одному и тому же значению p_T , заметное для $\eta = -1$, уменьшается при увеличении значений η . Это означает, что влияние плазмон-фононного взаимодействия уменьшается с ростом концентрации дырок.

Таблица 1 / Table 1

Результаты расчетов для p-GaAs (T = 295 K)
Calculation results for p-GaAs (T = 295 K)

η	$F_{3/2}(\eta)$	$p_T, 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$v_p, \text{ см}^{-1}$	$v_+, \text{ см}^{-1}$
-1	0,436	2,918	256,6	325,8
-0,5	0,675	4,518	319,2	361,8
0	1,017	6,811	392,0	419,3
0,5	1,485	9,946	473,7	492,9
1	2,095	14,025	562,5	577,2
1,5	2,851	19,092	656,3	668,1
2	3,754	25,135	753,0	762,9
2,5	4,795	32,107	851,1	859,6
3	5,966	39,945	949,3	956,8

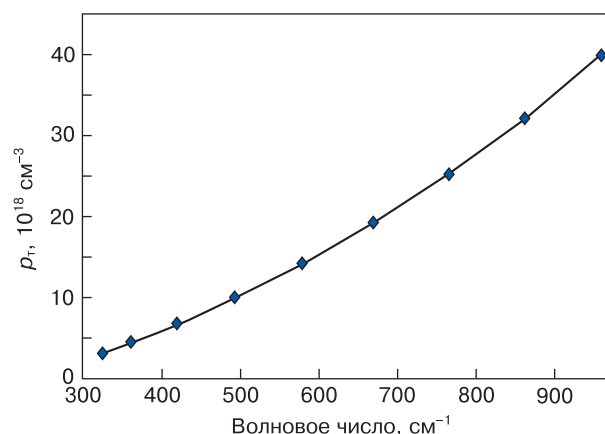


Рис. 2. Расчетная градуировочная зависимость концентрации тяжелых дырок от характеристического волнового числа

Fig. 2. Calculated calibration curve for heavy hole concentration as a function of characteristic wavenumber

По данным табл. 1 можно построить градуировочную зависимость, позволяющую вычислить концентрацию тяжелых дырок p_T по известному из эксперимента значению характеристического волнового числа v_+ . Эта зависимость приведена на рис. 2; она хорошо описывается полиномом второй степени:

$$p_T = 3,937 \cdot 10^{13}(v_+)^2 + 7,635 \cdot 10^{15}(v_+) - 3,495 \cdot 10^{18}. \quad (11)$$

В случае наличия двух типов дырок для коэффициента Холла R_H и удельного электрического сопротивления ρ , справедливы следующие соотношения:

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{(p_L \mu_{p_L}^2 + p_T \mu_{p_T}^2)}{(p_L \mu_{p_L} + p_T \mu_{p_T})^2}; \quad (12)$$

$$\rho^{-1} = e(p_L \mu_{p_L} + p_T \mu_{p_T}). \quad (13)$$

Введя безразмерный параметр, равный отношению подвижностей легких и тяжелых дырок $b = \mu_{p_L}/\mu_{p_T}$, формулы (12) и (13) можно преобразовать к виду

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{(p_L b^2 + p_T)}{(p_L b + p_T)^2}; \quad (14)$$

$$\rho^{-1} = e \mu_{p_T} (p_L b + p_T). \quad (15)$$

Учитывая, что $p_T = 15,51 p_L$, в итоге получаем

$$R_H = \frac{1}{e p_T} \frac{(1 + 0,06447b^2)}{(1 + 0,06447b)^2}; \quad (16)$$

$$\rho^{-1} = e \mu_{p_T} p_T (1 + 0,06447b). \quad (17)$$

Таким образом, определив из оптических измерений с использованием градуировочной зависимости (11) значение p_T и зная R_H , можно по формуле (16) вычислить значение параметра b и затем, используя формулу (17), по известному значению p вычислить значение μ_{pT} . Насколько нам известно, такой подход используется впервые.

Результаты и их обсуждение

Типичный спектр отражения образца p -GaAs, легированного цинком, записанный при комнатной температуре, представлен на рис. 3, а (кривая 1; образец 9, см. табл. 2). Здесь же приведен график функции потерь, масштаб которого увеличен для наглядности по оси ординат в десять раз (кривая 2). Чтобы показать, насколько отличаются спектры отражения образцов n - и p -типов электропроводности, на рис. 3, б представлен спектр отражения образца GaAs n -типа с концентрацией электронов $n = 9,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (кривая 1) и отвечающая этому спектру отражения функция потерь (кривая 2, масштаб по оси ординат один и тот же).

Минимум на спектре отражения образца p -типа (см. рис. 3, а, кривая 1) выражен гораздо менее рельефно, чем у образца n -типа (см. рис. 3, б, кривая 1). Следовательно, график функции потерь для образца p -типа (см. рис. 3, а, кривая 2) сильно размыт по сравнению с аналогичной функцией для образца n -типа (см. рис. 3, б, кривая 2). Отметим, что максимум функции потерь и в том и в другом случае сдвинут относительно минимума отражения в сторону меньших значений волнового числа.

Известно, что вид спектра отражения зависит от качества обработки отражающей поверхности. В работе [3] мы проводили специальное исследование, имеющее целью выяснить, как влияет шероховатость поверхности на спектральную зависимость $R(\nu)$ образцов n -InAs. Для этого сначала были записаны спектры отражения от полированной поверх-

ности, а затем отражающие поверхности образцов были обработаны шлифовальным порошком M10 (размер зерна — 10 мкм) и стали матовыми. Было показано, что минимум на спектре отражения при этом становится менее выраженным, а график функции потерь уширяется, уменьшаясь по абсолютной величине.

В рассматриваемом случае, однако, это объяснение не подходит, так как обработка отражающей поверхности образцов GaAs n - и p -типов электропроводности была одинаковой. Можно предположить, что различие в спектрах отражения, представленных на рис. 3, а и б, обусловлено тем, что затухание плазменных колебаний в случае образца p -типа значительно больше, чем для образца n -типа. Чтобы подтвердить или опровергнуть это предположение, необходимо провести более углубленный анализ представленных спектров отражения и вычислить значения параметра, характеризующего затухание плазмонов. Этот вопрос требует специального изучения, выходящего за рамки настоящей работы.

Перейдем теперь к изложению результатов эксперимента. В табл. 2 представлены результаты электрофизических и оптических измерений, а также вычисленные значения параметров b и μ_{pT} . Образцы расположены в порядке возрастания значений ν_+ , а следовательно, и значений p_T .

Случайные относительные погрешности определения измеряемых параметров с доверительной вероятностью $P = 0,95$ не превышают (представлены результаты проведенных ранее специальных метрологических исследований):

- для удельного электрического сопротивления $\pm 3 \%$;
- для коэффициента Холла $\pm 6 \%$;
- для характеристического волнового числа $\leq \pm 0,6 \%$ (определяется разрешением спектрального прибора, 2 см^{-1} ; такая же случайная относительная погрешность будет и у значений p_T).

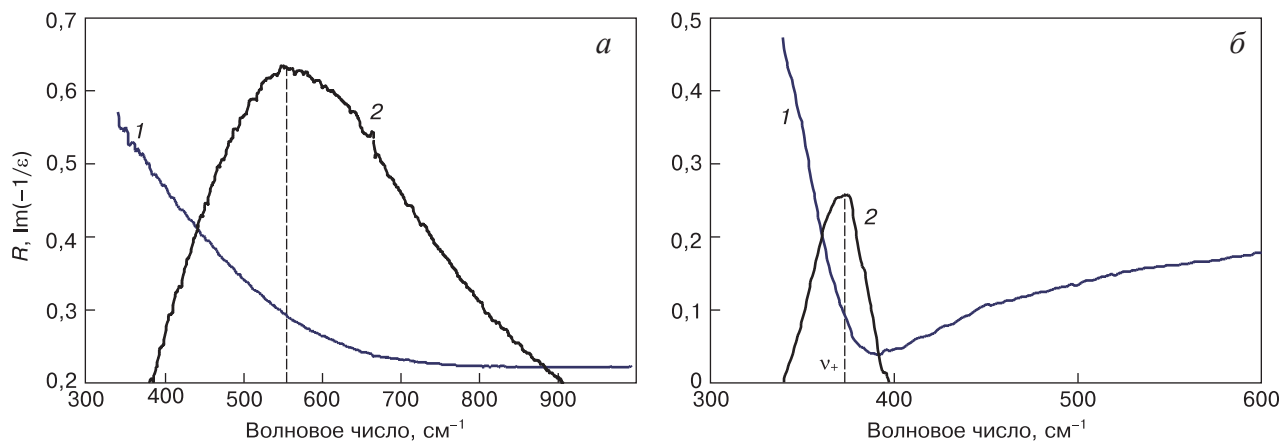


Рис. 3. Спектры отражения (1) и графики функции потерь (2) для образцов GaAs p - (а) и n - (б) типа проводимости

Fig. 3. (1) reflection spectra and (2) loss function curves for (a) p -type and (b) n -type GaAs specimens

Таблица 2 / Table 2

Параметры исследованных образцов
Parameters of test specimens

Образец	d , мм	ρ , Ом·см	R_H , см ² /Кл	v_+ , см ⁻¹	p_T , 10 ¹⁸ см ⁻³	b	μ_{pT} , см ² /(В·с)
1	1,87	0,015	+1,5	359	4,32	2,5	90
2	1,66	0,013	+1,4	374	4,87	2,8	80
3	1,36	0,012	+1,12	395	5,66	2,7	80
4	1,33	0,010	+0,91	420	6,66	1,9	80
5	1,09	0,010	+0,93	429	7,03	2,5	80
6	1,55	0,0090	+0,80	444	7,66	1,9	80
7	1,64	0,0091	+0,80	456	8,17	2,5	70
8	1,72	0,0080	+0,66	488	9,61	2,3	70
9	1,28	0,0063	+0,50	551	12,7	2,2	80
10	1,36	0,0056	+0,39	615	16,1	2,3	60

Абсолютная случайная погрешность измерения толщины образца равна половине цены деления измерительной головки (0,005 мм).

Что касается случайной относительной погрешности определения значения параметра b , то ее можно оценить расчетным путем. Если из формулы (16) выразить b и предположить, что этот параметр является функцией двух независимых переменных (R_H и p_T), то зная случайные относительные погрешности определения этих параметров, можно вычислить случайную относительную погрешность определения b ; она не превосходит $\pm 15\%$ (оценка с завышением). Аналогично, используя формулу (17), получаем, что случайная относительная погрешность определения μ_{pT} не превосходит $\pm 20\%$.

Из табл. 2 видно, что значения параметра b изменяются в пределах 1,9—2,8, причем отсутствует корреляция между значениями концентрации тяжелых дырок и значениями параметра b . Таким образом, можно считать установленным, что отношения подвижностей легких и тяжелых дырок, согласно нашим данным, оказались существенно меньше, чем значения, приводимые в литературе. Этот нетривиальный результат требует отдельного обсуждения.

Так, например, в классической книге О. Маделунга [15] со ссылкой на работу Г. Эренрайха [16] утверждается, что в случае рассеяния на оптических фононах (считается, что этот тип рассеяния преобладает в рассматриваемом материале при температурах, близких к комнатной) нельзя вводить понятия времени релаксации свободного носителя заряда по квазиимпульсу.

В этом случае подвижность оказывается обратно пропорциональной эффективной массе в степени $3/2$: $\mu \sim m^{-3/2}$. Поскольку предполагает-

ся, что механизм рассеяния легких и тяжелых дырок один и тот же (рассеяние на оптических фононах), отношение подвижностей должно быть равно обратному отношению эффективных масс в степени $3/2$, то есть $b = (m_{pT}/m_{pL})^{3/2} = 15,51$ (см. выше). Наши данные показывают, что $1,9 \leq b \leq 2,8$ (см. табл. 2).

Отметим, что в ранних работах, посвященных исследованию электрических свойств p -GaAs (см., например, [17, 18]) наличие второй валентной подзоны вообще не учитывалось, что, безусловно, некорректно.

То же самое можно сказать и про более поздние работы [19—22], авторы которых вообще не упоминают о наличии зоны легких дырок. Интересно отметить, что авторы работ [19, 20] ранее не учитывали наличие второй валентной подзоны, но в дальнейшем попытались сделать это [23, 24], апеллируя к результатам теоретических расчетов, представленных в работе [25].

Авторы статьи [25] предприняли попытку учесть влияние подзоны легких дырок, введя понятие некоего «эффективного холл-фактора» — подгоночного параметра, значение которого может заметно отличаться от единицы. Оно определяется путем подгонки теории под экспериментальные температурные зависимости коэффициента Холла и удельного электрического сопротивления. В работе [26] аналогичные расчеты проведены применительно к материалу GaSb, валентная зона которого также состоит из двух подзон.

В работе [27] утверждается, что значение упомянутого выше «эффективного холл-фактора» может меняться в пределах 1,9—4,7; в [28] приводятся значения 1,2—2,2, в работе [25] указано значение 2,66. Это же значение используется авторами работ [23, 24] при анализе результатов холловских из-

мерений эпитаксиальных слоев арсенида галлия, легированных марганцем.

Введение понятия «эффективного холл-фактора» формально упрощает процедуру обработки экспериментальных данных, но физический смысл этого параметра остается непонятным. Что касается параметра b , то им, в общем-то, никто не интересуется, априори полагая, что его значение равно обратному отношению эффективных масс носителей заряда в степени $3/2$ (см. выше). Тогда по данным работы [25] значение параметра b должно быть равно 8,57, а по нашим данным — 15,51 (см. выше).

Полученные нами результаты опровергают принятую в литературе модель, в соответствии с которой и легкие, и тяжелые дырки рассеиваются одинаково (на оптических фононах). Так как значения параметра b оказались в 5—6 раз меньше ожидаемых, приходится предположить, что упомянутая модель не работает. Иначе говоря, легкие и тяжелые дырки должны рассеиваться по-разному. Как именно — на основе имеющихся данных этого сказать нельзя; вопрос является предметом самостоятельного исследования.

Заключение

Проведены теоретические расчеты и вычислены зависимости плазменной частоты и частоты высокочастотной смешанной плазмон-фононной

моды от концентрации тяжелых дырок для материала p -GaAs при $T = 295$ К. Построена градуировочная зависимость концентрации тяжелых дырок от характеристического волнового числа ν_+ (описывается полиномом второй степени).

Исследованы записанные при комнатной температуре спектры отражения 10 образцов p -GaAs, легированных цинком. Для каждого образца с помощью соотношений Крамерса—Кронига вычислены спектральные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости и построена функция потерь. По положению максимумов функций потерь определены значения характеристических волновых чисел и по расчетной градуировочной зависимости — значения концентрации тяжелых дырок.

На тех же образцах выполнены электрофизические измерения по методу Ван-дер-Пау. Определены значения удельного электрического сопротивления и коэффициента Холла.

Путем сопоставления оптических и холловских данных вычислены значения отношения подвижностей легких и тяжелых дырок, а также значения подвижности тяжелых дырок (такой подход использован впервые). Показано, что $1,9 \leq b \leq 2,8$, что существенно меньше значений, предсказанных теорией (15,51). Высказано предположение, что механизмы рассеяния легких и тяжелых дырок различны.

Библиографический список / References

1. Belova I.M., Belov A.G., Kanevskii V.E., Lysenko A.P. Determining the concentration of free electrons in n -InSb from far-infrared reflectance spectra with allowance for plasmon-phonon coupling. *Semiconductors*. 2018; 52(15): 1942—1946. <https://doi.org/10.1134/S1063782618150034>
2. Yugova T.G., Belov A.G., Kanevskii V.E., Kladova E.I., Knyazev S.N. Comparison between optical and electrophysical data on free electron concentration in tellurium doped n -GaAs. *Modern Electronic Materials*. 2020; 6(3): 85—89. <https://doi.org/10.3897/j.moem.6.3.64492>
3. Yugova T.G., Belov A.G., Kanevskii V.E., Kladova E.I., Knyazev S.N., Parfent'eva I.B. Comparison between results of optical and electrical measurements of free electron concentration in n -InAs specimens. *Modern Electronic Material*. 2021; 7(3): 79—84. <https://doi.org/10.3897/j.moem.7.3.76700>
4. New semiconductor materials. Biology systems. Characteristics and properties. Band structure and carrier concentration of gallium arsenide (GaAs). URL: <https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/index.html>
5. Пожела Ю.К. Плазма и токовые неустойчивости в полупроводниках. М.: Наука; 1977. 368 с.
6. Pozhela Yu.K. Plasma and current instabilities in semiconductors. Moscow: Nauka; 1977. 368 p. (In Russ.)
7. Аскеров Б.М. Кинетические эффекты в полупроводниках. Л.: Наука; 1970. 304 с.
8. Askerov B.M. Kinetic effects in semiconductors. Leningrad: Nauka; 1970. 304 p. (In Russ.)
9. Varga B.B. Coupling of plasmons to polar phonons in degenerate semiconductors. *Physical Review Journals Archive*. 1965; 137(6A): A1896. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1896>
10. Singwi K.S., Tosi M.P. Interaction of plasmons and optical phonons in degenerate semiconductors. *Physical Review Journals Archive*. 1966; 147(2): 658. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.147.658>
11. Shkerdin G., Rabbaa S., Stiens J., Vounckx R. Influence of electron scattering on phonon-plasmon coupled modes dispersion and free electron absorption in doped GaN semiconductors at mid-IR wavelengths. *Physica Status Solidi (b)*. 2014; 251(4): 882—891. <https://doi.org/10.1002/pssb.201350039>
12. Ishioka K., Brixius K., Hofer U., Rustagi A., Thatcher E.M., Stanton C.J., Petec H. Dynamically coupled plasmon-phonon modes in GaP: An indirect-gap polar semiconductor. *Physical Review B*. 2015; 92(20): 205203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.205203>
13. Володин В.А., Ефремов М.Д., Преображенский В.В., Семягин Б.Р., Болотов В.В., Сачков В.А., Галактионов Е.А., Крети́нин А.В. Исследование фонон-плазменного взаимодействия в туннельных сверхрешетках GaAs/AlAs. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2000; 71(11): 698—704. http://jetpletters.ru/ps/909/article_13947.pdf
14. Volodin V.A., Efremov M.D., Preobrazhensky V.V., Semiyagin B.R., Bolotov V.V., Sachkov V.A., Galaktionov E.A.,

- Kretinin A.V. Investigation of phonon–plasmon interaction in GaAs/AlAs tunnel superlattices. *Pis'ma v zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki = Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2000; 71(11): 698—704. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/1.1307997>
12. Mandal P.K., Chikan V. Plasmon–phonon coupling in charged n -type CdSe quantum dots: a THz time–domain spectroscopic study. *Nano Letters*. 2007; 7(8): 2521—2528. <https://doi.org/10.1021/nl070853q>
13. Trajic J., Romcevic N., Romcevic M., Nikiforov V.N. Plasmon–phonon and plasmon–two different phonon interaction in $Pb_{1-x}Mn_xTe$ mixed crystals. *Materials Research Bulletin*. 2007; 42(12): 2192—2201. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.01.003>
14. Chudzinski P. Resonant plasmon–phonon coupling and its role in magneto–thermoelectricity in bismuth. *The European Physical Journal B*. 2015; 88(12): 344. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2015-60674-3>
15. Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. Пер. с англ. М.: Мир; 1967. 480 с.
- Madelung O. Physics of III–V compounds. J. Wiley; 1964. 480 p. (Russ. Transl.: Madelung O. Fizika poluprovodnikovykh soedinenii elementov III i V grupp. Moscow: Mir; 1967. 480 p.)
16. Ehrenreich H. Band structure and electron transport of GaAs. *Physical Review Journals Archive*. 1951; 120(6): 1951.
17. Rosi F.D., Meyerhofer D., Jensen R.V. Properties of p -type GaAs prepared by copper diffusion. *Journal of Applied Physics*. 1960; 31(6): 1105—1108. <https://doi.org/10.1063/1.1735753>
18. Hill D.E. Activation energy of holes in Zn-doped GaAs. *Journal of Applied Physics*. 1970; 41(4): 1815—1818. <https://doi.org/10.1063/1.1659109>
19. Журавлев К.С., Терехов А.С., Якушева Н.А. Фотолюминесценция комплексов в эпитаксиальном p -GaAs, сильно легированном германием. *Физика и техника полупроводников*. 1988; 22(5): 777—779.
- Zhuravlev K.S., Terekhov A.S., Yakusheva N.A. Photoluminescence of complexes in epitaxial p -GaAs heavily doped with germanium. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*. 1988; 22(5): 777—779. (In Russ.)
20. Журавлев К.С., Чикичев С.И., Штаске Р., Якушева Н.А. Исследование комплексообразования в эпитаксиальном сильно легированном p -GaAs:Ge методом фотолюминесценции. *Физика и техника полупроводников*. 1990; 24(9): 1645—1649.
- Zhuravlev K.S., Chikichev S.I., Shtaske R., Yakusheva N.A. Investigation of complex formation in epitaxial heavily doped p -GaAs:Ge by photoluminescence method. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*. 1990; 24(9): 1645—1649. (In Russ.)
21. Комков О.С., Пихтин А.Н., Жилияев Ю.В. Диагностика арсенида галлия методом фотоотражения. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2011; (1): 45—48.
- Komkov O.S., Pikhtin A.N., Zhilyaev Yu.V. Photoreflection diagnostics of gallium arsenide. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2011; (1): 45—48. (In Russ.)
22. Sharmin M., Choudhury S., Akhtar N., Begum T. Optical and transport properties of p -type GaAs. *Journal of Bangladesh Academy of Sciences*. 2012; 36(1): 97—107. <https://doi.org/10.3329/jbas.v36i1.10926>
23. Журавлев К.С., Шамирзаев Т.С., Якушева Н.А. Связанные с марганцем центры рекомбинации в эпитаксиальном GaAs, выращенном из расплава висмута. *Физика и техника полупроводников*. 1998; 32(1): 50—56.
- Zhuravlev K.S., Terekhov A.S., Yakusheva N.A. Manganese-bound recombination centers in epitaxial GaAs grown from bismuth melt. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*. 1998; 32(1): 50—56. (In Russ.)
24. Журавлев К.С., Шамирзаев Т.С., Якушева Н.А. Свойства легированных марганцем слоев арсенида галлия, выращенных методом жидкофазной эпитаксии из расплава висмута. *Физика и техника полупроводников*. 1998; 32(7): 791—798.
- Zhuravlev K.S., Shamirzaev T.S., Yakusheva N.A. Properties of manganese-doped gallium arsenide layers grown by liquid-phase epitaxy from a bismuth melt. *Semiconductors*. 1998; 32(7): 704—710.
25. Gouskov L., Bilac S., Pimentel J., Gouskov A. Fabrication and electrical properties of epitaxial layers of GaAs doped with manganese. *Solid-State Electronics*. 1977; 20: 653—656. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(77\)90039-9](https://doi.org/10.1016/0038-1101(77)90039-9)
26. Campos M.D., Gouskov A., Pons J.C. Residual acceptors in natural GaSb and $Ga_xIn_{1-x}Sb$; their contribution to transport between 4.7 and 300 K. *Journal of Applied Physics*. 1973; 44(6): 2642—2646. <https://doi.org/10.1063/1.1662627>
27. Wenzel M., Irmer G., Monecke J., Siegel W. Hole mobilities and the effective Hall factor in p -type GaAs. *Journal of Applied Physics*. 1997; 81(12): 7810—7816. <https://doi.org/10.1063/1.365391>
28. Lee H.J., Look D.C. Hole transport in pure and doped GaAs. *Journal of Applied Physics*. 1983; 54(8): 4446—4452. <https://doi.org/10.1063/1.332640>

Информация об авторах / Information about the authors

Белов Александр Георгиевич — канд. физ.–мат. наук, ведущий научный сотрудник, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», ул. Электродная, д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация; e-mail: b9151609271@gmail.com

Каневский Владимир Евгеньевич — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», ул. Электродная, д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация

Aleksandr G. Belov — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher, Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2–1 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russian Federation; e-mail: b9151609271@gmail.com

Vladimir E. Kanevskii — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2–1 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russian Federation

Кладова Евгения Исааковна — научный сотрудник, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», ул. Электродная, д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация e-mail: IKKladova@rosatom.ru

Князев Станислав Николаевич — канд. техн. наук, начальник лаборатории высокотемпературных полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», ул. Электродная, д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация; <https://orcid.org/0000-0002-2580-1707>; e-mail: stnknyazev@rosatom.ru

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

Парфентьева Ирина Борисовна — ведущий инженер-технолог; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация; e-mail: IBParfenteva@rosatom.ru

Чернышова Евгения Валерьевна — аспирант; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, стр. 1, Москва, 111524, Российская Федерация; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-6584-1001>; e-mail: EVChernyshova@rosatom.ru

Evgeniya I. Kladova — Researcher, Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2–1 Elektrodная Str., Moscow 111524, Russian Federation; e-mail: IKKladova@rosatom.ru

Stanislav N. Knyazev — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of High-Temperature Semiconductor Compounds $A^{III}B^V$, Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2–1 Elektrodная Str., Moscow 111524, Russian Federation; <https://orcid.org/0000-0002-2580-1707>; e-mail: stnknyazev@rosatom.ru

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

Irina B. Parfent'eva — Leading Engineer-Technologist; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2–1 Elektrodная Str., Moscow 111524, Russian Federation; e-mail: IBParfenteva@rosatom.ru

Evgeniya V. Chernyshova — Postgraduate Student; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2–1 Elektrodная Str., Moscow 111524, Russian Federation; National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-6584-1001>; e-mail: EVChernyshova@rosatom.ru

*Поступила в редакцию 28.04.2023; поступила после доработки 03.07.2023; принята к публикации 17.08.2023
Received 28 April 2023; Revised 3 July 2023; Accepted 17 August 2023*

Определение удельного угла вращения плоскости поляризации в гиротропных кристаллах средней категории спектрофотометрическим методом

© 2023 г. Е. В. Забелина¹✉, Р. Шахин¹, Н. С. Козлова¹, В. М. Касимова¹

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

✉ Автор для переписки: zabelina.ev@misis.ru

Аннотация. Большое количество современных функциональных монокристаллов средней категории относится к гиротропным средам. В таких кристаллах при распространении света вдоль оптической оси наблюдается вращение его плоскости поляризации. Для получения дисперсионных зависимостей угла вращения плоскости поляризации света использован спектрофотометрический метод. В основе этого метода лежит измерение интенсивности света, проходящего через систему поляризатор—кристалл—анализатор. Кристалл представляет собой полированную плоскопараллельную пластину одноосного гиротропного кристалла, вырезанную перпендикулярно к оптической оси. Измерения проведены на UV-Vis-NIR спектрофотометре Cary-5000 в диапазоне длин волн 200—1200 нм с использованием поляризаторов — призм Глана—Тейлора. В качестве образцов использованы полированные плоскопараллельные пластины известных кристаллов SiO₂ и α -LiIO₃. Полученные дисперсионные зависимости спектральных коэффициентов пропускания имели периодический характер. По экстремумам на этих зависимостях рассчитаны дискретные величины удельных углов вращения плоскости поляризации света. Эти дискретные величины могут быть аппроксимированы формулами Друде, Чандрасекара и Вышина в зависимости от того, чем определяется природа вращательной способности плоскости поляризации света в каждом конкретном материале. Для исследованных кристаллов построены зависимости модифицированной формулы Друде вида $1/\rho = f(\lambda^2)$, которые должны иметь линейный характер в случае идеального кристалла. Полученные экспериментальные результаты хорошо соотносятся с имеющимися литературными данными. Преимуществами данного метода является оперативность, возможность получения дисперсионных зависимостей удельного угла вращения плоскости поляризации, оценка природы вращательной способности конкретных кристаллов и структурного совершенства исследуемых кристаллов.

Ключевые слова: монокристаллы, одноосные монокристаллы, оптическая ось, оптические свойства, оптическая анизотропия, вращение плоскости поляризации, спектрофотометрия

Благодарности: Исследования проводились при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания вузам FSME–2023–0003. Измерения проведены в МУИЛ Полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ) НИТУ МИСИС.

Для цитирования: Забелина Е.В., Шахин Р., Козлова Н.С., Касимова В.М. Определение удельного угла вращения плоскости поляризации в гиротропных кристаллах средней категории спектрофотометрическим методом. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(3): 181—189. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202307.543>

Determination of the polarization plane specific rotation in gyrotropic crystals of the middle category by the spectrophotometric method

E. V. Zabelina¹✉, R. Shahin¹, N. S. Kozlova¹, V. M. Kasimova¹

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

✉ Corresponding author: zabelina.ev@misis.ru

Abstract. A large number of modern functional single crystals of the middle category belong to gyrotropic media. In these crystals, when light propagates along the optical axis, rotation of the plane of its polarization is observed. In this work a spectrophotometric method was used to obtain the dispersion dependences of the rotation angle of the polarization plane. This method is based on measuring the intensity of light passing through the polarizer–crystal–analyzer system, the crystal is a polished plane–parallel plate of a uniaxial gyrotropic crystal cut perpendicular to the optical axis. Measurements were carried out on a UV–Vis–NIR spectrophotometer Cary–5000 in the wavelength range of 200–1200 nm using polarizers — Glan–Taylor prisms. Polished plane–parallel plates of known SiO₂ and α -LiIO₃ crystals were used as samples. The obtained dispersion dependences of the spectral transmission coefficients are oscillating. Discrete values of the specific angles of rotation of the plane of polarization of light are calculated from the extremes on these dependencies. These discrete values can be approximated by the formulas Drude, Chandrasekhar and Vyshina, depending on what determines the nature of the rotational ability of the plane of polarization of light in each particular material. For the studied crystals, dependences of the modified Drude formula of the form $1/\rho = f(\lambda^2)$ are plotted, these dependences should have a linear character in the case of an ideal crystal. The obtained experimental results correlate well with the available literature data. The advantages of this method are efficiency, the possibility of obtaining dispersion dependences of the specific rotation angle of the polarization plane, the need for a single sample, the possibility of assessing the nature of the rotational ability of specific crystals, the possibility of evaluating the structural perfection of the studied crystals.

Keywords: single crystals, uniaxial single crystals, optical axis, optical properties, optical anisotropy, polarization plane rotation, spectrophotometry

Acknowledgments: The experiments were carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of Russia as part of the state assignment for universities FSME–2023–0003 at the Inter–University Test Laboratory for semiconductors and dielectrics “Single Crystals and Stock on their Base” of the National University of Science and Technology “MISIS”.

For citation: Zabelina E.V., Shahin R., Kozlova N.S., Kasimova V.M. Determination of the polarization plane specific rotation in gyrotropic crystals of the middle category by the spectrophotometric method. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(3): 181–189. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202307.543>

Введение

Гиротропные кристаллы представляют собой анизотропные среды, свойства которых описываются несимметричным тензором диэлектрической проницаемости [1]. Возможность проявления гиротропии в кристаллах определяется их симметрией. В случае кристаллов средней категории, характе-

ризующихся единственной оптической осью, к гиротропным относят кристаллы с симметриями: $\bar{3}$, 4, 6, 32, 422, 622, $3m$, $4mm$, $6mm$, $\bar{4}$, $\bar{4}2m$ [2]. Такими симметриями характеризуется большое количество функциональных материалов электронной техники — пьезоэлектрических, нелинейно-оптических, электрооптических и акустооптических кристаллов [3–12].

© 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.

В гиротропных кристаллах в каждом направлении могут распространяться две световые волны, имеющие правую и левую круговую (циркулярную) поляризацию и разные фазовые скорости [1]. Это приводит к возникновению эллиптического двулучепреломления и эллиптического дихроизма, частным случаем которого является вращение плоскости поляризации [13].

При распространении плоскополяризованного луча света вдоль оптической оси гиротропного кристалла наблюдается вращение плоскости его поляризации. При отклонении луча света от оптической оси вращательная способность кристалла резко падает, при этом одновременно существенно возрастает величина двулучепреломления и дихроизма [2, 14, 15]. По мере роста отклонения луча света от оптической оси круговая поляризация сменяется эллиптической, причем эллипсы быстро сужаются, и оба луча начинают приближаться к плоскополяризованным [14].

Гиротропия среды может быть или естественной, или созданной искусственно при наложении внешних воздействий [1].

Естественная гиротропия обуславливается как свойствами объектов, формирующих кристалл (молекулы, ионные группировки, комплексы), так и структурными эффектами, связанными с анизотропией расположения этих объектов в кристалле [15, 16].

В общем случае, оптические свойства кристаллов определяются их симметрией, составом и строением. На практике существенное влияние на оптические свойства оказывают неоднородности

и дефекты, имеющиеся в кристаллах. Исследование проявлений гиротропии в кристаллах важно как для полной характеристики свойств кристаллов, так и для установления их структурного совершенства и определения природы дефектных центров.

Как правило, используются прямые измерения удельного угла вращения плоскости поляризации ρ . Для этого образец одноосного гиротропного кристалла, вырезанного перпендикулярно к оптической оси, помещают в оптическую систему, основными компонентами которой являются источник света с известной длиной волны λ , два поляризатора и фотоприемник. При скрещенном положении поляризаторов в случае гиротропного кристалла наблюдается просветление. Далее необходимо вращать поляризатор до тех пор, пока не будет наблюдаться полное погасание света (вращение на угол полного погасания света ϕ). Значение удельного угла вращения плоскости поляризации ρ рассчитывают путем деления полученного угла ϕ на толщину образца d [17]:

$$\rho = \phi/d. \quad (1)$$

При проведении таких измерений необходимо иметь несколько образцов разной толщины, так как плоскость поляризации может поворачиваться более чем на 180° .

На практике требуются быстрые высоконадежные измерения дисперсионных зависимостей удельного угла вращения плоскости поляризации света в одноосных гиротропных кристаллах с использованием минимального количества образцов.

Ниже представлен спектрофотометрический метод экспериментального исследования явления вращения плоскости поляризации в гиротропных кристаллах средней категории и показаны возможности установления связей между результатами полученных экспериментальных исследований и особенностями структуры кристаллов.

Методика эксперимента

В основе методики эксперимента лежит измерение интенсивности света, прошедшего через систему, состоящую из двух поляризаторов (поляризатор и анализатор) и полированной плоскопараллельной пластины кристалла, помещенной между ними: система поляризатор—кристалл—анализатор.

Математическое описание изменения интенсивности света, распространяющегося через такую систему известно и описано в литературе [15, 17, 18].

В общем случае рассматривается прохождение света длиной λ через пластину негиротропного кристалла толщиной d , вырезанную в произволь-

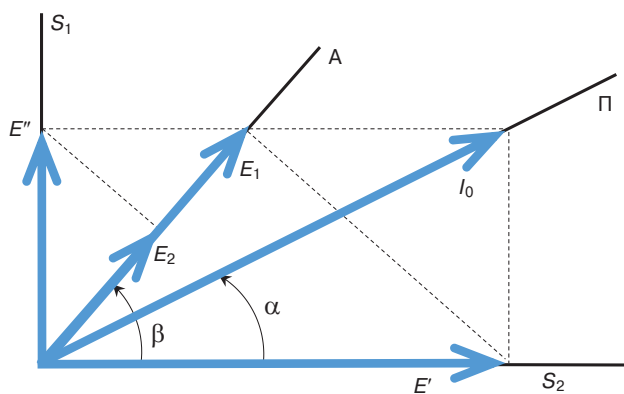


Рис. 1. Схема распространения луча света через систему поляризатор—кристалл—анализатор: А — плоскость колебаний луча света, прошедшего через анализатор; П — плоскость колебаний луча света, прошедшего через поляризатор; S_1 , S_2 — взаимно перпендикулярные плоскости колебаний двух лучей света, распространяющихся в кристаллической пластине [17, 18]

Fig. 1. Scheme of propagation of a light beam through the polarizer—crystal—analyzer system: А is the plane of oscillation of the light beam passing through the analyzer; П is the plane of oscillation of the beam of light that has passed through the polarizer; S_1 , S_2 are mutually perpendicular planes of oscillations of two beams of light propagating in a crystalline plate [17, 18]

ном направлении (рис. 1). Поглощение и рассеяние света не учитывается.

Луч света интенсивностью I_0 падает нормально к поверхности (см. рис. 1), проходит через поляризатор, кристаллическую пластину и анализатор. Из поляризатора луч света выйдет с колебаниями по прямой П. Попад в кристалл, этот плоско поляризованный луч разложится на два линейно поляризованных луча с колебаниями по взаимно перпендикулярным плоскостям S_1 и S_2 . Пройдя через анализатор в результате эти лучи будут обладать общей плоскостью колебаний А и некоторой разностью фаз δ , определяющейся длиной волны света, толщиной пластины и величиной двулучепреломления Δn в пластине в направлении распространения света:

$$\delta = \frac{\pi d}{\lambda} \Delta n. \quad (2)$$

Интенсивность света I , прошедшего через такую систему, описывается известной формулой [15, 17, 18]:

$$I = I_0 \cos(\beta - \alpha) - I_0 \sin(2\alpha) \sin(2\beta) \sin^2(\delta/2), \quad (3)$$

где α, β — углы между плоскостью колебаний S_2 одного из лучей света, распространяющихся в кристалле, и плоскостями П и А колебаний лучей света, прошедших через поляризатор и анализатор соответственно.

Если луч света распространяется вдоль оптической оси негиротропного кристалла, двулучепреломление отсутствует и интенсивность света, прошедшего через такую систему, определяется только взаимным положением поляризатора и анализатора:

$$I = I_0 \cos(\beta - \alpha). \quad (4)$$

В случае, когда линейно поляризованный свет распространяется вдоль оптической оси одноосного гиротропного кристалла, в нем будут распространяться две циркулярно поляризованные волны с равными амплитудами, противоположными направлениями обхода (левое и правое) и разными фазовыми скоростями [19]. Это приведет к тому, что на прохождение одного и того же расстояния в кристалле одна волна затратит больше времени, чем вторая, что породит запаздывание по времени. Полный оборот вектора поляризации в обеих волнах происходит за одно и то же время, равное периоду волны. Следовательно, вектор поляризации запаздывающей волны повернется на угол, больший, чем вектор опережающей волны. В результате сложения этих волн наблюдается

одна плоскопараллельная волна, результирующий вектор поляризации которой повернется в сторону вращения более медленной волны [19]. Таким образом, линейно поляризованный свет, пройдя через пластину, останется линейно поляризованным, но плоскость его поляризации повернется на угол φ [15, 19]. Разность фаз δ в таком случае будет определяться циркулярным двулучепреломлением $\Delta n_{\text{ц}}$ [15]:

$$\varphi = \frac{\pi d}{\lambda} \Delta n_{\text{ц}} = \rho d = \frac{\delta}{2}; \quad (5)$$

$$\delta = 2\rho d.$$

Интенсивность света, прошедшего через систему поляризатор—кристалл—анализатор, где кристалл представляет собой пластину гиротропного одноосного кристалла, вырезанного перпендикулярно к оптической оси, описывается уравнением вида [15]

$$I = (1/2) I_0 [1 + \cos 2(\beta - \alpha) \cos \delta + \sin 2(\beta - \alpha) \sin \delta]. \quad (6)$$

С учетом тригонометрических тождеств

$$\sin \mu \sin \nu = \frac{\cos(\mu - \nu) - \cos(\mu + \nu)}{2};$$

$$\cos \mu \cos \nu = \frac{\cos(\mu - \nu) + \cos(\mu + \nu)}{2}$$

уравнение (6) примет вид

$$I = (1/2) I_0 [1 + \cos 2(\beta - \alpha - \delta)]. \quad (7)$$

В случае, если поляризатор и анализатор параллельны, т. е. $\alpha = \beta$, и с учетом тригонометрического тождества

$$\cos(2\mu) = \cos^2 \mu - \sin^2 \mu,$$

интенсивность света будет равна

$$I = I_{\parallel} = I_0 \cos^2(\delta/2). \quad (8)$$

В случае, если поляризатор и анализатор перпендикулярны, т. е. $(\beta - \alpha) = (\pi/2)$, с учетом тригонометрического тождества $\cos\left(\frac{\pi}{2} - \mu\right) = \sin \mu$, интенсивность света будет равна

$$I = I_{\perp} = I_0 \sin^2(\delta/2). \quad (9)$$

Практическое значение имеет не интенсивность прошедшего света I , а доля первоначальной

интенсивности I_0 , прошедшего через систему, — спектральный коэффициент пропускания $T(\lambda)$, который и является измеряемым параметром:

$$T(\lambda) = I/I_0. \quad (10)$$

Спектральные зависимости коэффициентов пропускания $T(\lambda)$, полученные в условиях параллельных или скрещенных поляризаторов в соответствии с уравнениями (8) и (9) имеют периодический характер. Минимумы $I_{\parallel}$ и максимумы $I_{\perp}$ соответствуют величине $pd = \pi/2 + \pi k$. Максимумы $I_{\parallel}$ и минимумы $I_{\perp}$ соответствуют величине $pd = \pi + \pi k$, где k — целое число [2, 20—22].

В качестве образцов мы использовали плоско-параллельные полированные пластины известных кристаллов SiO_2 и $\alpha\text{-LiIO}_3$, вырезанные перпендикулярно к оптической оси. Исследования оптических свойств образцов проводили в аккредитованной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на

их основе» НИТУ МИСИС [23]. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ измеряли на спектрофотометре Cary-5000 фирмы Agilent Technologies с использованием поляризаторов призм Глана—Тейлора в диапазоне длин волн 200—1200 нм.

Результаты и их обсуждение

Спектральные зависимости коэффициентов пропускания образцов представлены на рис. 2. В случае параллельных поляризаторов (см. рис. 2, а) минимумы (min) для кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$ наблюдаются на длинах волн 1018, 613, 497, 439 и 402 нм, а максимумы (max) на длинах волн 745, 546, 465, 418 и 387 нм. Для кристалла SiO_2 минимумы наблюдаются на длинах волн 1135, 667, 523, 447 и 399 нм и максимумы — на длинах волн 807, 581, 480, 420 и 381 нм (см. рис. 2, б). Результаты определения значений удельных углов вращения плоскости поляризации образцов $\alpha\text{-LiIO}_3$ и SiO_2 представлены на рис. 3 и в табл. 1.

Из рис. 3, б видно, что экспериментальные результаты для SiO_2 согласуются с результатами исследований, представленными в работе [24]. Для $\alpha\text{-LiIO}_3$ (см. рис. 3, а) заметно небольшое различие между нашими результатами и результатами, представленными в работе [25]. Это различие может быть связано с разными условиями роста кристаллов, так как на оптические свойства $\alpha\text{-LiIO}_3$ сильно влияют условия роста [24—26].

Анализируя спектральные зависимости удельного угла вращения плоскости поляризации можно определить природу гиротропии в кристаллах. В зависимости от того, чем преимущественно определяется вращательная способность кристалла (структурой формирующих его комплексов; структурой самого кристалла; и тем, и другим) дисперсия оптической активности преимущественно аппроксимируется формулами Друде, Чандрасекхара или Вышина соответственно [2, 27]:

– формула Друде

$$\rho = \frac{K_D}{(\lambda^2 - \lambda_D^2)}; \quad (11)$$

– формула Чандрасекхара

$$\rho = \frac{K_C \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_C^2)^2}; \quad (12)$$

– формула Вышина

$$\rho = \frac{K_{V1} \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_{V1}^2)^2} + \frac{K_{V2}}{(\lambda^2 - \lambda_{V2}^2)}, \quad (13)$$

где K_D , K_C , K_{V1} , K_{V2} — константы; λ_D , λ_C , λ_{V1} , λ_{V2} — характеристические длины волн, нм.

В формуле (13) первый член уравнения характеризует оптическую активность, возника-

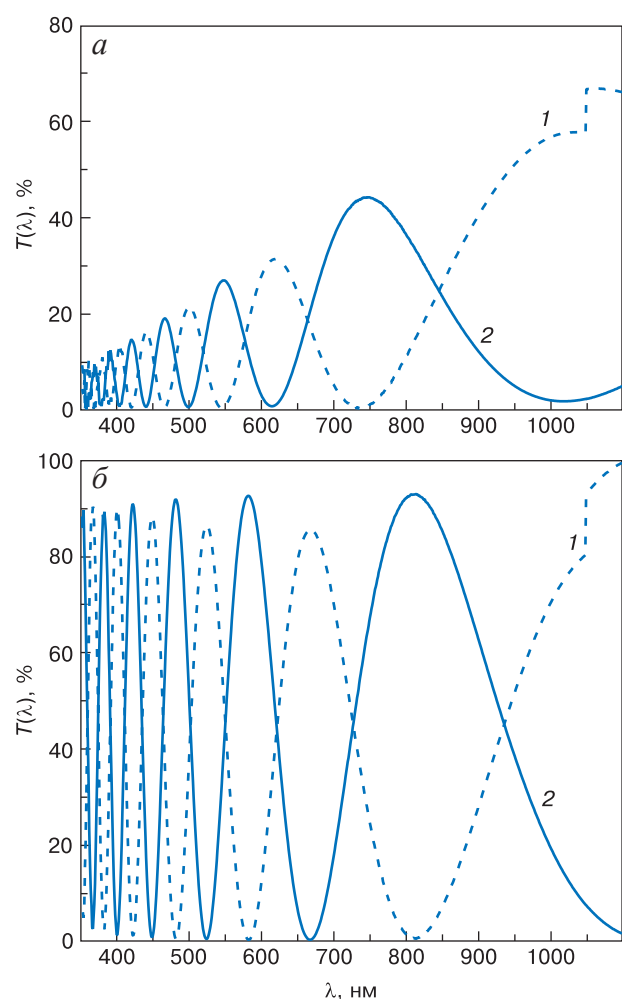


Рис. 2. Спектральные зависимости пропускания образцов $\alpha\text{-LiIO}_3$ (а) и SiO_2 (б) в скрещенных (1) и параллельных (2) поляризаторах

Fig. 2. Spectral dependences of the transmission of (a) $\alpha\text{-LiIO}_3$ and (b) SiO_2 samples in (1) crossed and (2) parallel polarizers

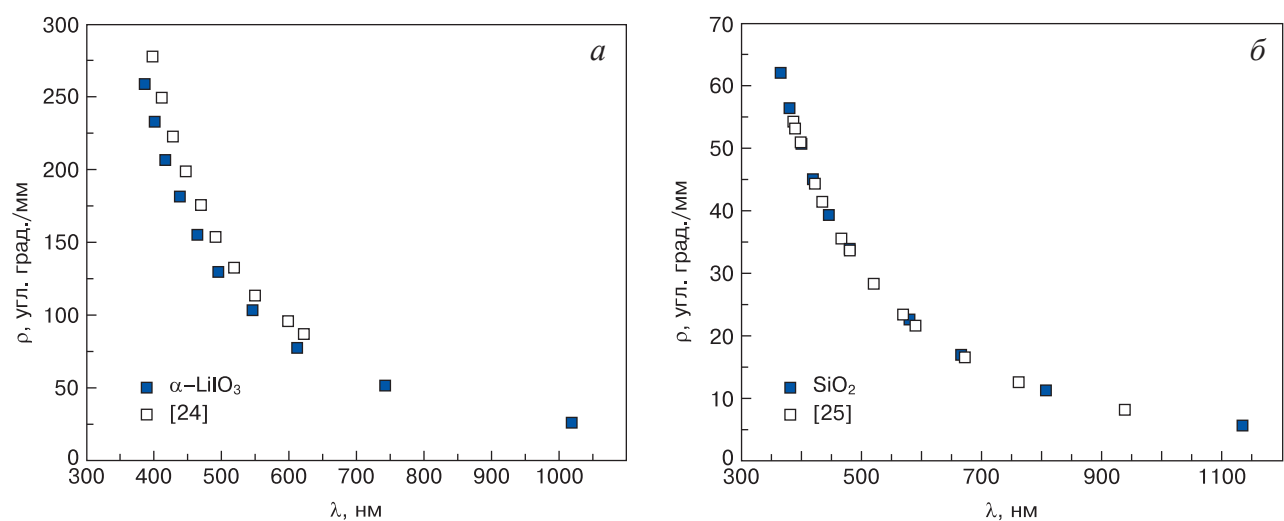


Рис. 3. Спектральные зависимости удельного угла вращения плоскости поляризации образцов α -LiIO₃ (а) и SiO₂ (б)
Fig. 3. Spectral dependences of the specific angle of rotation of the plane of polarization of samples of α -LiIO₃ (a) and SiO₂ (б)

Таблица 1 / Table 1

Расчетные значения удельного угла вращения плоскости поляризации образцов α -LiIO₃ и SiO₂
Calculated values of the specific angle of rotation of the plane of polarization of samples α -LiIO₃ and SiO₂

Кри- сталл	Параметр	Положение экстремумов на спектральных зависимостях $T(\lambda)$ в параллельных поляризаторах									
		min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
α -LiIO ₃	λ , нм	1018	745	613	546	497	465	439	418	402	387
	k	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
	φ , угл. град.	90	180	270	360	450	540	630	720	810	900
	ρ , угл. град./мм	25,86	51,72	77,59	103,45	129,31	155,17	181,03	206,90	232,76	258,62
SiO ₂	λ , нм	1135	807	667	581	523	480	447	420	399	381
	k	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
	φ , угл. град.	90	180	270	360	450	540	630	720	810	900
	ρ , угл. град./мм	5,63	11,27	16,91	22,54	28,18	33,81	39,44	45,08	50,72	56,36

ющую за счет структуры кристалла, а второй — за счет структуры комплексов, формирующих кристалл.

Аппроксимацию экспериментальных значений удельного угла вращения плоскости поляризации проводили в программном пакете Origin.

Отклонение между экспериментальными данными и аппроксимационной зависимостью оценивали по критерию R -квадрат (R -Square). Значение R -квадрата может меняться от 0 до 1. Чем больше R -квадрат, тем лучше подобранная зависимость соответствует аппроксимируемым данным.

Таблица 2 / Table 2

Коэффициенты аппроксимационных уравнений Друде (11), Чандрасекхара (12), Вышина (13) для удельного угла вращения плоскости поляризации кристаллов SiO₂ и α -LiIO₃
Coefficients of the Drude (11), Chandrasekhar (12), Vyshin (13) approximation equations for the specific angle of rotation of the polarization plane of SiO₂ and α -LiIO₃ crystals

Кристалл	Коэффициенты аппроксимационных уравнений							
	Друде		Чандрасекхара		Вышин			
	K_D	λ_D , нм	K_C	λ_C , нм	K_{V1}	λ_{V1} , нм	K_{V2}	λ_{V2} , нм
SiO ₂	7,2165	129,9	7,2019	93,99	7,1005	89,01	123526	253,19
α -LiIO ₃	2,5428	227,75	2,4985	171,91	2,3191	172,16	2,4975	1,7847

Вычисленные коэффициенты уравнений (11)—(13) представлены в табл. 2.

Параметр R -квадрат равен 1 для всех аппроксимационных уравнения в случае SiO_2 .

В случае $\alpha\text{-LiIO}_3$ параметр R -квадрат равен 1 при аппроксимации уравнениями Друде и Чандрасекхара, и 0,9999 для случая уравнения Вышина. Таким образом, вращательная способность в исследованных образцах хорошо подчиняется всем трем типам уравнений.

В соответствии с работой [16], вращательная способность $\alpha\text{-LiIO}_3$ обусловлена как электронными переходами группы IO_3^- (структура комплексов, формирующих кристалл), так и ориентацией групп IO_3^- относительно кристаллографических осей (структура самого кристалла). Таким образом, полученные результаты аппроксимаций хорошо соотносятся с известными литературными данными [16] о природе гиротропии в кристаллах $\alpha\text{-LiIO}_3$.

Природа гиротропии кварца все еще однозначна не установлена.

Исследование удельного угла вращения плоскости поляризации позволяет оценить структурное совершенство кристаллов [16, 28]. Согласно теории В.А. Кизеля [16, 28], для оценки структурного совершенства кристалла используется построение в соответствии с модифицированной формулой Друде:

$$1/\rho = A\lambda^2 + \lambda_0, \quad (14)$$

где A — константа; λ_0 — характеристическая длина волн.

В случае идеального кристалла построенная зависимость $1/\rho = f(\lambda^2)$ должна иметь линейный

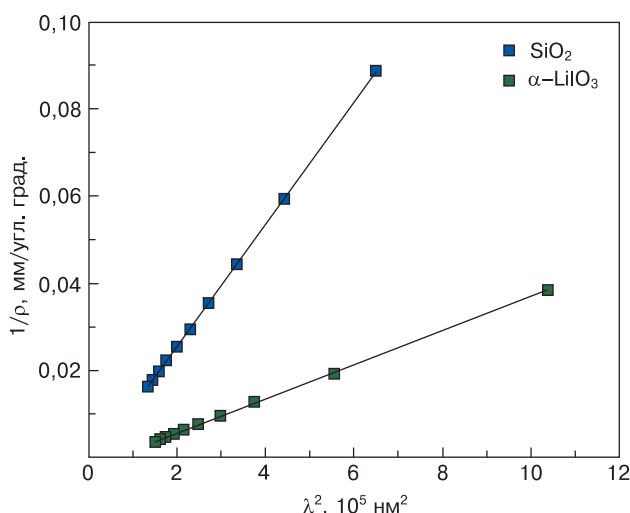


Рис. 4. Зависимости обратного угла вращения плоскости поляризации от квадрата длины волны образцов SiO_2 и $\alpha\text{-LiIO}_3$.

Прямые линии — линейные аппроксимации

Fig. 4. Dependences of the reverse angle of rotation of the plane of polarization on the square of the wavelength of the SiO_2 and $\alpha\text{-LiIO}_3$ samples. Straight lines is linear approximations

характер. Отклонения от линейности свидетельствуют о разупорядоченности и наличии дефектов кристаллической структуры.

Зависимости, построенные в соответствии с формулой (14), и их линейные аппроксимации представлены на рис. 4.

Среднеквадратическое взвешенное отклонение, характеризующее отклонение экспериментальных данных от линейности, незначительно и составляет $3,91487 \cdot 10^{-7}$ для случая SiO_2 и $2,0027 \cdot 10^{-7}$ для $\alpha\text{-LiIO}_3$. Подобный порядок величин свидетельствует о структурном качестве кристаллов.

Заключение

Представлены возможности спектрофотометрии для измерения удельного угла вращения плоскости поляризации ρ в гиротропных кристаллах средней категории при распространении света вдоль оптической оси.

Предложенная методика позволяет получать дискретные значения ρ в диапазоне длин волн от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного диапазона длин волн в зависимости от химического состава, структуры, симметрии, дефектности, прозрачности и толщины образца.

Вращательная способность кристалла и, следовательно, характер вращения зависят от строения образующих его комплексов или от строения самого кристалла. Полученные дискретные значения ρ можно аппроксимировать формулами Друде, Чандрасекхара и Вышина. В зависимости от того, какие формулы лучше всего соответствуют измеренным значениям ρ , можно сделать вывод, что преимущественно определяет вращательную способность образца.

Структурное совершенство кристаллов (разупорядоченность и наличие дефектов) в кристаллической структуре может быть оценено по отклонениям от линейности спектральных зависимостей, построенных по модифицированной формуле Друде.

Результаты, полученные на образцах кристаллов SiO_2 , $\alpha\text{-LiIO}_3$, хорошо согласуются с известными литературными данными.

Библиографический список

1. Физический энциклопедический словарь. Под ред. А.М. Прохорова. М.: Советская энциклопедия; 1984. 944 с.
2. Калдыбаева К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов. М.: Институт социально-экономических и производственно-экологических проблем инвестирования; 2000. 294 с.
3. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСиС; 2000. 432 с.

4. Цернике Ф., Мидвинтер Дж. Прикладная нелинейная оптика. Пер. с англ. М.: Мир; 1976. 261 с.
5. Nikogosyan D.N. Nonlinear optical crystals: A complete survey. New York: Springer Science and Business Media; 2005. 429 p.
6. Сонин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы. М.: Атомиздат; 1971. 328 с.
7. Акустические кристаллы. Под ред. М.П. Шаскольской. М.: Наука; 1981. 632 с.
8. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. Пер. с англ. М.: Мир; 1965. 555 с.
9. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики: Основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь; 1989. 288 с.
10. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. Пер. с англ. М.: Издательство иностранной литературы; 1952. 448 с.
11. Шарапов В. Пьезоэлектрические датчики. М.: Техносфера; 2006. 628 с.
12. Новик В.К., Гаврилова Н.Д., Фельдман Н.Б. Пьезоэлектрические преобразователи. М.: Советское радио; 1979. 176 с.
13. Физическая энциклопедия. В 5 т. Т. 1. Ааронова–Бома эффект — длинные линии. М.: Советская энциклопедия; 1988. 704 с.
14. Меланхолин Н.М. Методы исследования оптических свойств кристаллов. М.: Наука; 1969. 155 с.
15. Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокуть Б.В., Валяшко Е.Г. Оптические свойства кристаллов. Минск: Наука і техника; 1995. 303 с.
16. Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. М.: Наука; 1980. 304 с.
17. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Издательство Академии наук СССР; 1959. 205 с.
18. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа; 1976. 391 с.
19. Федоров Ф.И. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника; 1976. 456 с.
20. Wei A., Wang B., Qi H., Yuan D. Optical activity along the optical axis of crystals with ordered langasite structure. *Crystal Research & Technology*. 2006; 41(4): 371—374. <https://doi.org/10.1002/crat.200510589>
21. Heimann R.B., Hengst M., Rossberg M., Bohm J. Giant optical rotation in piezoelectric crystals with calcium gallium germanate structure. *Physica Status Solidi (a)*. 2003; 195(2): 468—474. <https://doi.org/10.1002/pssa.200305950>
22. Wang Z., Yuan D., Wei A., Qi H., Shi X., Xu D., Lu M. Growth and optical activities of $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2004; 263(1–4): 389—393. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.11.098>
23. Kozlova N.S., Goreeva Zh.A., Zabelina E.V. Testing quality assurance of single crystals and stock on their base. *2nd International Ural conf. on measurements, UralCon. Chelyabinsk, Russia*. 2017. IEEE; 2017. P. 15—22. <https://doi.org/10.1109/URALCON.2017.8120681>
24. Chandrasekhar S. Optical rotatory dispersion of crystals. *Proceed. of the Royal Society A. Mathematical, Physical & Engineering Sciences*; 1961. Vol. 259. P. 531—553. <https://doi.org/10.1098/rspa.1961.0007>
25. Jankmú V., Vyšín V. Interpretation of the optical activity of TeO_2 and LiIO_3 . *Optics Communications*. 1971; 3(5): 308—309. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(71\)90093-9](https://doi.org/10.1016/0030-4018(71)90093-9)
26. Herreros-Cedrès J., Hernández-Rodríguez C., Guerrero-Lemus R. Temperature-dependent gyration tensor of LiIO_3 single crystal using the high-accuracy universal polarimeter. *Journal of Applied Crystallography*. 2002; 35(2): 228—232. <https://doi.org/10.1107/S0021889802000778>
27. Vyšín V., Jankmú V. Note on the interpretation of the experimental data of the optical activity in crystals. *Optics Communications*. 1971; 3(5): 305—307. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(71\)90092-7](https://doi.org/10.1016/0030-4018(71)90092-7)
28. Dimov T., Bunzarov Zh., Iliev I., Petkova P., Tzoukrovski Y. Dispersion of optical activity of magnesium sulfite hexahydrate single crystals. *Journal of Physics: Conference Series*. 2010; 253(1): 012080. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/253/1/012080>

References

1. Prokhorov A.M., ed. Physical encyclopedic dictionary. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya; 1984. 944 p. (In Russ.)
2. Kaldybaeva K.A., Konstantinova A.F., Perekalina Z.B. Gyrotropy of uniaxial absorbing crystals. Moscow: Institut sotsial'no-ekonomicheskikh i proizvodstvenno-ekologicheskikh problem investirovaniya; 2000. 294 p. (In Russ.)
3. Blistanov A.A. Crystals of quantum and nonlinear optics. Moscow: MISiS; 2000. 432 p. (In Russ.)
4. Zernike F., Midwinter J.E. Applied nonlinear optics. New York; Sydney; Toronto; London: John Wiley and Sons; 1973. 261 p. (Russ. Transl.: Zernike F., Midwinter J.E. Prikladnaya nelineinaya optika. Moscow: Mir; 1976. 261 p.)
5. Nikogosyan D.N. Nonlinear optical crystals: A complete survey. New York: Springer Science and Business Media; 2005. 429 p.
6. Sonin A.S., Vasilevskaya A.S. Electrooptical crystals. Moscow: Atomizdat; 1971. 328 p. (In Russ.)
7. Shaskol'skaya M.P., ed. Acoustic crystals. Moscow: Nauka; 1981. 632 p. (In Russ.)
8. Jona F., Shirane G. Ferroelectric crystals. Macmillan; 1962. 402 p. (Russ. Transl.: Jona F., Shirane G. Segnetoelektricheskie kristally. Moscow: Mir; 1965. 555 p.)
9. Rez I.S., Poplavko Yu.M. Dielectrics: Basic properties and applications in electronics. Moscow: Radio i svyaz; 1989. 288 p. (In Russ.)
10. Mason W.P. Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics. New York, Van Nostrand; 1950. 448 p. (Russ. Transl.: Mason W.P. P'ezoelektricheskie kristally i ikh primenenie v ul'traakustike. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury; 1952. 448 p.)
11. Sharapov V. Piezoelectric sensors. Moscow: Tekhnosfera; 2006. 628 p. (In Russ.)
12. Novik V.K., Gavrilova N.D., Fel'dman N.B. Pyroelectric converters. Moscow: Sovetskoe radio; 1979. 176 p. (In Russ.)
13. Physical encyclopedia. In 5 vol. Vol. 1. Aharonov–Bohm effect – Long lines. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya; 1988. 704 p. (In Russ.)
14. Melancholin N.M. Methods for studying the optical properties of crystals. Moscow: Nauka; 1969. 155 p. (In Russ.)
15. Konstantinova A.F., Grechushnikov B.N., Bokut' B.V., Valyashko E.G. Optical properties of crystals. Minsk: Navuka i tekhnika; 1995. 303 p. (In Russ.)
16. Kizel' V.A., Burkov V.I. Gyrotropy of crystals. Moscow: Nauka; 1980. 304 p. (In Russ.)

17. Shubnikov A.V. Fundamentals of optical crystallography. Moscow: Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR; 1959. 205 p. (In Russ.)
18. Shaskol'skaya M.P. Crystallography. Moscow: Vysshaya shkola; 1976. 391 p. (In Russ.)
19. Fedorov F.I. Theory of gyrotropy. Minsk: Nauka i tekhnika; 1976. 456 p. (In Russ.)
20. Wei A., Wang B., Qi H., Yuan D. Optical activity along the optical axis of crystals with ordered langasite structure. *Crystal Research & Technology*. 2006; 41(4): 371—374. <https://doi.org/10.1002/crat.200510589>
21. Heimann R.B., Hengst M., Rossberg M., Bohm J. Giant optical rotation in piezoelectric crystals with calcium gallium germanate structure. *Physica Status Solidi (a)*. 2003; 195(2): 468—474. <https://doi.org/10.1002/pssa.200305950>
22. Wang Z., Yuan D., Wei A., Qi H., Shi X., Xu D., Lu M. Growth and optical activities of $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2004; 263(1–4): 389—393. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.11.098>
23. Kozlova N.S., Goreeva Zh.A., Zabelina E.V. Testing quality assurance of single crystals and stock on their base. *2nd International Ural conference on measurements, UralCon. Chelyabinsk, Russia*. 2017. IEEE; 2017. P. 15—22. <https://doi.org/10.1109/URALCON.2017.8120681>
24. Chandrasekhar S. Optical rotatory dispersion of crystals. *Proceed. of the Royal Society A. Mathematical, Physical & Engineering Sciences*; 1961. Vol. 259. P. 531—553. <https://doi.org/10.1098/rspa.1961.0007>
25. Jankmú V., Vyšín V. Interpretation of the optical activity of TeO_2 and LiIO_3 . *Optics Communications*. 1971; 3(5): 308—309. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(71\)90093-9](https://doi.org/10.1016/0030-4018(71)90093-9)
26. Herreros-Cedrès J., Hernández-Rodríguez C., Guerrero-Lemus R. Temperature-dependent gyration tensor of LiIO_3 single crystal using the high-accuracy universal polarimeter. *Journal of Applied Crystallography*. 2002; 35(2): 228—232. <https://doi.org/10.1107/S0021889802000778>
27. Vyšín V., Jankmú V. Note on the interpretation of the experimental data of the optical activity in crystals. *Optics Communications*. 1971; 3(5): 305—307. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(71\)90092-7](https://doi.org/10.1016/0030-4018(71)90092-7)
28. Dimov T., Bunzarov Zh., Iliev I., Petkova P., Tzoukrovski Y. Dispersion of optical activity of magnesium sulfite hexahydrate single crystals. *Physics: Conference Series*. 2010; 253(1): 012080. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/253/1/012080>

Информация об авторах / Information about the authors

Забелина Евгения Викторовна — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, лаборатория «Монокристаллы и заготовки на их основе», Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5844-5673>; e-mail: zabelina.ev@misys.ru

Шахин Рим — магистр, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-9292-6404>; e-mail: reem.shaheen.r.2001@gmail.com

Козлова Нина Семеновна — канд. физ.-мат. наук, ведущий эксперт, лаборатория «Монокристаллы и заготовки на их основе», Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4057-9718>; e-mail: kozlova_nina@mail.ru

Касимова Валентина Маратовна — канд. физ.-мат. наук, ведущий инженер, лаборатория «Монокристаллы и заготовки на их основе», Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1362-953X>; e-mail: kasimova.v.m@misys.ru

Evgenia V. Zabelina — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Laboratory “Single Crystals and Stock on their Base”, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5844-5673>; e-mail: zabelina.ev@misys.ru

Reem Shahin — Master, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-9292-6404>; e-mail: reem.shaheen.r.2001@gmail.com

Nina S. Kozlova — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Expert, Laboratory “Single Crystals and Stock on their Base”, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4057-9718>; e-mail: kozlova_nina@mail.ru

Valentina M. Kasimova — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Lead Engineer, Laboratory “Single Crystals and Stock on their Base”, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1362-953X>; e-mail: kasimova.v.m@misys.ru

Поступила в редакцию 13.07.2023; поступила после доработки 20.07.2023; принята к публикации 07.08.2023
Received 13 July 2023; Revised 20 July 2023; Accepted 7 August 2023

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ /
MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26. № 3. С. 190—197.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202303.538

УДК 536.2.01, 536.21, 539.219.3

**Принципиально новые подходы к решению
теплофизических задач применительно к нанoeлектронике**© 2023 г. В. И. Хвесюк¹, А. А. Баринов^{1,✉}, Б. Лю^{1,2}, В. Цяо^{1,3}

¹ *Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет),
2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, Москва, 105005, Российская Федерация*

² *Университет Цинхуа, район Хайдянь, Пекин, 100084, Китай*

³ *Компания «Технологии зеленой энергетики LONGi»,
ул. Восточный Чанъань, № 401, Сиань, 710100, Китай*

✉ Автор для переписки: barinov@bmstu.ru

Аннотация. В настоящее время наблюдается интенсивное развитие теплофизики твердых тел, связанное с необходимостью создания моделей, обладающих высокой степенью предсказательной надежности получаемых результатов. В работе представлены новые подходы к решению ряда актуальных задач, связанных с изучением переноса тепла в полупроводниках и диэлектриках, в основном, касающихся наноструктур. Первая из рассмотренных задач — создание статистической модели процессов взаимодействия переносчиков тепла — фононов — с шероховатыми поверхностями твердых тел. В основе разработанного метода впервые применена статистика наклонов профиля случайной поверхности. Результатами расчета являются длины пробегов фононов между противоположными границами образца, которые необходимы для расчета эффективной теплопроводности в баллистическом и диффузионно-баллистическом режимах теплопереноса в зависимости от параметров шероховатости. Вторая задача — развитие методов расчета процессов переноса тепла через поверхности контакта твердых тел, имеющих различные теплофизические свойства. Удалось показать, что при учете дисперсии фононов и соответствующих ограничений на значения частот, модифицированная модель акустического несоответствия для расчета сопротивлений Капицы может быть распространена на температуры выше 300 К. Ранее пределом применимости этого метода считалась температура 30 К. Также проведено обобщение предложенного метода на случай шероховатых интерфейсов. Третья задача — новый подход к определению теплопроводности твердых тел. Авторами развит метод прямого Монте-Карло моделирования кинетики фононов со строгим учетом их взаимодействия за счет непосредственного использования законов сохранения энергии и квазиимпульса. Проведенные расчеты коэффициента теплопроводности для чистого кремния в диапазоне температур от 100 до 300 К показали хорошее согласие с экспериментом и расчетами других авторов, а также позволили в деталях рассмотреть кинетику фононов.

Ключевые слова: фононы, наноструктуры, эффективная теплопроводность, граничное термическое сопротивление

Для цитирования: Хвесюк В.И., Баринов А.А., Лю Б., Цяо В. Принципиально новые подходы к решению теплофизических задач применительно к нанoeлектронике. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(3): 190—197. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202303.538>

Fundamentally new approaches to solving thermophysical problems in the field of nanoelectronics

V. I. Khvesyuk¹, A. A. Barinov^{1,✉}, B. Liu^{1,2}, W. Qiao^{1,3}

¹ *Bauman Moscow State Technical University,
5–1 2-ya Baumanskaya Str., Moscow 105005 Russian Federation*

² *Tsinghua University, Haidian District, Beijing 100084, P.R. China*

³ *LONGi Green Energy Technology Co., Ltd., 401 East Chang'an Str., Xi'an 710100, P.R. China*

✉ Corresponding author: barinov@bmstu.ru

Abstract. Currently, there is a rapid development of thermophysics of solids associated with the need of creating models with a high degree of predictive reliability. This paper presents new approaches to solving relevant issues related to the study of heat transfer in semiconductors and dielectrics, mainly concerning nano-structures. The first of the considered tasks is the creation of a statistical model of the processes of interaction of heat carriers – phonons – with rough surfaces of solids. For the first time authors proposed a method based on the statistics of the slopes of the profile of a random surface. The calculation results are the mean free paths of phonon between the opposite boundaries of the sample, which are necessary for calculating the effective thermal conductivity in ballistic and diffusion-ballistic regime of heat transfer, depending on the roughness parameters. The second task is to develop methods for calculating the processes of heat transfer through the contact surfaces of solids. We were able to show that, taking into account the phonon dispersion and the corresponding restrictions on the frequency values, the modified acoustic mismatch model for calculating Kapitza resistances can be extended to temperatures above 300 K. Previously, the limit of applicability of this method was considered to be a temperature of 30 K. Moreover, the proposed method is also generalized to the case of rough interfaces. The third task is a new approach to determining the thermal conductivity of solids. The authors have developed a method of direct Monte Carlo simulation of phonon kinetics with strict consideration of their interaction due to the direct use of the laws of conservation of energy and quasi-momentum. The calculations of the thermal conductivity coefficient for pure silicon in the temperature range from 100 to 300 K showed good agreement with the experiment and *ab initio* calculations of other authors, and also allowed us to consider in detail the kinetics of phonons.

Keywords: phonons, nanostructures, effective thermal conductivity, thermal boundary resistance

For citation: Khvesyuk V.I., Barinov A.A., Liu B., Qiao W. Fundamentally new approaches to solving thermophysical problems in the field of nanoelectronics. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(3): 190—197. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202303.538>

Введение

Изучение процессов переноса энергии в наномасштабных электрических схемах с высоким удельным тепловыделением — большой, сложный и очень важный круг задач, решение которых совершенно необходимо в ближайшем будущем [1, 2]. Однако в этой исключительно важной области до сих пор имеется ряд «белых пятен» в фундаментальных направлениях, что тормозит развитие как новой теплофизики, так и, собственно, нано-

электроники [3]. В работе рассматриваются три проблемы, связанные с кинетикой фононов в полупроводниках и диэлектриках.

Проблема 1. Учет взаимодействия переносчиков тепла с границами твердых тел в наноструктурах

Первая проблема — взаимодействие переносчиков тепла с границами твердых тел в наноструктурах — очень своеобразная, не имеющая аналогов

© 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.

в классической теплофизике. В силу ее новизны, это — пока что мало разработанная область исследований. Существо ее заключается в необходимости изучения влияния шероховатых поверхностей на перенос тепла в наноструктурах [4]. Очевидно, что это возможно только при качественном моделировании неровной поверхности, что пока полностью отсутствует в существующих подходах. Без такого моделирования невозможно грамотно описать процессы рассеяния фононов на поверхностях, а значит, и их влияние на интенсивность переноса тепла. Эксперименты показывают, что шероховатость в принципе оказывает существенное влияние на продольную теплопроводность наноструктур, при этом теплопроводность становится зависящей от параметров шероховатой поверхности: среднеквадратичных высоты σ и интервала корреляции $l_{\text{кор}}$ шероховатостей и их отношения $\sigma/l_{\text{кор}}$ [5]. В связи с этим особый интерес представляет постановка задач, в которых основную роль играют именно взаимодействия фононов с поверхностями.

В работе рассматривается задача такого рода — продольная теплопроводность тонких пленок, толщины которых меньше длин пробега фонон-фононных взаимодействий при отсутствии всех остальных взаимодействий. Задача решается в двумерном приближении. Ниже последовательно излагаются составляющие задачи, которые следует учитывать, чтобы получить достаточно полное решение.

Первая составляющая — описание шероховатости поверхностей твердых тел. Оно необходимо для получения картины рассеяния фононов на реальных поверхностях. Хорошо известно, что такие

поверхности задаются статистически [6]. В данной работе впервые используется подход к описанию шероховатого профиля путем задания наклонов отдельных шероховатостей. Исходным является модель двумерной случайной гауссовой поверхности $z = \zeta(x, y)$, которая характеризуется двумя средними величинами: среднеквадратичной шероховатостью σ и длиной (интервалом) корреляции $l_{\text{кор}}$. При этом, в отличие от широко известных методов [7, 8], используется плотность распределения не для высот профиля z , а для градиентов $n = |\nabla \zeta|$ наклона профиля [6]:

$$w_n(n, \gamma) = \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{n^2}{2\gamma^2}\right), (0 \leq n < \infty) \quad (1)$$

где γ — дисперсия первой производной $(\zeta')^2 \equiv \gamma^2$, определяемая по выражению $\gamma = \sigma/l_{\text{кор}}$. Однако при анализе задач о рассеянии фононов, в отличие от традиционных задач, изучающих дифракцию отраженных от поверхности волн [6], удобнее использовать угол φ наклона касательной к профилю: $n = \tan \varphi$, т. е. функцию $w_n(\varphi, \gamma)$. На рис. 1 приводится визуализация распределения (1) для разных значений среднеквадратичных отклонений γ углов наклона профиля φ : 2° , 5° , 10° и 15° . Обратим внимание, что правило трех сигм позволяет для заданного γ определить диапазон углов $\varphi_{3\gamma}$, охватывающий 99,73 % возможных случайных значений наклонов профиля.

Вторая составляющая — анализ локальных взаимодействий фононов с шероховатостями. На этом этапе определяется рассеяние фононов шероховатыми поверхностями внутрь твердого тела в зависимости от частот, температур и углов

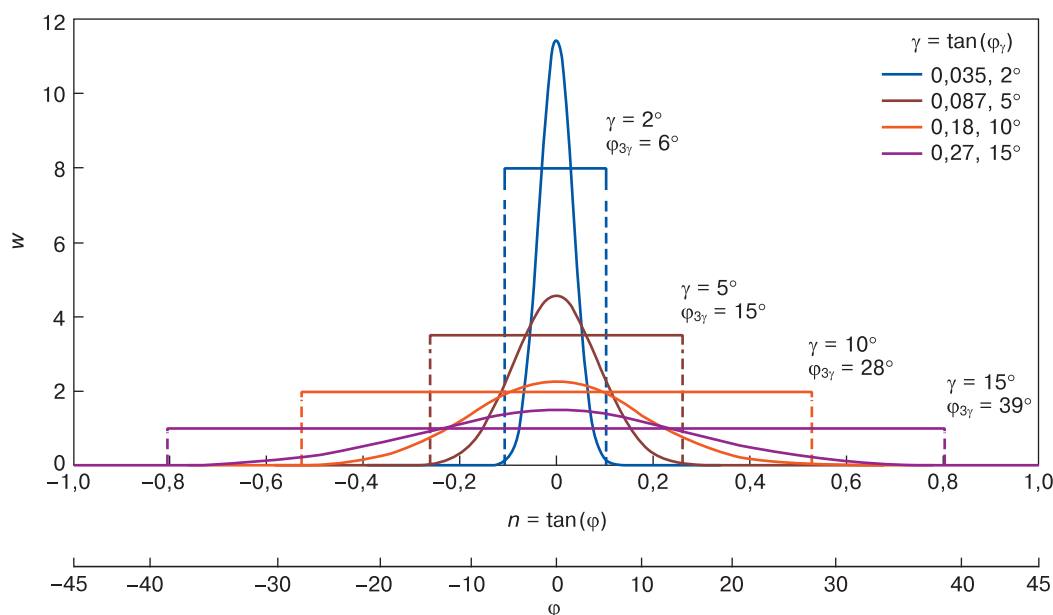


Рис. 1. Распределение производной нормальной случайной функции для разных значений среднеквадратичных отклонений γ углов наклона профиля φ

Fig. 1. Distribution of the derivative of the normal random function for different values of the root-mean-square deviations γ of the profile angles φ

падения на поверхности твердых тел. Вводятся углы падения θ_0 и отражения от шероховатости θ фононов относительно нормали к средней линии профиля. Простой анализ показывает, что эти углы связаны с углом наклона профиля φ следующим образом: $\theta = \theta_0 + 2\varphi$. Заметим, что в данной работе рассматриваются профили поверхности, где отсутствуют теневые зоны [6].

Третья составляющая — определение длин пробега фононов между последовательными взаимодействиями со стенками. Это удобнее определять в условиях, когда имеет место баллистический перенос фононов между поверхностями пленки, тогда длина свободного пробега от одной поверхности пленки до другой может быть выражена как

$$l_b(\theta_0, \varphi) = \frac{L_z}{\cos[\theta(\theta_0, \varphi)]},$$

где L_z — толщина пленки.

Затем, с помощью функции распределения $w_n(\varphi, \gamma)$, определяли усредненную по φ величину l_b :

$$\langle l_b(\theta_0, \gamma) \rangle = \frac{\int_{\varphi_{\min}}^{\varphi_{\max}} l_b(\theta_0, \varphi) w_n(\varphi, \gamma) d\varphi}{\int_{\varphi_{\min}}^{\varphi_{\max}} w_n(\varphi) d\varphi}. \quad (2)$$

Здесь пределы интегрирования $\varphi_{\min}$ и $\varphi_{\max}$ определяются по правилу трех сигм, представленному на рис. 1. На рис. 2 рассмотрены результаты расчета средних длин свободного пробега по формуле (2), выраженных в безразмерных единицах:

$$b_s = \frac{\langle l_b(\theta_0, \gamma) \rangle}{L_z}, \text{ называемых форм-фактором.}$$

Форм-фактор b_s имеет достаточно простую и наглядную интерпретацию — он показывает, во сколько раз длина свободного пробега фононов в баллистическом режиме превосходит толщину образца L_z . Так, при движении фононов по нормали к поверхности длина пробега l_b ограничена толщиной образца L_z , а при скользящих углах отражения наблюдается значительный рост длины пробега в b_s -раз. Обратим внимание, что в классической теории учета рассеяния на границе, величина b_s определяется для предельного случая полностью диффузного отражения и составляет 1,115 вне зависимости от шероховатости поверхности [9].

Приведенная модель расчета средних длин свободного пробега (2) необходима для определения продольной теплопроводности нанопленок [9] в зависимости от характеристик профиля шероховатой поверхности — отношения среднеквадратичной шероховатости и длины корреляции, $\gamma = \sigma/l_{\text{cor}}$, что является принципиальной особенностью данного метода.

Проблема 2. Изучение переноса энергии через контактные поверхности

При протекании тепла через контактные поверхности между различными материалами происходит частичное рассеяние падающей энергии, в результате которого возникает разность температур на границах контакта двух тел. Это явление, открытое в 1941 г. П.Л. Капицей [10], называется тепловым граничным сопротивлением или сопротивлением Капицы. Закон переноса тепла в этих случаях записывается так:

$$q = h_K(T_1 - T_2), \quad (3)$$

где h_K — коэффициент проводимости Капицы — величина обратная тепловому граничному сопротивлению; q — тепловой поток; T_1, T_2 — температуры.

В условиях нанoeлектроники при размерах элементов цепи порядка или меньше фонов-фонов длин свободного пробега сопротивления Капицы вносят основной вклад в общее тепловое сопротивление системы. Поэтому очень важно разработать надежные методы расчета процессов переноса через интерфейсы. В данной работе расчет сопротивления проводится на основе анализа взаимодействия упругих волн с интерфейсом — метод, впервые предложенный И.М. Халатниковым [11]. Главным недостатком этой теории до недавнего времени считалось то, что результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными только в области температур не выше 30—50 К. Ранее авторами показано [12],

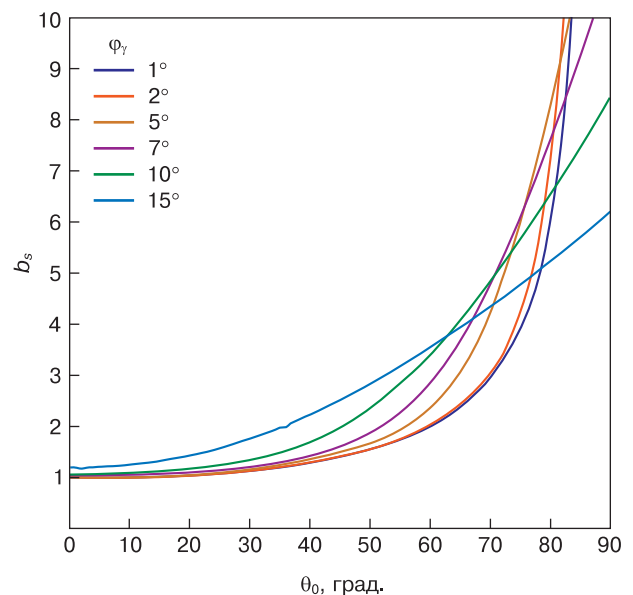


Рис. 2. Зависимость форм-фактора b_s от угла падения θ_0 и среднеквадратичных углов наклона профиля φ_γ

Fig. 2. The dependence of the form-factor b_s on the angle of incidence θ_0 and the standard angles of inclination of the profile φ_γ

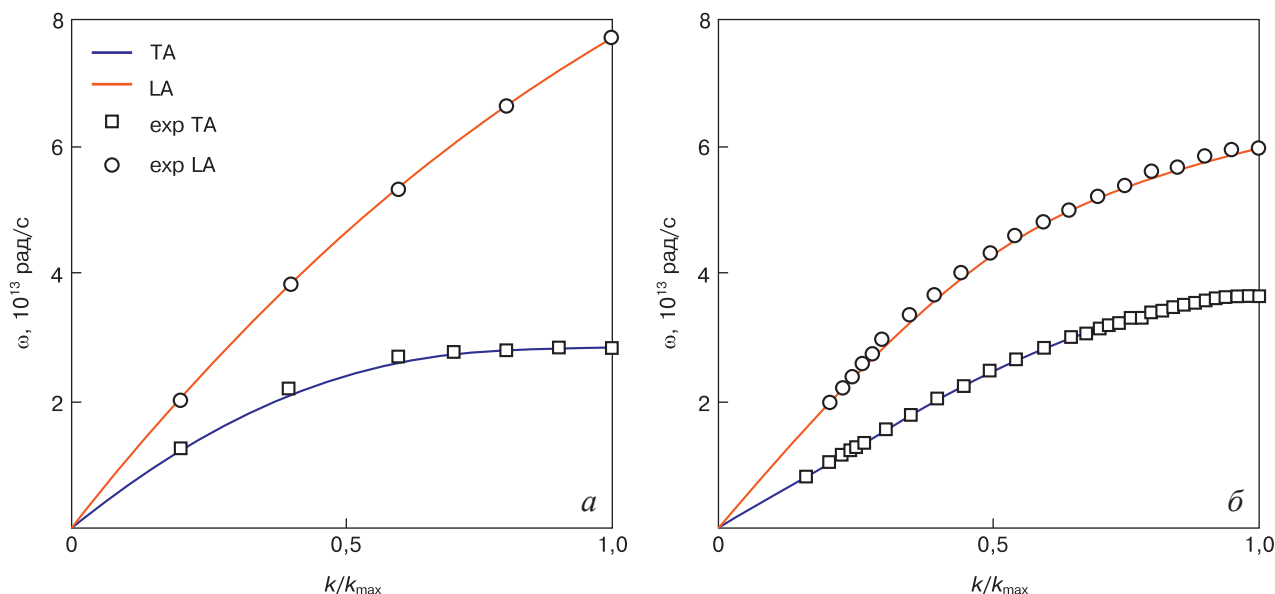


Рис. 3. Дисперсионные соотношения кремния (а) и алюминия (б) вдоль направления [100]. Сплошные и пунктирные линии представляют собой продольные и поперечные акустические моды соответственно. Экспериментальные данные показаны кружками [13] и квадратами [14]

Fig. 3. Dispersion relations of silicon (a) and aluminum (b) along the direction [100]. Solid and dotted lines represent longitudinal and transverse acoustic modes, respectively. Experimental data are shown by circles [13] and squares [14]

что причина этого существенного ограничения на область применения модели теплового контактного сопротивления заключается в использованных допущениях при описании модели упругих волн. Так, в рамках классической теории упругости, считается, что скорость волны постоянна, и не зависит от частоты волны. В этом случае имеет место линейная зависимость частоты ω от волнового вектора $\mathbf{k}$. До сих пор был широко распространен именно этот подход.

Авторами данной работы была рассмотрена более строгая модель, учитывающая гармонические колебания кристаллических решеток контактирующих материалов. В рамках этой теории

скорость распространения твердых тел зависит от частоты волны. На рис. 3 приведены дисперсионные кривые для кремния и алюминия, полученные методом полиномиальной интерполяции [9] экспериментальных данных [13, 14]. На рис. 4 представлены результаты расчета проводимости Капицы для гладкой границы контакта алюминий–кремний (Al/Si) в соответствии с моделью авторов [12]. Сопоставление с экспериментальными данными [15] показывает хорошее совпадение вплоть до температуры 300 К.

Второе направление исследований процессов переноса тепла через границы контакта — учет шероховатостей контактных поверхностей [16].

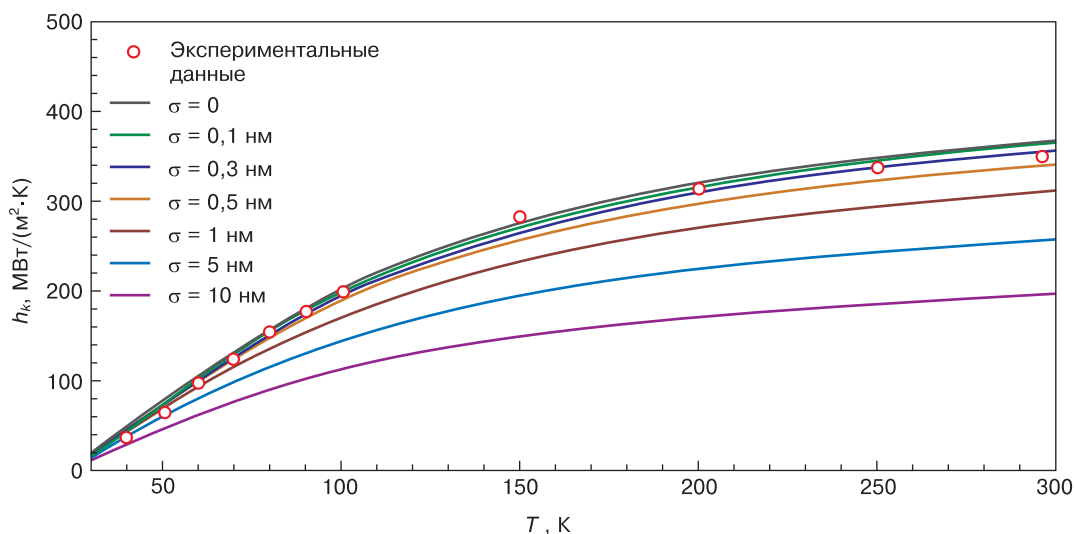


Рис. 4. Проводимость Капицы границы раздела Al/Si в зависимости от температуры для гладкого интерфейса и с средне-квадратичной шероховатостью 0,1, 0,3, 0,5, 1, 5 и 10 нм. Точки соответствуют экспериментальным данным [15]

Fig. 4. Kapitza conductivity of the Al/Si interface as a function of temperature for a smooth interface and with a mean square roughness of 0.1, 0.3, 0.5, 1, 5 and 10 nm. The points correspond to the experimental data [15]

В основе разработанного метода лежит обобщение подхода к расчету проводимости Капицы для гладких (идеальных) границ контакта [13] на случай шероховатых границ за счет статистического учета наклонов реального профиля поверхности, представленного в проблеме 1. Результаты расчета проводимости Капицы на границе раздела Al/Si с различной величиной среднеквадратичной шероховатости σ , представлены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что при увеличении σ от 0,1 до 10 нм (в области атомарной шероховатости) наблюдается уменьшение проводимости Капицы почти в 2 раза.

Проблема 3. Новый подход к определению теплопроводности твердых тел

Здесь речь идет о теплопроводности полупроводников и диэлектриков. Это значительно более сложная проблема, чем теплопроводность классических газов, которая определяется с помощью решения уравнения Больцмана. Оно было получено в 1872 г. именно для описания свойств газов. Сложность связана с двумя обстоятельствами. Во-первых, перенос тепла в твердых телах осуществляется фононами — квазичастицами с нулевой массой, процессы взаимодействия которых друг с другом значительно более сложные, чем взаимодействия атомов классических газов. Во-вторых, атомы классических газов движутся независимо друг от друга, за исключением очень коротких интервалов времени, когда они взаимодействуют друг с другом. Атомы твердых тел находятся в постоянном взаимодействии друг с другом, испытывая колебания. При этом, как известно, они образуют упорядоченные решетки различной структуры, от чего зависит характер колебаний, и, в конечном счете, такие свойства фононного газа, как, например, дисперсия и времена жизни фононов. Поэтому при расчете теплопроводности необходимо учитывать большое количество атомов и связанных с ними колебаний.

В силу указанной сложности до недавнего времени использовались полуэмпирические модели, что нельзя считать удовлетворительным, особенно, если речь идет о наноструктурах, для которых мы имеем очень скудные экспериментальные данные. В связи с этим, в конце двадцатого — начале двадцать первого веков велась напряженная работа по созданию методов расчета теплопроводности «из первых принципов» (*ab initio*), когда в качестве исходных используются квантово-механические параметры системы и не используются эмпирические данные [17].

Еще одна особенность — наряду с транспортным уравнением Больцмана развиты различные методы решения этой задачи, в том числе, не использующие уравнение Больцмана (например,

методы функции Грина, молекулярной динамики, Грина—Кубо).

При решении уравнения Больцмана используется полное время релаксации, учитывающее все типы взаимодействия фононов. Представляет интерес метод, который учитывал бы отдельно различные типы взаимодействий с решением уравнений сохранения энергии и квазиимпульсов, как это делается в методе Чепмена—Энскога при решении уравнения Больцмана для классических газов. Это позволило бы получить более точные сведения о роли различных типов фононов и процессов их взаимодействия в теплопроводности. Кроме того, это обеспечивает четкое разделение N - и U -процессов (нормальных процессов и процессов переброса), которое, по определению, зависит от результата сложения квазиимпульсов фононов при их слиянии.

В этой работе авторами рассматривается метод определения теплопроводности, который минует уравнение Больцмана. Решение получено для чистого Si²⁸, аналогично [17], т. е. с учетом только фонон-фононных взаимодействий. Суть предложенного метода заключается в следующем. Методом Монте-Карло решается задача, аналогичная задаче, которая для классических газов называется «самодиффузией», из которой определяется коэффициент диффузии $D(T)$ [18, 19]. Тогда можно оценить величину коэффициента теплопроводности при известной теплоемкости $C(T)$:

$$k(T) = C(T)D(T). \quad (4)$$

Пример определения теплопроводности таким способом известен [20]. Но в работе [20] теплопроводность определялась через время релаксации. А в нашем методе существенным является то, что тип взаимодействия фононов (слияние/распад, упругие/неупругие процессы) и свойства фононов (с учетом дисперсии) строго определяются в результате совместного решения уравнений сохранения энергии и квазиимпульса [19].

Для верификации предложенной модели на рис. 5 представлено сопоставление результатов расчета для чистого кремния Si²⁸ с расчетами, полученными методом *ab initio* [17], а также экспериментальные данные [21].

Следующий этап — определение долей N - и U -процессов (P_N и P_U), получаемых из анализа всего процесса диффузии фононов путем прямого подсчета их количества. Так, в области температур от 100 до 300 К эти доли приблизительно постоянны, и равны: $P_N = 0,6$, $P_U = 0,4$. Это позволяет оценить реальные значения времен — чем больше доля, тем меньше время жизни фононов или больше интенсивность появления новых фононов. Еще один результат — доли различных типов взаимодействий [19]. Эти данные получены впервые, так как другие

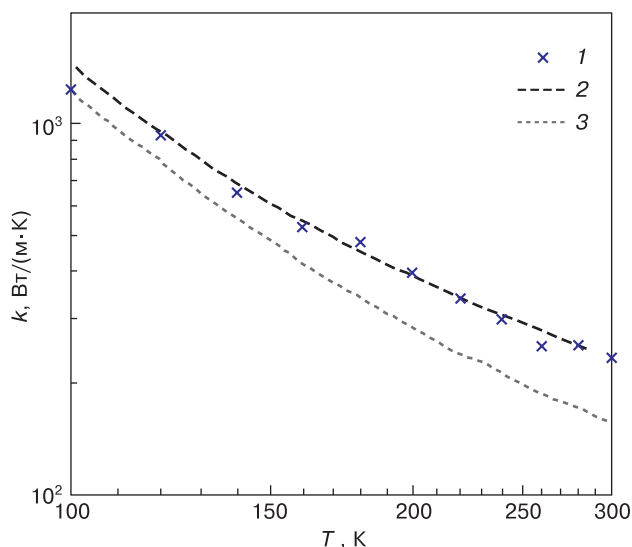


Рис. 5. Зависимость коэффициента теплопроводности кремния от температуры: 1 — расчеты авторов; 2 — результаты моделирования *ab initio* [17]; 3 — аппроксимация экспериментальных данных [21]

Fig. 5. Dependence of the coefficient of thermal conductivity of silicon on temperature: (1) authors' calculations, (2) *ab initio* modeling results [17], (3) approximation of experimental data [21]

методы не позволяют определять доли различных процессов и различных типов взаимодействий.

Заключение

В работе рассмотрены три актуальные задачи моделирования переноса тепла в структурах нано- и мезомасштаба. Первая задача посвящена учету рассеяния переносчиков тепла — фононов — на реальных (шероховатых) поверхностях твердых тел. Авторами впервые предложена модель, согласно которой рассматриваются именно наклоны профиля в каждой точке шероховатой

поверхности, заданной с помощью функции нормального распределения. Это позволило свести задачу рассеяния фононов на границе к задаче статистического усреднения углов падения—отражения от шероховатого профиля. В качестве примера рассмотрен случай, когда длина пробега фонона порядка и меньше среднеквадратичной шероховатости поверхности, а профиль поверхности не содержит теневых зон. Тогда решение задачи не зависит от свойств материала и в безразмерной форме сводится к форм-фактору, характеризующему уменьшение длины пробега фононов в зависимости от среднеквадратичной шероховатости поверхности образца.

Вторая задача — развитие модели граничного термического сопротивления. Во-первых, показано, что при учете дисперсии фононов контактирующих материалов и соответствующего ограничения на спектр фононов модифицированная модель акустического несоответствия (**ММАН**) может быть применена для расчета сопротивления Капицы вплоть до температур 300 К и выше, а не 30 К, как считалось ранее. Во-вторых, проведено обобщение ММАН на случай шероховатых границ раздела путем применения модели рассеяния фононов на статистически случайной поверхности, изложенной при решении первой задачи.

Третья задача посвящена развитию методов прямого Монте-Карло моделирования кинетики фононов. Авторами предложен численный алгоритм расчета теплопроводности решетки твердого тела (полупроводников и диэлектриков), основанный на непосредственном использовании законов сохранения энергии и квазиимпульса фононов. В качестве примера проведены расчеты теплопроводности для чистого кремния в диапазоне температур от 100 до 300 К, которые показали хорошее согласие с экспериментом и расчетами *ab initio*.

Библиографический список / References

1. Cahill D.G., Ford W.K., Goodson K.E., Mahan G.D., Majumdar A., Maris H.J., Merlin R., Phillpot S.R. Nanoscale thermal transport. *Journal of Applied Physics*. 2003; 93(2): 793—818. <https://doi.org/10.1063/1.1524305>
2. Cahill D.G., Braun P.V., Chen G., Clarke D.R., Fan Sh., Goodson K.E., Keblinski P., King W.P., Mahan G.D., Majumdar A., Maris H.J., Phillpot S.R., Pop E., Shi Li. Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012. *Applied Physics Reviews*. 2014; 1(1): 011305. <https://doi.org/10.1063/1.4832615>
3. Khvesyuk V.I., Barinov A.A., Liu B., Qiao W. A review to the specific problems of nano thermal physics. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020; 1683(2): 022073. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/2/022073>
4. Barinov A.A., Khvesyuk V.I. Statistical model of phonon scattering on rough boundaries of nanostructures. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021; 2057: 012111. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2057/1/012111>
5. Lim J., Hippalgaonkar K., Andrews S.C., Majumdar A., Yang P. Quantifying surface roughness effects on phonon transport in silicon nanowires. *Nano Letters*. 2012; 12(5): 2475—2482. <https://doi.org/10.1021/nl3005868>
6. Bass F.G., Fuks I.M. Wave scattering from statistically rough surfaces. Vol. 93. *International Series in Natural Philosophy*. Amsterdam: Elsevier; 2013. 540 p.
7. Soffer S.B. Statistical model for the size effect in electrical conduction. *Journal of Applied Physics*. 1967; 38(4): 1710—1715. <https://doi.org/10.1063/1.1709746>

Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на III-й Международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 25–27 октября 2021 г. (Хвесюк В.И., Баринов А.А., Лю Б., Цяо В. Принципиально новые подходы к решению теплофизических задач применительно к наноэлектронике. М.: МАКС Пресс, 2021. С. 92—94. <https://doi.org/10.29003/m2481.MMMSEC-2021/92-94>).

8. Maznev A.A. Boundary scattering of phonons: Specularity of a randomly rough surface in the small-perturbation limit. *Physical Review B*. 2015; 91(13): 134306. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.134306>
9. Barinov A.A., Liu B., Khvesyuk V.I., Zhang K. Updated model for thermal conductivity calculation of thin films of silicon and germanium. *Physics of Atomic Nuclei*. 2020; 83(10): 1538—1548. <https://doi.org/10.1134/S1063778820100038>
10. Kapitza P.L. The study of heat transfer in helium II. *Journal of Physics (USSR)*. 1941; 4(1–6): 181—210.
11. Халатников И. М. Теплообмен между твердым телом и гелием II. Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1952; 22(6): 687—704.
- Khalatnikov I. M. Heat transfer between solids and Helium—II. *Zhurnal eksperimental'noy i teoreticheskoy fiziki = Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1952; 22(6): 687—704. (In Russ.)
12. Liu B., Khvesyuk V.I. Analytical model for thermal boundary conductance based on elastic wave theory. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2020; 159: 120117. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120117>
13. Weber W. Adiabatic bond charge model for the phonons in diamond, Si, Ge, and α -Sn. *Physical Review B*. 1977; 15(10): 4789—4803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.4789>
14. Gilat G., Nicklow R.M. Normal vibrations in aluminum and derived thermodynamic properties. *Physical Review*. 1966; 143(2): 487—494. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.143.487>
15. Minnich A.J., Johnson J.A., Schmidt A.J., Esfarjani K., Dresselhaus M.S., Nelson K.A., Chen G. Thermal conductivity spectroscopy technique to measure phonon mean free paths. *Physical Review Letters*. 2011; 107(9): 095901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.095901>
16. Liu B., Khvesyuk V.I., Barinov A.A. The modeling of the Kapitza conductance through rough interfaces between solid bodies. *Physics of the Solid State*. 2021; 63(7): 1128—1133. <https://doi.org/10.1134/S1063783421070155>
17. Tütüncü H.M., Srivastava G.P. Lattice dynamics of solids, surfaces, and nanostructures. *Length-Scale Dependent Phonon Interactions. Topics in Applied Physics*. Vol. 128. New York: Springer; 2014. 294 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8651-0_1
18. Khvesyuk V.I., Qiao W., Barinov A.A. The effect of phonon diffusion on heat transfer. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019; 1385: 012046. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1385/1/012046>
19. Хвесюк В.И., Цяо В., Баринов А.А. Определение теплопроводности кремния с детальным учетом кинетики взаимодействия фононов. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*. 2022; (3(102)): 57—68. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-3-57-68>
- Khvesyuk V.I., Qiao W., Barinov A.A. Kinetics of phonon interaction taken into account in determining thermal conductivity of silicon. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*. 2022; (3(102)): 57—68. (In Russ.). <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-3-57-68>
20. Kukita K., Kamakura Y. Monte Carlo simulation of phonon transport in silicon including a realistic dispersion relation. *Journal of Applied Physics*. 2013; 114(15): 154312. <https://doi.org/10.1063/1.4826367>
21. Inyushkin A.V., Taldenkov A.N., Gibin A.M., Gusev A.V., Pohl H.-J. On the isotope effect in thermal conductivity of silicon. *Physica Status Solidi (C)*. 2004; 1(11): 2995—2998. <https://doi.org/10.1002/pssc.200405341>

Информация об авторах / Information about the authors

Хвесюк Владимир Иванович — доктор техн. наук, профессор кафедры теплофизики, Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, Москва, 105005, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7267-0930>; e-mail: khvesyuk@bmstu.ru

Баринов Александр Алексеевич — канд. техн. наук, доцент кафедры теплофизики, Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, Москва, 105005, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6607-1536>; e-mail: barinov@bmstu.ru

Лю Бинь — канд. техн. наук, ассистент исследователя в ведущей лаборатории теплотехники и энергетики при Министерстве образования и центра гибких электронных технологий, Университет Цинхуа, район Хайдянь, Пекин, 100084, Китай; e-mail: liubinbmstu@gmail.com

Цяо Вэньпей — канд. техн. наук, ведущий инженер научно-исследовательского центра, Компания «Технологии зеленой энергетики LONGi», ул. Восточный Чанъань, № 401, Сиань, 710100, Китай; e-mail: qiaowenpei@longi.com

Vladimir I. Khvesyuk — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Thermophysics, Bauman Moscow State Technical University, 5–1 2-ya Baumanskaya Str., Moscow 105005, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7267-0930>; e-mail: khvesyuk@bmstu.ru

Alexander A. Barinov — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Thermal Physics, Bauman Moscow State Technical University, 5–1 2-ya Baumanskaya Str., Moscow 105005, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6607-1536>; e-mail: barinov@bmstu.ru

Bin Liu — Cand. Sci. (Eng.), Research Assistant of Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education and Center for Flexible Electronics Technology, Tsinghua University, Haidian District, Beijing 100084, P.R. China; e-mail: liubinbmstu@gmail.com

Wenpei Qiao — Cand. Sci. (Eng.), Chief Engineer of R&D Center, LONGi Green Energy Technology Co., Ltd., No. 401 East Chang'an Str., Xi'an 710100, P.R. China; e-mail: qiaowenpei@longi.com

Поступила в редакцию 16.03.2023; поступила после доработки 19.07.2023; принята к публикации 17.08.2023
Received 16 March 2023; Revised 19 July 2023; Accepted 17 August 2023

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ /
MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26. № 3. С. 198—203.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202309.553

УДК 621.315;004.3:004.93

**Квантово–механическое моделирование переключения
поляризации в кристаллах HfO_2** © 2023 г. А. А. Журавлев¹, К. К. Абгарян¹✉, Д. Л. Ревизников¹

*Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление»
Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: kristal83@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена исследованию процесса изменения поляризации кристаллов оксида гафния в орторомбической фазе, связанного с постепенным ослаблением поляризационных эффектов в FeRAM–элементах на основе тонких пленок оксида гафния HfO_2 .

Для решения задачи проведены квантово–механические расчеты структуры орторомбического оксида гафния, идентифицирован возможный путь перестройки кристалла при смене поляризации при приложении напряжения и произведена его оптимизация с помощью метода эластичной ленты. Получены величины изменения поляризации и энергетический барьер соответствующего перехода. Проведено исследование устойчивости данного перехода. Представлены результаты серии вычислительных экспериментов с применением высокопроизводительных вычислительных систем гибридной архитектуры на базе Центра коллективного пользования Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление». Анализ результатов показывает, что, несмотря на невысокий энергетический барьер перехода, вероятность самопроизвольной смены поляризации невелика благодаря невозможности смены поляризации отдельной ячейки без учета влияния поляризаций соседних ячеек.

Ключевые слова: оксид гафния, поляризация, энергетический барьер, квантово–механические расчеты, высокопроизводительные вычислительные системы, метод эластичной ленты, оптимизация

Благодарности: Работа выполнялась с использованием инфраструктуры Центра коллективного пользования «Высокопроизводительные вычисления и большие данные» (ЦКП «Информатика») Федерального исследовательского центра «Информатика и управление» Российской академии наук (Москва).

Авторы выражают благодарность д.ф.–м.н., профессору А.Г. Итальянцеву, за постановку задачи и постоянные консультации по теме исследования.

Для цитирования: Журавлев А.А., Абгарян К.К., Ревизников Д.Л. Квантово–механическое моделирование переключения поляризации в кристаллах HfO_2 . *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(3): 198—203. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202309.553>

Quantum mechanical simulation of polarization switching in HfO_2 crystals

A. A. Zhuravlev¹, K. K. Abgaryan¹✉, D. L. Reviznikov¹

¹ *Federal Research Center “Computer Science and Control”
of the Russian Academy of Sciences,
44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation*

✉ Corresponding author: barinov@bmstu.ru

Abstract. The work is devoted to the study of the process of changing the polarization of hafnium oxide crystals in the orthorhombic phase associated with the gradual weakening of the polarization effects in FeRAM elements based on thin films of hafnium oxide HfO_2 . To solve the problem, quantum–mechanical calculations of the structure of orthorhombic hafnium oxide were carried out, a possible way of crystal rearrangement during a change in polarization upon application of voltage was identified, and its optimization was carried out using the elastic band method. The values of the polarization change and the energy barrier of the corresponding transition are obtained. A study of the stability of this transition has been carried out. The results of a series of computational experiments using high–performance computing systems of hybrid architecture based on the Center for Collective Use of the FRC IU RAS are presented. An analysis of the results shows that, despite the low energy barrier of the transition, the probability of a spontaneous change in polarization is low due to the impossibility of changing the polarization of an individual cell without taking into account the influence of the polarizations of neighboring cells.

Keywords: hafnium oxide, polarization, energy barrier, quantum mechanical calculations, high–performance computing systems, elastic band method, optimization

Acknowledgements: The research was carried out using the infrastructure of the Shared Research Facilities «High Performance Computing and Big Data» (CKP «Informatics») of FRC CSC RAS (Moscow). The authors are grateful to Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof. A.G. Italiantsev, for setting the problem and constant consultations on the topic of the study.

For citation: Zhuravlev A.A., Abgaryan K.K., Reviznikov D.L. Quantum mechanical simulation of polarization switching in HfO_2 crystals. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(3): 198–203. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202309.553>

Введение

Сегнетоэлектрики — материалы, обладающие способностью сохранять остаточную поляризацию в отсутствии внешнего электрического поля, а также изменять ее под воздействием приложенного напряжения. Эта способность открывает возможность их использования в качестве основы для элементов энергонезависимой памяти.

Наиболее обширным классом веществ, проявляющих подобные свойства, являются перовскиты. В них центральный анион может иметь устойчивое положение, несколько смещенное из геометрического центра ячейки, при этом он может перескакивать между двумя симметричными относительно центра ячейки позициями при приложении внешнего напряжения, что будет изменять поляризацию ячейки [1–4]. Позднее было обнаружено, что оксид гафния также проявляет сегнетоэлектриче-

ские свойства, но только в орторомбической фазе, которая сама по себе не устойчива, однако может быть в достаточной мере стабилизирована подбором электродов и производственных параметров, а также исследовались вопросы использования различных допантов [5–7].

Цель работы — моделирование процесса переключения направления поляризации в HfO_2 , а также исследование устойчивости различных возможных промежуточных состояний.

Метод решения

Квантово–механические расчеты выполнены с использованием пакета Quantum ESPRESSO [8]. Для расчетов использовались псевдопотенциалы на основе PAW–метода с обменно–корреляционным потенциалом PBE из базы данных Pslibrary [9]. Отсечения по кинетическим энергиям для волновых

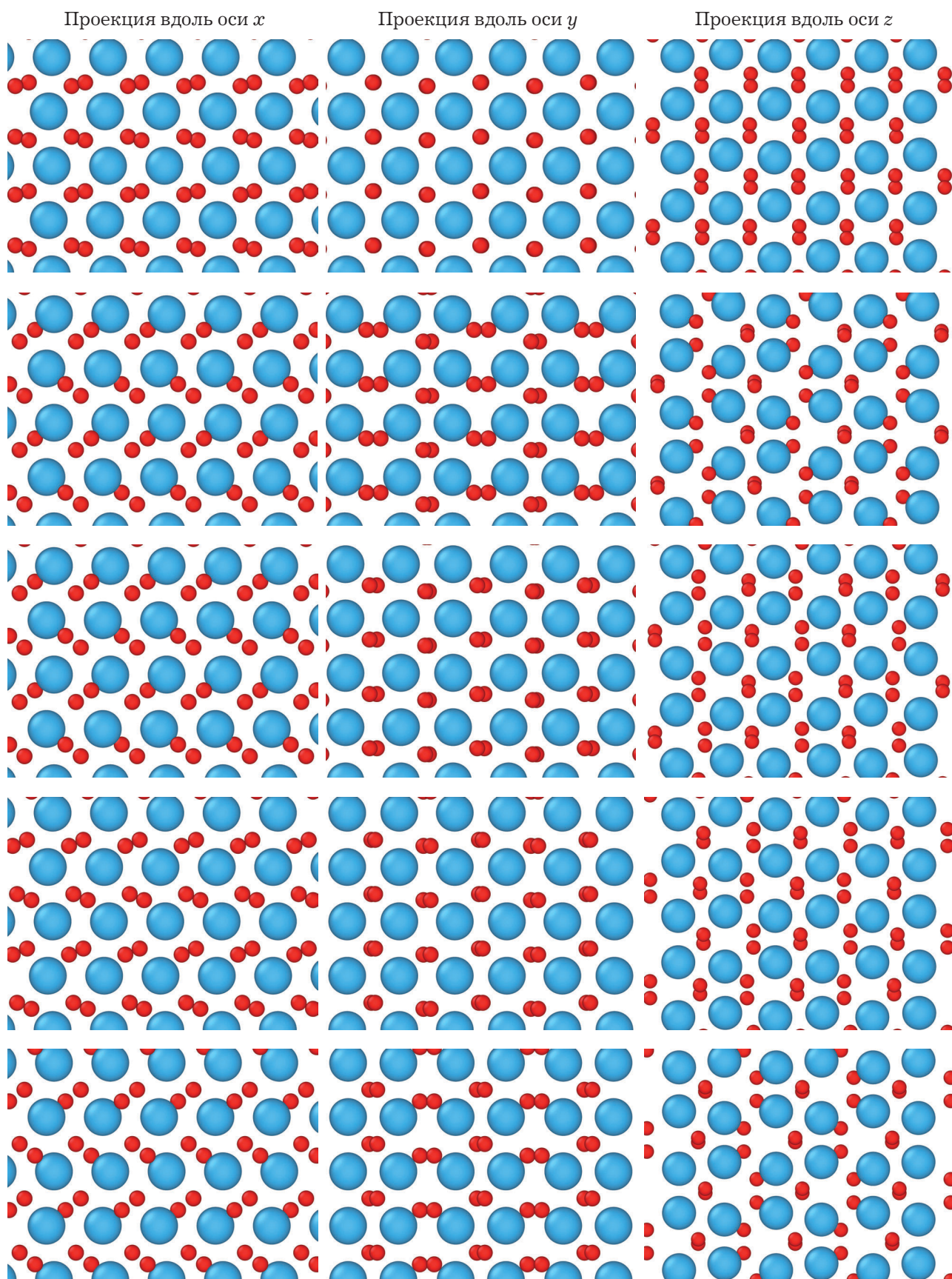


Рис. 1. Позиции атомов в процессе трансформации между структурами

Fig. 1. Atom positions during structure transformation

Таблица 1 / Table 1

Позиции атомов в ячейке
Atom positions in cell

Атом	Позиция Уайкова	Начальное состояние	Конечное состояние
Hf	A	0,266; 0,033; 0,4	0,234; 0,033; 0,469
O1	A	0,066; 0,365; 0,256	-0,037; 0,271; 0,221
O2	A	0,463; -0,228; -0,351	0,566; -0,135; -0,386

функций и электронных плотностей равнялись 50 и 400 Ридбергов соответственно. Расчеты производились на равномерной сетке K-точек $9 \times 9 \times 9$. Орторомбическая модификация гафния представляет собой кристалл, относящийся к пространственной группе 29 в формате Pbc2_1. Размер элементарной ячейки на протяжении всего моделирования был зафиксирован в виде параллелепипеда со сторонами длиной 0,5011, 0,5236 и 0,5045 нм. Размеры ячейки и начальные позиции атомов получены релаксацией ячейки. Конечный образ получен путем приложения к начальному образу напряжения, заведомо превосходящего напряжение необходимое для смены поляризации и проведения динамического расчета с последующей релаксацией полученных промежуточных структур, начальная и конечная структуры приведены в табл. 1. Внешнее электрическое поле было описано в рамках современной теории поляризации. Для получения величины барьера использовался метод эластичной ленты [10] с девятью образами, начальное состояние которых было получено линейной интерполяцией между начальным и конечным образом, положение атомов в процессе трансформации и изменение энергии системы изображено на рис. 1 и 2. Расчет поляризации образов, лежащих на пути с минимальной энергией, производился с использованием фаз Берри [11], количество K-точек в направлении оси поляризации при этом

было увеличено до 27. Изменение поляризации изображено на рис. 3.

Результаты и их обсуждение

Изменение поляризации структуры HfO_2 составляет 0,98 Кл/м². Энергетический барьер перехода порядка 0,31 эВ. Эффективные заряды атомов гафния и кислорода равны 5,2 и -2,6 заряда электрона соответственно. Перемещение атомов гафния и кислорода составляет 0,0348 и -0,0177 нм. Таким образом, напряженность электрического поля, требуемая для трансформации между состояниями, равна примерно

$$\frac{E_b}{\sum n_i c_i d_i} = \frac{0,31 \text{ эВ}}{4 \cdot 5,2 \cdot \frac{0,0348 \text{ нм}}{2} + 8 \cdot (-2,6) \cdot \left(-\frac{0,0177 \text{ нм}}{2}\right)} \approx 0,057 \text{ эВ/нм},$$

где E_b — величина барьера; n_i — число эквивалентных атомов; c_i — заряд атомов; d_i — смещение атомов (здесь используется половина полного перемещения, так как после смещения за координату барьера атомы сами скатятся в новое устойчивое положение).

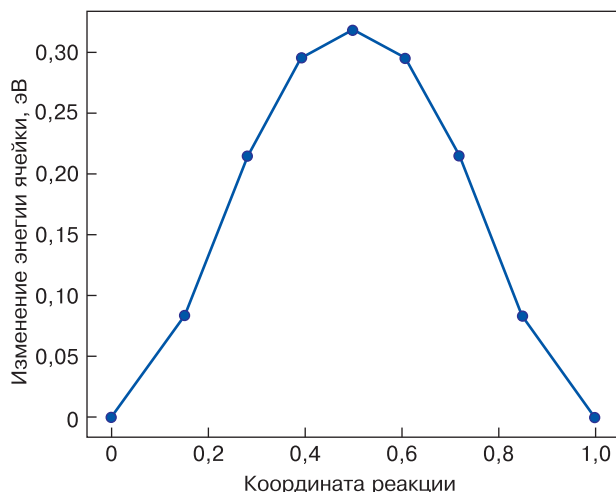


Рис. 2. Энергетический профиль перехода
Fig. 2. Energy landscape for transformation

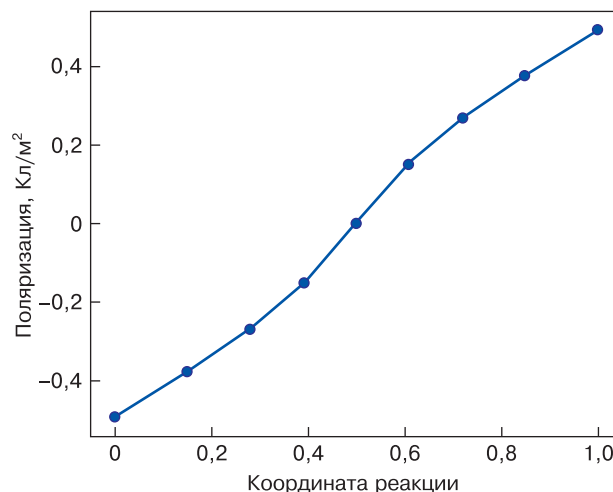


Рис. 3. Изменение поляризации в процессе трансформации
Fig. 3. Polarization change during transformation

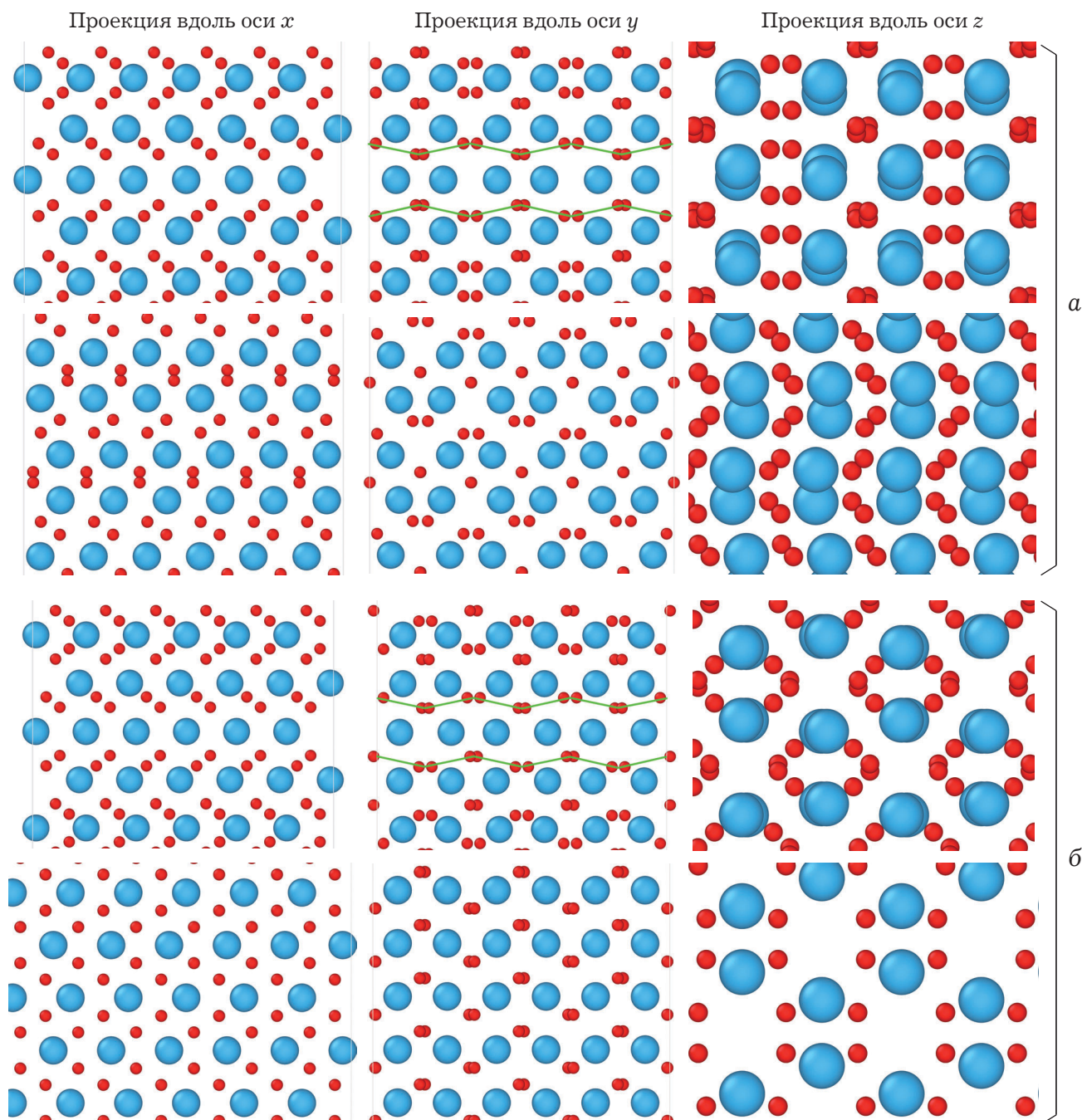


Рис. 4. Результаты расчетов для объединения пары ячеек с противоположными поляризациями (а) и противоположными поляризациями и сдвигом на половину ячейки (б). Даны начальное и отрелаксированное состояние

Fig. 4. Calculation results for pairs of cells with opposite polarizations (a) and opposite polarizations with half-cell shift (б), initial and relaxed states are shown

Полученные величины поляризации и барьера несколько выше, чем экспериментальные значения. Это можно объяснить тем, что в рамках расчетов рассматриваются идеальные структуры, а в реальности же обычно исследуются неидеальные кристаллы.

Несмотря на небольшую величину энергетического барьера, структура остается стабильной на сравнительно длительных отрезках времени, хотя частота подобных событий при температуре 300 К должна быть примерно равна $\exp(-E_b/(kT)) = 6,2 \cdot 10^{-6}$, что при типичной частоте вибраций по-

рядка 10^{12} означает миллионы подобных событий в секунду и, соответственно, неустойчивость структуры. Для исследования данного вопроса были проведены расчеты, в которых ячейки с различными направлениями поляризации объединялись в одном расчете, и исследовалась устойчивость полученной системы. Результаты данных расчетов показаны на рис. 4. Можно видеть, что при попытке объединить две кристаллические ячейки с противоположными направлениями поляризации в направлении поляризации структура теряет свою устойчивость и кристаллическая решетка

существенно изменяется. Таким образом, изменение поляризации орторомбического оксида гафния должно происходить «столбцами» ячеек одновременно, что существенно снижает вероятность самопроизвольной смены поляризации в следствие хаотического теплового движения атомов.

Заключение

В работе рассмотрен один из возможных механизмов переключения поляризации в кристаллах

оксида гафния в орторомбической фазе. Проведены вычислительные эксперименты, демонстрирующие низкий энергетический барьер данного перехода, а также его устойчивость.

Получены оценки для поляризации кристалла, энергетического барьера перехода, эффективных зарядов атомов и напряжения, требуемого для перехода, все полученные величины несколько превышают экспериментальные значения. Это связано с тем, что в экспериментах образцы имеют неидеальную кристаллическую структуру.

Библиографический список / References

1. Shaw T.M., Trolier-McKinstry S., McIntyre P.C. The properties of ferroelectric films at small dimensions. *Annual Review of Materials Science*. 2000; 30(1): 263—298. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.263>
2. Nuraje N., Su K. Perovskite ferroelectric nanomaterials. *Nanoscale*. 2013; 5(19): 8752—8780. <https://doi.org/10.1039/C3NR02543H>
3. Liu H., Yang X. A brief review on perovskite multiferroics. *Ferroelectrics*. 2017; 507(1): 69—85. <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1283171>
4. Gao W., Zhu Y., Wang Y., Yuan G., Liu J.-M. A review of flexible perovskite oxide ferroelectric films and their application. *Journal of Materiomics*. 2020; 6(1): 1—16. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.11.001>
5. Schroeder U., Park M.H., Mikolajick T., Hwang C.S. The fundamentals and applications of ferroelectric HfO₂. *Nature Reviews Materials*. 2022; 7(8): 653—669. <https://doi.org/10.1038/s41578-022-00431-2>
6. Park M.H., Lee Y.H., Mikolajick T., Schroeder U., Hwang C.S. Review and perspective on ferroelectric HfO₂-based thin films for memory applications. *MRS Communications*. 2018; 8(3): 795—808. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.175>
7. Mikolajick T., Müller S., Schenk T., Yurchuk E., Slesazek S., Schröder U., Dünkel S., van Bentum R., Kolodinski S., Polakowski P., Müller J. Doped hafnium oxide — an enabler for ferroelectric field effect transistors. *Advances in Science and Technology*. 2014; 95: 136—145. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.95.136>
8. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., Fabris S., Fratesi G., de Gironcoli S., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009; 21(39): 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
9. Dal Corso A. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Computational Materials Science*. 2014; 95: 337—350. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.043>
10. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*. 2000; 113(22): 9901—9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>
11. Resta R. Polarization as a Berry Phase. *Europhysics News*. 1997; 28(1): 18—20. <https://doi.org/10.1007/s00770-997-0018-4>

Информация об авторах / Information about the authors

Журавлев Андрей Андреевич — младший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5059-456X>; e-mail: zhuravlyow.andrei@yandex.ru

Абгарян Каринэ Карленовна — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, руководитель отдела, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0059-0712>; e-mail: kristal83@mail.ru

Ревизников Дмитрий Леонидович — доктор физ.-мат. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0998-7975>; e-mail: reviznikov@gmail.com

Andrey A. Zhuravlev — Junior Researcher, Federal Research Center “Computer Science and Control” of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5059-456X>; e-mail: zhuravlyow.andrei@yandex.ru

Karine K. Abgaryan — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher, Head of Department, Federal Research Center “Computer Science and Control” of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0059-0712>; e-mail: kristal83@mail.ru

Dmitry L. Reviznikov — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Leading Researcher, Federal Research Center “Computer Science and Control” of the Russian Academy of Sciences, 44–2 Vavilova Str., Moscow 119333, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0998-7975>; e-mail: reviznikov@gmail.com

Поступила в редакцию 01.09.2023; поступила после доработки 05.09.2023; принята к публикации 25.09.2023
Received 1 September 2023; Revised 5 September 2023; Accepted 25 August 2023

**ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ /
EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26. № 3. С. 204—216.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202306.556

УДК 621.315.592

**Процессы образования дефектов, формирующих
глубоких уровни в структурах SiON/AlGaIn/GaN**

© 2023 г. К. Л. Енишерлова¹✉, И. А. Михайлов², Л. А. Сейдман¹,
Е. П. Кириленко², Ю. В. Колковский¹

¹ АО «Научно–производственное предприятие «Пульсар»,
Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Российская Федерация

² Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук,
Ленинский просп., д. 32а, Москва, 119334, Российская Федерация

✉ Автор для переписки: enisherlova@pulsarnpp.ru

Аннотация. Исследовано влияние на электрические параметры структур SiON/AlGaIn/GaN обработки разной продолжительности низкоэнергетической азотной плазмой. Обработки плазмой подвергалась поверхность AlGaIn в рабочей камере установки плазмохимического осаждения перед запуском моносилана для формирования пленки SiON. Изучено изменение транспортных свойств (проводимости и подвижности) слоя двумерного электронного газа и емкостных свойств структур. Экспериментально показано, что такая обработки приводит к изменению величины поляризационных зарядов как на границе «изолятор — AlGaIn», так и на границе AlGaIn/GaN. С помощью $C-V$ -измерений в режиме гистерезиса установлено, что при управляющем напряжении ($U > +4 \div +5$ В) происходит захват части канальных электронов на глубоких центрах границы SiON/AlGaIn, причем с увеличением продолжительности воздействия плазмой наблюдается резкий рост заряда, формируемого электронными граничными состояниями. Использование дополнительной обработки азотной плазмой переводит для нитридных структур работу из D -режима ($V_{th} = -4$ В) в E -режим ($V_{th} = +0,9$ В).

С помощью Оже-измерений показано, что обработка плазмой приводит к изменению количества кислорода в слое SiON и в нанобластях барьерного слоя, причем с увеличением продолжительности воздействия плазмой наблюдается резкое уменьшение количества кислорода в этих слоях. Обнаружено также, что при обработке азотной плазмой происходит перераспределение Ga и Al на границе AlGaIn/GaN т. е. в области слоя двумерного электронного газа. С помощью Оже-измерений вблизи границы SiON/AlGaIn со стороны изолятора обнаружена локализация атомов азота, химически связанных с кремнием N(Si), с образованием на границе раздела пика, размер которого растёт с увеличением продолжительности воздействия плазмой.

Ключевые слова: нитридные структуры, низкоэнергетическая азотная плазма, поляризационный заряд, глубокие центры канальные электроны, Оже-исследования

Благодарности: Авторы выражают глубокую признательность за помощь в проведении экспериментальных работ и за участие в обсуждении полученных результатов старшему научному сотруднику Э.М. Темпер, а также за помощь в оформлении статьи инженеру С.А. Капилину.

Для цитирования: Енишерлова К.Л., Михайлов И.А., Сейдман Л.А., Кириленко Е.П., Колковский Ю.В. Процессы образования дефектов, формирующих глубоких уровни в структурах SiON/AlGaN/GaN. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(3): 204—216. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202306.556>

Modeling the processes of formation of defects that form deep levels in SiON/AlGaN/GaN

K. L. Enisherlova¹, I. A. Mikhaylov², L. A. Seidman¹,
E. P. Kirilenko², Yu. V. Kolkovsky¹

¹ JSC “S&PE “Pulsar”, 27 Okruzhnoy Passage, Moscow 105187, Russian Federation

² Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences,
32A Leninsky Ave., Moscow 119334, Russian Federation

✉ Corresponding author: enisherlova@pulsarnpp.ru

Abstract. The effect on the electrical parameters of the SiON/AlGaN/GaN structures of treatment of different durations of low-energy nitrogen plasma was studied. The AlGaN surface was subjected to plasma treatment in the working chamber of the plasma-chemical deposition unit before starting the monosilane to form the SiON film. Changes in the transport properties (conductivity and mobility) of the canal and capacitive properties of the structures were evaluated. It has been experimentally shown that such treatment leads to a change in the magnitude of polarization charges both at the insulator-AlGaN interface and at the AlGaN/GaN interface. With the help of C-V measurements—in the hysteresis mode, it is shown that at the control voltage $U > +4 \text{ — } +5 \text{ V}$), some of the channel electrons are captured at deep centers at the SiON-AlGaN interface, and with an increase in the duration of exposure to plasma time, a sharp increase is observed charge Q_{it} , formed by electronic boundary states. The use of additional treatment with nitrogen plasma transfers work for nitride structures from the D-mode ($V_{th} = -4 \text{ V}$) to the E-mode ($V_{th} = +0.9 \text{ V}$).

Using Auger-measurements, it was shown that plasma treatment leads to a change in the amount of oxygen in the SiON layer and in nano-regions of the barrier layer, and with an increase in the duration of plasma exposure, a sharp decrease in the amount of oxygen in these layers is observed. Also, when using plasma treatment, the redistribution of Ga and Al at the AlGaN-GaN interface i.e. in the channel area. Using Auger measurements near the SiON-AlGaN interface from the side of the insulator, the localization of nitrogen atoms chemically bonded with silicon N(Si) with the formation of a peak at the interface, the size of which increases with increasing duration of plasma exposure.

Keywords: nitride structures, low-energy nitrogen plasma, polarization charge, connection of central electron channels, Auger studies

Acknowledgements: The authors express their deep gratitude to senior researcher E.M. Temper for assistance in conducting experimental work and for participation in the discussion of the results obtained, as well as engineer S.A. Kapilin for assistance in preparing the article.

For citation: Enisherlova K.L., Mikhaylov I.A., Seidman L.A., Kirilenko E.P., Kolkovsky Yu.V. Modeling the processes of formation of defects that form deep levels in SiON/AlGaN/GaN. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(3): 204—216. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202306.556>

Введение

Достижение надежной нормальной работы в транзисторах с высокой подвижностью электронов (HEMT) на базе AlGaN/GaN — сложная задача

современной технологии, особенно с учетом того, что для самих исходных нитридных гетероструктур характерны высокие плотности структурных дефектов: дислокаций, точечных дефектов, их комплексов, фоновых примесей [1, 2]. Кроме того,

для приборов на этих материалах резко возрастает роль границ полупроводник—изолятор. Это связано с тем, что сам механизм генерации зарядов в 2DEG (двумерный электронный газ) повышает «чувствительность канала» HEMT к поверхностным и граничным состояниям [1, 3]. В настоящий момент многие свойства дефектов в гетероструктурах на основе GaN достаточно изучены, например, уже известно, что некоторые дефекты этих материалов нестандартны по своему поведению, в частности их поведение ближе к дефектам в традиционных изоляторах [2]. На данный момент также установлена определенная связь между рядом несовершенств и конкретными приборными характеристиками. Так, экспериментально показано, что наличие ловушечных состояний на границе полупроводник—изолятор часто является причиной возникновения коллапса тока стока — обратимого временного снижения тока стока после приложения высокого напряжения [4]. Кроме того, с помощью измерения C — V -характеристик приобретен определенный опыт по частотным характеристикам глубоких центров на границе полупроводник—изолятор [3, 5, 6].

Одним из наиболее упоминаемых механизмов, который связан с образованием ловушечных состояний, ограничивающих надежность GaN—HEMTs, является так называемый «эффект захвата» [3]. В частности, возникновение ловушечных состояний, приводящих к коллапсу тока [4], часто обусловлено явлением захвата носителей заряда на дефектах, которые могут быть, по утверждению авторов работы [7], как в барьерном слое AlGaIn, так и на границе AlGaIn—изолятор и даже в GaN в области под затвором. В работе [4] экспериментально продемонстрирована связь между определенными характеристиками приборов и ловушечными состояниями на границе AlGaIn—изолятор, которые образуются при воздействии на поверхность полупроводника плазмой Cl_2/Ar в процессе формирования углубления под затвор. Авторы работы [4] показали, что изменение соотношения элементов в газовой смеси усиливает или ослабляет коллапс тока (меняется коэффициент коллапса). Кроме того, изменение условий плазменной обработки влияет на эффект запаздывания на затворе и на процесс появления низкочастотных шумов. Для детального исследования влияния граничных состояний в работе [8] уже специально принудительно вводили дефекты в активные области структур и анализировали их влияние на величину и знак образующегося поляризационного заряда на интерфейсе AlGaIn/GaN. Опыт принудительного введения дефектов в экспериментах с нитридными структурами использовался еще в ряде работ, причем дефекты вводились также с помощью все той же плазменной обработки [6, 8]. В частности, в работе [8] применяли

обработку плазмой на основе фторидов. Было обнаружено, что ионы фтора, имплантированные во время реактивного ионно—плазменного травления (плазма, содержащая CF_4) в поверхность GaN, приводят к сдвигу порогового напряжения в сторону положительных значений. Таким образом, контроль граничных состояний играет важную роль для надежной работы GaN—HEMT [4, 9].

В продолжении этих экспериментов в работе [10] использовали влияние плазменной обработки поверхности гетероструктур ионами азота из индуктивно связанной плазмы (ICP) на электрические параметры структур SiON/AlGaIn/GaN. Оказалось, что обработка поверхности AlGaIn низкоэнергетической азотной плазмой также приводит к эффекту сдвига порогового напряжения в область положительных значений. В частности, показано, что даже кратковременное воздействие плазмы (25 и 50 с) обеспечивает сдвиг порогового напряжения V_{th} от $-4,2$ В до $-0,5$ В. С помощью C — V -измерений в работе [10] также экспериментально показано, как при дополнительном воздействии плазмы в процессе формирования слоя изолятора SiON происходит перераспределение заряда в системе SiON/AlGaIn/GaN без изменения концентрации свободных носителей заряда в 2DEG, но при изменении значения их подвижности.

Все сказанное выше показывает сложность процессов, протекающих в нитридных материалах при разного рода технологических воздействиях, и сложность правильного объяснения происходящих изменений в системе изолятор/AlGaIn/GaN. Ясно, что для понимания происходящего необходимо оценивать меняется ли элементный состав гетероструктур и какие дефекты могут при этом возникать. Данная работа является продолжением работ [6, 10]. Цель работы — исследование изменения транспортных свойств канала HEMT, емкостных параметров системы SiON/AlGaIn/GaN при дополнительном воздействии низкоэнергетической азотной плазмы на поверхность AlGaIn при формировании пленки изолятора с учетом возможного изменения элементного состава и перераспределения фоновых примесей в анализируемых структурах, а также анализ влияния временного фактора при воздействии плазмой на параметры структуры SiON/AlGaIn/GaN.

Образцы и методы исследования

Объектом исследования были гетероструктуры AlGaIn/GaN диаметром 52 мм, выращенные методом MOCVD: i -AlGaIn (26 нм) — буферный слой GaN (2,5 мкм). В качестве подложки использовали пластины сапфира с ориентацией рабочей поверхности (0001). Мольное содержание алюминия в барьерном слое составляло 0,28—26.

Обработку поверхностей AlGaN азотной плазмой проводили в рабочей камере установки плазмохимического осаждения Plasmalab System 100 ICP180 непосредственно перед запуском моносилана для формирования пленки изолятора SiON толщиной 70—80 нм (контроль на кремниевом спутнике). Продолжительность воздействия плазмы в процессах меняли от 25 до 200 с без подачи электрического смещения на образец. При обработке в плазме энергия ионов составляла 90 эВ, температура подложки при обработке в плазме и осаждении пленки — $T = 200$ °С. После обработки плазмой в камеру подавали поток моносилана для формирования слоя SiON. При исследовании влияния продолжительности воздействия азотной плазмы на параметры гетероструктур для каждого процесса использовали индивидуальные гетероструктуры, близкие по значениям подвижности и концентрации свободных носителей заряда в двумерном электронном газе (2DEG).

Электрофизические измерения. Проводили сравнительный анализ структур SiON/AlGaN/GaN с дополнительной обработкой азотной плазмой, оценивая результаты измерений плотности и подвижности свободных носителей заряда. Измерения выполняли методом Ван-дер-Пау, измеряли слоевое сопротивление R_S и коэффициент Холла R_H , затем рассчитывали плотности n_s и подвижности μ свободных носителей заряда в 2DEG. Измерения осуществляли с использованием традиционной четырёхконтактной геометрии. Контакты формировались напылением четырехслойной композиции Ti—Al—Mo—Au и вжигались при $T = 600$ °С. Для определения коэффициента Холла использовали постоянный магнит при фиксированном значении индукции магнитного поля ($B = 0,136$ Тл). Относительная погрешность определения R_H не превышала ± 7 %.

Емкостные измерения структур SiON/AlGaN/GaN проводили на установке CSM/WIN System при частоте $f = 1$ МГц с помощью капиллярного ртутного зонда площадью $0,005$ см² при планарном расположении на поверхности образцов измерительного зонда и второго электрода, площадь которого превышала площадь измерительного зонда в 40 раз (ртутный электрод в виде кольца). $C-V$ -характеристики снимали с использованием параллельной (индекс-р) схемы замещения. Цель $C-V$ -измерений — оценка перераспределения заряда в структурах в результате анализируемых воздействий, поэтому для сравнения измерения проводили на структурах с воздействием азотной плазмы и без воздействия, но в обоих случаях после осаждения слоя SiON. Для оптимальной оценки влияния плазмы измерения выполняли в двух разных диапазонах изменения напряжения как в прямом (от «-» к «+»), так и обратном (от «+» к «-»)

направлении: от -6 В до +2 В и от -2 В до +8 В, и в обратном от +8 В до -4 В. Скорость развертки была одинаковой — 1 В/с. Скорость развертки составляла 43,55 мВ/с в прямом направлении и 53,5 мВ/с в обратном. Основные измерения проводили в диапазоне от -2 до +8 В, в случае обратной развертки — от +8 до -2 В практически без остановки (режим гистерезиса).

Надо учитывать, что в работе использовали не обычно применяемую при $C-V$ -измерениях схему с одним барьером Шотки (БШ) и вторым омическим контактом, а схему с двумя БШ разной площади. Преимущества использования такой схемы в данном случае рассмотрены в работе [10]. В частности, такая схема позволяет исключить термические воздействия на исследуемые образцы в процессе изготовления омического контакта, что может «затенить» полученные данные. При вжигании омических контактов используют кратковременный нагрев, но при достаточно высоких температурах. Поскольку анализируемое воздействие низкоэнергетической плазмой касается тонких приповерхностных слоев, да и толщина самого слоя AlGaN составляет 25—39 нм, такое термическое воздействия может повлиять на анализируемые параметры структур, например изменить подвижность носителей заряда в канале. Поэтому, на наш взгляд, лучше для корректности эксперимента исключить такое воздействие. Однако, при работе по такой схеме образуется область обеднения под вторым зондом большой площади при сильном положительном смещении на капиллярном зонде, которая может влиять на результаты измерения зонда.

Оценка элементного состава структур методом Оже-электронной спектроскопии. Элементный состав структур исследовали на электронном Оже-спектрометре Jamp-9510F фирмы Jeol. Для анализа распределения элементов по глубине проводили профильный Оже-анализ. Образцы устанавливали под углом 30° относительно нормали к первичному электронному пучку. Ускоряющее напряжение электронов первичного пучка составляло 10 кВ, ток пучка — 20 нА. Для уменьшения влияния артефактов воздействия электронного пучка на образец при регистрации спектров электронный пучок расфокусировали, диаметр области анализа составлял ~100 мкм. (Первичный ток и степень расфокусирования первичного пучка выбирали из следующих соображений: за время воздействия электронного пучка на образец, в пять раз превышающее время регистрации спектра, не происходит изменение спектра [11, 12]). Относительное энергетическое разрешение полусферического анализатора электронов с постоянным задерживающим потенциалом составляло 0,35 %.

При профильном анализе использовали ионный источник со следующими параметрами: энергия ионов аргона — 1000 эВ, угол травления — 41° относительно плоскости образца, распыление при проведении профильного анализа проводили без вращения образца.

Толщину слоя определяли по средней скорости распыления для структуры AlGaIn/GaN и SiON, а скорость распыления оценивали после измерения глубины кратера ионного травления, полученного в результате профильного анализа на одном из образцов AlGaIn/GaN и на образце SiON/AlGaIn/GaN, на контактном профилометре Р-7 фирмы KLA Tencor [13].

Для сравнительного анализа распределения отдельных элементов в исследуемых образцах после воздействия плазмой разной продолжительности проводили пересчет интенсивностей Оже-пиков в концентрации по модели гомогенного распределения элементов в анализируемом слое с учетом относительных коэффициентов обратной элементной чувствительности (**КЭЧ**) [11, 12, 14]. Выбор Оже-пика, по которому проводится расчет, зависит от конкретной ситуации, причем для расчетов берется только один Оже-пик элемента со своей чувствительностью. При исследовании структур выбирали пик, который не пересекался с пиками других элементов. Распределение элементов по глубине слоев в исследуемых структурах анализировали как непосредственно на структурах SiON/AlGaIn/GaN со слоем изолятора, так и на этих же структурах после удаления слоя SiON химическим травлением. На всех образцах проводили факторный анализ для выявления разных по химическим связям «видов» азота. Изменение формы и энергии Оже-пика конкретного атома в зависимости от химического окружения из-за изменения энергии связи электронов на основном уровне и локальной плотности состояний в валентной зоне подробно рассмотрено в монографии [11]. Идентификация возможных химических состояний элемента по Оже-спектрам проводится методом факторного анализа [15]. В качестве «факторов» при анализе обычно используются спектры сравнения или «эталонные» спектры. В рассматриваемом случае факторный анализ проводили по эталонным спектрам, полученным в аналогичных условиях на образцах известного состава: Si₃N₄, SiO₂, GaN и AlN. В серии образцов без пленки изолятора расчет концентраций выполняли по Оже-пикам N из GaN и AlGaIn, а на образцах со слоем SiON — из Si₃N₄, GaN и AlGaIn.

Результаты и их обсуждение

Исследование методом Ван-дер-Пау транспортных свойств 2DEG показало, во-первых,

что при введении дополнительной плазменной обработки концентрация свободных носителей заряда в 2DEG мало зависит от продолжительности воздействия, и даже при длительности обработки плазмой в течение 200 с не падает ниже $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Что касается слоевого сопротивления, то увеличение продолжительности воздействия с 25 до 100 с приводило к росту значения слоевого сопротивления R_S при практически линейной зависимости от времени воздействия (рис. 1). Таким образом, при продолжительности воздействия до 100 с проводимость канала с увеличением длительности плазменной обработки падала. Однако при более длительном воздействии наблюдался разброс значений (см. рис. 1), а при дальнейшем увеличении длительности R_S приближалось к значениям, характерным для структур Si/AlGaIn/GaN без дополнительной плазменной обработки (без обработки R_S составляло 350—370 Ом/кв., с обработкой — 420—430 Ом/кв.).

Наибольшее изменение значений слоевого сопротивления при введении дополнительной обработки характерно для такого параметра, как подвижность свободных носителей заряда. Уже при продолжительности воздействия 25 с наблюдалось падение подвижности почти в два раза: без обработки $\mu = 1200 \div 1500 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, с обработкой $\mu = 600 \div 900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Зависимость подвижности от продолжительности обработки не наблюдалась.

На рис. 2 показано семейство C—V-кривых, полученных при измерении структур SiON/AlGaIn/GaN с дополнительным воздействием на поверхность AlGaIn азотной плазмы разной продолжительности ($t = 25, 50$ и 100 с). На рис. 2, а в качестве примера приведена C—V-кривая, полученная при измерении структуры без дополнительной обработки плазмой (кривая 1", $C_{\text{исх}}$), и та же структура

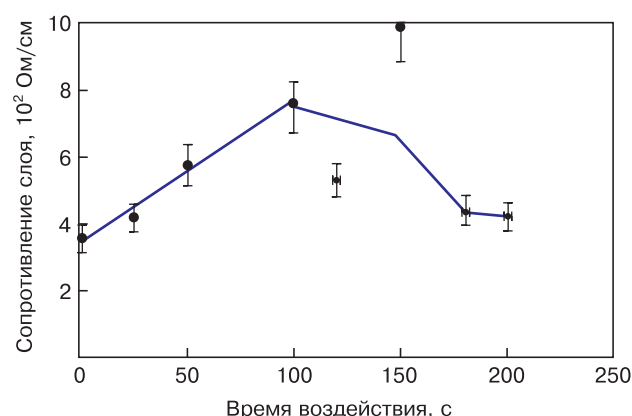


Рис. 1. Зависимость слоевого сопротивления R_S структур SiON/AlGaIn/GaN от продолжительности обработки поверхности барьерного слоя азотной плазмой в процессе формирования слоя изолятора

Fig. 1. Dependence of layer resistance R_S of SiON/AlGaIn/GaN structures on the duration of treatment of the surface of the barrier layer with nitrogen plasma during the formation of the insulator layer

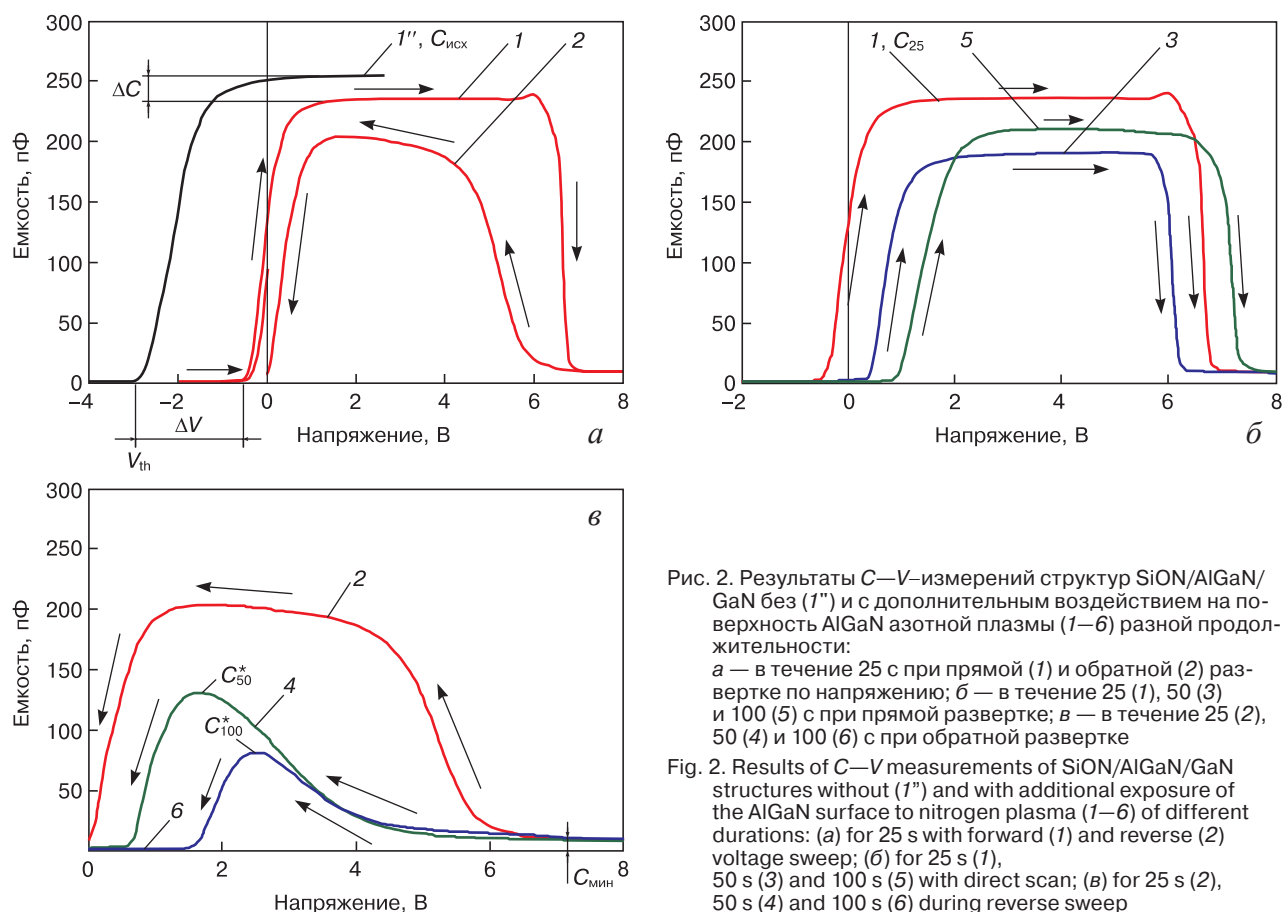


Рис. 2. Результаты $C-V$ -измерений структур SiON/AlGaIn/GaN без (1'') и с дополнительным воздействием на поверхность AlGaIn азотной плазмы (1–6) разной продолжительности:
 а — в течение 25 с при прямой (1) и обратной (2) развертке по напряжению; б — в течение 25 (1), 50 (3) и 100 (5) с при прямой развертке; в — в течение 25 (2), 50 (4) и 100 (6) с при обратной развертке

Fig. 2. Results of $C-V$ measurements of SiON/AlGaIn/GaN structures without (1'') and with additional exposure of the AlGaIn surface to nitrogen plasma (1–6) of different durations: (a) for 25 s with forward (1) and reverse (2) voltage sweep; (б) for 25 s (1), 50 s (3) and 100 s (5) with direct scan; (в) for 25 s (2), 50 s (4) and 100 s (6) during reverse sweep

с обработкой плазмой в течение 25 с (кривые 1 и 2) при развертке по напряжению в прямом (кривая 1) и обратном направлении (кривая 2). Максимальное значение измеренной емкости $C_{исх}$ структуры без плазменной обработки практически равно расчетному значению (электрическая цепочка с двумя емкостями, включенными последовательно), в данном случае $C_{расч} = 265$ пФ, $C_{исх} = 260 \div 255$ пФ. При прямой и обратной развертке для исходной структуры по напряжению наблюдался небольшой гистерезис. Пороговое напряжение без воздействия плазмы составляло $V_{th} = -3 \div -4$ В. Как видно из рис. 2, а, введение в технологический цикл дополнительной обработки плазмой, даже в течение 25 с, приводит к снижению измеряемой емкости (на плато) при развертке, даже в прямом направлении, с $C_{исх}$ до $C_{25} = 230 \div 236$ пФ и к сдвигу V_{th} от -3 В до $-0,5$ В. На рис. 2, б показаны $C-V$ -кривые структур с дополнительной обработкой плазмой в течение 25, 50 и 100 с при прямой развертке (измеряемые емкости на плато: C_{25} , C_{50} и C_{100} , кривые 1, 3 и 5 соответственно). Наблюдается немонотонный характер изменения значения емкости с ростом продолжительности облучения и увеличение сдвига V_{th} в сторону положительных значений: при $t = 100$ с, $V_{th} = +0,85$ В. На рис. 2, в показаны $C-V$ -кривые этих же структур с воздействием плазмы разной продолжительности в режиме обратной развертки

по напряжению (кривые 2 — 25 с, 4 — 50 с и 6 — 100 с). Как видно в этом режиме $C-V$ -измерений наблюдается резкое уменьшение емкости в максимуме и резкое увеличение сдвига V_{th} в сторону положительных значений с ростом продолжительности воздействия плазмой. Таким образом, для анализируемых структур при $C-V$ -измерениях величина порогового напряжения всегда находится в области положительных значений.

Оже-анализ. На рис. 3, а показано распределение интенсивностей основных пиков элементов в зависимости от циклов травления Ar^+ для структуры SiON/AlGaIn/GaN с обработкой поверхности барьерного слоя плазмой в течение 25 с. Приведены исходные интенсивности без применения факторного анализа. На рис. 3, б приведено распределение интенсивностей пиков элементов в зависимости от времени распыления для той же структуры после удаления химическим путем слоя изолятора. На этом образце удалось определить различные формы Оже-пиков азота и алюминия. Был проведен факторный анализ по этим формам пиков. Пик Al KLL на втором цикле (~ 1 мин травления, см. рис. 3, б, кривая 1) отличается от пика Al KLL в AlGaIn, а пик Al KLL на 14-м цикле травления (кривая 2) совпадает по форме с пиком алюминия в AlGaIn. Пик азота N KLL на втором цикле травления (кривая 3) по форме не совпадает с пиком азо-

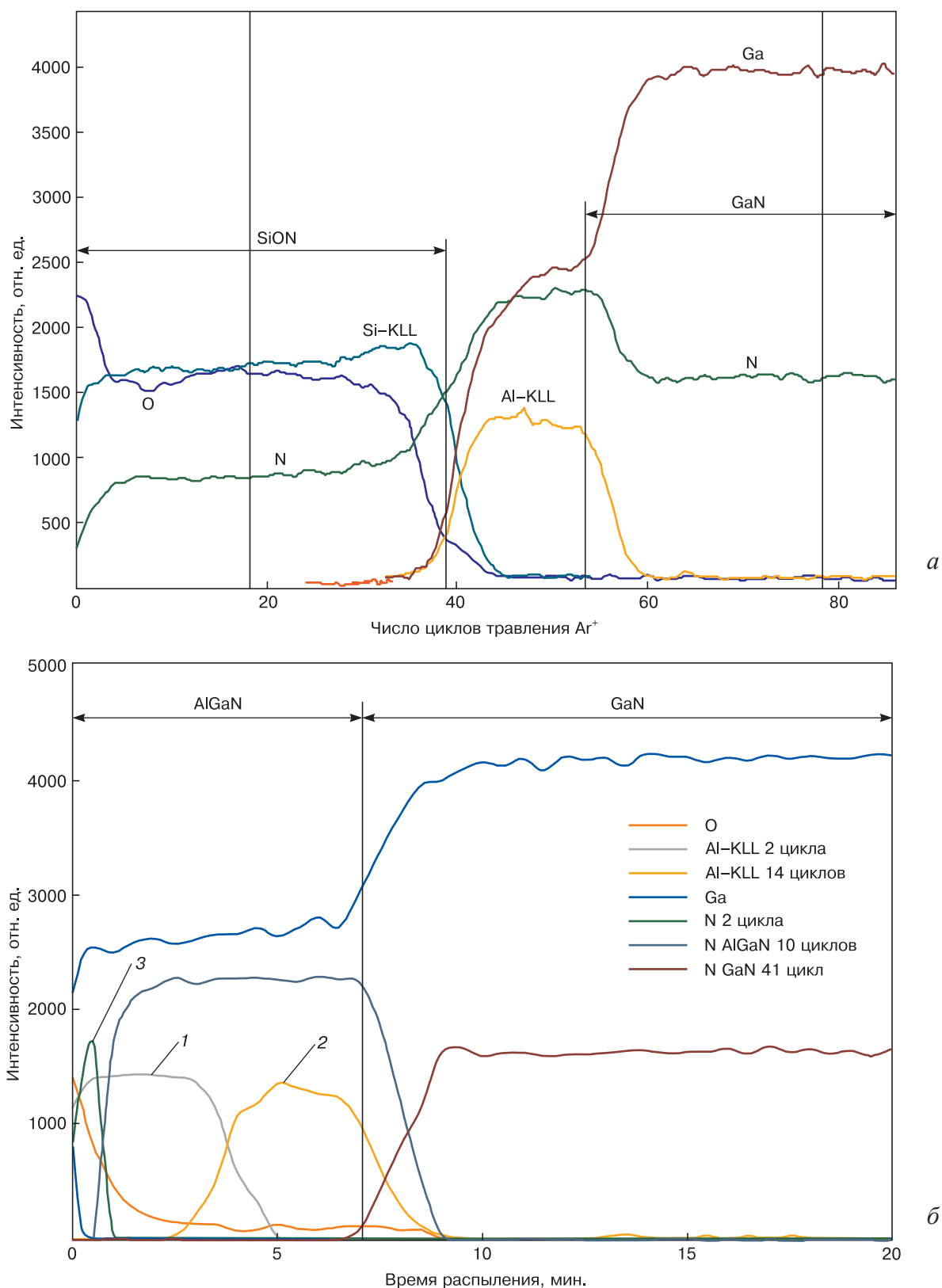


Рис. 3. Распределение интенсивности основных пиков элементов в структуре SiON/AlGaIn/GaN с обработкой поверхности барьерного слоя плазмой в течение 25 с:

а — Оже-измерения со слоем SiON; б — Оже-измерения после удаления химическим путем слоя изолятора

Fig. 3. Intensity distribution of the main peaks of elements in the SiON/AlGaIn/GaN structure with plasma treatment of the surface of the barrier layer for 25 s: (a) Auger measurements with a SiON layer; (b) Auger measurements after chemically removing the insulator layer

та ни в AlGaN (на 10-м цикле совпадает — ~5 мин травления), ни в GaN (20 мин травления). Наблюдаемый пик азота в структуре после 25 с плазменной обработки (см. рис 3, б, кривая 3), может быть вызван как проникновением части азота плазмы в поверхность барьерного слоя, так и «выдавливани-ем» азота из поверхности AlGaN-слоя кислородом из естественного оксида при распылении Ar^+ . Как видно из рис. 3, б, для нанопервоверхностных областей слоя AlGaN (структура без слоя изолятора) характерно наличие значительного количества кислорода. Из рис. 3, а видно неравномерное распределение Al в барьерном слое — незначительное увеличение Al вблизи поверхности слоя AlGaN. Проведенный факторный анализ этого образца после удаления слоя изолятора (см. рис. 3, б) подтвердил наличие кислорода в нанобластях слоя AlGaN.

Оже-анализ нитридных структур с разной продолжительностью воздействия азотной плазмой показал, что изменение времени воздействия плазмой прежде всего приводит к изменению содержания кислорода как в слое изолятора, так и в барьерном слое структур (рис. 4). На рис. 4, а приведено распределение этой фоновой примеси в слое SiON структур SiON/AlGaN/GaN с разной продолжительностью обработки плазмой (25, 50 и 150 с). На рис. 4, б дано распределение Al и кислорода в той же структуре, но в слое AlGaN (профильный Оже-анализ проводили после удаления слоя изолятора химическим травлением). Как видно из рис. 4, а, для слоя изолятора удлинение процесса воздействия плазмы с 25 до 50 с приводило к увеличению количества кислорода в слое SiON, предположительно из слоя естественного оксида на барьерном слое,

но при дальнейшем увеличении продолжительности воздействия плазмой содержание кислорода уменьшалось. Более того, при таком длительном воздействии, как $t = 150$ с, содержание этой фоновой примеси настолько уменьшается, что слой изолятора имел структуру SiN. Что касается барьерного слоя, то увеличение продолжительности воздействия плазмой приводило, прежде всего, к уменьшению содержания кислорода в приповерхностных областях барьерного слоя и к перераспределению Al в этом слое (см. рис. 4, б).

Оже-анализ распределения атомов азота с учетом их химических связей вблизи границы раздела «изолятор—барьерный слой» показал локализацию вблизи границы атомов азота, связанных с кремнием N(Si). Как видно из рис. 5, такие атомы вблизи границы формируют пик, причем с увеличением продолжительности воздействия плазмой площадь этого пика увеличивается. Кроме того, Оже-анализ показал, что в слое изолятора присутствуют атомы азота, связанные с алюминием N(AlGaN). Это может свидетельствовать о том, что происходит диффузия Al из барьерного слоя в изолятор или атомов азота, связанных с Al (или Ga), из барьерного слоя в изолятор. Однако при увеличении продолжительности обработки азотной плазмой количество атомов азота в слое SiON, связанных с AlGaN, уменьшается (см. рис. 5).

При анализе результатов C—V-измерений необходимо, прежде всего, рассмотреть заряды, действующие в системе. На границе AlGaN—GaN формируется, как известно, положительный поляризационный заряд, количественно равный отрицательному заряду, формируемому каналными

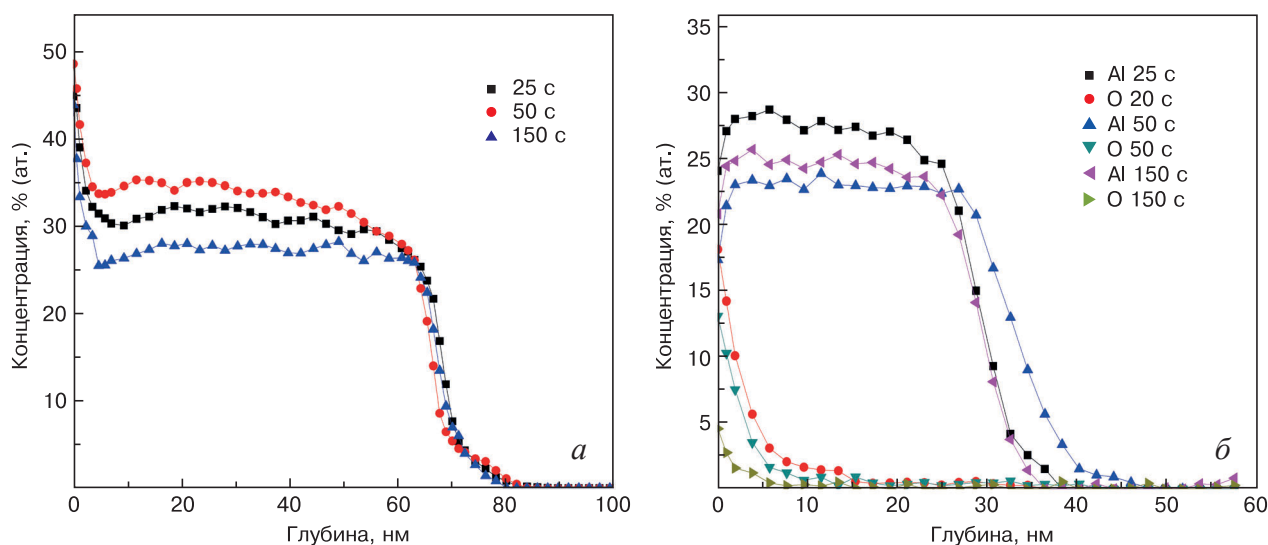


Рис. 4. Распределение элементов по глубине для структур SiON/AlGaN/GaN с разной продолжительностью обработки азотной плазмой (25, 50 и 150 с): а — кислорода в слое изолятора SiON; б — кислорода и алюминия в слое AlGaN после удаления химическим путем слоя изолятора

Fig. 4. Distribution of elements by depth for SiON/AlGaN/GaN structures with different durations of nitrogen plasma treatment (25, 50 and 150 s): (a) oxygen in the SiON insulator layer; (b) oxygen and aluminum in the AlGaN layer after chemical removal of the insulator layer

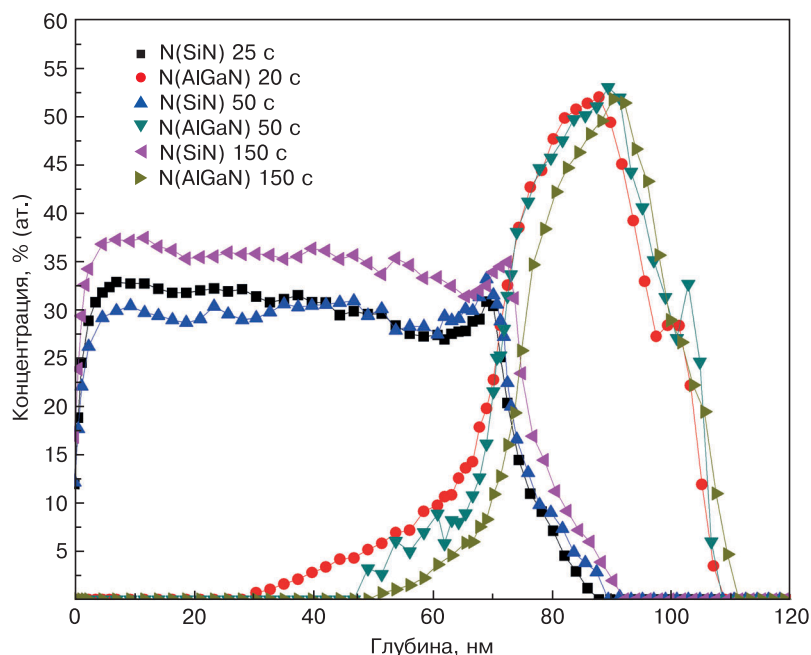


Рис. 5. Распределения по глубине атомов азота, химически связанных с атомами кремния N(SiN) и с AlGaN N(AlGaN) в структурах SiON/AlGaN с разной продолжительностью обработки азотной плазмой (25, 50 и 150 с)

Fig. 5. Depth distributions of nitrogen atoms chemically bonded to silicon atoms N(SiN) and AlGaN N(AlGaN) in SiON/AlGaN structures with different durations of nitrogen plasma treatment (25, 50 and 150 s)

электронами $Q_{\text{pol}}^+ = Q_{\text{к.з.}}^-$ (где $Q_{\text{к.з.}}^- = n_s q$; n_s — плотность свободных носителей заряда в 2DEG; q — заряд электрона [16]). На границе SiON—AlGaN с определенной плотностью электронных состояний, которые при подаче определенного по величине напряжения могут захватывать или выбрасывать электроны, появляется заряд, формируемый этими состояниями: Q_{it} . Кроме того, на этой границе из-за эффекта поляризации в барьерном слое возникает поляризационный отрицательный заряд Q_{pol}^- (обычно в совокупности с пьезозарядом из-за наличия упругих напряжений на границе). Количественно заряд Q_{pol}^- не зависит от подаваемого на систему напряжения и может быть количественно определен для конкретного измерения (см. рис. 2, а) как $Q_{\text{pol}}^- = \Delta C \Delta V$, где ΔV — сдвиг по пороговому напряжению при двух конкретных измерениях; ΔC — изменение значения емкости при этих измерениях. Компенсирующий положительный заряд на границе «изолятор—барьерный слой» будет равняться или сумме этих двух зарядов $Q_{\text{pol}}^+ = Q_{\text{pol}}^- + Q_{\text{it}}$, или $Q_{\text{pol}}^+ = Q_{\text{pol}}^-$, в случае, если граничные состояния не будут действовать в качестве глубоких центров. При этом, как показано в работе [10], значение V_{th} будет изменяться в зависимости от знака и величины подаваемого на систему напряжения. Поэтому анализировать результаты C — V -измерений (см. рис. 2) следует в зависимости от того, какие заряды являются определяющими при конкретных условиях.

Как видно из рис. 2, а, при прямой развертке введение в технологический цикл формирования слоя SiON даже кратковременной (25 с) плазменной

обработки приводит к изменению величины поляризационных зарядов как на границе изолятор—AlGaN, так и на границе AlGaN/GaN. Из рис. 2 можно оценить изменение поляризационного заряда: $Q_{\text{pol}}^- = \Delta C \Delta V$, где $\Delta V = 2,5$ В; $\Delta C = 14 \div 15$ пФ (плотность заряда при площади капиллярного измерительного зонда составляет $S = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$, $Q_{\text{pol}}^- = 3 \cdot 10^{-8} \text{ К/см}^2$) (см. рис. 2, а). Об изменении поляризационного заряда на границе AlGaN/GaN свидетельствует изменение проводимости канала, даже при таком кратковременном воздействии R_S растет (см. рис. 1). Уже при воздействии в течение 25 с значение R_S возрастает по сравнению с данными для исходной структуры ($R_{25} = 380 \div 390 \text{ Ом/кв.}$, а $R_{\text{исх}} = 349 \div 360 \text{ Ом/кв.}$), что означает уменьшение концентрации канальных электронов. При увеличении длительности воздействия плазмой до 50 и 100 с наблюдается дальнейший, но меньший по величине сдвиг V_{th} в сторону положительных значений (от $-0,5$ В до $+0,6$ В) и немонокотное изменение значений измеряемой емкости на плато (см. рис. 2, б). Таким образом, как показали электрофизические измерения, увеличение продолжительности воздействия плазмой приводит к изменению поляризационных зарядов на этих двух границах (см. рис. 1 и 2). Проводимость канала при увеличении продолжительности воздействия плазмы с 25 до 100 с падает, т. е. растет R_S (см. рис. 1); при дальнейшем увеличении времени воздействия наблюдается разброс значений, а затем величина проводимости растет и не меняется (см. рис. 1). Электронные состояния на границе изолятор—полупроводник на этапе прямой развертки

на вид C — V -кривых не влияют (см. рис. 2, б). Как было показано в нашей предыдущей работе [10], в анализируемых гетероструктурах SiON/AlGaN/GaN граничные состояния могут вести себя как ловушки только при определенном сдвиге управляющего напряжения в сторону положительных значений ($U > 3$ В) [10], т. е. при напряжении менее $U < 3$ В поляризационный заряд на границе изолятор—полупроводник равен $Q_{\text{pol}}^+ = Q_{\text{pol}}^-$.

При принятой схеме измерений с использованием двух БШ при сильном положительном смещении на капиллярном зонде на результаты измерения начинает влиять второй зонд. При смещении (от +6 до +8 В) практически измеряется емкость под вторым зондом с большой площадью. Наблюдается резкое падение значения измеряемой емкости, поскольку измеряемая суммарная емкость является обратной величиной реальных емкостей двух слоев — изолятора и барьерного слоя (две емкости, включенные последовательно: $1/C_{\text{изм.}} = 1/C_{\text{SiON}} + 1/C_{\text{AlGaN}}$; $C_{\text{мин.}} = 6 \div 7$ пФ (см. рис. 2). Таким образом, объясняется наблюдаемое резкое падение значения емкости в процессе прямой развертки при напряжении +6—+8 В. (В работе [10] подробно рассмотрены особенности и преимущества используемой схемы измерения с двумя БШ). Пороговое напряжение при увеличении продолжительности воздействия плазмы с 25 до 100 с значительно сдвигается в сторону положительных значений (с -0,5 до +0,8 В).

При обратной развертке (от +8 В к 0) второй контакт с большой площадью постепенно перестает влиять на результаты измерений (второй контакт выходит из зоны обеднения). Максимальная величина емкости на C — V -кривых при обратной развертке (емкость C^*) — это емкость под капиллярным зондом в зоне обогащения. Как видно из рис. 2, в, при обратной развертке наблюдается резкое падение значений емкости во всех случаях воздействия по сравнению с емкостью C при прямой развертке (см. рис. 2, б и в). Это свидетельствует о том, что при напряжении $U > +(3 \div 6)$ В происходит захват части канальных электронов на глубоких центрах на границе SiON—AlGaN — возникает заряд Q_{it} , причем, как видно из рис. 2, в, увеличение продолжительности воздействия с 25 до 100 с приводит к резкому росту заряда Q_{it} и уменьшению емкости C^* . Таким образом, проведение измерений при прямой и обратной развертке (режим гистерезиса) при используемой схеме измерения с двумя БШ позволило разделить влияние на емкостные параметры структуры возникающих зарядов; при этом Q_{it} — заряд, формируемый медленными электронными состояниями на границе изолятор—AlGaN (за время развертки 9 с захваченные электроны не успевают вернуться в слой двумерного газа). Наблюдается значительное уве-

личение сдвига порогового напряжения в сторону положительных значений (см. рис. 2, в). В работе [10] с помощью зонных диаграмм было показано, что дефекты на границе «изолятор—барьерный слой» в качестве центров, захватывающих электроны (ловушки), «работают» в данном случае при напряжении: $U > 3 \div 5$ В.

Результаты Оже-измерений могут позволить сделать некоторые предположения о том, какие изменения в структуре нитридных материалов и их элементном составе могут быть ответственны за наблюдаемые изменения при электрических измерениях.

Изменение значения емкости в зависимости от времени воздействия плазмой при прямой развертке (C — емкости на плато, см. рис. 2, б, кривые 1, 3 и 5) связано, по нашему мнению, в основном с изменением диэлектрической постоянной формируемых слоев изолятора после воздействия плазмы разной продолжительности. Такое предположение подтверждает наблюдаемая разница в количестве кислорода в слое SiON при разном времени воздействия плазмы (см. рис. 4, а). Более того, при воздействии в течение 200 с слой SiON вообще превращается в слой SiN_x. Кроме того, с увеличением продолжительности воздействия изменяется также и состав нанобластей слоя AlGaN (см. рис. 4, б). Проведенный факторный анализ [15] показал, что несмотря на использование низкоэнергетической азотной плазмы, уже при кратковременной обработке (25 с) фиксируется пик азота (рис. 3, б, кривая 3), не связанный с собственным азотом буферного слоя. Поэтому разное значение емкости (см. рис. 2, б) при прямой развертке у структур с разной продолжительностью воздействия может быть также частично связано с измененным составом слоя AlGaN (разное количество имплантированного азота и разное количество кислорода). Кроме того, как видно из рис. 4, б, наблюдается перераспределение Al в барьерном слое, и даже меняется перераспределение Ga и Al на границе раздела, т. е. в области канала, что крайне важно.

Для выяснения, какая атомарная конфигурация на границе SiON—AlGaN может приводить к возникновению центров захвата электронов при сильном положительном смещении, необходимо более подробно рассмотреть распределения элементов с учетом их химических связей вблизи границы раздела изолятор—AlGaN, в частности азота и кремния в изоляторе и азота и алюминия в слое AlGaN (см. рис. 5) Как видно из рис. 5, вблизи границы со стороны изолятора происходит локализация атомов азота, химически связанных с кремнием N(Si) с образованием на границе пика, размер которого растет с увеличением продолжительности воздействия плазмой. Это позволяет предположить, что именно с этой «атомарной кон-

фигурацией» связаны дефектные центры, которые при сильном смещении в сторону положительных значений являются ловушками для электронов. Количество таких атомов азота $N(Si)$ с увеличением времени воздействия плазмой растет (см. рис. 5) и растет заряд Q_{it} , формируемый ловушечными центрами на границе изолятор—полупроводник (см. рис. 2, в).

Как видно на рис. 5, в слое изолятора наблюдается второй пик азота. По форме пика этот азот соответствует азоту в составе слоя $AlGaN$. Это может свидетельствовать, как указывалось выше, о диффузии алюминия в изолятор в процессе формирования слоя $SiON$. Однако увеличение продолжительности воздействия плазмой приводит, наоборот, к уменьшению интенсивности такого пика (см. рис. 5). Поэтому такая конфигурация на прямую, скорее всего, не связана с возникновением электронных граничных состояний. Кроме того, из рис. 5 видно, что пик азота, связанного с алюминием (или галлием), в изоляторе доходит почти до середины слоя.

В работах [3, 17, 18] рассматривались особенности формирования границы изолятор—полупроводник для данных материалов. В частности, в работе [18] утверждается, что при формировании аморфного изолятора на нитридных гетероструктурах первые слои изолятора могут иметь структуру, близкую к кристаллической. В работе [18] методами Фурье—спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения был обнаружен «частично кристаллизованный» межфазный слой Si_2N_2O/Ga . Такой слой был экспериментально обнаружен при нанесении на поверхность эпитаксиального слоя GaN пассивирующего слоя SiN . Авторы работы [18] считают, что в результате за счет большой длины свободного пробега электронов в закристаллизованном слое по сравнению с аморфным слоем изолятора на границе изолятор—полупроводник может возникнуть проводящий канал. На основании результатов Оже—спектроскопии (см. рис. 5), полученных в нашей работе, и результатов работы [18] можно предположить, что аналогичный частично кристаллизованный слой Si_2N_2O/Al образуется вблизи границы изолятор—полупроводник и в данной работе. Образование такого слоя может происходить следующим образом: положительно заряженные атомы азота при плазменной обработке поверхности барьерного слоя частично закрепляются в слое естественного оксида на поверхности $AlGaN$, образуя монослой, а при пуске моносилана атомы азота соединяются с атомами кремния и атомами кислорода. Наблюдаемый нами сильный сдвиг пороговых напряжений в положительные значения (см. рис. 2) при использовании азотной плазмы и аналогичный сдвиг V_{th} , наблюдаемый при исполь-

зовании плазмы CF_4 [8], позволяют утверждать следующее. Причиной перехода из D -режима ($V_{th} = -4$ В) в E -режим ($V_{th} = +0,9$ В) для анализируемых нитридных структур является не имплантация конкретно положительно заряженных атомов фтора (или азота, как в нашей работе), а комплекс сложных процессов, происходящих при воздействии низкоэнергетической плазмы и обуславливающих возникновение на границе дефектов, формирующих глубокие центры, или проводящего слоя, как предполагается в работе [8]. Однако это все-таки предположения, и необходимо продолжение работ для уточнения механизма формирования активных центров на границе изолятор—полупроводник, во многом определяющих нормальную и надежную работу нитридных НЕМТ-приборов.

Закключение

Показано, что с помощью обработки азотной плазмой поверхности барьерного слоя гетероструктур $AlGaN/GaN$ в процессе плазмохимического осаждения изолятора $SiON$ можно управлять как транспортными свойствами канала (проводимостью и подвижностью), так и электронными состояниями на границе изолятор—полупроводник, а также диэлектрическими свойствами формируемого изолятора за счет изменения количества кислорода в слое изолятора.

Установлено, что введение в технологический цикл плазмохимического осаждения слоя $SiON$ даже кратковременной дополнительной обработки азотной плазмой поверхности $AlGaN$ приводит к сдвигу порогового напряжения V_{th} в сторону положительных значений, причем с увеличением продолжительности воздействия плазмой величина сдвига возрастает. В результате проведения комплексных электрофизических измерений определено раздельное влияние на емкостные параметры структур и транспортные свойства канала структур $SiON/AlGaN/GaN$ поляризационных зарядов на двух границах и заряда, формируемого электронными состояниями на границе изолятор—полупроводник.

С помощью Оже—спектроскопии в слое изолятора выявлена локализация (скопление) атомов азота, химически связанных с атомами кремния, вблизи границы раздела изолятор—полупроводник. С увеличением продолжительности воздействия азотной плазмой, зафиксировано увеличение размера таких скоплений. Проведение комплексных исследований с использованием электрофизических измерений и Оже—спектроскопии позволило предположить, что локализация таких скоплений на границе ответственна за возникновение при электрофизических измерениях глубоких центров на границе изолятор—полупроводник.

Библиографический список

1. Morkoç H. Handbook of nitride semiconductors and devices: materials properties, physics and growth. In 3 vol. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.; 2009. Vol. 1. P. 111—812. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527628438>
2. Lyons J.L., Wickramaratne D., Van de Walle C. A first-principles understanding of point defects and impurities in GaN. *Journal of Applied Physics*. 2021; 129(11): 111101. <http://doi.org/10.1063/5.0041506>
3. Asubar J., Yatabe Z., Gregusova D., Hashizume T. Controlling surface / interface states in GaN-based transistors: Surface model, insulated gate, and surface passivation. *Journal of Applied Physics*. 2021; 129(12): 121102. <http://doi.org/10.1063/5.0039564>
4. Chan Ch.-Y., Hsu Sh.S.H., Lin Y.-S., Chen L. Impacts of gate recess and passivation on AlGaIn/GaN high electron mobility transistor. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2007; 46(2): 478—484. <http://doi.org/10.1143/JJAP.46.478>
5. Zhang A., Zhang S.L., Tang Z., Cheng X., Wang Y., Chen K.J., Chan M. Modeling of capacitances for GaN HEMTs, including parasitic components. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2014; 61(3): 755—761. <http://doi.org/10.1109/TED.2014.2298255>
6. Енишерлова К.Л., Сейдман Л.А., Темпер Э.М., Концевой Ю.А. Влияние особенностей PECVD процессов осаждения SiN_x на электрические параметры структур SiN_x/AlGaIn/GaN. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2021; 24(2): 107—118. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-107-118>
7. Ganguly S., Verma J., Li G., Zimmermann T., Xing H., Jena D. Presence and origin of interface charges at atomic-layer deposited Al₂O₃/III-nitride heterojunctions. *Applied Physics Letters*. 2011; 99(24): 193504. <https://doi.org/10.1063/1.3671324>
8. Cai Y., Zhou Y., Lau K.M., Chen K.J. Control of threshold voltage of AlGaIn/GaN HEMTs by fluoride-based plasma treatment: From depletion mode to enhancement mode. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2006; 53(9): 2207—2215. <https://doi.org/10.1109/TED.2006.881054>
9. Yamaji K., Noborio M., Suda J., Kimoto T. Improvement of channel mobility in inversion-type n-channel GaN metal-oxide-semiconductor field-effect transistor by high-temperature annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2008; 47(10): 7784—7787. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.7784>
10. Enisherlova K.L., Seidman L.A., Bogolyubova S.Yu. Effect of treatment in nitrogen plasma on the electrical parameters of AlGaIn/GaN heterostructures. *Russian Microelectronics*. 2022; 51(8): 686—695. <https://doi.org/10.1134/S1063739722080133>
11. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. М.: Мир; 1987. 598 с.
12. Hofmann S. Auger- and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide. Springer Science & Business Media; 2013. Vol. 49. 528 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0>
13. Matsunaga F., Kakibayashi H., Mishima T., Kawase S. Influence of ion sputtering on Auger electron spectroscopy depth-profiling of GaAs/AlGaAs superstructure. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1988; 27(1R): 149—150. <https://doi.org/10.1143/JJAP.27.149>
14. Mroczkowski S., Lichtman D. Calculated Auger sensitivity factors compared to experimental handbook values. *Surface Science*. 1983; 131(1): 159—166.
15. Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. Математическая обработка спектров при анализе смесей методом независимых компонент: идентификация и количественный анализ. *Журнал аналитической химии*. 2012; 67(12): 1044—1051. <https://elibrary.ru/pddpip>
16. Enisherlova K.L., Temper E.M., Kolkovskij Yu.V., Medvedev B.K., Kapilin S.A. The ALD films of Al₂O₃, SiN_x, and SiON as passivation coatings in AlGaIn/GaN HEMT. *Russian Microelectronics*. 2020; 49(8): 603—611. <https://doi.org/10.1134/S106373972008003X>
17. Greco G., Giannazzo F., Frazzetto A., Raineri V., Roccaforte F. Near-surface processing on AlGaIn/GaN. *Nanoscale Research Letters*. 2011; 6(1): 132. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-132>
18. Liu X., Wang X., Zhang Y., Wei K., Zheng Y., Kang X., Jiang H., Li J., Wang W., Wu X., Wang X.P., Huang S. Insight into the near-conduction band states at the crystallized interface between GaN and SiN_x grown by low-pressure chemical vapor deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018; 10(25): 21078—21103. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04694.s001>

References

1. Morkoç H. Handbook of nitride semiconductors and devices: materials properties, physics and growth. In 3 vol. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.; 2009. Vol. 1. P. 111—812. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527628438>
2. Lyons J.L., Wickramaratne D., Van de Walle C. A first-principles understanding of point defects and impurities in GaN. *Journal of Applied Physics*. 2021; 129(11): 111101. <http://doi.org/10.1063/5.0041506>
3. Asubar J., Yatabe Z., Gregusova D., Hashizume T. Controlling surface / interface states in GaN-based transistors: Surface model, insulated gate, and surface passivation. *Journal of Applied Physics*. 2021; 129(12): 121102. <http://doi.org/10.1063/5.0039564>
4. Chan Ch.-Y., Hsu Sh.S.H., Lin Y.-S., Chen L. Impacts of gate recess and passivation on AlGaIn/GaN high electron mobility transistor. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2007; 46(2): 478—484. <http://doi.org/10.1143/JJAP.46.478>
5. Zhang A., Zhang S.L., Tang Z., Cheng X., Wang Y., Chen K.J., Chan M. Modeling of capacitances for GaN HEMTs, including parasitic components. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2014; 61(3): 755—761. <http://doi.org/10.1109/TED.2014.2298255>
6. Enisherlova K.L., Seidman L.A., Temper E.T., Kontsevov Yu.A. Influence of PECVD features of SiN_x deposition processes on electrical parameters of SiN_x/AlGaIn/GaN structures. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(2): 107—118. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-107-118>
7. Ganguly S., Verma J., Li G., Zimmermann T., Xing H., Jena D. Presence and origin of interface charges at atomic-layer deposited Al₂O₃/III-nitride heterojunctions. *Applied Physics Letters*. 2011; 99(24): 193504. <https://doi.org/10.1063/1.3671324>
8. Cai Y., Zhou Y., Lau K.M., Chen K.J. Control of threshold voltage of AlGaIn/GaN HEMTs by fluoride-based plasma treatment: From depletion mode to enhancement

mode. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2006; 53(9): 2207—2215. <https://doi.org/0.1109/TED.2006.881054>

9. Yamaji K., Noborio M., Suda J., Kimoto T. Improvement of channel mobility in inversion-type n -channel GaN metal-oxide-semiconductor field-effect transistor by high-temperature annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2008; 47(10): 7784—7787. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.7784>

10. Enisherlova K.L., Seidman L.A., Bogolyubova S.Yu. Effect of treatment in nitrogen plasma on the electrical parameters of AlGaIn/GaN heterostructures. *Russian Microelectronics*. 2022; 51(8): 686—695. <https://doi.org/10.1134/S1063739722080133>

11. Briggs D., Seah M.P., eds. Practical surface analysis by Auger- and X-ray photoelectron spectroscopy. Chichester etc., 1983. 674 p. (Russ. Transl.: Briggs D., Seah M.P., eds. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Москва: Мир; 1987. 598 p.)

12. Hofmann S. Auger- and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide. Springer Science & Business Media; 2013. Vol. 49. 528 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0>

13. Matsunaga F., Kakibayashi H., Mishima T., Kawase S. Influence of ion sputtering on Auger electron spectroscopy depth-profiling of GaAs/AlGaAs superstructure. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1988; 27(1R): 149—150. <https://doi.org/10.1143/JJAP.27.149>

14. Mroczkowski S., Lichtman D. Calculated Auger sensitivity factors compared to experimental handbook values. *Surface Science*. 1983; 131(1): 159—166.

15. Monakhova Yu.B., Mushtakova S.P. Mathematical processing of spectra in the analysis of mixtures by the method of independent components: Identification and quantitative analysis. *Journal of Analytical Chemistry*. 2012; 67(12): 1044—1051. (In Russ.) <https://elibrary.ru/pddpip>

16. Enisherlova K.L., Temper E.M., Kolkovskiy Yu.V., Medvedev B.K., Kapilin S.A. The ALD films of Al_2O_3 , SiN_x , and SiON as passivation coatings in AlGaIn/GaN HEMT. *Russian Microelectronics*. 2020; 49(8): 603—611. <https://doi.org/10.1134/S106373972008003X>

17. Greco G., Giannazzo F., Frazzetto A., Rainieri V., Roccaforte F. Near-surface processing on AlGaIn/GaN. *Nanoscale Research Letters*. 2011; 6(1): 132. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-132>

18. Liu X., Wang X., Zhang Y., Wei K., Zheng Y., Kang X., Jiang H., Li J., Wang W., Wu X., Wang X.P., Huang S. Insight into the near-conduction band states at the crystallized interface between GaN and SiN_x grown by low-pressure chemical vapor deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018; 10(25): 21078—21103. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04694.s001>

Информация об авторах / Information about the authors

Енишерлова Кира Львовна — доктор техн. наук, начальник лаборатории, АО «НПП «Пульсар», Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Российская Федерация; e-mail: enisherlova@pulsarnpp.ru

Михайлов Иван Андреевич — младший научный сотрудник, отдел структурного анализа и метрологии, Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Ленинский просп., д. 32а, Москва, 119334, Российская Федерация

Сейдман Лев Александрович — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, АО «НПП «Пульсар», Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Российская Федерация; e-mail: seid@yandex.ru

Кириленко Елена Петровна — инженер, отдел системной аналитики и метрологии, Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Ленинский просп., д. 32а, Москва, 119334, Российская Федерация; <https://orcid.org/0000-0003-1435-1605>

Колковский Юрий Владимирович — доктор техн. наук, профессор, заместитель генерального директора, АО «НПП «Пульсар», Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Российская Федерация; e-mail: kolk@pulsarnpp.ru

Kira L. Enisherlova — Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory, JSC “S&PE “Pulsar”, 27 Okruzhnoy Passage, Moscow 105187, Russian Federation; e-mail: enisherlova@pulsarnpp.ru

Ivan A. Mikhaylov — Junior Researcher, Department of Structural Analysis and Metrology, Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, 32A Leninsky Ave., Moscow 119334, Russian Federation

Lev A. Seidman — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, JSC “S&PE “Pulsar”, 27 Okruzhnoy Passage, Moscow 105187, Russian Federation; e-mail: seid@yandex.ru

Elena P. Kirilenko — Engineer, System Analytics and Metrology Department, Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, 32A Leninsky Ave., Moscow 119334, Russian Federation; <https://orcid.org/0000-0003-1435-1605>

Yuri V. Kolkovsky — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy General Director, JSC “S&PE “Pulsar”, 27 Okruzhnoy Passage, Moscow 105187, Russian Federation; e-mail: kolk@pulsarnpp.ru

Поступила в редакцию 31.05.2023; поступила после доработки 12.07.2023; принята к публикации 11.09.2023
Received 31 May 2023; Revised 12 July 2023; Accepted 11 September 2023

* * *

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ / NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 3. С. 217—233.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202305.528

УДК 620.92+621.315

Состояние и перспективы развития мобильных источников тока

© 2023 г. В. В. Слепцов¹, Л. В. Кожитов², А. О. Дителева¹✉,
Д. Ю. Кукушкин¹, А. В. Попкова³

¹ *Московский авиационный институт,
Волоколамское ш., д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация*

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

³ *АО «НИИ НПО «ЛУЧ»,
ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: anna.diteleva@mail.ru

Аннотация. Разработаны физико-химические основы базовых конструкций и технологий производства перспективных электролитических ячеек для накопления электрической энергии с удельной энергоемкостью для многоразовых ячеек — 350—500 Вт·ч/кг на первом этапе и 1000 Вт·ч/кг на втором. Наряду с традиционными химическими источниками тока и ионисторами появляются сверхъемкие конденсаторные структуры с тонким диэлектриком в двойном электрическом слое и гибридные конденсаторы, в которых энергия накапливается как в двойном электрическом слое, так и за счет протекания электрохимических процессов. Такой подход позволяет снизить внутреннее сопротивление электролитических ячеек, что приводит к уменьшению тепловыделения в процессе работы и, соответственно увеличению удельной энергоемкости, безопасности эксплуатации, снижению времени зарядки, а также обеспечению роста удельной мощности. Перспективным анодом является наноструктурированный электродный материал, который представляет собой матрицу на основе углерода, заполненную наноструктурированным химически активным материалом. Перспективными материалами для заполнения углеродной матрицы являются Li и его сплавы, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ni, Co, Ag, а также ряд других материалов и их соединений. Исследовано влияние на удельную энергоемкость удельной площади углеродного материала, диэлектрической проницаемости, добавления химически активного вещества. Рассчитаны теоретические значения удельной энергоемкости гибридных конденсаторов с металл-воздушной системой. Разработан тонкопленочный технологический комплекс, обеспечивающий создание нового поколения электродных материалов, конструкция которых представляет собой углеродную матрицу с высокоразвитой поверхностью, в которой находится туннельнотонкий диэлектрик, на поверхности которого размещен химически активный материал.

Ключевые слова: гибридный конденсатор, источники тока, накопители энергии, углеродный материал, электродные материалы, наноструктурирование, наночастицы, углеродная матрица, химический активный материал

© 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 Минобрнауки России, номер темы FSFF–2023–0008.

Для цитирования: Слепцов В.В., Кожитов Л.В., Дителева А.О., Кукушкин Д.Ю., Попкова А.В. Состояние и перспективы развития мобильных источников тока. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(3): 217–233. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202305.528>

Status and prospects for the development of mobile power sources

V. V. Sleptsov¹, L. V. Kozhitov², A. O. Diteleva¹✉,
D. Yu. Kukushkin¹, A. V. Popkova³

¹ *Moscow Aviation Institute,
4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation*

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

³ *JSC “Research Institute NPO” LUCH”,
24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation*

✉ Corresponding author: anna.diteleva@mail.ru

Abstract. The physicochemical foundations of the basic structures and technologies for the production of promising electrolytic cells for the accumulation of electrical energy with a specific energy intensity for reusable cells of 350–500 W·h/kg at the first stage and 1000 W·h/kg at the second stage have been developed. Along with traditional chemical current sources and ionistors, supercapacitive capacitor structures with a thin dielectric in a double electric layer and hybrid capacitors appear, in which energy is accumulated both in a double electric layer and due to electrochemical processes. This approach makes it possible to reduce the internal resistance of electrolytic cells, which leads to a decrease in heat generation during operation and, accordingly, an increase in specific energy consumption, operational safety, a decrease in charging time, and an increase in specific power. A promising anode is a nanostructured electrode material, which is a carbon-based matrix filled with a nanostructured reactive material. Promising materials for filling the carbon matrix are Li and its alloys, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ni, Co, Ag, and a number of other materials and their compounds. The influence of the specific area of the carbon material, dielectric constant, addition of a chemically active substance on the specific energy consumption has been studied. The theoretical values of the specific energy capacity of hybrid capacitors with a metal–air system are calculated. A thin-film technological complex has been developed that ensures the creation of a new generation of electrode materials, the design of which is a carbon matrix with a highly developed surface, in which there is a tunnel–thin dielectric, on the surface of which a chemically active material is placed.

Keywords: hybrid capacitor, current sources, energy storage devices, carbon material, electrode materials, nanostructuring, nanoparticles, carbon matrix, chemically active material

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of Russia, No. FSFF–2023–0008.

For citation: Sleptsov V.V., Kozhitov L.V., Diteleva A.O., Kukushkin D.Yu., Popkova A.V. Status and prospects for the development of mobile power sources. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(3): 217–233. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202305.528>

Введение

Для стабильного развития транспорта на электродвигателях, систем индивидуального обеспечения электроэнергией жилых и промышленных помещений, систем безопасности и ряда других областей применения эксперты называют необходимую удельную энергоёмкость для много-разовых источников электрической энергии — 350—500 Вт·ч/кг на первом этапе и 1000 Вт·ч/кг на втором. В настоящее время наиболее энергоёмкими источниками тока, которые производятся по толстопленочной технологии, являются литиевые химические источники тока (**ЛИТ**), максимальная энергоёмкость которых составляет 260 Вт·ч/кг [1—3]. Эта технология основывается на формировании электродов электролитической ячейки за счет нанесения химически активного материала толщиной 200—400 мкм на металлическую фольгу, которая выполняет роль токосъёмников [4—8]. В течение последних 10 лет наблюдается стагнация роста удельной энергоёмкости, а за последний год прослеживается тенденция существенного снижения удельной энергоёмкости в целях повышения уровня безопасности и долговременности функционирования. Поэтому можно сделать предположение о том, что существующая толстопленочная технология практически исчерпала свой ресурс по увеличению энергоёмкости, безопасности эксплуатации и снижению времени зарядки. Это означает, что для достижения указанных величин необходимо использовать новые технологии, материалы и конструкции, которые обеспечат рост удельной энергоёмкости в 2—4 раза по сравнению с серийно выпускаемыми химическими источниками тока (**ХИТ**) [9—12]. В дорожной карте, характеризующей этапы развития

перспективной элементной базы, показано, что на первом этапе рост функциональных характеристик ХИТ в период с 2020 до 2025 г. будет расти за счет увеличения удельной энергоёмкости анода [13]. При этом принципиально меняется конструкция анода, которая представляет собой углеродную матрицу с высокой удельной поверхностью (500—2000 м²/г), заполненную наночастицами материалов (Si, Ge, Sn, P и Sb) [1, 6—18]. На рис. 1 показан пример такой эластичной матрицы на основе графена с наполнителем в виде наночастиц кремния, используемой в качестве анода для ХИТ и зависимость энергоёмкости ХИТ с таким анодом от количества циклом (рис. 2) [1, 2, 17, 18].

Таким образом, перспективным анодом для ХИТ является наноструктурированный электродный материал, который представляет собой матрицу на основе углерода, заполненную наноструктурированным химически активным материалом. В связи с тем, что гибкая матрица имеет высокую удельную поверхность, накопление энергии в электродном материале происходит по двум механизмам (за счет протекания электрохимической реакции и в двойном электрическом слое (**ДЭС**)). В результате электрохимическая ячейка источников тока 3—5-го поколения представляет собой гибридный конденсатор. Дальнейший рост удельной энергоёмкости ХИТ до 500 Вт·ч/кг и выше в дорожной карте связан с созданием металл–сернистых и металл–воздушных ХИТ, где такой анод соединяется с катодом, обеспечивающим движение к нему кислорода или серы соответственно. Во всех случаях появляются электродные материалы, представляющие собой углеродную матрицу с высокой удельной поверхностью, которая заполняется функциональными материалами в виде химически активных и сопутствующих материалов.

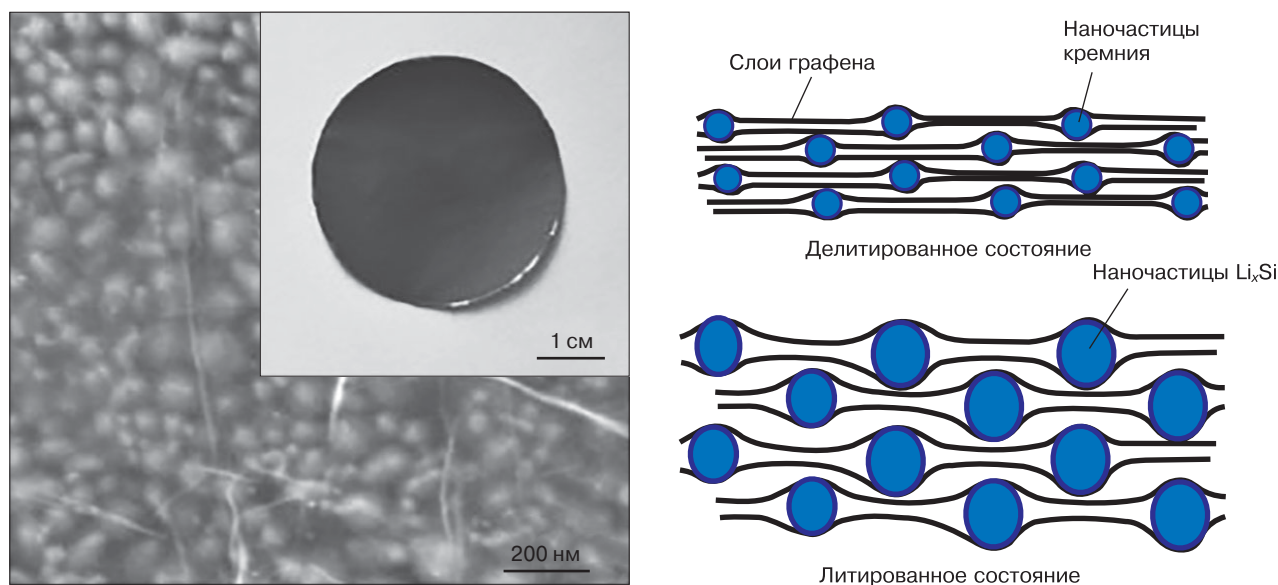


Рис. 1. Внешний вид анода на основе углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью с наночастицами кремния
Fig. 1. Appearance of high specific surface area carbon matrix anode with silicon nanoparticles

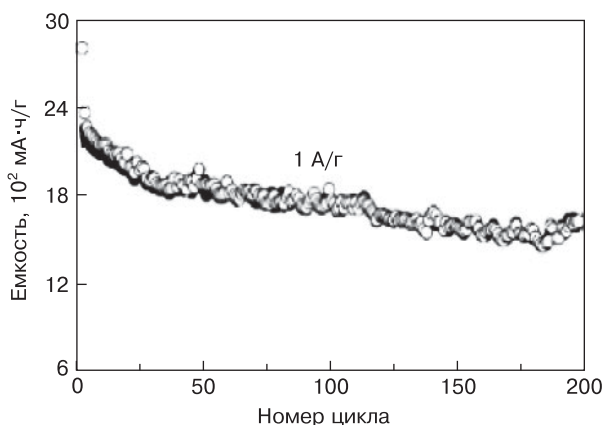


Рис. 2. Зависимость энергоемкости ХИТ с анодом на основе углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью с наночастицами кремния от количества циклов

Fig. 2. Energy capacity of high specific surface area carbon matrix CCS with silicon nanoparticles as a function of number of cycles

Перспективными материалами для заполнения углеродной матрицы являются Li и его сплавы, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ni, Co, Ag и ряд других материалов и их соединений [19—28]. Появление нового поколения электродных материалов приводит к существенному увеличению конструкций электрохимических ячеек, в которых накапливается электрическая энергия. Наряду с традиционными ХИТ и ионисторами появляются сверхъемкие конденсаторные структуры (СКС) с тонким диэлектриком в двойном электрическом слое и гибридные конденсаторы, в которых энергия накапливается как в ДЭС, так и за счет протекания электрохимических процессов. Такой подход позволяет снизить внутреннее сопротивление электролитических ячеек, что позволит уменьшить снижение тепловыделения в процессе работы и, соответственно увеличить удельную энергоемкости, безопасность эксплуатации, снизить время зарядки, а также обеспечить рост удельной мощности.

В связи с тем, что при рассмотрении источников тока, в которых интегрированы механизмы накопления энергии в ДЭС и за счет протекания электрохимического процесса, появляется большой спектр конструктивных решений электролитических ячеек (ХИТ, ионисторы, сверхъемкие конденсаторы с туннельнотонким диэлектриком в ДЭС, гибридные конденсаторы), возникает необходимость создания физических и математических моделей, которые позволят определить основные конструктивные, материаловедческие и технологические основы перспективной элементной базы.

Теоретический анализ перспективных конструкций электролитических ячеек

Теоретическое рассмотрение процесса накопления электрической энергии в электродных материалах гибридных конденсаторов на основе

термодинамического подхода, заключающегося в суммировании всех видов энергии в системе, позволяет записать формулу баланса энергии в гибридном конденсаторе в следующем виде:

$$\frac{CU_K^2}{2} + \sum M_i N_i = I_H U_H t + I_K^2 R_{ESR} t, \quad (1)$$

где C — емкость; U_K — напряжение на конденсаторе; $M_i N_i$ — произведение химического потенциала на число частиц; I_H — ток в нагрузке; U_H — напряжение в нагрузке; t — время разрядки или зарядки; I_K — ток в конденсаторе; R_{ESR} — электрическое сопротивление конденсаторной структуры.

Уравнение (1) характеризует идеальный конденсатор, в котором отсутствуют токи утечки. Для упрощения ситуации можно рассматривать работу такого конденсатора при минимальных временах зарядки и разрядки. После несложных преобразований уравнения (1) энергия конденсатора E_K определяется формулой:

$$E_K = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0}{2d} U_K^2 + i U_K t - I_K^2 \frac{R_{ESR}}{S^2} t \right) S, \quad (2)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 — относительная диэлектрическая проницаемость; i — скорость электрохимической реакции; U_K — напряжение на конденсаторе; t — время разрядки или зарядки; I_K — ток в конденсаторе; R_{ESR} — электрическое сопротивление конденсаторной структуры; S — площадь поверхности; d — толщина двойного электрического слоя.

Скорость электрохимической реакции (А/см² или А/м²): принято относить к единице поверхности и определять ее как плотность тока

$$i = \frac{I}{S}.$$

Видно, что удельная энергоемкость гибридного конденсатора определяется суммой взаимосвязанных параметров R_{ESR} , S , U_K , I_K и t .

Уравнение (2) характеризует идеальный гибридный конденсатор, в котором отсутствуют токи утечки. Для упрощения ситуации можно рассматривать работу такого конденсатора при минимальных временах зарядки и разрядки.

Для расчета параметров конденсатора была разработана программа FractalCalculation с использованием языка программирования Python, кодировка кода UTF-8. Язык Python является одним из самых распространенных, кросс-платформенных языков программирования. Программа FractalCalculation состоит из двух блоков, программный код которых, описывает принцип работы программы: 1) алгоритм вычисления, получения и отображения результатов и 2) программный код UI (User Interface) или пользовательский интерфейс — то, с чем взаимодействует пользователь.

На основании разработанной математической модели были проведены расчеты удельной энергоемкости перспективных конструкций электролитических ячеек: 1) ионисторы — сверхъёмкие конденсаторы, у которых удельная емкость в первую очередь определяется удельной поверхностью электродных материалов; 2) сверхъёмкие конденсаторы с туннельнотонким диэлектриком в двойном электрическом слое, у которых в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость; 3) гибридный конденсатор, в котором энергия накапливается в ДЭС и за счет протекания химических реакций; 4) гибридный конденсатор с туннельнотонким диэлектриком в ДЭС, у которого в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость, а энергия накапливается в ДЭС и за счет протекания химических реакций.

Ионисторы — сверхъёмкие конденсаторы.

У ионисторов удельная емкость в первую очередь определяется удельной поверхностью электродных материалов. Было исследовано влияние величины удельной поверхности электродного материала ($300\text{—}3000\text{ м}^2/\text{г}$) на удельную энергоемкость ячеек. Для исследования влияния величины удельной поверхности на удельную энергоемкость при фиксированной диэлектрической проницаемости по формуле баланса энергии в программе был рассчитан неизвестный параметр d для ячеек с водным и полимерным электролитом. В табл. 1 представлены параметры изготовленных образцов конденсаторов с водным и полимерным электролитом, в которых в качестве электродного материала ячеек использовался пористый углеродный материал типа «Бусофит» с удельной поверхностью $1200\text{ м}^2/\text{г}$. Измерения электрических параметров ячеек проводились на стенде многоциклических испытаний параметров образцов ЭСК–2.21 [29, 30].

Расчет удельной энергоемкости ячеек ($E_{\text{уд}}$, Вт · ч/кг) производился по формуле

$$E_{\text{уд}} = \frac{E}{3600m} = \frac{\left(\frac{\epsilon\epsilon_0}{2d} U_{\text{к}}^2 + iU_{\text{к}}t - I_{\text{к}}^2 \frac{R_{\text{ESR}}}{S^2} t \right) S}{3600m}, \quad (3)$$

где m — масса ячейки.

Так как расчеты проводятся для конденсаторов, то $iU_{\text{к}}t = 0$ и формулу (3) можно представить в следующем виде:

$$E_{\text{уд}} = \frac{E}{3600m} = \frac{\left(\frac{\epsilon\epsilon_0}{2d} U_{\text{к}}^2 - I_{\text{к}}^2 \frac{R_{\text{ESR}}}{S^2} t \right) S}{3600m}. \quad (4)$$

По формуле (4) была рассчитана толщина ДЭС, которая составила для образцов с водным электролитом $d_{\text{ср.вод}} \sim 13,8\text{ нм}$ и полимерным электролитом $d_{\text{ср.полимер}} \sim 1,0\text{ нм}$.

Таблица 1 / Table 1

Параметры ячеек с водным и полимерным электролитом
Parameters of cells with aqueous and polymer electrolyte

Номер образца	Геометрическая площадь ткани типа «Бусофит», см ²	Масса ткани типа «Бусофит» с заданными геометрическими размерами, г	Площадь внешней поверхности, м ²	Напряжение заряда, В	Ток заряда / разряда, А	Время, с	Емкость, Ф	Энергоемкость, Вт·ч/кг	ESR, Ом	Масса, г	Рассчитанные в программе значения	
											d, нм	i
Ячейки с водным электролитом (диэлектрическая проницаемость ε _{вод} ~ 80)												
1	60	1,43	1716	2,5	0,15	865	87	4,2	1,47	18	13,95	0
2	81	1,93	2316	2,5	0,15	2000	141	4,9	0,315	25	11,61	0
3	400	9,66	11592	2,5	0,15	6496	521	4,5	0,457	100	15,83	0
Ячейки с полимерным электролитом (диэлектрическая проницаемость ε _{полимер} ~ 8)												
1	75	1,8	2160	4	0,5	460	151	16	1,0	20	1,1	0
2	192	4,61	5532	4,5	0,5	1200	355	21	1,5	46	0,9	0
3	340	8,1	9720	3,5	0,5	2400	570	12	0,3	80	0,6	0

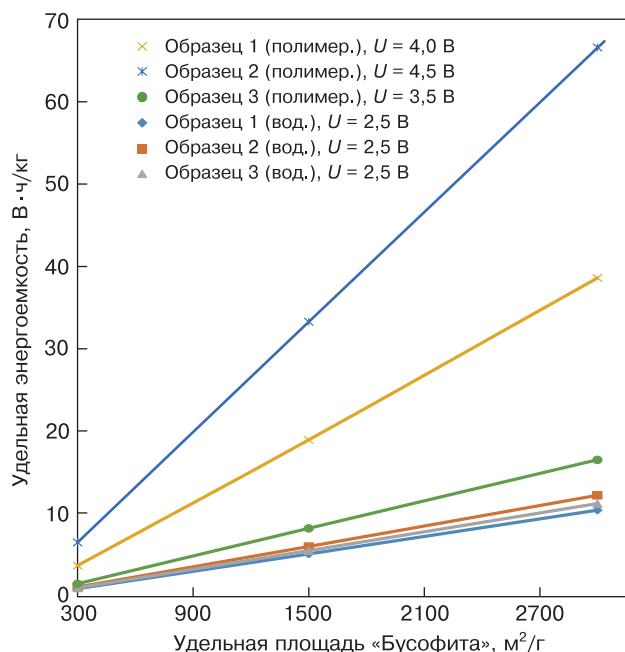


Рис. 3. Зависимость удельной энергоемкости ячеек с водным и полимерным электролитом от удельной площади Бусофита

Fig. 3. Specific energy capacity of water and polymer electrolyte cells as a function of Busofit specific surface area

На основании рассчитанных и экспериментальных величин (см. табл. 1) было исследовано влияние увеличения удельной площади электродного материала от 300 до 3000 м²/г на рост удельной энергоемкости ячеек (рис. 3).

Полученные зависимости дают возможность определить максимальную теоретическую энергоемкость ионисторов. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что существенного прорыва

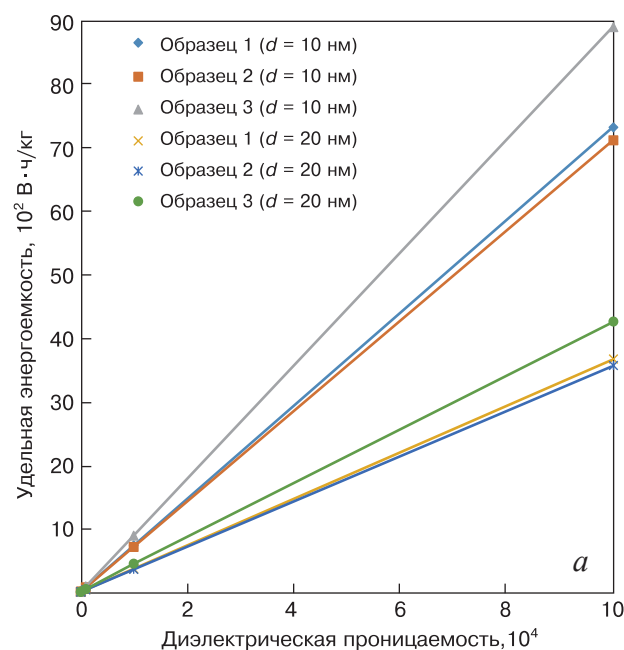


Рис. 5. Зависимость удельной энергоемкости ячеек с полимерным электролитом (а) и водным электролитом (б) от диэлектрической проницаемости при различных толщинах туннельнотонкого диэлектрика

Fig. 5. Specific energy capacity of (a) water and (б) polymer electrolyte cells as a function of dielectric permeability for different thin-tunneling dielectric thickness

по росту энергоемкости на этом пути получить не удалось.

Сверхъемкие конденсаторы с туннельнотонким диэлектриком в ДЭС. У этого типа конденсаторов в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость. Одним из таких материалов может быть полтитанат калия (ПТК). Полтитанат калия, с молярным соотношением $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ от 3,7 до 6,6, представляет собой материал, состоящий из слоистых частиц чешуйчатой формы с поперечным размером 200—800 нм и толщиной 10—40 нм. По проводимости и диэлектрической проницаемости он может обладать свойствами твердых электролитов, полупроводников и диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость может изменяться от 10^3 до 10^9 (рис. 4) [31, 32].

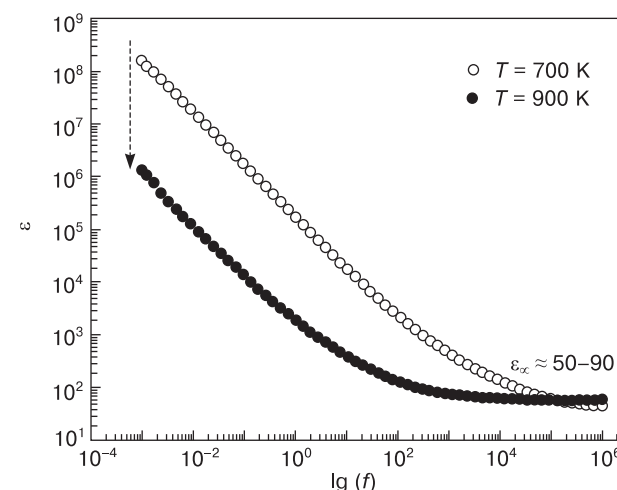
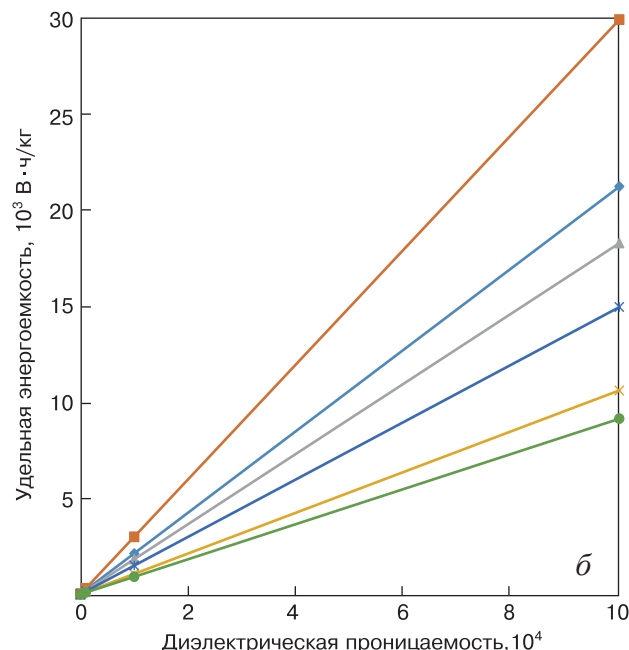


Рис. 4. Полтитанат калия модифицированный Fe

Fig. 4. Potassium polytitanate modified with Fe



Было проведено исследование влияния роста диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 5 \cdot 10^5$) за счет формирования туннельнотонкого диэлектрика толщиной 10—20 нм.

Расчеты проводились для ячеек с удельной площадью электродного материала 1200 м²/г. На рис. 5 представлены зависимости удельной энергоемкости ячеек с водным и полимерным электролитом от диэлектрической проницаемости для различных образцов при напряжении 4,5 В.

Исследование влияния роста диэлектрической проницаемости (до 10^5) за счет формирования туннельнотонкого диэлектрика 10—20 нм показало, что максимальная теоретическая удельная энергоемкости для конденсаторов на водных электролитах может достигать — 9 кВт · ч/кг, для конденсаторов с полимерным электролитом — 30 кВт · ч/кг. Эти результаты являются очень приблизительными, так как математическая модель может еще совершенствоваться за счет учета влияния электролита и рабочего напряжения, которые позволяют осуществить существенный прорыв по росту энергоемкости на этом пути. Причем следует сказать, что при наличии тонкого слоя диэлектрика в ДЭС, может возрастать рабочее напряжение существенно выше, чем у ХИТ. Например, рабочее напряжение алюминиевых конденсаторов возрастает до 1000 В, а танталовых — до 70 В.

Гибридный конденсатор. Энергия в гибридном конденсаторе накапливается в ДЭС и за счет протекания химических реакций. Для расчетов энергоемкости в качестве химически активного материала (**ХАМ**) принималась добавка $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, нанесенная на катодный материал конденсаторов (образец 1, 2, 3), параметры такого катодного материала представлены в табл. 2.

Энергоемкость $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ катода аккумулятора составляет 760 Вт · ч/кг, для ячеек с водным электролитом при напряжении 2,5 В — 500 Вт · ч/кг. Исходя из этого можно вычислить энергоемкость, которую даст добавка ХАМ $m_{\text{ХАМ}}$, составляющая k процентов от массы гибридного конденсатора:

$$E_{m\text{ХИТ}} = E_{\text{ХИТ}} m_{\text{ХАМ}},$$

где $m_{\text{ХАМ}} = k m_{\text{гипр}}$.

Энергоемкость образца конденсатора $E_{m\text{конд}}$, приходящаяся на его массу m , можно вычислить по следующей формуле:

$$E_{m\text{конд}} = E_{\text{уд}} m.$$

Удельные энергоемкости $E_{\text{уд}}$ образцов конденсаторов массами m приведены в табл. 1.

Исходя из того, что масса катодного материала составляет 50 % массы ячейки, массу гибридного образца $m_{\text{гипр}}$ можно вычислить по формуле

$$m_{\text{гипр}} = m + m_{\text{ХИТ}} = m + 0,5m.$$

Удельная энергоемкость гибридного конденсатора с ХАМ определяется формулой

$$E_{\text{гипр}} = \frac{E_{m\text{конд}} + E_{m\text{ХИТ}}}{m_{\text{гипр}}}. \quad (5)$$

В табл. 2 представлены значения рассчитанных удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов при добавлении ХАМ массой 5—50 % от массы ячейки. На рис. 6 представлены зависимости удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов на водном и полимерном электролите при

Таблица 2 / Table 2

Значения удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов при добавлении ХАМ
Values of specific energy capacities of hybrid capacitors with the addition of reactive material

Номер образца	Масса конденсатора, г	Удельная энергоемкость конденсатора без ХАМ $E_{\text{уд}}$, Вт·ч/кг	Удельная энергоемкость гибридного конденсатора при $E_{\text{гипр}}$, Вт·ч/кг			
			Масса ХАМ 5 % от массы гибридного конденсатора	Масса ХАМ 15 % от массы гибридного конденсатора	Масса ХАМ 35 % от массы гибридного конденсатора	Масса ХАМ 50 % от массы гибридного конденсатора
Ячейки с водным электролитом ($\epsilon_{\text{вод}} \sim 80$, $d_{\text{ср.вод}} \sim 13,8$ нм)						
1	18	4,2	28	78	178	253
2	25	4,9	28	78	178	253
3	100	4,5	28	78	178	253
Ячейки с полимерным электролитом ($\epsilon_{\text{полимер}} \sim 8$, $d_{\text{ср.полимер}} \sim 1,0$ нм)						
1	20	16	49	125	276	390
2	46	21	52	128	280	394
3	80	12	46	122	274	388

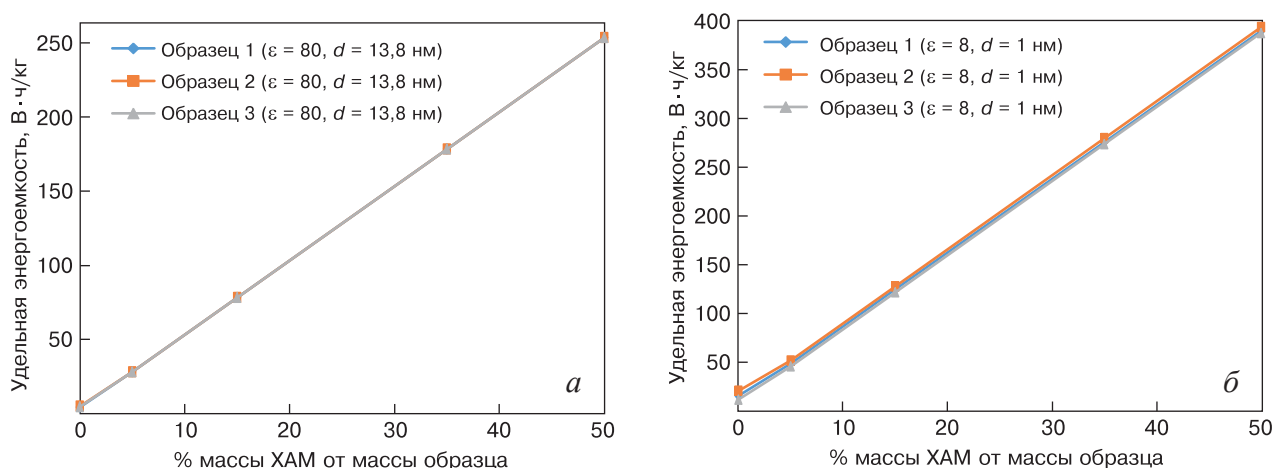


Рис. 6. Зависимость удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов на водном (а) и на полимерном (б) электролите при добавлении ХАМ

Fig. 6. Specific energy capacity of (a) water and (б) polymer electrolyte hybrid capacitors as a function of CAM content

добавлении ХАМ от 0 до 50 % от массы гибридной конденсатора.

Расчеты позволяют сделать вывод о том, что энергоемкость электрохимической ячейки имеет перспективу роста не более 350—400 Вт · ч/кг. Для дальнейшего роста удельной энергоемкости необходимо переходить к конструкции ячейки в виде литий–воздушного ХИТ. Это требует применения новых технологий и материалов. Следует отметить, что и в этом случае тонкопленочные технологии имеют большую перспективу решения поставленной задачи.

Гибридный конденсатор с туннельнотонким диэлектриком в ДЭС. Для этого типа конденсаторов в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость, а энергия накапливается в ДЭС и

за счет протекания химических реакций. Были рассчитаны удельные энергоемкости гибридных конденсаторов с туннельнотонким диэлектриком в ДЭС с диэлектрической проницаемостью 10^3 для ячеек с водным электролитом и 10^2 — с полимерным (табл. 3, рис. 7). В качестве ХАМ использовался $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$.

При использовании традиционных катодных материалов, даже при разработке новых перспективных анодов (см. рис. 2), когда катодная масса может возрасти на 5—10 % за счет снижения массы анода на ту же величину, существенного роста получить не удастся.

Если использовать перспективные конструкции электролитических ячеек типа литий–воздушных ХИТ, ситуация может существенно

Таблица 3 / Table 3

Значения удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с высокой диэлектрической проницаемостью при добавлении ХАМ

Values of specific energy capacities of hybrid capacitors with high dielectric constant with the addition of reactive material

Номер образца	Масса конденсатора, г	Удельная энергоемкость конденсатора без ХАМ $E_{уд}$, Вт·ч/кг	Удельная энергоемкость гибридного конденсатора при $E_{гидр}$, Вт·ч/кг			
			Масса ХАМ 5 % от массы образца	Масса ХАМ 15 % от массы образца	Масса ХАМ 35 % от массы образца	Масса ХАМ 50 % от массы образца
Ячейки с водным электролитом ($\epsilon_{вод} \sim 10^3$, $d_{ср.вод} \sim 13,8$ нм)						
1	18	53	60	110	210	285
2	25	52	60	110	210	285
3	100	65	68	118	218	293
Ячейки с полимерным электролитом ($\epsilon_{полимер} \sim 10^2$, $d_{ср.полимер} \sim 1,0$ нм)						
1	20	212	179	255	407	521
2	46	299	237	313	465	579
3	80	182	159	235	287	501

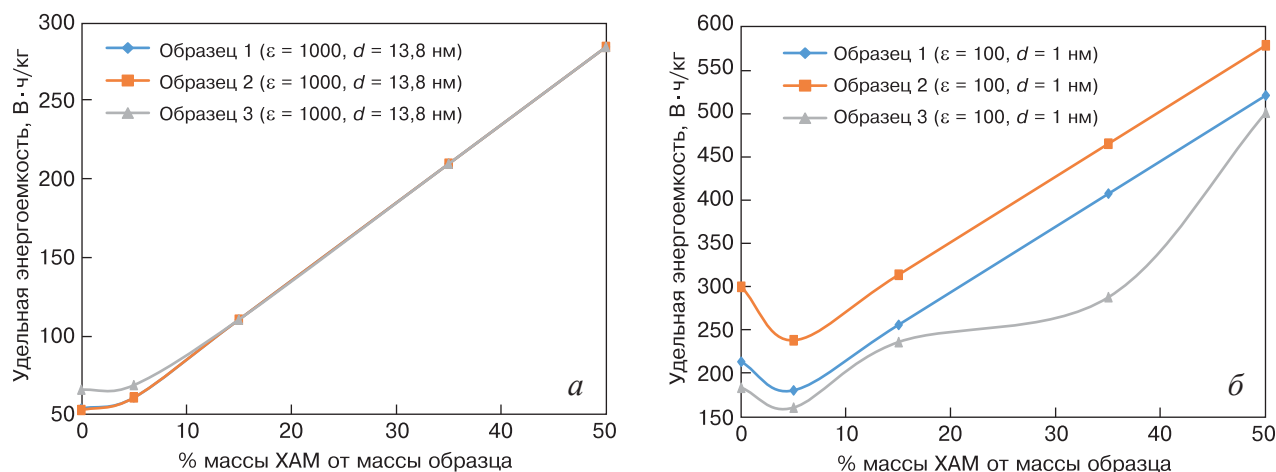


Рис. 7. Зависимость удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с высокой диэлектрической проницаемостью на водном (а) и полимерном (б) электролите при добавлении ХАМ

Fig. 7. Specific energy capacity of (a) water and (b) polymer electrolyte high dielectric permeability hybrid capacitors as a function of CAM content

улучшаться. Однако в этом случае перспектива создания таких электролитических ячеек требует новых технологических подходов. Одним из вариантов такого технологического комплекса могут быть тонкопленочные технологии.

Были рассчитаны удельные энергоемкости гибридных конденсаторов с металл–воздушной системой ZnO и LiO₂ (табл. 4 и 5) и построены зависимости (рис. 8 и 9). Энергоемкости воздушного ХИТ с ZnO составляют 902 Вт·ч/кг, LiO₂ — 10811 Вт·ч/кг, с полимерным электролитом (см. табл. 5) и 9130 Вт·ч/кг для ячеек с водным электролитом с напряжением 2,5 В.

Из приведенных расчетов следует, что даже при использовании туннельнотонкого диэлектрика с относительно низкой диэлектрической проницаемостью при использовании традиционной химически активной массы уже возможно полу-

чить ХИТ с удельной энергоемкостью на уровне 400—500 Вт·ч/кг, а если применять конструкцию литий–воздушного ХИТ, удельная энергоемкость резко возрастет.

Теоретический анализ перспективных электролитических ячеек позволяет сделать вывод о необходимости создания тонкопленочного технологического комплекса, обеспечивающего создание нового поколения электродных материалов, конструкция которых представляет собой углеродную матрицу с высокоразвитой поверхностью, где находится туннельнотонкий диэлектрик, на поверхности которого размещен ХАМ. Основная задача такого технологического комплекса состоит в умении наносить функциональные наноструктурированные слои на углеродную матрицу, имеющую высокую удельную поверхность (450—500 м²/г и выше). При этом достижение высокой удельной энергоем-

Таблица 4 / Table 4

Значения удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с металл–воздушной системой ZnO
Values of specific energy capacities of hybrid capacitors with metal–air system ZnO

Номер образца	Масса конденсатора, г	Удельная энергоемкость конденсатора без ХАМ $E_{уд}$, Вт·ч/кг	Удельная энергоемкость гибридного конденсатора при $E_{гидр}$, Вт·ч/кг			
			Масса ХАМ 5 % от массы образца	Масса ХАМ 15 % от массы образца	Масса ХАМ 35 % от массы образца	Масса ХАМ 50 % от массы образца
Ячейки с водным электролитом ($\epsilon_{вод} \sim 10^3$, $d_{ср.вод} \sim 13,8$ нм)						
1	18	53	80	170	351	486
2	25	52	80	170	351	486
3	100	65	88	179	359	494
Ячейки с полимерным электролитом ($\epsilon_{полимер} \sim 10^2$, $d_{ср.полимер} \sim 1,0$ нм)						
1	20	212	186	276	457	592
2	46	299	244	334	515	650
3	80	182	166	256	437	572

Таблица 5 / Table 5

Значения удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с металл–воздушной системой LiO_2
Values of specific energy capacities of hybrid capacitors with LiO_2 metal–air system

Номер образца	Масса конденсатора, г	Удельная энергоемкость конденсатора без ХАМ $E_{\text{уд}}$, Вт·ч/кг	Удельная энергоемкость гибридного конденсатора при $E_{\text{гибр}}$, Вт·ч/кг			
			Масса ХАМ 5 % от массы образца	Масса ХАМ 15 % от массы образца	Масса ХАМ 35 % от массы образца	Масса ХАМ 50 % от массы образца
Ячейки с водным электролитом ($\epsilon_{\text{вод}} \sim 10^3$, $d_{\text{ср.вод}} \sim 13,8$ нм)						
1	18	53	492	1404	3230	4600
2	25	52	492	1404	3230	4600
3	100	65	500	1413	3239	4608
Ячейки с полимерным электролитом ($\epsilon_{\text{полимер}} \sim 10^2$, $d_{\text{ср.полимер}} \sim 1,0$ нм)						
1	20	212	682	1763	3925	5547
2	46	299	740	1821	3983	5605
3	80	182	662	1743	3905	5527

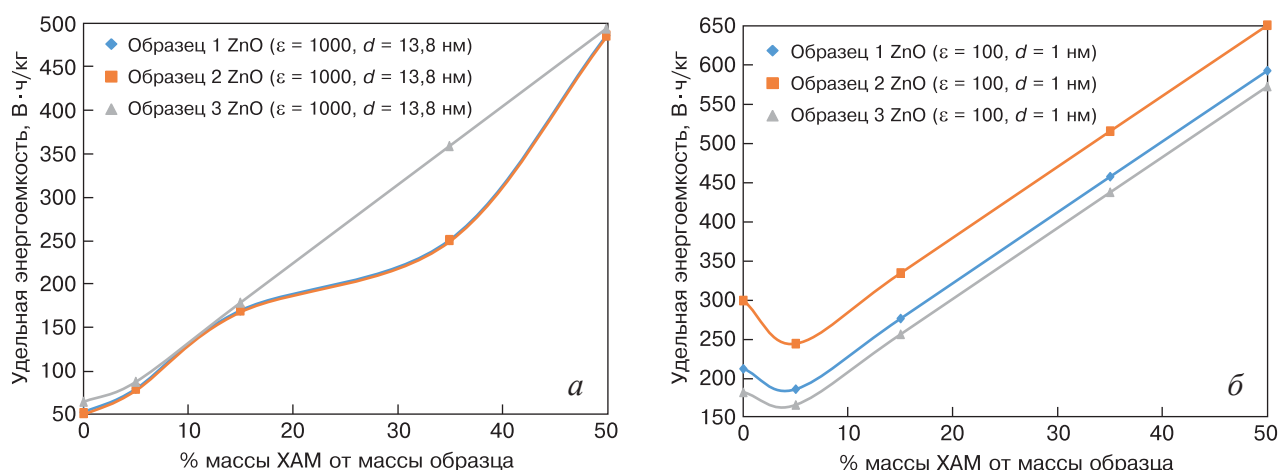


Рис. 8. Зависимость удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов на водном (а) и полимерном (б) электролите с металл–воздушной системой ZnO

Fig. 8. Dependence of the specific energy capacities of hybrid capacitors on water (a) and polymer (б) electrolytes with metal–air system ZnO

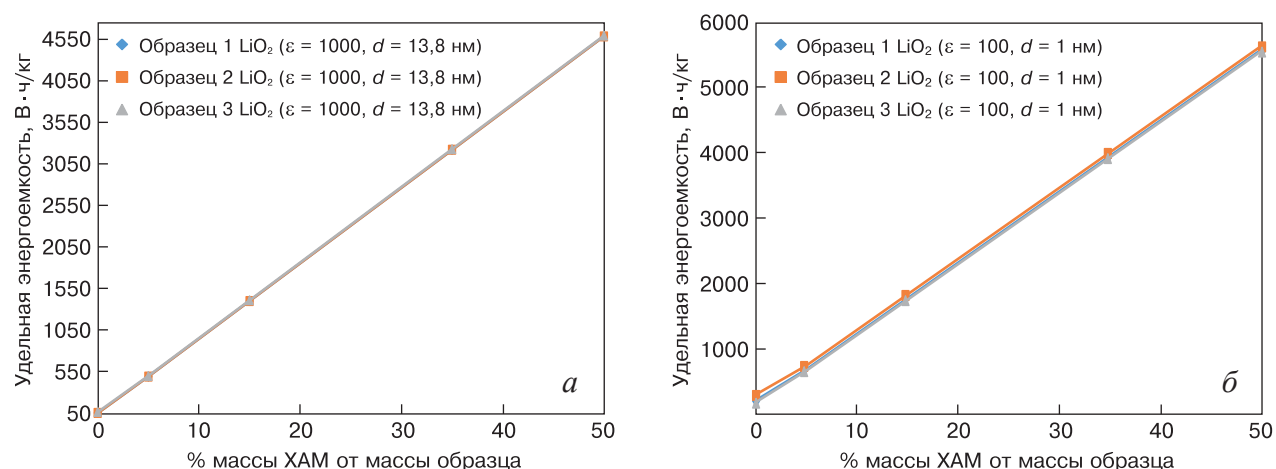


Рис. 9. Зависимость удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов на водном (а) и полимерном (б) электролите с металл–воздушной системой LiO_2

Fig. 9. Dependence of the specific energy capacities of hybrid capacitors on water (a) and polymer (б) electrolytes with metal–air system LiO_2

кости, по результатам теоретического анализа, получается за счет создания гибридного конденсатор с туннельнотонким диэлектриком в ДЭС и ХИТ, в котором используется в качестве ХАМ литий или его сплавы. Для решения поставленной задачи необходимо иметь технологический комплекс, который обеспечивает формирование матрицы с высокой удельной поверхностью, где сформирован туннельнотонкий диэлектрик, на котором расположен ХАМ. Перспективным направлением является тонкопленочная технология, поэтому разрабатываются теоретическое обоснование и физико-химические основы этой технологии.

Разработка технологического комплекса

Разработка и исследование пластичной углеродной матрицы для электродных материалов конденсаторных структур. В работе рассматривается тонкопленочная технология производства ХИТ, СКС и гибридных СКС на основе унифицированного электродного материала, которая обосновывается при разработке физико-математической модели.

В результате использования тонкопленочной технологии нанесения активного слоя на высоко-развитую поверхность углеродной матрицы, существует возможность на порядки снизить внутреннее сопротивление электролитических ячеек. В связи с тем, что тепловыделение в системе за счет прохождения в ней электрического тока определяется по формуле

$$Q = I^2 R,$$

происходит резкое снижение температуры и, соответственно повышается безопасность эксплуатации электролитических ячеек.

Таким образом, перспективным электродным материалом для гибридных конденсаторных структур является наноструктурированный электродный материал, который представляет собой матрицу на основе углерода, заполненную наноструктурированным ХАМ.

На основании того, что гибкая матрица имеет высокую удельную поверхность, накопление энергии в электродном материале происходит по двум механизмам: за счет протекания электрохимической реакции и в ДЭС.

Металлизация углеродной матрицы происходит в два этапа:

На первом этапе нанесение слоя титана происходит в вакууме по магнетронной технологии на рулонной установке типа УМРМ-1 [30, 33].

Титан выбран как материал, имеющий низкие весовые характеристики и обеспечивающий, в дальнейшем, формирование на его основе полтитанатов натрия и калия. Эти материалы, при соответствующей обработке, позволяют получить покрытие с высокой диэлектрической проницаемостью (более 10^6).

На втором этапе для проработки более глубоких слоев и формирования нужной наноструктуры используется электроимпульсная технология.

Комплект технологического оборудования модели УМРМ-1 (рис. 10) предназначен для металлизации углеродного материала типа «Бусофит Т-40», изготавливаемого в виде ткани для электролитической ячейки.

Оборудование создано для эксплуатации в умеренном и холодном климате (УХЛ) категории размещения 4 по ГОСТ 15150-69 в помещениях с температурой воздуха $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ и влажностью $(60 \pm 15)\%$.



Рис. 10. Вакуумная установка УМРМ-1

Fig. 10. Vacuum unit UMRM-1

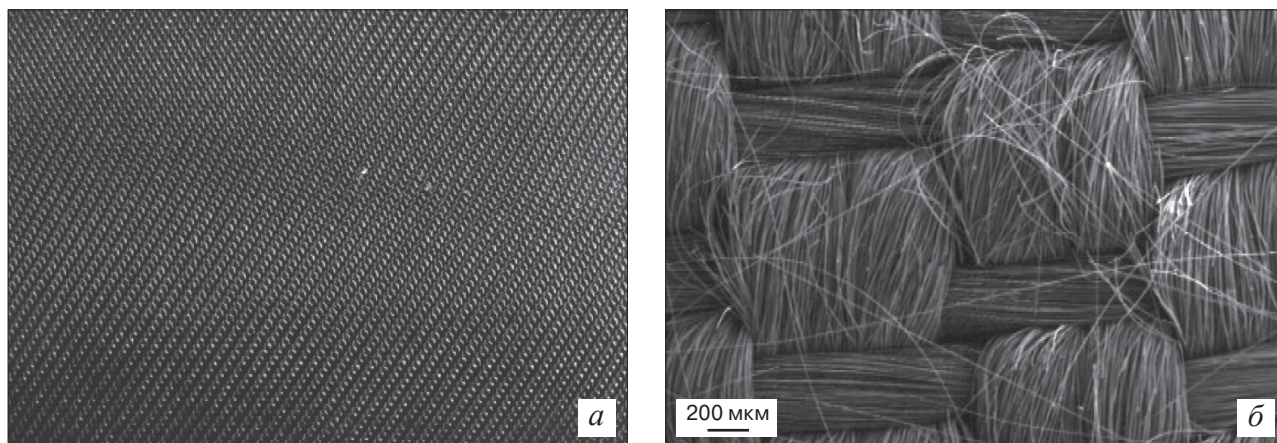


Рис. 11. Фотография исходной ткани типа «Бусофит» без покрытия (а) и с покрытием (б)
Fig. 11. Photo of the original fabric of the Busofit type without coating (a) and coated (b)

Питание оборудования осуществляется от трехфазной четырехпроводной сети с нейтральным проводом напряжением 380/220 В, частотой 50 Гц. Нормы качества электроэнергии по ГОСТ 13109–87.

В основе работы оборудования лежит способ вакуумного распыления титана с помощью магнетронных источников и конденсации его паров на углеродный материал типа «Бусофит Т–40», перематываемый в вакуумной камере модуля над тремя зонами испарения [30].

На рис. 11, а представлены фотографии поверхности исходного углеродного материала типа «Бусофит» без покрытия, а на рис. 12 фотографии и снимки, сделанные с помощью электронного микроскопа с нанесенным слоем металла на поверхность материала типа «Бусофит». Слой металла выполняет одновременно функцию токосъемника [30].

На рис. 12 отчетливо видна отдельно взятая нить ткани типа «Бусофит» с нанесенным слоем титана.

Слой металла на ткани типа «Бусофит» снижает внутреннее сопротивление и увеличивает емкость электролитической ячейки. Вторая, существенно более сложная технологическая задача — это нанесение слоя металла на каждую ниточку — решается за счет интеграции вакуумных технологий металлизации с электроимпульсными технологиями формирования наночастиц в жидкой среде. При этом на осаждаемой поверхности вырастает пленка, имеющая столбчатую структуру с сильно развитой поверхностью.

На сегодняшний день минимальная толщина ткани типа «Бусофит» в экспериментальном исполнении составляет 250—300 мкм, что соответствует 45—50 слоям отдельно взятых нитей, располо-

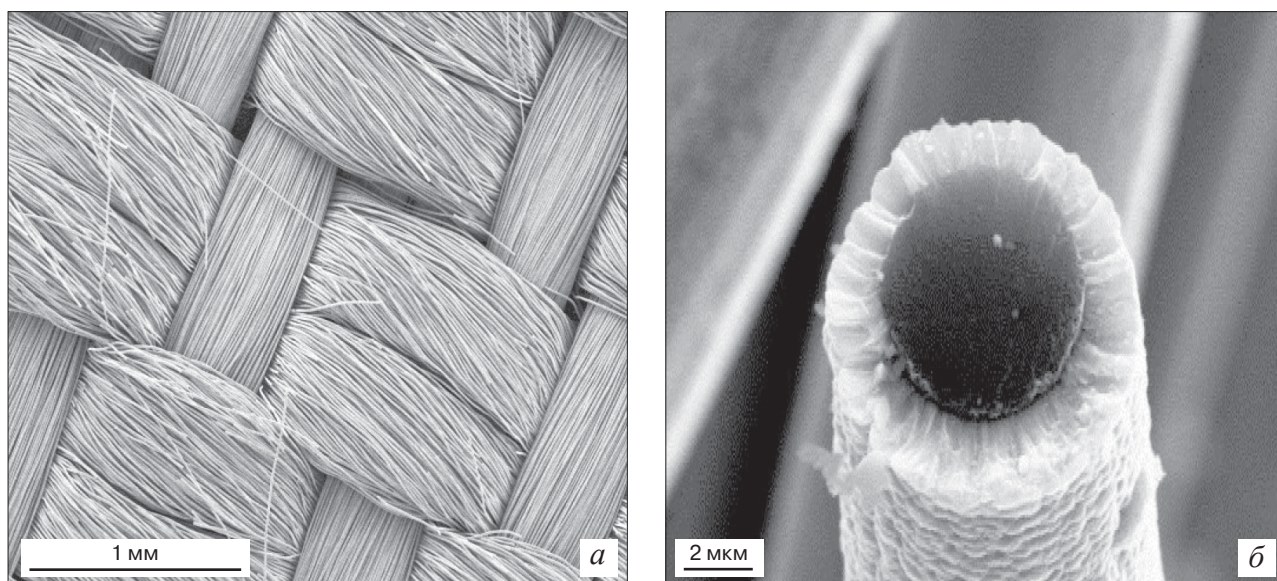


Рис. 12. Фотография ткани типа «Бусофит» с нанесенным слоем титана:
а — обычное фото; б — снимок с электронного микроскопа.
Толщина нити — 6,131 мкм, слоя металла — 2,052 мкм

Fig. 12. Photograph of Busofit type fabric with titanium layer applied: (a) regular photo; (b) electron micrograph. Thread thickness is 6.131 μm , metal layer is 2.052 μm



Рис. 13. Внешний вид электродного узла электроимпульсной установки формирования наночастиц в жидкой среде

Fig. 13. Appearance of the electrode unit of the electric pulse installation for the formation of nanoparticles in a liquid medium

женных друг над другом. Поэтому полностью (на всю глубину) нанести сплошной слой металла на каждую нить в вакууме не удастся. В этом случае используется технология осаждения наночастиц из жидкой фазы. На рис. 13 представлен основной элемент оборудования для получения наночастиц в жидкой фазе, на рис. 14 — наночастицы серебра в дистиллированной воде.

Для решения этой задачи была разработана технология нанесения покрытий из жидкой фазы, когда исходная ткань полностью погружается в жидкость, содержащую наночастицы металла, которые затем позиционируются на отдельно взятые нити.

На рис. 15 представлены снимки металлизированных волокон ткани типа «Бусофит», полученные с помощью электронного микроскопа наночастицами серебра.

Как видно, серебро на поверхности нити формируется в виде крупных наночастиц и кристаллитов, развивая поверхность волокна. На рис. 16 показана нить ткани типа «Бусофит», покрытая слоем алюминия, который сформировался из наночастиц алюминия.

В процессе исследования были получены слои цинка (рис. 17) и магния на углеродной матрице.

Полученные электродные материалы были использованы в СКС с ДЭС, внешний вид которых представлен на рис. 16. Было показано, что емкость

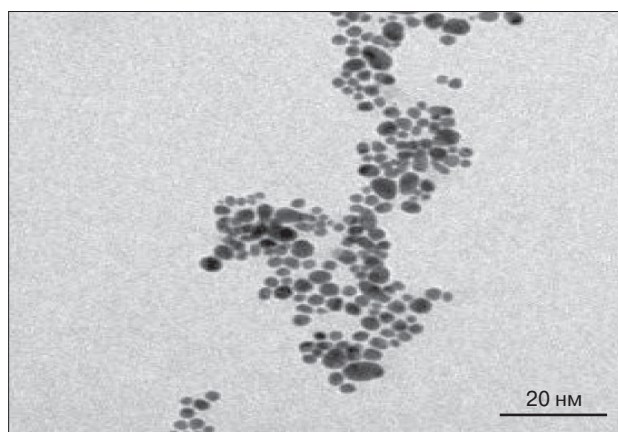


Рис. 14. Наночастицы серебра в дистиллированной воде

Fig. 14. Silver nanoparticles in distilled water

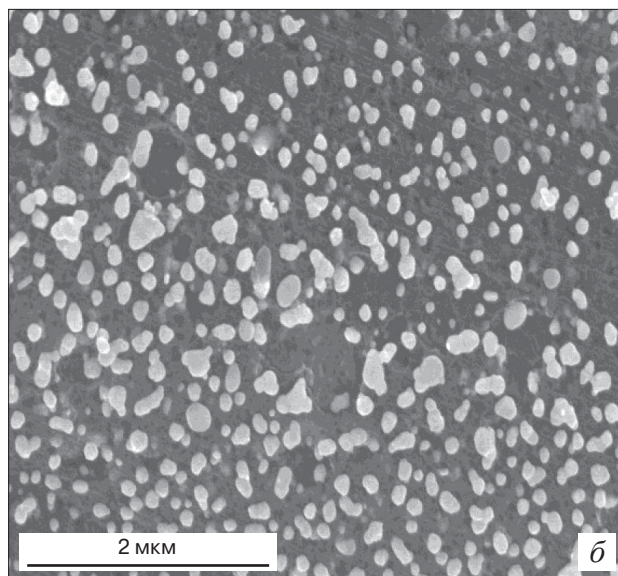
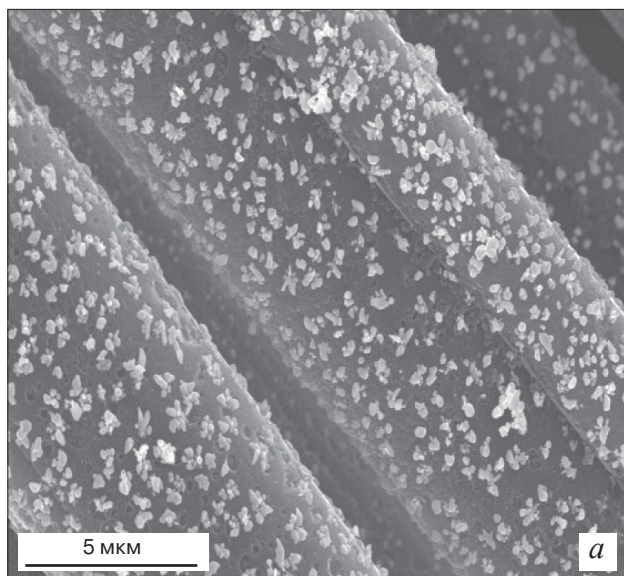


Рис. 15. Комплексная металлизация ткани типа «Бусофит»: нанесение титана в вакууме (а) и нанесение серебра и никеля (б)
Fig. 15. Complex metallization of Busofit type fabric: (a) vacuum titanium application and (b) silver and nickel application

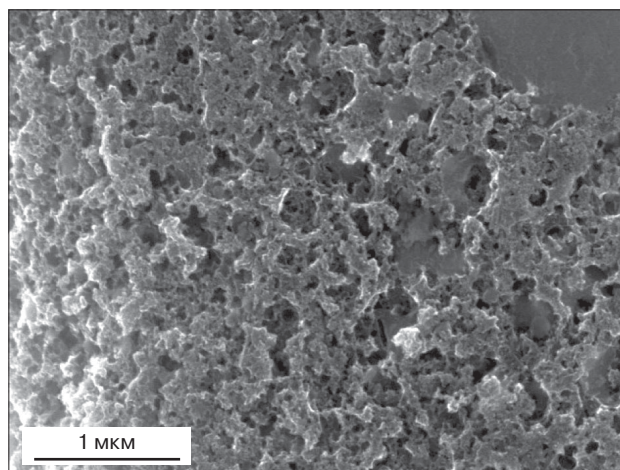
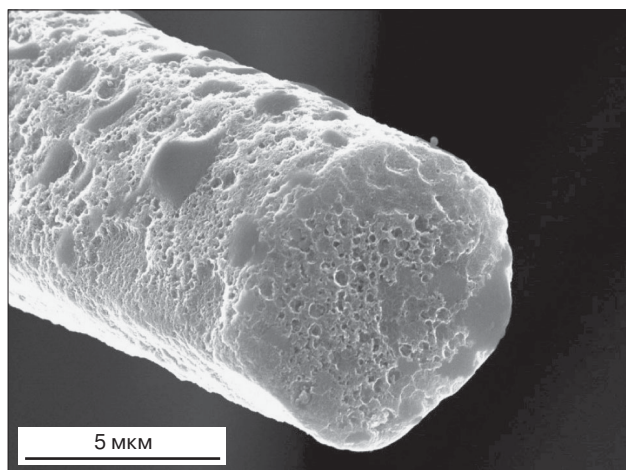


Рис. 16. Нить углеродной матрицы с наноструктурированным слоем алюминия

Fig. 16. Carbon matrix thread with nanostructured aluminum layer

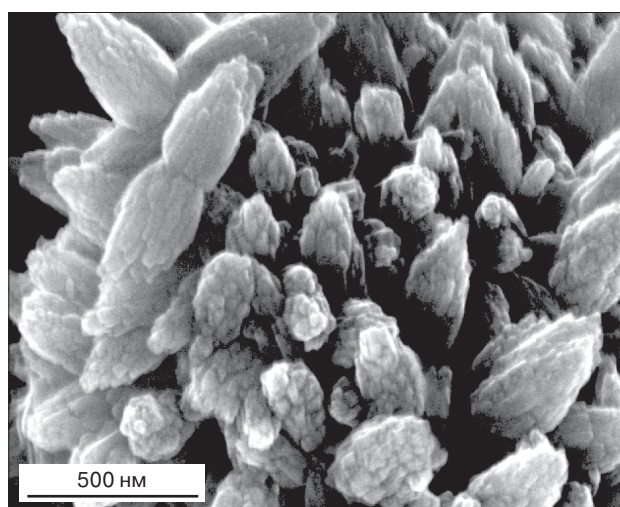
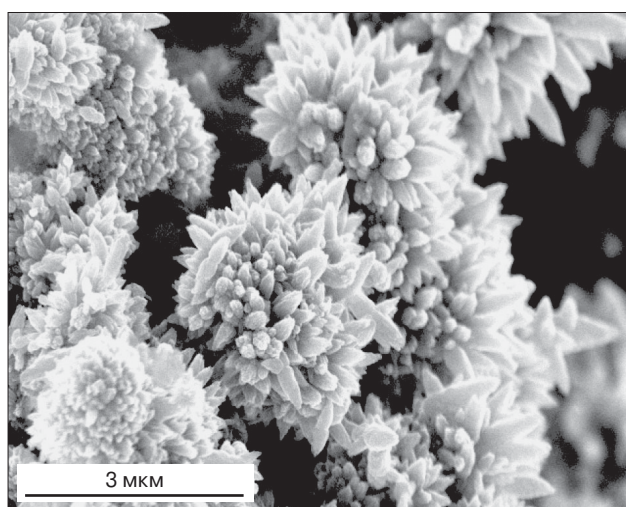


Рис. 17. Нить углеродной матрицы с наноструктурированным слоем цинка

Fig. 17. Carbon matrix thread with nanostructured zinc layer

конденсатора зависит в первую очередь от величины поверхности электродных материалов (рис. 18, кривая 1) [29, 30]. Нанесение слоя металла на ткань типа «Бусофит» приводит к снижению внутреннего

сопротивления и увеличению удельной емкости электролитической ячейки.

Можно сделать предположение о том, что снижение электрического сопротивления конденса-

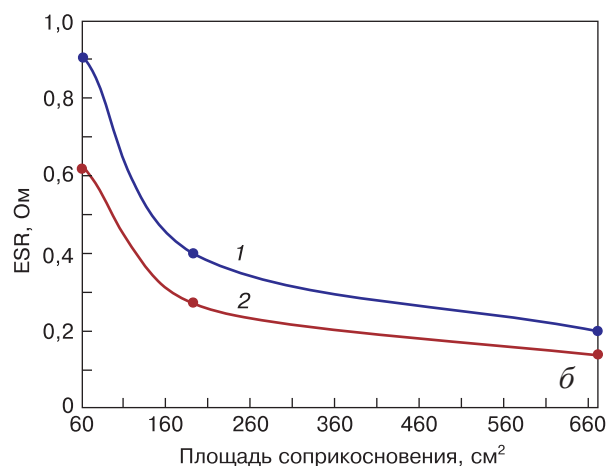
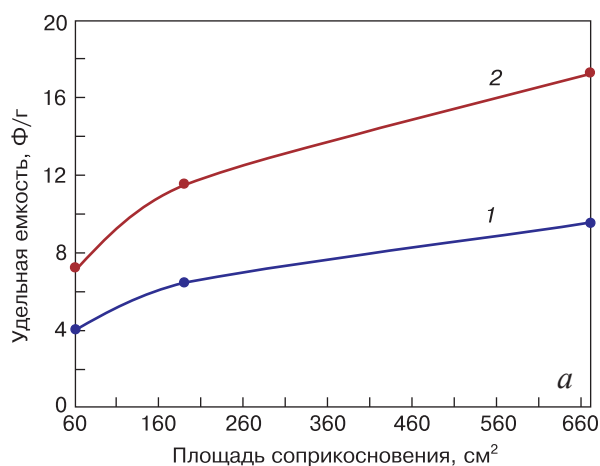


Рис. 18. Зависимость удельной электрической емкости (а) и электрического сопротивления конденсаторной структуры ESR (б) от площади соприкосновения электродных материалов в ячейке: 1 — без металлизации; 2 — с металлизацией

Fig. 18. Dependence of the specific electric capacitance (a) and the electric resistance of the capacitor structure ESR (б) on the contact area of the electrode materials in the cell: (1) without metallization; (2) with metallization

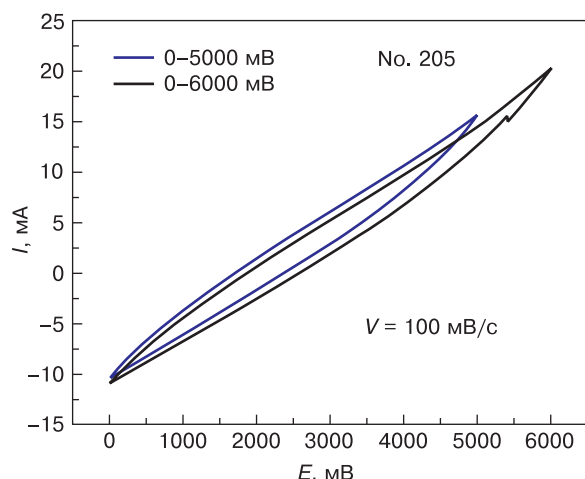


Рис. 19. Циклическая вольтамперограмма (скорость изменения потенциала 10 мВ/с) симметричного накопителя энергии с модифицированными титаном электродами

Fig. 19. Cyclic voltammogram (potential change rate 10 mV/s) of a symmetrical energy storage device with titanium-modified electrodes

торной структуры приводит к увеличению удельной энергоемкости, а тонкопленочные технологии, в отличие от традиционных толстопленочных технологий, в широких пределах могут обеспечивать управление этим параметром. Конденсаторные структуры после сборки тренировали на измерительном стенде в целях удаления следов воды для увеличения рабочего напряжения. В результате увеличилось рабочее напряжение до 4,5–5 В. Это соответствует максимальной удельной энергоемкости 25–30 Вт·ч/кг. В данной конструкции теоретически возможно повышение рабочего напря-

жения выше 5 В при сборке в «сухой» комнате при полном отсутствии влаги. В этом случае удельная энергоемкость ячейки может превысить удельную энергоемкость свинцовых аккумуляторов.

Циклирование макетных образцов (рис. 19) до 50 циклов и более показало устойчивую работу в области напряжений от 0 до 4000 мВ. Признаков разложения электролита в указанном интервале напряжений не наблюдалось. Такие же результаты были получены и для области напряжений от 0 до 6000 мВ (см. рис. 19), которые характеризуются отсутствием признаков электрохимического изменения электролита и окислительно-восстановительных реакций на электродах [31–33].

Заключение

Рассмотрены перспективные конструкции электролитических ячеек для накопления электрической энергии. Показано, что существенное увеличение удельной энергоемкости возможно в конденсаторах с туннельнотонким диэлектриком в двойном электрическом слое и в гибридных конденсаторах, в которых в ДЭС входит туннельнотонкий диэлектрик.

Предложен тонкопленочный технологический комплекс формирования наноструктурированных материалов на углеродной матрице с развитой удельной поверхностью, который имеет возможность изготавливать такие электролитические ячейки и обеспечивать необходимую динамику роста их удельной энергоемкости.

Библиографический список / References

1. Склезнев А.А. Анализ основных тенденций развития химических источников тока и других накопителей энергии. Отчет, шифр «ТОК». М.; 2017.
2. Skleznev A.A. Analysis of the main trends in the development of chemical current sources and other energy storage devices. Moscow; 2017. (In Russ.)
3. Слепцов В.В., Зинин Ю.В., Дителева А.О. Перспективы развития мобильной энергетики. *Успехи в химии и химической технологии*. 2019; 33(1(211)): 28–30.
4. Sleptsov V.V., Zinin Yu.V., Diteleva A.O. Future development of the mobile energy. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019; 33(1(211)): 28–30. (In Russ.)
5. Zhang X., Qu N., Yang S., Lei D., Liu A., Zhou Q. Cobalt induced growth of hollow MOF spheres for high performance super-capacitors. *Materials Chemistry Frontiers*. 2021; (5): 482–491. <https://doi.org/10.1039/D0QM00597E>
6. Liu X., Shi C., Zhai C., Cheng M., Liu Q., Wang G. Cobalt-based layered metal-organic framework as an ultrahigh capacity supercapacitor electrode material. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016; 8(7): 4585–4591. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10781>
7. Yang J., Ma Z., Gao W., Wei M. Layered structural co-based MOF with conductive network frames as a new super-capacitor electrode. *Chemistry-A European Journal*. 2017; 23(3): 631–636. <https://doi.org/10.1002/chem.201604071>
8. Zhang Y., Wang Y., Xie Y.-L., Cheng T., Lai W., Pang H., Huang W. Porous hollow Co_3O_4 with rhombic dodecahedral structures for high-performance supercapacitors. *Nanoscale*. 2014; 6(23): 14354–14359. <https://doi.org/10.1039/c4nr04782f>
9. Mukhiya T., Ojha G.P., Dahal B., Kim T., Chhetri K., Lee M., Chae S.-H., Muthurasu A., Tiwari A.P., Kim H.Y. Designed assembly of porous cobalt oxide/carbon nanotubes on electrospun hollow carbon nanofibers network for supercapacitor. *ACS Applied Energy Materials*. 2020; 3: 3435–3444. <https://doi.org/10.1021/acsaeam.9b02501>
10. Lebedeva N., Di Persio F., Boon-Brett L. Lithium-ion battery value chain and related opportunities for Europe. EUR 28534 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg; 2017: JRC105010. 25 p. <https://doi.org/10.2760/6060>
11. Лебедев Е.А. Разработка процессов формирования и исследование свойств элементов выделения тепла и накопления энергии для термоэлектрических батарей. Дисс. ... канд. техн. наук. М.; 2017. 184 с.
12. Lebedev E.A. Development of formation processes and research of properties of elements of heat generation and energy storage for thermoelectric batteries. Diss. Cand. Sci. (Eng). Moscow; 2017. 184 p. (In Russ.)
13. Hou S., Lian Y., Bai Y., Zhou Q., Ban Ch., Wang Zh., Zhao J., Zhang H. Hollow dodecahedral $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{NiO}$ derived

from ZIF-67 for supercapacitor. *Electrochimica Acta*. 2020; 341: 136053. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136053>

11. Bai X., Liu J., Liu Q., Chen R., Jing X., Li B., Wang J. In-situ fabrication of MOF-derived co-co layered double hydroxide hollow Nanocages/Graphene composite: a novel electrode material with superior electrochemical performance. *Chemistry—A European Journal*. 2017; 23(59): 14839—14847. <https://doi.org/10.1002/chem.201702676>

12. Kim T., Song W., Son D.-Y., Ono L.K., Qi Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019; 7(7): 2942. <https://doi.org/10.1039/c8ta10513h>

13. Deng X., Li J., Ma L., J. Sha, Zhao N. Three-dimensional porous carbon materials and their composites as electrodes for electrochemical energy storage systems. *Materials Chemistry Frontiers*. 2019; (11): 2221—2245. <https://doi.org/10.1039/C9QM00425D>

14. Kim T., Song W., So Y., Qi Y. Liniu-ion batteries: outloo and hybridized technologies. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019; 7(7): 292. <https://doi.org/10.1039/D3TA01384G>

15. Chernysheva M.N., Rychagov A.Yu., Kornilov D.Yu., Tkachev S.V., Gubin S.P. Investigation of sulfuric acid intercalation into thermally expanded graphite in order to optimize the synthesis of electrochemical graphene oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020; 858: 113774. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113774>

16. Shang W., Yu W., Tan P., Chen B., Wu Zh., Xud H., Ni M. Achieving high energy density and efficiency through integration: progress in hybrid zinc batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019; 7(26): 15564. <https://doi.org/10.1039/C9TA04710G>

17. Козьменкова А.Я. Положительные электроды литий-кислородных аккумуляторов на основе бинарных соединений титана. Дисс. ... канд. техн. наук. М.; 2018. 147 с.

Koz'menkova A.Ya. Positive electrodes of lithium-oxygen batteries based on binary titanium compounds. Diss. Cand. Sci. (Eng.). Moscow; 2018. 147 p. (In Russ.)

18. Гороховский А.В., Палагин А.И., Панова Л.Г., Устинова Т.П., Бурмистров И.Н., Аристов Д.В. Производство субмикро-наноразмерных полититанатов калия и композиционных материалов на их основе. *Нанотехника*. 2009; (3(19)): 38—44.

Gorokhovskiy A.V., Palagin A.I., Panova L.G., Ustinova T.P., Burmistrov I.N., Aristov D.V. Manufacturing submicro-nanoscale potassium polytitanates and composite materials based on them. *Nanotekhnika = Nanotechnics*. 2009; (3): 38—44. (In Russ.)

19. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratio. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008; 91(9): 3058—3065. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>

20. Miller J.R., Simon P. Materials science: electrochemical capacitors for energy management. *Science*. 2008; 321(5889): 651—652. <https://doi.org/10.1126/science.1158736>

21. Chen X., Paul R., Dai L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. *National Science Review*. 2017; 4(3): 453—489. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx009>

22. Choi J.U., Voronina N., Sun Y.-K., Myung S.-T. Recent progress and perspective of advanced high-energy co-less Ni-rich cathodes for Li-ion batteries: Yesterday, to-

day, and tomorrow. *Advanced Energy Materials*. 2020; 10(42): 2002027. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002027>

23. Wen P., Gong P., Sun J., Wang J., Yang S. Design and synthesis of Ni-MOF/CNT composites and rGO/carbon nitride composites for an asymmetric supercapacitor with high energy and power density. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015; 3(26): 13874. <https://doi.org/10.1039/C5TA02461G>

24. Xu J., Yang C., Xue Y., Wang C., Cao J., Chen Z. Facile synthesis of novel metal-organic nickel hydroxide nanorods for high performance supercapacitor. *Electrochimica Acta*. 2016; 211: 595—602.

25. Wu J., Wei F., Sui Y., Qi J., Zhang X. Interconnected NiS-nanosheets@ porous carbon derived from Zeolitic-imidazolate frameworks (ZIFs) as electrode materials for high-performance hybrid supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(38): 19237—19245.

26. Ji F., Jiang D., Chen X., Pan X., Kuang L., Zhang Y., Alameh K., Ding B. Simple in-situ growth of layered Ni₃S₂ thin film electrode for the development of high-performance supercapacitors. *Applied Surface Science*. 2017; 399: 432—439. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.106>

27. Javed M.S., Aslam M.K., Asim S., Batool S., Idrees M., Hussain Sh., Shah S.Sh.Ah., Saleem M., Mai W., Hu Ch. High-performance flexible hybrid-supercapacitor enabled by pairing binder-free ultrathin Ni-Co-O nanosheets and metal-organic framework derived N-doped carbon nanosheets. *Electrochimica Acta*. 2020; 349: 136384. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136384>

28. Zheng L., Song J., Ye X., Wang Y., Shi X., Zheng H. Construction of self-supported hierarchical NiCo-S nanosheet arrays for supercapacitors with ultrahigh specific capacitance. *Nanoscale*. 2020; 12(25): 13811—13821. <https://doi.org/10.1039/d0nr02976a>

29. Слепцов В.В., Кукушкин Д.Ю., Куликов С.Н., Дителева А.О. Тонкопленочные нанотехнологии в создании источников энергоснабжения. *Вестник машиностроения*. 2021; (2): 65—67. <https://doi.org/10.36652/0042-4633-2021-2-65-67>

Sleptsov V.V., Kukushkin D.Yu., Kulikov S.N., Diteleva A.O. Thin film nanotechnologies for creating power supply sources. *Vestnik mashinostroyeniya*. 2021;(2):65—67. (In Russ.). <https://doi.org/10.36652/0042-4633-2021-2-65-67>

30. Sleptsov V.V., Kozhitov L.V., Muratov D.G., Popkova A.V., Savkin A.V., Diteleva A.O., Kozlov A.P. Thin film vacuum technologies for a production of highly capacitive electrolytic capacitors. *Journal of Physics Conference Series*. 2019; 1313: 012051. *Materials of 26th Inter. conf. on Vacuum Technique and Technology. 18—20 June 2019, St. Petersburg, Russian Federation*. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1313/1/012051>

31. Гоффман В.Г., Слепцов В.В., Гороховский А.В., Горшков Н.В., Ковынева Н.Н., Севрюгин А.В., Видулова М.А., Байняшев А.М., Макарова А.Д., Зо Лвин Ч. Накопители энергии с бусофитовыми электродами, модифицированными титаном. *Электрохимическая энергетика*. 2020; 20(1): 20—32. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-1-20-32>

Goffman V.G., Sleptsov V.V., Gorokhovskiy A.V., Gorshkov N.V., Kovyneva N.N., Sevryugin A.V., Vikulova M.A., Bainyashev A.M., Makarova A.D., Zaw Lwin K. Energy storage with titanium modified busopytic electrodes. *Elektrokhimicheskaya Energetika*. 2020; 20(1): 20—32. (In Russ.). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-1-20-32>

32. Elinson V.M., Shchur P. Study of the surface of antimicrobial barrier layers based on fluorocarbon and carbon films. In: Astashynski V.M., Gusarov A.V., Cherenda N.N., eds. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2022; 4(26): 11—26. <https://doi.org/10.1615/HighTempMat-Proc.2022043894>

33. Sleptsov V., Diteleva A. Thin-film technology for creating flexible supercapacitor electrodes based on a carbon matrix. *High Temperature Material Processes*. 2020; 24(3): 167—171. <https://doi.org/10.1615/HighTempMat-Proc.2020035840>

Информация об авторах / Information about the authors

Слепцов Владимир Владимирович — доктор техн. наук, профессор, зав кафедрой радиоэлектроники, телекоммуникаций и нанотехнологий, Московский авиационный институт, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1171-336X>; e-mail: 08fraktal@inbox.ru

Vladimir V. Sleptsov — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology, Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1171-336X>; e-mail: 08fraktal@inbox.ru

Кожитов Лев Васильевич — доктор техн. наук, профессор, профессор кафедры технологии материалов электроники, 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

Lev V. Kozhitov — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Professor of the Department of Technology of Materials of Electronics, 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

Дителева Анна Олеговна — старший преподаватель, кафедра радиоэлектроники, телекоммуникаций и нанотехнологий, Московский авиационный институт, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0819-6517>; e-mail: anna.diteleva@mail.ru

Anna O. Diteleva — Senior Lecturer, Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology, Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0819-6517>; e-mail: anna.diteleva@mail.ru

Кукушкин Дмитрий Юрьевич — канд. техн. наук, доцент, кафедра радиоэлектроники, телекоммуникаций и нанотехнологий, Московский авиационный институт, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6968-1495>; e-mail: Skyline34@nxt.ru

Dmitry Yu. Kukushkin — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology, Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6968-1495>; e-mail: Skyline34@nxt.ru

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

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

Поступила в редакцию 24.05.2023; поступила после доработки 25.06.2023; принята к публикации 05.07.2023
Received 24 May 2023; Revised 25 June 2023; Accepted 5 July 2023

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ /
PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 3. С. 234—247.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202305.529

УДК 621.315.592

**Барьеры для инжекции электронов и дырок
из подложки кремния
в ВЧ–магнетронно напыленные пленки $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$**

© 2023 г. К. В. Феклистов^{1,2,✉}, А. Г. Лемзяков³, А. А. Шкляев^{1,4},
Д. Ю. Протасов^{1,5}, А. С. Дерябин¹, Е. В. Спесивцев¹, Д. В. Гуляев¹,
А. М. Пугачев⁶, Д. Г. Есаев¹

¹ *Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук,
просп. Акад. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Российская Федерация*

² *ООО«АИР», ул. Ученых, д. 9, Новосибирск, 630090, Российская Федерация*

³ *Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера
Сибирского отделения Российской академии наук,
просп. Акад. Лаврентьева, д. 11, Новосибирск, 630090, Российская Федерация*

⁴ *Новосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, д. 2, Новосибирск, 630090, Российская Федерация*

⁵ *Новосибирский государственный технический университет,
просп. Карла Маркса, д. 20, Новосибирск, 630073, Российская Федерация*

⁶ *Институт автоматики и электрометрии
Сибирского отделения Российской академии наук,
просп. Акад. Коптюга, д. 1, Новосибирск, 630090, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: kos@isp.nsc.ru

Аннотация. Пленки $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ были напылены на подложки кремния с помощью ВЧ–магнетронного распыления–осаждения. Для подложек кремния как n –, так и p –типа проводимости токи через полученные МОП–структуры ($\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}/\text{In}$ –контакт) были описаны в рамках модели термоэмиссии основных носителей через барьер с коррекцией приложенного напряжения на потенциал, падающий в кремнии. С помощью измерения температурной зависимости прямых токов при малом, подбарьерном смещении были найдены барьеры для инжекции электронов и дырок из кремния в пленки, равные 0,14 и 0,3 эВ, соответственно. Полученный невысокий барьер для дырок объясняется наличием плотности дефектных состояний, которые простираются от края зоны валентности в запрещенную зону $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ и создают там канал проводимости для дырок. Наличие плотности дефектных состояний в запрещенной зоне $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ подтверждается данными фотолюминесценции в соответствующем интервале энергий 1,55–3,0 эВ. Выполнен анализ зонной структура гетероперехода $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$. На его основе установлен энергетический интервал между электронами в зоне проводимости $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ и дырками в канале проводимости в запрещенной зоне, равный 1,56 эВ.

Ключевые слова: кремний, оксид индия, эрбий, тонкие пленки, гетеропереход, зонная структура, разрыв зон, барьер, инжекция, термоэмиссия, электроны, дырки

Благодарности: Оптические измерения выполнены в рамках гос. задания FWGW–2022–00005. Работа выполнена при финансовой поддержке ФСИ (грант 4235ГС1/70543 от 27.10.2021), а также при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075–15–2020–797 (13.1902.21.0024)). Электрические измерения выполнены с использованием оборудования ЦКП «ВТАН» НГУ. Оптические измерения были частично выполнены на оборудовании ЦКП «Высокоразрешающая спектроскопия газов и конденсированных сред» ИАиЭ СО РАН. Напыление пленок выполнено в ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ «Комплекс ВЭПП–4 – ВЭПП–2000» в ИЯФ СО РАН. Мишень для напыления была изготовлена Phildal Holding Co., Ltd., Китай. Авторы благодарят Э.Д. Жанаева и Н.В. Дудченко за химическую обработку и термообработку образцов.

Для цитирования: Феклистов К.В., Лемзяков А.Г., Шкляев А.А., Протасов Д.Ю., Дерябин А.С., Спесивцев Е.В., Гуляев Д.В., Пугачев А.М., Есаев Д.Г. Барьеры для инжекции электронов и дырок из подложки кремния в ВЧ–магнетронно напыленные пленки $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(3): 234–247. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202305.529>

The barriers for electron and hole injection from Si substrate into the RF magnetron–deposited $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ films

K. V. Feklistov^{1,2,✉}, A. G. Lemzyakov³, A. A. Shklyayev^{1,4}, D. Yu. Protasov^{1,5},
A. S. Deryabin¹, E. V. Spesivsev¹, D. V. Gulyaev¹, A. M. Pugachev⁶, D. G. Esaev¹

¹ *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
13 Acad. Lavrentieva Ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation*

² *Academ Infrared LLC, 9 Uchenykh Str., Novosibirsk 630090, Russian Federation*

³ *Budker Institute of Nuclear Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
11 Acad. Lavrentieva Ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation*

⁴ *Novosibirsk State University, 1 Pirogova Str., Novosibirsk 630090, Russian Federation*

⁵ *Novosibirsk State Technical University,
20 Karla Marksa Ave., Novosibirsk 630073, Russian Federation*

⁶ *Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
1 Acad. Koptug Ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation*

✉ Corresponding author: kos@isp.nsc.ru

Abstract. The $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ films were deposited on Si substrates by the RF magnetron sputtering technique. For the Si substrates of both *n*– and *p*–type the current through the MOS–structure ($\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}/\text{In}$ –contact) was described by the thermionic emission of the main currents over the barrier, with the correction of the applied voltage into the partial voltage drop in silicon. By the temperature dependence measurements of the forward currents at small under–barrier biases the barriers for the current injection from Si into the films were found equal to the 0.14 eV and 0.3 eV for the electrons and holes accordingly. The obtained small barrier for the holes is described by the presence of the defect state density. It tails from the valence band maximum into the $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ band gap and provides there the conduction channel for holes. The defect state density in the $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ band gap is proved by the PL

data in the respective energy range 1.55–3 eV. The band analysis for the hetero-structure Si/In₂O₃ : Er is performed. It gives the energy gap between the electrons in the In₂O₃ : Er conduction band and the holes in the band gap channel equal to the 1.56 eV.

Keywords: silicon, indium oxide, erbium, thin films, heterojunction, band structure, band discontinuity, barrier, injection, thermoemission, electrons, holes

Acknowledgments: Optical measurements were conducted under State Assignment FWGW–2022–00005. The work was financially supported by the FSI (Grant 4235GS1/70543 as of 27.10.2021) and by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. 075–15–2020–797 (13.1902.21.0024)). Electrical measurements were carried out on facilities of the VTAN Joint Use Center of the Novosibirsk State University. Part of optical measurements were conducted on equipment of the Joint Use Center for High-Resolution Spectroscopy of Gases and Condensed Media of the Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. Films were deposited at the Siberian Center for Synchrotron and Terahertz Radiation Joint Use Center on the VEPP–4 – VEPP–2000 Complex Unique Research Installation of the Institute of Nuclear Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. The sputtering target was manufactured by Phildal Holding Co., Ltd., China. The Authors are grateful to E.D. Zhanaev and N.V. Dudchenko for chemical and thermal treatment of the specimens.

For citation: Feklistov K.V., Lemzyakov A.G., Shklyayev A.A., Protasov D.Y., Deryabin A.S., Spesivsev E.V., Gulyaev D.V., Pugachev A.M., Esaev D.G. The barriers for electron and hole injection from Si substrate into the RF magnetron-deposited In₂O₃ : Er films. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(3): 234–247. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202305.529>

Введение

Внедрение оптической системы передачи данных по типу оптоволоконной связи непосредственно в микропроцессоры будет, по-видимому, следующим шагом развития вычислительных систем. Так, в 2015 г. был продемонстрирован процессор с обменом данными между ядром и модулем памяти по одной оптоволоконной линии с заведением в процессор внешнего лазера [1, 2]. Для промышленной реализации этой системы требуется интеграция светодиодов (СД) с длинной волны в окне прозрачности оптоволоконных линий (1,5 мкм) непосредственно в микропроцессоры, т. е. на кремний [3, 4].

Общепринятый подход к решению этой задачи в мире заключается в технологически сложном переносе хорошо отработанного материала светодиодов A^{III}B^V (InGaAs) на кремниевую подложку: или перенос и связывание с подложкой с помощью так называемого бондинга (*bonding*) [3, 4], или непосредственный рост методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [3, 5, 6]. Это технологически сложный и дорогостоящий, но надежный перспективный подход. На текущий момент работы на этом направлении находятся на стадии устранения деградации — старения материала [6–8]. И даже получен выдающийся результат: создан светодиод, стабильный при непрерывной работе при $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1200 ч, и сделана экстраполяция времени непрерывной работы СД на отказ 22 года [9]. Несмотря на значительные успехи на этом направ-

лении еще предстоит подтвердить полученную выше оценку непрерывной работы СД на отказ, особенно в температурных условиях эксплуатации процессоров до 90 °C. Однако сложность и дороговизна переноса технологии A^{III}B^V на кремний пока сдерживает их промышленное применение в процессорах и мотивирует научное сообщество на поиск пусть менее эффективных, чем A^{III}B^V, но более дешевых альтернативных решений.

Одним из технологически простых и недорогих альтернативных направлений является применение ионов эрбия Er³⁺ с их внутрицентровым переходом $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ на длине волны 1,54 мкм [10, 11] в окне прозрачности оптоволоконных линий.

Начиная с первых работ Н. Ennen [12], развивался прямой подход: внедрение атомов эрбия (Er) непосредственно в кремний (Si : Er) [13–16]. Этот подход имеет преимущество простоты и совместимости с кремниевой технологией. Однако, несмотря на значительные усилия мирового научного сообщества, созданные таким образом СД обладали крайне низкой квантовой эффективностью [15, 16], непригодной для практических применений. Во-первых, по причине технологической сложности сильного легирования кремния атомами эрбия в оптически активном состоянии [13, 17, 18]. А вторая нерешенная проблема — это температурное гашение фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре в результате процесса обратного де-возбуждения иона эрбия с рождением электрон-дырочной пары в решетке кремния без эмиссии фотона (так называемый *back transfer* [13, 19, 20]).

Из литературы известно, что наблюдаемые в кремнии процессы девозбуждения эрбия подавлены в диэлектриках, поскольку ФЛ эрбия наблюдается при комнатной температуре в целом ряде диэлектриков [13]. На этом основаны оптоволоконные лазеры и усилители, в которых атомы Er находятся в оптоволокне — диэлектрике на основе SiO_2 [21]. Только в оптоволокне возбуждение Er осуществляется оптической накачкой внешними СД $A^{III}B^V$. Между тем, необходимо получить электрическую накачку Er пропусканием тока. Ранее была продемонстрирована электролюминесценция (ЭЛ) эрбия и целого ряда других редкоземельных элементов в оксиде кремния [22, 23] и других диэлектриках, таких как Si_3N_4 [24], TiO_2 [25] и др., при их возбуждении горячими электронами по ударному механизму в сильных электрических полях. Было найдено сечение ударного возбуждения эрбия высокоэнергетичными электронами $6 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ [22]. Но большой барьер для инжекции электронов из кремния в такие диэлектрики ($\sim 3,2 \text{ эВ}$ для Si/SiO_2) дает в результате низкие токи инжекции и большие рабочие электрические поля [22—24]. Кроме того, возбуждение эрбия горячими электронами по ударному механизму крайне неэффективно по сравнению с возбуждением по механизму рекомбинации электронно-дырочных пар.

В ряде работ показана принципиальная возможность получения при комнатной температуре ЭЛ ионов Er в оптически прозрачных проводящих оксидах, например в ZnO [26] и TiO₂ [27], с возбуждением Er по механизму рекомбинации электронно–дырочных пар. Однако связанные с дефектами решетки уровни в запрещенной зоне ZnO оказываются оптически активными в видимом диапазоне [26]. Что касается TiO₂, то в нем через связанные с дефектами уровни в запрещенной зоне возбуждаются уровни Er³⁺ видимого диапазона [27]. Все это делает основное инфракрасное (**ИК**) излучение на длине волны 1,54 мкм в них неэффективным. Эти работы ставят задачу выбора более подходящего оксида для возбуждения в нем атомов эрбия по эффективному механизму рекомбинации электронно–дырочных пар. В качестве тестируемого оксида был выбран оксид индия, легированный эрбием (In₂O₃ : Er). Выбор основан на том, что ФЛ Er в оксиде индия при комнатной температуре наблюдалась в литературе [28, 29], в том числе и нами [30]. А родственный материал ИТО (In₂O₃ : SnO₂) давно известен и отработан в качестве оптически прозрачных проводящих слоев [31, 32].

Первой задачей на этом направлении является создание условий для инжекции обоих типов носителей заряда (электронов и дырок) из кремния в пленки $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$. Для этого необходимо найти высоты барьеров для инжекции носителей заряда на гетерогранице $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$. Литературные

данные по разрывам зон на гетерогранице Si/In₂O₃ редки и дают большой разброс значений. Так, теоретический расчет дает отрицательный барьер для электронов, следующих из кремния в оксид индия [33]. С помощью измерения напряжения холостого хода и тока короткого замыкания солнечного элемента на основе гетероперехода Si/In₂O₃ было установлено электронное сродство In₂O₃ — 4,45 эВ [34]. Сравнение с электронным сродством Si (4,05 эВ) также дает отрицательный барьер для инжекции электронов. Однако в той же работе [33] авторы ссылаются на неопубликованные данные для барьера для электронов Si/In₂O₃, который составляет +0,61 эВ. Для родственного материала на гетероструктуре *p*-Si/In₂O₃: Mo с помощью измерения *C*—*V*-характеристик был установлен разрыв зон проводимости +0,86 эВ [35].

Несмотря на значительный разброс литературных данных, и учитывая естественный n -тип проводимости нелегированного In_2O_3 [36, 37], обусловленный собственными дефектами — вакансиями кислорода, а также известное применение n -типа проводимости легированного $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (ITO) в качестве оптически прозрачных проводящих слоев и контактов [31, 32], можно ожидать небольшой барьер для инжекции электронов в $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3$.

В предшествующей работе авторов [30] был найден барьер для инжекции электронов из подложки кремния n -типа проводимости в пленки $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ $\Phi_{\text{ef}} = 0,14$ эВ (рис. 1). Это небольшой ба-

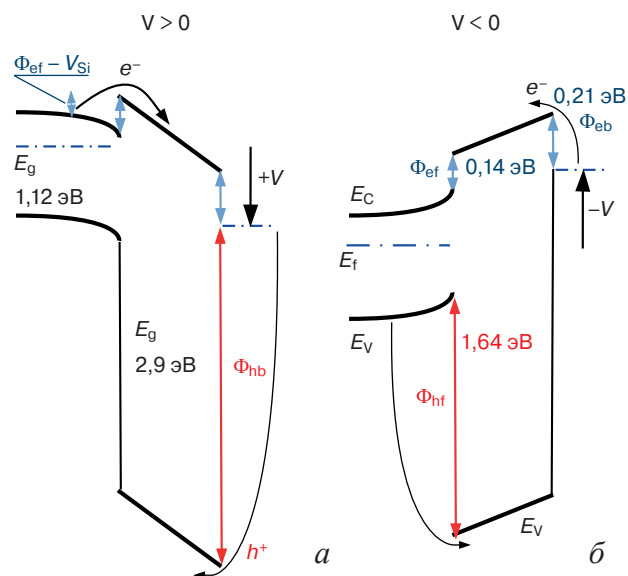


Рис. 1. Схематичные зонные диаграммы для гетероструктур n -Si/In₂O₃: Ег для прямых (а) и обратных (б) смещений, с отмеченными установленными [30] барьерами для инжекции электронов из кремния и In-контакта на поверхности и предполагаемыми барьерами для инжекции дырок

Fig. 1. Schematic band diagrams of n -Si/ In_2O_3 :Er heterostructure for (a) forward and (b) reverse bias showing earlier estimated [30] electron injection barrier 1 between silicon and In_2O_3 :Er film (0.14 eV) and barrier 2 between surface indium contact and film (0.21 eV)

рьер, через который можно легко реализовать инжекцию электронов. Но его величина ставит под сомнение возможность инжекции дырок из кремния. Если исходить из известных в литературе значений ширины запрещенной зоны кремния $E_{\text{gSi}} = 1,12$ эВ и фундаментальной ширины запрещенной зоны оксида индия $E_{\text{gIn}_2\text{O}_3} = 2,69 \div 2,93$ эВ [38, 39], то барьер для инжекции дырок из кремния в пленку $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ должен быть равен разрыву зон валентностей (E_V) этих материалов, т. е. составлять примерно 1,64 эВ (см. рис. 1, б). При таком большом барьере для дырок реализовать одновременную встречную инжекцию и транспорт электронов и дырок в пленке $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ выглядит, на первый взгляд, невозможным.

Цель работы — нахождение прямым электрическим методом барьера для инжекции дырок из подложки кремния p -типа проводимости в пленки (Φ_{hf} для $p\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$). А так же уточнение зонной структуры гетероперехода $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ (рис. 1) с учетом найденных барьеров для электронов и дырок.

Образцы и методы исследования

Пленки $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ напыляли на подложки кремния n - и p -типа проводимости: КЭФ 7,5 и КДБ 7,5 соответственно, с ориентацией поверхности (100). С целью подлегирования обратного контакта в обратную сторону пластин n - и p -типа проводимости была выполнена имплантация ионов As^+ с энергией 100 кэВ и дозой 10^{15} см^{-2} и ионов B^+ с энергией 30 кэВ и дозой 10^{15} см^{-2} соответственно и последующая термообработка при температуре 1000 °С в течение 1 ч в инертной среде газа аргона (Ar). Перед напылением пленок пластины кремния подвергали химической обработке по так называемому RCA-процессу [40].

Напыление пленок $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ на кремниевую подложку выполняли методом высокочастотного (ВЧ-, RF, *RadioFrequency*) магнетронного распыления-осаждения на установке VOC Edwards Auto 500 из мишени $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ с содержанием эрбия в мишени 1 %. Основной режим напыления был следующий:

- поток Ar 8 sccm, поток O_2 2 sccm (1 sccm = 1 станд. см³/мин.);
- рабочее давление в камере $P = 6 \cdot 10^{-3}$ мбар;
- мощность на магнетроне $W_{\text{RF}} = 120$ Вт;
- частота блока питания 13,56 МГц;
- температура подложки 100 °С;
- время осаждения $t = 50$ мин.

В этом режиме на подложки n -типа проводимости осаждали пленки $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ толщиной 200 нм. На подложки кремния p -типа — пленки $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ толщиной 60 нм в режиме со следующими отличиями: поток Ar 20 sccm, поток O_2 20 sccm,

$W_{\text{RF}} = 100$ Вт, но обеспечивающем в итоге одинаковую структуру пленок.

Микроструктура пленок [30] представляет из себя массив нанонитей диаметром порядка 10 нм, плотно сгруппированных в пучки (отдельные наностолбцы диаметром 50—100 нм), простирающиеся от подложки к поверхности. Все нанонити имеют объемноцентрированную кубическую кристаллическую решетку In_2O_3 (PDF № 01-071-2194), но индивидуальную ориентацию в каждой нанонити [30].

Лицевые металлические индиевые контакты напыляли через маску $0,7 \times 0,7 \text{ мм}^2$. Обратный контакт к подложке был выполнен напылением In без маски на всю площадь с обратной стороны.

Вольт-амперные характеристики (**ВАХ**) и их температурные зависимости для структур $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}/\text{In}$ -контакт были измерены на оборудовании Keithley 4200-SCS и Keithley 2400, оснащенном модулем контроля температуры Linkam LTS420E PB4.

Для возбуждения стационарной ФЛ использовался He—Cd-лазер с длиной волны 325 нм и плотностью мощности 1 Вт/см². Спектр излучения измеряли с помощью спектрометра на основе двойного монохроматора СДЛ-1, оснащенного ФЭУ. Измерения проводили при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Вольт-амперные характеристики структур $n\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$. На рис. 2, а представлены ВАХ структур на подложке кремния n -типа проводимости ($n\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$) от комнатной температуры и выше: 300, 350, 360 К. При малых положительных (прямых) смещениях (от 0 до +0,5 В) на верхний контакт ток через структуру определяется инжекцией электронов из кремния n -типа через прямой барьер (Φ_{ef}) на границе $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ в пленку (так называемый подбарьерный режим, см. рис. 1, а). Поскольку высота барьера уменьшается от приложенного напряжения ($\Phi_{\text{ef}} - V_{\text{Si}}$, где V_{Si} — падение потенциала в кремнии, см. рис. 1, а), то ток через барьер характеризуется экспоненциальным ростом от приложенного напряжения. Кроме того, в подбарьерном режиме ток через барьер растет с ростом температуры (см. рис. 2, а) в интервале $0 < V < 0,5$ В. Это определяется высокоэнергетичным «хвостом» Больцмановского распределения электронов в кремнии: чем выше температура, тем больше электронов, которые преодолевают барьер, тем выше ток, согласно модели электронной термоэмиссии [41]. При достаточно больших прямых смещениях $0,5 < V < 2$ В (см. рис. 2, а) изгиб зон в кремнии начинает превышать высоту барьера (рис. 3, а), и все носители-электроны из подложки начинают свободно преодолевать барьер (надба-

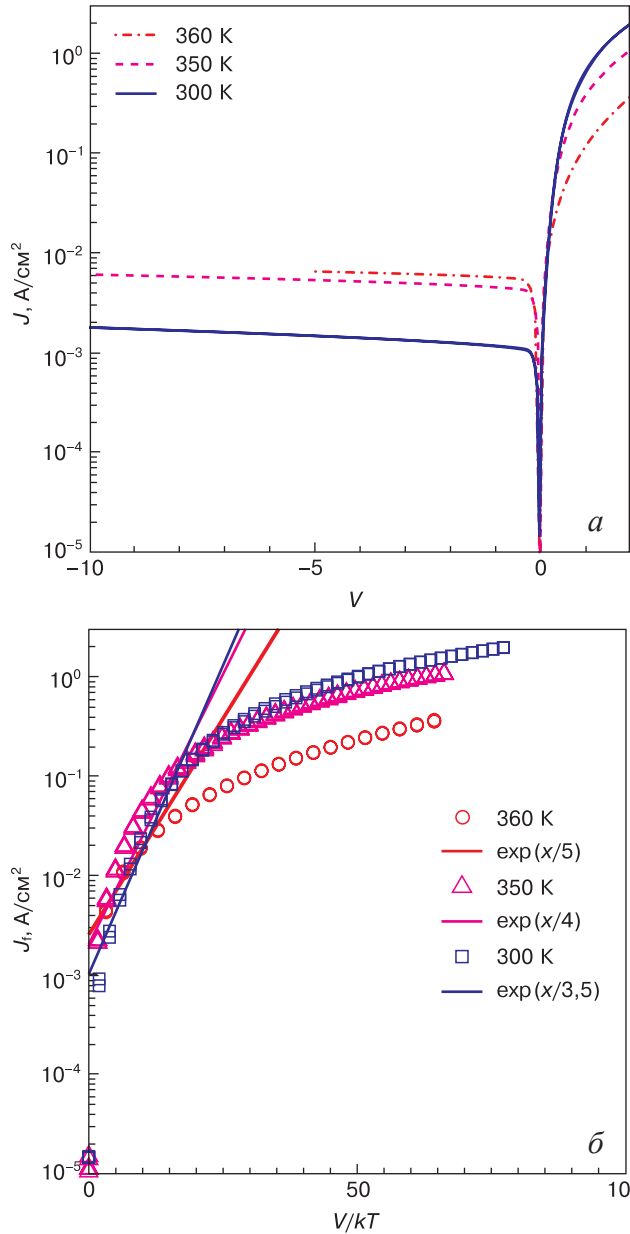


Рис. 2. Анализ ВАХ структур Si/In₂O₃:Er/In-контакт для подложки кремния *n*-типа проводимости:

a — ВАХ при различных температурах в прямом (+*V*) и обратном (–*V*) смещении; *б* — аппроксимация прямых (+*V*) токов (J_f) через барьер, согласно уравнению (1б); *в* — скорректированная аппроксимация прямых (+ V_{Si}) токов J_f через барьер, согласно уравнению (3)

Fig. 2. Analysis of Si/In₂O₃:Er/In-contact structure I–V curves for *n* type conductivity silicon substrates: (a) I–V curves for different temperatures for forward (+*V*) and reverse (–*V*) bias; (б) approximation of forward (+*V*) currents (J_f) through the barrier as per Eq. (1b); (в) corrected approximation of forward (+ V_{Si}) currents J_f through the barrier as per Eq. (3)

рьерный режим). В надбарьерном режиме ток через структуру определяется сопротивлением области пространственного заряда (**ОПЗ**) кремния и сопротивлением пленки In₂O₃:Er. Зависимость тока от температуры в надбарьерном режиме обратная зависимости в подбарьерном режиме: с ростом температуры ток уменьшается. Это определяется температурной зависимостью проводимости, а точнее подвижности носителей: чем выше температура, тем меньше подвижность, поскольку подвижность при повышенных температурах в основном определяется рассеянием носителей заряда на фононах решетки [36].

При отрицательных (обратных) смещениях на верхний In-контакт электроны из металла инжектируются в пленку через обратный барьер (Φ_{eb}) на границе In/In₂O₃:Er (см. рис. 1, б). При достаточно высоких температурах (от комнатной и выше) обратные токи имеют насыщающийся характер

(см. рис. 2, а) в соответствии с моделью термоэмиссии через барьер [41]:

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{V}{nkT}\right) - 1 \right]. \quad (1a)$$

Для прямой ветви и $V > 3kT$ упрощенное выражение (1a) имеет вид растущей экспоненты:

$$J = J_s \exp\left(\frac{V}{nkT}\right), \quad (1б)$$

где V — приложенное напряжение; n — фактор неидеальности; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, К; J_s — обратный ток насыщения, определяемый как:

$$J_s = A^R T^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right), \quad (2)$$

где Φ — высота барьера; A^R — постоянная Ричардсона ($A^R = 120$ А/(см² · К²) для электронов в кремнии и $A^R = 30$ А/(см² · К²) для дырок в кремнии [41]).

На рис. 2, б представлена аппроксимация экспонентой прямых ветвей ВАХ при малых смещениях (на подбарьерном участке), в соответствии с формулой (16). Из рис. 2, б видно, что начальные участки ВАХ удается описать экспонентами, но при этом получаются слишком большие коэффициенты неидеальности ($n = 3 \div 5$). Для корректно-

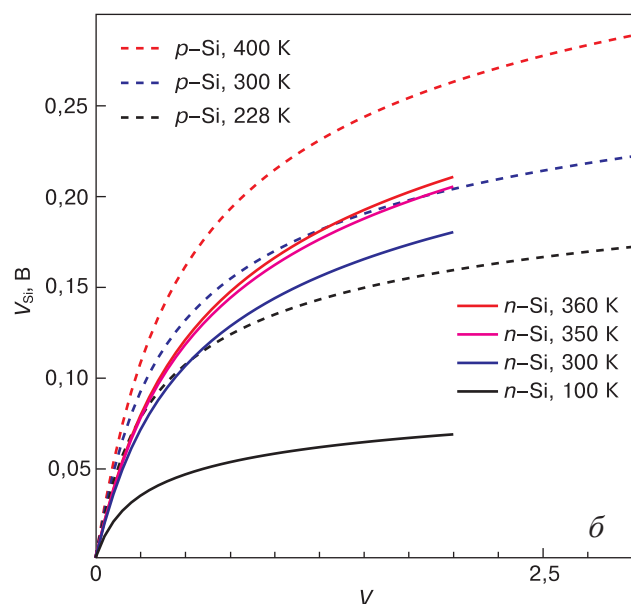
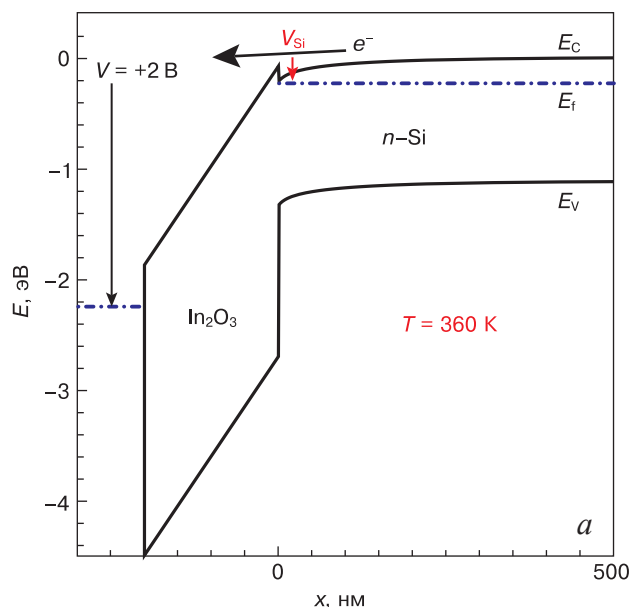


Рис. 3. Коррекция модели термоэмиссии через барьер (16) с учетом потенциала, падающего в кремнии (3): а — расчет зонной структуры в приближении электростатики (уравнение Пуассона, распределение носителей Больцмана [41]) для $T = 360$ К; б — расчет $V_{Si}(V)$ для различных температур T (сплошные линии — подложки Si КЭФ 7,5 n -типа проводимости и пленки In_2O_3 :Er толщиной 200 нм; штриховые — подложки Si КДБ 7,5 p -типа проводимости и пленки In_2O_3 :Er толщиной 60 нм)

Fig. 3. Barrier thermoemission model correction (Eq. (16)) for silicon potential drop (Eq. (3)): (a) band structure calculation in electrostatic approximation (Poisson's equation and Boltzmann's carrier distribution [41]) for $T = 360$ K; (b) $V_{Si}(V)$ calculation for different temperatures T (solid curves are for KEF 7.5 n type conductivity Si substrate and 200 nm In_2O_3 :Er film, dashed curves are for KDB 7.5 p type conductivity Si substrate and 60 nm In_2O_3 :Er film)

го анализа необходимо учесть, что исследуемая структура $n\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3$:Er/In-контакт представляет собой структуру металл—диэлектрик—полупроводник (МДП) или металл—оксид—полупроводник (МОП), в которой пленка In_2O_3 :Er выступает в качестве промежуточного диэлектрика между кремниевой подложкой и металлическим контактом. И, хотя In_2O_3 не является классическим диэлектриком, а, скорее, широкозонным полупроводником ($E_{g\text{In}_2\text{O}_3} = 2,69 \div 2,93$ эВ [38, 39]), и имеет небольшой барьер для инжекции электронов, как будет показано ниже, тем не менее, в выражение для тока через барьер (16) необходимо внести поправку.

Для коррекции выражения (16) необходимо учесть, что в МДП-структуре приложенное напряжение падает не только в ОПЗ кремния, но и в диэлектрике. А высота барьера уменьшается именно на величину потенциала, падающего в кремнии ($\Phi - V_{Si}$) (см. рис. 1, а, рис. 3, а). Туннелирование через барьер при малых смещениях еще мало и не рассматривается. Тогда выражение термоэмиссии через барьер (16) в МДП-структуре изменится как

$$J = J_s \exp\left(-\frac{V_{Si}}{nkT}\right). \quad (3)$$

Расчет потенциала, падающего в кремнии V_{Si} в зависимости от приложенного напряжения V был получен с помощью численного решения уравнения Пуассона в приближении статистики носителей Больцмана [41] и приведен на рис. 3, б для разных температур сплошными линиями для подложки КЭФ 7,5 n -типа проводимости. Также эти расчетные зависимости приведены в работе [41], но для системы Si/SiO₂. Их можно использовать с корректировкой на диэлектрическую проницаемость In_2O_3 ($\epsilon_{\text{In}_2\text{O}_3} = 8,9$ [31, 32]) вместо SiO₂. Если перестроить прямые ВАХ в координатах не приложенного напряжения V , а потенциала, падающего в кремнии (V_{Si}) (см. рис. 2, в), то полученные ВАХ хорошо ложатся на экспоненту в соответствии с формулой (3). При этом коэффициент неидеальности близок к единице (см. рис. 2, в).

Таким образом, начальные (подбарьерные) стадии прямых ВАХ через структуры $n\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3$:Er могут быть описаны в рамках модели термоэмиссии через барьер с коррекцией приложенного напряжения на потенциал, падающий в кремнии.

Вольт-амперные характеристики структур $p\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3$:Er. На рис. 4, а представлены ВАХ структур на подложке кремния p -типа проводимости ($p\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3$:Er) для разных температур: 228, 300, 400 К. Они также демонстрируют выпрямляющий характер, аналогично случаю подложки кремния n -типа проводимости (см. рис. 2, а), только имеют обратную полярность: прямая ветка при отрицательных напряжениях соответствует инжекции дырок из p -подложки в пленку через прямой

барьер Φ_{hf} (см. рис. 1, б), а обратная ветка при положительных смещениях соответствует инжекции дырок из металлического контакта на поверхности в пленку через обратный барьер Φ_{hb} (см. рис. 1, а). Прямая ветка ВАХ тоже характеризуется участком подбарьерного тока от 0 до -1 В и надбарьерного тока от -1 до -3 В (см. рис. 4, а). Аналогично случаю инжекции электронов, здесь, в случае инжекции дырок, подбарьерный ток растет с ростом температуры в соответствии с ростом концентрации дырок над барьером в распределении Больцмана. Если в случае инжекции электронов подбарьерный режим находился в диапазоне напряжений от 0 до $+0,5$ В, то в случае дырок подбарьерный режим имеет более широкий диапазон от 0 до -1 В, что предварительно говорит о более высоком барьере для дырок, но не таком большом, как следует из разрывов зон валентностей ($1,64$ эВ, см. рис. 1, б). Прямой надбарьерный ток от -1 до -3 В (см. рис. 4, а)

падает с ростом температуры, аналогично случаю подложки n -типа проводимости, поскольку определяется тем же механизмом рассеяния носителей на фононах решетки [36]. В обратном смещении (0 — $+5$ В) токи имеют насыщающийся характер в соответствии с моделью термоэмиссии через барьер, согласно уравнению (1а) [41].

Аналогично рассмотренному выше случаю инжекции электронов (см. рис. 2 и 3), данный случай инжекции дырок из p -подложки через барьер в пленку $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Er}$, также был проанализирован в рамках модели термоэмиссии через барьер. На рис. 4, б представлены аппроксимации прямых ВАХ при помощи экспоненты в соответствии с нескорректированным уравнением (16). При этом получаются большие коэффициенты неидеальности ($n = 5 \div 7$). Далее аналогично с помощью решения уравнения Пуассона в приближении статистики носителей Больцмана была рассчитана МОП-структура на подложке p -типа проводимости КДБ 7,5 с диэлектриком In_2O_3 ($\epsilon_{\text{In}_2\text{O}_3} = 8,9$ [31, 32]) толщиной 60 нм для разных приложенных напряжений ($V = 0 \div -3$ В) для следующих температур: 228, 300, 400 К. Из расчета для каждого приложенного напряжения был найден потенциал,

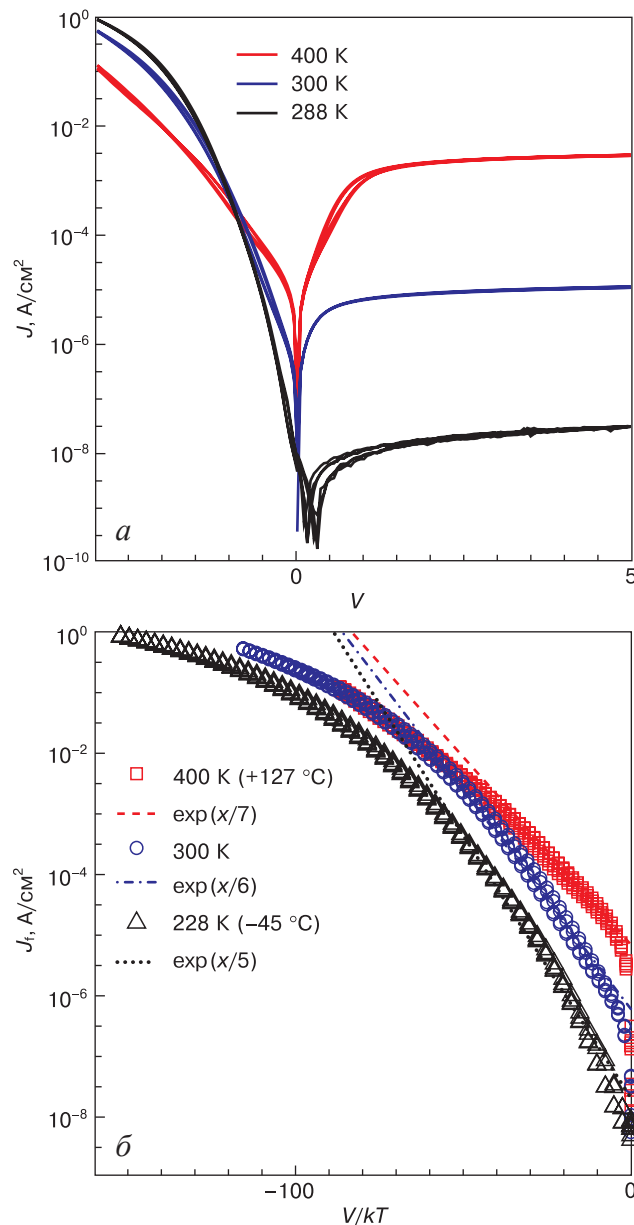
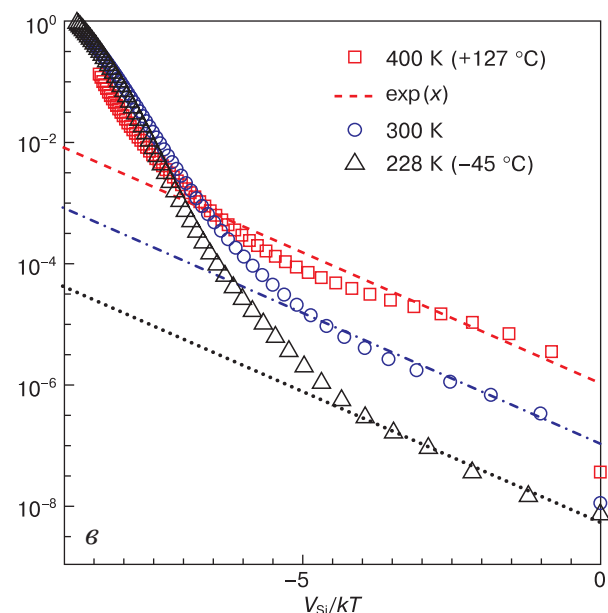


Рис. 4. Анализ ВАХ-структур $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3:\text{Er}/\text{In}$ -контакт для подложки кремния p -типа проводимости: а — ВАХ при различных температурах в прямом ($-V$) и обратном ($+V$) смещении; б — аппроксимация прямых ($-V$) токов J_f через барьер, согласно уравнению (16); в — скорректированная аппроксимация прямых ($-V_{\text{Si}}$) токов J_f через барьер, согласно (3)

Fig. 4. Analysis of $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3:\text{Er}/\text{In}$ -contact structure I-V curves for p type conductivity silicon substrates: (a) I-V curves for different temperatures for forward ($-V$) and reverse ($+V$) bias; (б) approximation of forward ($-V$) currents (J_f) through the barrier as per Eq. (16); (в) corrected approximation of forward ($-V_{\text{Si}}$) currents J_f through the barrier as per Eq. (3)



падающий в кремнии V_{Si} . Полученные расчетные зависимости V_{Si} от V представлены на рис. 3, б пунктирными линиями. На рис. 4, в построены ВАХ прямых токов J_f в зависимости от потенциала, падающего в кремнии. Тогда начальные (подбарьерные) участки ВАХ могут быть аппроксимированы экспонентой в соответствии со скорректированным выражением (3), а коэффициенты неидеальности при этом получаются близкими к единице ($n = 1$).

Таким образом, начальные стадии ВАХ через структуры (Si/In₂O₃:Er) на подложках кремния как n -, так и p -типа могут быть описаны в рамках модели термоэмиссии основных носителей через барьер с коррекцией приложенного напряжения на потенциал, падающий в кремнии.

Определение барьера для инжекции электронов в пленки In₂O₃:Er из подложки кремния n -типа проводимости. Для определения прямого барьера Φ_{ef} для инжекции электронов из кремния n -типа проводимости в пленку In₂O₃:Er (см. рис. 1, а) были измерены температурные зависимости прямых токов при малых смещениях в подбарьерном режиме $V = +0,2, +0,4$ В (см. рис. 2, а). Для определения обратного барьера Φ_{eb} для инжекции электронов из металлического In-контакта в пленку In₂O₃:Er (см. рис. 1, б) была измерена температурная зависимость обратного тока в насыщении $V = -2$ В (см. рис. 2, а). Полученные температурные зависимости были построены в координатах Шоттки в соответствии с уравнениями (2) и (3) (рис. 5, а).

При обратном смещении в насыщении $V = -2$ В (см. рис. 2, а) температурная зависимость обратно-

го тока в координатах Шоттки (см. рис. 5, а, серая штриховая линия) ложится на прямую с наклоном, соответствующим обратному барьеру для инжекции электронов из металлического In-контакта в пленку In/In₂O₃:Er $\Phi_{eb} = 0,21$ эВ (см. рис. 1, б). При низких температурах $T < 150$ К (см. рис. 5, а) обратный ток перестает зависеть от температуры, что, по-видимому, связано с изменением механизма протекания тока с термоэмиссии на туннелирование через барьер.

В прямом небольшом подбарьерном смещении $V = +0,2$ и $+0,4$ В (см. рис. 2, а) температурные зависимости тока в координатах Шоттки дают наклоны 82 и 14 мэВ (см. рис. 5, а, красная и зеленая штриховые линии), которые соответствуют высоте прямого барьера, уменьшенного на значение напряжения, падающего в кремнии $\Phi_{ef} - V_{Si}$ (см. рис. 1, а). Добавка к ним $V_{Si} = 61$ и 94 мВ соответственно (см. рис. 3, б, синяя сплошная линия) дает значения высоты прямого барьера для инжекции электронов из кремния в пленки (n -Si/In₂O₃:Er) $\Phi_{ef} = 0,143$ и $0,108$ эВ соответственно. Но поскольку $V = +0,4$ В уже близко к надбарьерному режиму (см. рис. 3, а), то при этом, помимо термоэмиссии через барьер, добавляется механизм туннелирования через барьер, и полученное в рамках термоэмиссии значение $\Phi_{ef} = 0,108$ эВ занижено. Следовательно, более корректная величина высоты барьера получена в строго подбарьерном режиме при малом смещении $V = +0,2$ В. Таким образом, прямой барьер для инжекции электронов из подложки кремния в пленку (n -Si/In₂O₃:Er) составляет $\Phi_{ef} = 0,14$ эВ.

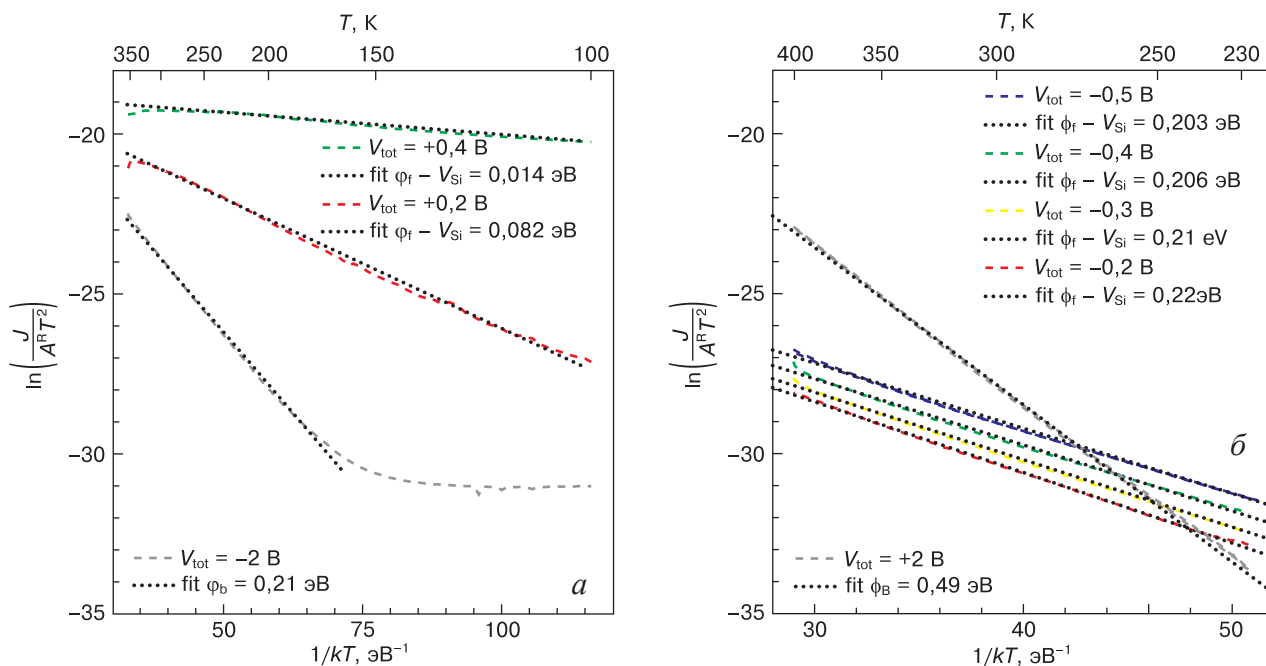


Рис. 5. Температурные зависимости в координатах Шоттки прямых токов при малых подбарьерных смещениях (цветные штриховые линии) и обратных токов в насыщении (серые штриховые линии) для структур Si/In₂O₃:Er на подложках кремния n - (а) и p - (б) типа проводимости. Анализ наклонов и барьеров для инжекции электронов и дырок

Fig. 5. Forward current vs temperature functions in Schottky coordinates at low sub-barrier bias (color dashed lines) and backward currents at saturation (gray dashed lines) for Si/In₂O₃:Er structures on (a) n and (b) p type conductivity silicon substrates. Slope and barrier height analysis for electron and hole injection

Определение барьера для инжекции дырок в пленку $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ из подложки кремния p -типа проводимости. Для определения прямого барьера для инжекции дырок из кремния p -типа проводимости в пленку $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ (см. например Φ_{hf} на рис. 1, б) измерены температурные зависимости прямых токов при малых смещениях в подбарьерном режиме $-0,5 \text{ В} \leq V < 0$ (см. рис. 4, а). Для определения обратного барьера для инжекции дырок из металлического In -контакта в пленку $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ (см. например Φ_{hb} на рис. 1, а) измерена температурная зависимость обратного тока в насыщении при $V = 2 \text{ В}$ (см. рис. 4, а). Полученные температурные зависимости построены в координатах Шоттки в соответствии с уравнениями (2) и (3) и представлены на рис. 5, б.

При обратном смещении в насыщении $V = +2 \text{ В}$ (см. рис. 4, а) температурная зависимость обратного тока в координатах Шоттки (см. рис. 5, б, серая штриховая линия) ложится на прямую с наклоном, соответствующим обратному барьеру для инжекции дырок из металлического In -контакта в пленку $(\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er})$ $\Phi_{\text{hb}} = 0,5 \text{ эВ}$ (см. рис. 6, б).

В прямом небольшом подбарьерном смещении $V = -0,2, -0,3, -0,4$ и $-0,5 \text{ В}$ (см. рис. 4, а) температурные зависимости тока в координатах Шоттки дают наклоны $0,22, 0,21, 0,206$ и $0,203 \text{ мэВ}$ соответственно (см. рис. 5, б, цветные штриховые линии), которые соответствуют высоте прямого барьера, уменьшенной на величину напряжения, падающего в кремнии $\Phi_{\text{hf}} - V_{\text{Si}}$ (см. рис. 6, а). Коррекция на найденную величину $V_{\text{Si}} = 0,08, 0,1, 0,12$ и $0,13 \text{ В}$ соответственно (см. рис. 3, б, синяя штриховая линия) дает значение высоты прямого барьера для инжекции дырок из кремния в пленки в структурах $p\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ $\Phi_{\text{hf}} = 0,3 \text{ эВ}$ (см. рис. 6, а).

Таким образом, на структурах пленки $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ на подложках кремния n - и p -типа проводимости $(\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er})$ из температурных зависимостей обратных токов в насыщении и прямых подбарьерных токов были установлены: прямой барьер для инжекции электронов из кремния n -типа проводимости в пленки $(n\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er})$ $\Phi_{\text{ef}} = 0,14 \text{ эВ}$, обратный барьер для инжекции электронов из металлического In -контакта в пленку $(\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er})$ $\Phi_{\text{eb}} = 0,21 \text{ эВ}$, прямой барьер для инжекции дырок из кремния p -типа проводимости в пленки $(p\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er})$ $\Phi_{\text{hf}} = 0,3 \text{ эВ}$ и обратный барьер для инжекции дырок из металлического In -контакта в пленку $(\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er})$ $\Phi_{\text{hb}} = 0,5 \text{ эВ}$.

Анализ зонной структуры гетероперехода $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$. Полученные данные о барьерах для инжекции носителей заряда представлены на схематичных зонных диаграммах гетероструктуры $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ на рис. 6 для подложки кремния p -типа проводимости. Разрыв зон проводимости E_{C} кремния и пленки $E_{\text{CIn}_2\text{O}_3\text{Er}} - E_{\text{CSi}}$ отложен

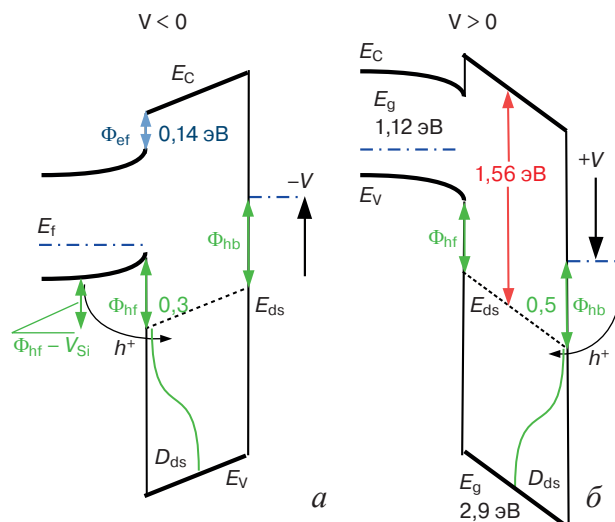


Рис. 6. Схематичные зонные диаграммы для гетероструктуры $p\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ для прямых (а) и обратных (б) смещений с отложенными барьерами для инжекции электронов и дырок

Fig. 6. Schematic band diagrams of $p\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ heterostructure for (a) forward and (b) reverse bias with electron and hole injection barriers shown

на рис. 6 равным найденному барьеру для инжекции электронов $\Phi_{\text{ef}} = 0,14 \text{ эВ}$. Это было сделано на основе косвенных литературных данных о малом барьере для электронов как для системы $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3$ (например, в работах [33, 34] приводятся данные об отрицательном барьере), так и для родственных материалов: $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Mo}$ [35], $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ [31, 32]. Если опираться на найденный барьер для инжекции электронов $\Phi_{\text{ef}} = 0,14 \text{ эВ}$, литературное значение ширины запрещенной зоны кремния $E_{\text{gSi}} = 1,12 \text{ эВ}$ [41] и значение ширины запрещенной зоны пленки $E_{\text{gIn}_2\text{O}_3} = 2,69 \div 2,93 \text{ эВ}$ [38, 39] (возьмем для определенности $2,9 \text{ эВ}$), тогда разрыв зон валентности E_{V} кремния и оксида индия $E_{\text{VIn}_2\text{O}_3\text{Er}} - E_{\text{VSi}}$ получается большой: $1,64 \text{ эВ}$ (см. рис. 1, б).

Несмотря на получившийся столь большой разрыв зон валентностей ($\Delta E_{\text{V}} \sim 1,64 \text{ эВ}$), барьер для инжекции дырок из кремния в пленку оказался небольшим $\Phi_{\text{hf}} = 0,3 \text{ эВ}$ (см. рис. 6, а). Это говорит о том, что в запрещенной зоне полученных пленок существует канал проводимости для дырок. На рис. 6 он обозначен пунктирной линией E_{ds} .

По-видимому, канал проводимости для дырок в запрещенной зоне связан с дефектными состояниями несовершенной структуры ВЧ-магнетронно напыленных пленок $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$. Вероятно, что большая концентрация дефектов, вводимая при магнетронном осаждении, формирует множественные дефектные уровни в запрещенной зоне. Из множества дефектных уровней формируется плотность дефектных состояний, простирающаяся от края зоны валентности E_{V} до канала проводимости дырок в запрещенной зоне E_{ds} . На рис. 6 плотность дефектных состояний в запрещенной зоне пленок $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ схематично показана зеленой линией D_{ds} .

Таким образом, транспорт электронов в пленке осуществляется по ее зоне проводимости E_C (см. рис. 1, а). А транспорт дырок в пленке идет внутри запрещенной зоны в канале проводимости E_{ds} (см. рис. 6, а), обусловленном «хвостами» плотности дефектных состояний D_{ds} в запрещенную зону. С учетом известной ширины запрещенной зоны кремния ($E_{gSi} = 1,12$ эВ [41]) и найденных барьеров для инжекции электронов и дырок из кремния в пленки $In_2O_3 : Er$: $\Phi_{ef} = 0,14$ эВ и $\Phi_{hf} = 0,3$ эВ соответственно (см. рис. 6, а), энергетический интервал между электронами в зоне проводимости и дырками в канале проводимости получается равен $E_C - E_{ds} = 1,56$ эВ (см. рис. 6, б).

Плотность дефектных состояний в запрещенной зоне $In_2O_3 : Er$. На основе спектров ФЛ в интервале длин волн 400—800 нм (рис. 7) подтверждено существование связанных с дефектами уровней в запрещенной зоне In_2O_3 [42—48]. Это соответствует диапазону энергий 1,55—3,1 эВ, т. е. попадает в запрещенную зону In_2O_3 $E_{gIn_2O_3} = 2,69 \div 2,93$ эВ [38, 39].

В работах [42—48] были исследованы пленки In_2O_3 , синтезированные самыми различными методами:

- напыление металлического In с последующим его термическим окислением [42];
- рост — окисление в атмосфере аргона с кислородом на подложке InP с золотом в качестве сурфактанта на поверхности по механизму пар—жидкость—кристалл (VLS) [43];
- окисление зерен металлического In диаметром 1—3 мкм в атмосфере аргона с кислородом [44];

- испарение и транспорт In в атмосфере аргона с кислородом и осаждение на подложку [45];
- испарение и переосаждение In_2O_3 в проточной атмосфере аргона в печи [46];
- осаждение In_2O_3 из газовой фазы в атмосфере аргона с кислородом на кремниевую подложку, покрытую сурфактантом—золотом [47];
- осаждение металлического индия на подложки кремния разной ориентации ((100), (110), (111)) и окисление при 850 °С во влажной атмосфере в потоке азота [48].

При этом получают самые разные структуры пленок: нанокристаллиты 400—600 нм, состоящие из слипшихся более мелких нанокристаллитов размером 40—60 нм [42], нанонити с квадратным поперечным сечением размером 15—150 нм и длиной до десятков мкм [43], нанонити диаметром 40—120 нм и длиной 15—25 мкм [44], нанонити с диаметром в диапазоне 20—100 нм и средним значением 30 нм, длиной до 100 мкм [45], кристаллиты с октаэдрической огранкой размером несколько мкм [46], нанонити 20—40 нм диаметром и длиной 1 мкм с каплями золота на конце у каждой [47], поликристаллиты размером порядка 0,1—1,0 мкм [48].

Полученную ФЛ в интервале длин волн 400—800 нм, приходящемся на запрещенную зону In_2O_3 , авторы работ [42—48] связывают со следующими дефектами в запрещенной зоне: дефекты, связанные с дефицитом кислорода [42]; вакансии кислорода [43]; однократно ионизованная вакансия кислорода $[V_O^+]$ [44]. Авторы работы [45] один из наблюдаемых пиков на 420 нм считают обусловленным дефектом дефицита кислорода $[V_O]$, а второй пик на 630 нм — дефектами, связанными с избытком атомов кислорода, такими как межузельный атом кислорода $[O_i]$, вакансия In $[V_{In}]$ или замещение атома In атомом O $[O_{In}]$ [45]. В работе [46] ФЛ связывают не с вакансиями кислорода, а с межузельными атомами In $[In_i^{3+}]$ [46]; а в [47, 48] — снова с вакансиями кислорода. Таким образом, тип дефекта чаще связывают с дефицитом атомов кислорода, но есть и обратные примеры [45]. А вид дефекта чаще упоминается такой, как вакансия кислорода, но единого мнения у авторов нет.

Аналогичная ФЛ в диапазоне 400—800 нм наблюдается и в наших магнетронно напыленных пленках (см. рис. 7, синяя линия). Край поглощения ФЛ 1,55 эВ (см. рис. 7) хорошо совпадает с полученным энергетическим интервалом между электронами и дырками $E_C - E_{ds} = 1,56$ эВ (см. рис. 6, б). При этом электроны находятся в зоне проводимости E_C $In_2O_3 : Er$, а дырки находятся в канале проводимости E_{ds} , обусловленном плотностью дефектных состояний D_{ds} , простирающейся от края валентной зоны E_V внутрь запрещенной зоны $In_2O_3 : Er$ (см. рис. 6, б). Таким образом, плотность дефектных состояний D_{ds} (см. рис. 6) в запрещенной зоне

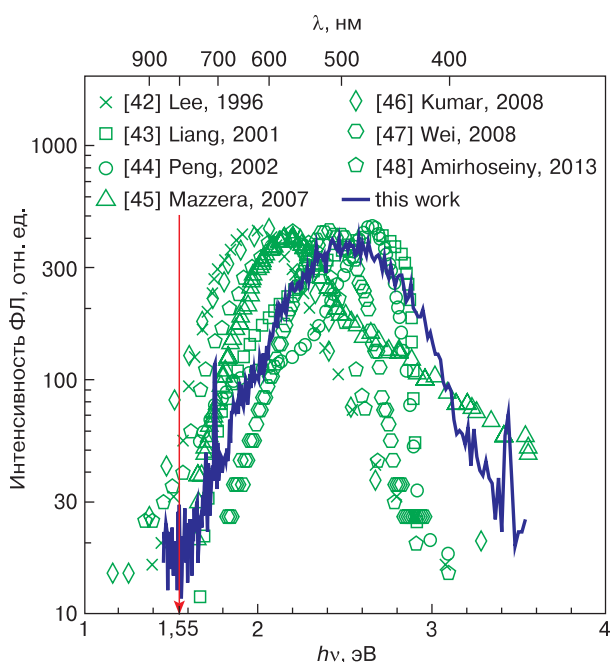


Рис. 7. Спектры ФЛ $In_2O_3 : Er$ в сопоставлении с литературными данными ФЛ пленок In_2O_3 , полученных различными методами [42—48]

Fig. 7. $In_2O_3 : Er$ PL spectra compared against literary data on PL of In_2O_3 films synthesized using different methods [42—48]

подтверждается по ФЛ и на наших структурах и объясняет полученный низкий барьер для инжекции дырок.

Заключение

Выполнено ВЧ-магнетронное напыление пленок $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ на подложку кремния.

ВАХ через структуры $(\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er})$ на подложках кремния как n -, так и p -типа проводимости имеют выпрямляющие характеристики и при малых смещениях могут быть описаны в рамках модели термоэмиссии основных носителей заряда через барьер с коррекцией приложенного напряжения V на потенциал, падающий в кремнии V_{Si} .

Установлен барьер для инжекции электронов из кремния n -типа проводимости в пленки $(n\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er})$ $\Phi_{\text{ef}} = 0,14$ эВ и барьер для инжекции ды-

рок из кремния p -типа проводимости в пленки $(p\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er})$ $\Phi_{\text{hf}} = 0,3$ эВ.

Зонная структура гетероперехода $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ обладает небольшим разрывом зон проводимости $\Delta E_{\text{C}} = 0,14$ эВ и большим разрывом зон валентности $\Delta E_{\text{V}} = 1,64$ эВ. Но наличие в запрещенной зоне $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ канала проводимости для дырок E_{ds} , обусловленного простирающимся из валентной зоны в запрещенную зону хвостом плотности дефектных состояний D_{ds} , дает небольшой барьер для инжекции дырок $\Phi_{\text{hf}} = E_{\text{ds}} - E_{\text{VSi}} = 0,3$ эВ. Энергетический интервал между электронами в зоне проводимости и дырками в канале проводимости в запрещенной зоне составляет $E_{\text{C}} - E_{\text{ds}} = 1,56$ эВ.

Наличие плотности дефектных состояний D_{ds} в запрещенной зоне $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ подтверждается данными ФЛ в соответствующем интервале энергий 1,55—3,0 эВ.

Библиографический список / Reference

1. Sun C., Wade M., Lee Y., Orcutt J.S., Alloatti L., Georgas M.S., Waterman A.S., Shainline J.M., Avizienis R.R., Lin S., Moss B.R., Kumar R., Pavanello F., Atabaki A.H., Cook H.M., Ou A.J., Leu J.C., Chen Y.-H., Asanović K., Ram R.J., Popović M.A., Stojanović V.M. Single-chip microprocessor that communicates directly using light. *Nature*. 2015; 528: 534—538. <https://doi.org/10.1038/nature16454>
2. Atabaki A.H., Moazeni S., Pavanello F., Gevorgyan H., Notaros J., Alloatti L., Wade M.T., Sun Ch., Kruger S.A., Al Qubaisi H.M.K., Wang I., Zhang B., Khilo A., Baiocco Ch.V., Popović M.A., Stojanović V.M., Rajeev J. Ram integrating photonics with silicon nanoelectronics for the next generation of systems on a chip. *Nature*. 2018; 556, 349—354. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0028-z>
3. Cornet Ch., Léger Y., Robert C. Integrated lasers on silicon. Elsevier Ltd.; 2016. 178 p. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-01237-0>
4. Di L., Kurczveil G., Huang X., Zhang C., Srinivasan S., Huang Z., Seyedi M.A., Norris K., Fiorentino M., Bowers J.E., Beausoleil R.G. Heterogeneous silicon light sources for datacom applications. *Optical Fiber Technology*. 2018; 44: 43—52. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2017.12.005>
5. Norman J.C., Jung D., Wan Y., Bowers J.E. Perspective: The future of quantum dot photonic integrated circuits. *APL Photonics*. 2018; 3: 030901. <https://doi.org/10.1063/1.5021345>
6. Jung D., Norman J., Wan Y., Liu S., Herrick R., Selvidge J., Mukherjee K., Gossard A.C., Bowers J.E. Recent advances in InAs quantum dot lasers grown on on-Axis (001) silicon by molecular beam epitaxy. *Physica Status Solidi (A)*. 2019; 216(1): 1800602. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800602>
7. Jung D., Herrick R., Norman J., Turnlund K., Jan C., Feng K., Gossard A.C., Bowers J.E. Impact of threading dislocation density on the lifetime of InAs quantum dot lasers on Si. *Applied Physics Letters*. 2018; 112(15): 153507. <https://doi.org/10.1063/1.5026147>
8. Mukherjee K., Selvidge J., Jung D., Norman J., Taylor A.A., Salmon M., Liu A.Y., Bowers J.E., Herrick R.W. Recombination-enhanced dislocation climb in InAs quantum dot lasers on silicon. *Journal of Applied Physics*. 2020; 128(2): 025703. <https://doi.org/10.1063/1.5143606>
9. Shang C., Hughes E., Wan Y., Dumont M., Koscić R., Selvidge J., Herrick R., Gossard A.C., Mukherjee K., Bowers J.E. High-temperature reliable quantum-dot lasers on Si with misfit and threading dislocation filters. *Optica*. 2021; 8(5): 749—754. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.423360>
10. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . *The Journal of Chemical Physics*. 1968; 49(10): 4424—4442. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1669893>
11. Gruber J.B., Henderson J.R., Muramoto M., Rajnak K., Conway J.G. Energy levels of single-crystal erbium oxide. *The Journal of Chemical Physics*. 1966; 45(2): 477—482. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1727592>
12. Ennen H., Schneider J., Pomrenke G., Axmann A. 1.54 μm luminescence of erbium implanted III-V semiconductors and silicon. *Applied Physics Letters*. 1983; 43(10): 943—945. <http://dx.doi.org/10.1063/1.94190>
13. Polman A. Erbium implanted thin film photonic materials. *Journal of Applied Physics*. 1997; 82(1): 1—39. <https://doi.org/10.1063/1.366265>
14. Kenyon A.J. Topical review: Erbium in silicon. *Semiconductor Science and Technology*. 2005; 20(12): R65—R84. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/12/R02>
15. Coffa S., Franzò G., Priolo F. Mechanism and performance of forward and reverse bias electroluminescence at 1.54 μm from Er-doped Si diodes. *Journal of Applied Physics*. 1997; 81(6): 2784—2793. <https://doi.org/10.1063/1.363935>
16. Coffa S., Franzò G., Priolo F. High efficiency and fast modulation of Er-doped light emitting Si diodes. *Applied Physics Letters*. 1996; 69(14): 2077—2079. <https://doi.org/10.1063/1.116885>
17. Polman A., van den Hoven G.N., Custer J.S., Shin J.H., Serna R., Alkemade P.F.A. Erbium in crystal silicon: Optical activation, excitation, and concentration limits. *Journal of Applied Physics*. 1995; 77(3): 1256—1262. <https://doi.org/10.1063/1.358927>
18. Gusev O.B., Bresler M.S., Pak P.E., Yassievich I.N., Forcales M., Vinh N.Q., Gregorkiewicz T. Excitation cross section of erbium in semiconductor matrices under optical pumping. *Physical Review B*. 2001; 64(7): 075302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075302>
19. Priolo F., Franzò G., Coffa S., Carnera A. Excitation and nonradiative deexcitation processes of Er^{3+} in crystalline Si. *Physical Review B*. 1998; 57(8): 4443. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.4443>

20. Coffa S., Franz G., Priolo F., Polman A., Serna R. Temperature dependence and quenching processes of the intra-4f luminescence of Er in crystalline Si. *Physical Review B*. 1994; 49(23): 16313. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.16313>
21. Bradley J.D.B., Pollnau M. Erbium-doped integrated waveguide amplifiers and lasers. *Laser & Photonics Reviews*. 2011; 5(3): 368—403. <https://doi.org/10.1002/lpor.201000015>
22. Wang S., Eckau A., Neufeld E., Carius R., Buchal Ch. Hot electron impact excitation cross-section of Er^{3+} and electroluminescence from erbium-implanted silicon metal-oxide-semiconductor tunnel diodes. *Applied Physics Letters*. 1997; 71(19): 2824—2826. <https://doi.org/10.1063/1.120147>
23. Krzyzanowska H., Ni K.S., Fu Y., Fauchet P.M. Electroluminescence from Er-doped $\text{SiO}_2/\text{nc-Si}$ multilayers under lateral carrier injection. *Materials Science and Engineering: B*. 2012; 177(17): 1547—1550. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.12.032>
24. Berencen Y., Illera S., Rebohle L., Ramirez J.M., Wutzler R., Cirera A., Hiller D., Rodríguez J.A., Skorupa W., Garrido B. Luminescence mechanism for Er^{3+} ions in a silicon-rich nitride host under electrical pumping. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016; 49(8): 085106. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/8/085106>
25. Zhu C., Lv C., Gao Z., Wang C., Li D., Ma X., Yang D. Multicolor and near-infrared electroluminescence from the light-emitting devices with rare-earth doped TiO_2 films. *Applied Physics Letters*. 2015; 107(13): 131103. <https://doi.org/10.1063/1.4932064>
26. Yang Y., Li Y., Xiang L., Ma X., Yang D. Low-voltage driven $\sim 1.54 \mu\text{m}$ electroluminescence from erbium-doped $\text{ZnO}/p^+-\text{Si}$ heterostructured devices: Energy transfer from ZnO host to erbium ions. *Applied Physics Letters*. 2013; 102(18): 181111. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4804626>
27. Yang Y., Jin L., Ma X., Yang D. Low-voltage driven visible and infrared electroluminescence from light-emitting device based on Er-doped $\text{TiO}_2/p^+-\text{Si}$ heterostructure. *Applied Physics Letters*. 2012; 100(3): 031103. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3678026>
28. Kim H.K., Li C.C., Nykolak G., Becker P.C. Photoluminescence and electrical properties of erbium-doped indium oxide films prepared by RF sputtering. *Journal of Applied Physics*. 1994; 76(12): 8209—8211. <https://doi.org/10.1063/1.357882>
29. Xiao Q., Zhu H., Tu D., Ma E., Chen X. Near-infrared-to-near-infrared downshifting and near-infrared-to-visible upconverting luminescence of Er^{3+} -doped In_2O_3 nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013; 117(20): 10834—10841. <http://dx.doi.org/10.1021/jp4030552>
30. Feklistov K.V., Lemzyakov A.G., Prosvirin I.P., Gismatulin A.A., Shklyayev A.A., Zhivodkov Y.A., Krivyakin G.K., Komonov A.I., Kozhukhov A.S., Spesivsev E.V., Gulyaev D.V., Abramkin D.S., Pugachev A.M., Esaev D.G., Sidorov G.Yu. Nanowired structure, optical properties and conduction band offset of RF magnetron-deposited $n\text{-Si}/\text{In}_2\text{O}_3:\text{Er}$ films. *Materials Research Express*. 2020; 7(12): 25903. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abd06b>
31. Tahar R.B.H., Ban T., Ohya Y., Takahashi Y. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. *Journal of Applied Physics*. 1998; 83(5): 2631—2645. <https://doi.org/10.1063/1.367025>
32. Hamberg I., Granqvist C.G. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. *Journal of Applied Physics*. 1986; 60(11): R123—R159. <https://doi.org/10.1063/1.337534>
33. Hoffling B., Schleife A., Fuchs F., Rödl C., Bechstedt F. Band lineup between silicon and transparent conducting oxides. *Applied Physics Letters*. 2010; 97(3): 032116. <https://doi.org/10.1063/1.3464562>
34. Wang E.Y., Hsu L. Determination of electron affinity of In_2O_3 from its heterojunction photovoltaic properties. *Journal of the Electrochemical Society*. 1978; 125: 1328—1331. <https://doi.org/10.1149/1.2131672>
35. Zhang X., Zhang Q., Lu F. Energy band alignment of an $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mo}/\text{Si}$ heterostructure. *Semiconductor Science and Technology*. 2007; 22(8): 900—904. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/22/8/013>
36. Weiher R.L. Electrical properties of single crystals of indium oxide. *Journal of Applied Physics*. 1962; 33(9): 2834—2839. <https://doi.org/10.1063/1.1702560>
37. Zhang D.H., Li C., Han S., Liu X.L., Tang T., Jin W., Zhou C.W. Electronic transport studies of single-crystalline In_2O_3 nanowires. *Applied Physics Letters*. 2003; 82(1): 112—114. <https://doi.org/10.1063/1.1534938>
38. Weiher R.L., Ley R.P. Optical properties of indium oxide. *Journal of Applied Physics*. 1966; 37(1): 299—302. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1707830>
39. King P.D.C., Veal T.D., Fuchs F., Wang Ch.Y., Payne D.J., Bourlange A., Zhang H., Bell G.R., Cimalla V., Ambacher O., Egdell R.G., Bechstedt F., McConville C.F. Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 . *Physical Review B*. 2009; 79(20): 205211. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205211>
40. Kern W., Puotinen D.A. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Review*. 1970; 31: 187—206. URL: <https://www.americanradiohistory.com/ARCHIVE-RCA/RCA-Review/RCA-Review-1970-Jun.pdf>
41. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Пер. с англ. В 2-х кн. М.: Мир; 1984. Кн. 1. 456 с.
42. Sze C.M. Physics of semiconductor devices. In 2 books. John Wiley and Sons; 1981. Book 1. 456 p. (Russ. Transl. Zi S. Fizika poluprovodnikovykh priborov. V 2 kn. Moscow: Mir; 1984 Kn. 456 p.)
43. Lee M.S., Choi W.C., Kim E.K., Kim C.K., Min S.K. Characterization of the oxidized indium thin films with thermal oxidation. *Thin Solid Films*. 1996; 279(1-2): 1—3. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(96\)08742-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(96)08742-1)
44. Liang C., Meng G., Lei Y., Phillipp F., Zhang L. Catalytic growth of semiconducting In_2O_3 nanofibers. *Advanced Materials*. 2001; 13(17): 1330—1333. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200109\)13:17<1330::AID-ADMA1330>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200109)13:17<1330::AID-ADMA1330>3.0.CO;2-6)
45. Peng X., Meng G., Zhang J., Wang X., Wang Y., Wang C., Zhang L. Synthesis and photoluminescence of single-crystalline In_2O_3 nanowires. *Journal of Materials Chemistry*. 2002; (12): 1602—1605. <https://doi.org/10.1039/B111315A>
46. Mazzer M., Zha M., Calestani D., Zappettini A., Salviati G., Zanotti L. Low-temperature In_2O_3 nanowire luminescence properties as a function of oxidizing thermal treatments. *Nanotechnology*. 2007; 18(35): 355707. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/35/355707>
47. Kumar M., Singh V.N., Singh F., Lakshmi K.V., Mehta B.R., Singh J.P. On the origin of photoluminescence in indium oxide octahedron structures. *Applied Physics Letters*. 2008; 92(17): 171907. <https://doi.org/10.1063/1.2910501>
48. Wei Z.P., Guo D.L., Liu B., Chen R., Wong L.M., Yang W.F., Wang S.J., Sun H.D., Wu T. Ultraviolet light emission and excitonic fine structures in ultrathin single-crystalline indium oxide nanowires. *Applied Physics Letters*. 2010; 96(3): 031902. <https://doi.org/10.1063/1.3284654>
49. Amirhoseiny M., Hassan Z., Shashiong N. Synthesis of nanocrystalline In_2O_3 on different Si substrates at wet oxidation environment. *Optik*. 2013; 124(17): 2679—2681. <https://doi.org/10.1016/j.jleleo.2012.08.073>

Информация об авторах / Information about the authors

Феклистов Константин Викторович — канд. физ.-мат. наук, младший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, просп. Акад. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Российская Федерация; ООО «АИР», ул. Ученых, д. 9, Новосибирск, 630090, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6598-9433>; e-mail: kos@isp.nsc.ru

Лемзяков Алексей Георгиевич — научный сотрудник, Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук, просп. Акад. Лаврентьева, д. 11, Новосибирск, 630090, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5680-9819>; e-mail: a.g.lemzyakov@inp.nsk.su

Шкляев Александр Андреевич — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, просп. Акад. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Российская Федерация; Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, д. 2, Новосибирск, 630090, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7271-3921>; e-mail: alexsan@mail.ru

Протасов Дмитрий Юрьевич — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, просп. Акад. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Российская Федерация; Новосибирский государственный технический университет, просп. Карла Маркса, д. 20, Новосибирск, 630073, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7859-1590>; e-mail: protasov@isp.nsc.ru

Дерябин Александр Сергеевич — младший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, просп. Акад. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5868-1484>; e-mail: das@isp.nsc.ru

Спесивцев Евгений Васильевич — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, просп. Акад. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7485-7566>; e-mail: evs@isp.nsc.ru

Гуляев Дмитрий Владимирович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, просп. Акад. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4269-0228>; e-mail: gulyaev@isp.nsc.ru

Пугачев Алексей Маркович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук, просп. Акад. Коптюга, д. 1, Новосибирск, 630090, Российская Федерация; e-mail: apg@iae.nsk.su

Есаев Дмитрий Георгиевич — канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, просп. Акад. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Российская Федерация; e-mail: esaev@isp.nsc.ru

Konstantin V. Feklistov — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Junior Researcher, Rzhannov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 13 Acad. Lavrentieva Ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation; Academ Infrared LLC, 9 Uchenykh Str., Novosibirsk 630090, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6598-9433>; e-mail: kos@isp.nsc.ru

Aleksey G. Lemzyakov — Researcher, Budker Institute of Nuclear Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 11 Acad. Lavrentieva Ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5680-9819>; e-mail: a.g.lemzyakov@inp.nsk.su

Alexander A. Shklyayev — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chief Researcher, Rzhannov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 13 Acad. Lavrentieva Ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation; Novosibirsk State University, 1 Pirogova Str., Novosibirsk 630090, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7271-3921>; e-mail: alexsan@mail.ru

Dmitry Yu. Protasov — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Rzhannov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 13 Acad. Lavrentieva Ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation; Novosibirsk State Technical University, 20 Karla Marksa Ave., Novosibirsk 630073, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7859-1590>; e-mail: protasov@isp.nsc.ru

Alexander S. Deryabin — Junior Researcher, Rzhannov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 13 Acad. Lavrentieva Ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5868-1484>; e-mail: das@isp.nsc.ru

Evgeny V. Spesivsev — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Rzhannov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 13 Acad. Lavrentieva Ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7485-7566>; e-mail: evs@isp.nsc.ru

Dmitry V. Gulyaev — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Rzhannov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 13 Acad. Lavrentieva Ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4269-0228>; e-mail: gulyaev@isp.nsc.ru

Alexey M. Pugachev — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Koptug Ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation; e-mail: apg@iae.nsk.su

Dmitriy G. Esaev — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of Laboratory, Rzhannov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 13 Acad. Lavrentieva Ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation; e-mail: esaev@isp.nsc.ru

*Поступила в редакцию 30.05.2023; поступила после доработки 16.06.2023; принята к публикации 07.07.2023
Received 30 May 2023; Revised 16 June 2023; Accepted 7 July 2023*

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ /
PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 3. С. 248—255.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202308.519

УДК 621.382.8; 615.849.12

**Источник нейтронов для исследования
биологических объектов сформированный
из поверхностно соприкасающихся конусов,
выполненных из борированных сферопластиков**© 2023 г. В. В. Сиксин¹,✉

¹ *Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук,
Ленинский просп., д. 53, Москва, 119991, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: 11vvpel_lb_salo@inbox.ru

Аннотация. На медицинском ускорителе «Прометеус» при энергии пучка протонов 225 МэВ был сконструирован источник быстрых и эпитепловых нейтронов, а также проведены измерения дозных профилей нейтронов на выходе нейтронного канала с помощью детектора БДМН–100. Для получения быстрых нейтронов применялась тяжелая мишень NaI. Совместно с исследовательской лабораторией ЦЗЛ АО «Авангард» разработан новый защитный материал от нейтронов с разным процентным соотношением ¹⁰B под названием wikineutron. На его основе формировалась теневая защита, выполненная в виде поверхностно соприкасающихся конусов, конструирующая канал быстрых и эпитепловых нейтронов. Разработанный нейтронный канал может использоваться для проведения медицинских работ по созданию новых радиофармпрепаратов, содержащих бор и другие сильнопоглощающие элементы. Возможно также применение нейтронного источника от ускорителя «Прометеус» для терапии поверхностно расположенных опухолей. Основной целью работы было формирование на основе разработанных нейтронопоглощающих материалов нейтронного канала, который обладает простой конструкцией и может быть применен для борнейтронзахватной и «надэпитепловой» терапии, а также создание на нейтронном канале пучка эпитепловых и надэпитепловых нейтронов для оценки эффективности применения радиофармпрепаратов.

Разработанные нейтронопоглощающие материалы позволили создать нейтронный канал эпитепловых и надэпитепловых нейтронов для терапии и разработки радиосенсибилизаторов на основе золота.

Ключевые слова: композитный нейтронопоглощающий материал, эпитепловые и надэпитепловые нейтроны, проверка эффективности радиосенсибилизаторов, нейтронный «биологический» канал

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения № 075–15–202.

Автор выражает благодарность В.А. Рябову и И.Н. Завестовской за обсуждение аспектов технического решения по проектированию исследовательского канала на нейтронах, для возможностей применения нейтронного канала на ускорителе «Прометеус».

Автор выражает благодарность В.Е. Балакину за обсуждение аспектов технического решения по проектированию исследовательского канала на нейтронах, для биологических экспериментов на ускорителе «Прометеус».

Автор выражает благодарность А.И. Львову за обсуждение испытания электронных компонентов детектора нейтронов камеры МИК на ускорителе «Прометеус» (6 июня 2023 г.) и ускорителе «Пахра» на сеансе в марте 2023 г.

Для цитирования: Сиксин В.В. Источник нейтронов для исследования биологических объектов сформированный из поверхностно соприкасающихся конусов, выполненных из борированных сферопластиков. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(3): 248—255. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202308.519>

A neutron source for the study of biological objects formed from superficially touching cones made of borated spheroplastics

V. V. Siksin¹,✉

¹ *Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences,
53 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russian Federation*

✉ Corresponding author: kos@isp.nsc.ru

Abstract. At the Prometheus medical accelerator with a proton beam energy of 225 MeV, a source of fast and epithermal neutrons was constructed and measurements of neutron dose profiles at the output of the neutron channel were carried out using the BDMN–100 detector. A heavy NaI target was used to produce fast neutrons. Together with the research laboratory of the Central Laboratory of Avangard JSC, a new protective material against neutrons called wikineutron was developed, with a different percentage of ¹⁰B. This new material has been studied many times at the Prometheus proton accelerator and the Pakhra electron accelerator. Based on the developed new protective materials against neutrons, a shadow protection was formed, made in the form of surface contacting cones, forming a channel of fast and epithermal neutrons. Fast neutrons can be used for remote therapy. Also, a neutron beam can be used to study biological objects and cells. It is also possible to use a neutron source from the Prometheus accelerator for the treatment of superficial tumors. The developed neutron channel can be used for medical work on the creation of new radiopharmaceuticals containing boron and other highly absorbing elements. The developed neutron source is a compact low-power source of therapeutic neutrons, which can be used for the treatment of superficial types of cancer. The main goal of the work was: the formation, based on the developed neutron-absorbing materials, of a neutron channel, which has a simple design and can be used for boron-neutron capture therapy and nadepithermal therapy; creation on the neutron channel of a beam of epithermal neutrons and supra-epithermal neutrons to assess the effectiveness of the use of radiopharmaceuticals. The developed neutron-absorbing materials made it possible to create a neutron channel of epithermal neutrons and supra-epithermal neutrons for therapy and the development of gold-based radiosensitizers.

Keywords: composite neutron-absorbing material, epithermal and supra-epithermal neutrons, testing the effectiveness of radiosensitizers, neutron biological channel

Acknowledgments: The work was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of Russia under Agreement No. 075–15–202.

The author expresses gratitude to V.A. Ryabov and I.N. Zavestovskaya for discussing aspects of the technical solution for designing a neutron research channel for the possibility of using a neutron channel at the Prometheus accelerator.

The author expresses gratitude to V.E. Balakin for discussing aspects of the technical solution for designing a neutron research channel for biological experiments at the Prometheus accelerator.

The author expresses gratitude to A.I. Lvov for discussing the testing of the electronic components of the neutron detector of the MIK chamber at the Prometheus accelerator (June 6, 2023) and the Pakhra accelerator at a session in March 2023.

For citation: Siksin V.V. A neutron source for the study of biological objects formed from superficially touching cones made of borated spheroplastics. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(3): 248—255. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202308.519>

Введение

Эпитепловые нейтроны применяются в бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) [1]. В БНЗТ происходит селективное накопление нерадиоактивных ядер ^{10}B в опухолевых клетках и поглощение нейтрона ядром ^{10}B , приводящее к экзотермической реакции $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$. В работе предложено, кроме ^{10}B , добавлять в опухолевые клетки радиосенсибилизаторы с высоким атомным номером, например наночастицы золота [2—5]. Благодаря высокой биологической эффективности положительные результаты получают от применения нейтронной терапии на пучках эпитепловых и надэпитепловых нейтронов с энергией от 0,01 до 0,5 МэВ (диапазон надэпитепловых нейтронов). Результаты лечения онкологических больных эпитепловыми и быстрыми нейтронами с энергией до 50 МэВ частично представлены в работах [6—12]. Применение технологии БНЗТ дает терапевтический эффект (отношение полезной дозы в опухоли к вредной дозе в окружающей ткани) вплоть до 5—6 [13], т.е. на уровне терапевтического эффекта для протонной терапии. В работе [13] рассматривается возможность создания источников с подкритическими сборками (ПКС), которые управляются ускорителями с нейтроноиспускающими мишенями. В связи с этим актуализировалась задача для усовершенствования таких источников.

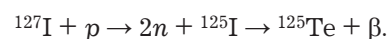
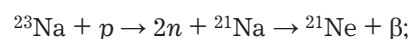
Цель работы — изучение биологической эффективности работы нейтронного канала: измерение угловой зависимости МЭД нейтронов (МЭД — мощность эквивалентной дозы) на выходе канала и разработка ускорительного источника нейтронов, который отличается простой конструкцией и может быть применен для дистанционной терапии, а также «биологических» экспериментов на ускорителе «Прометеус».

Образцы и методы исследования

В исследовательской лаборатории ЦЗЛ АО «Авангард» совместно с Физическим институтом им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН) были разработаны защитные материалы от нейтронов на основе сферопластиков, которые обладают высокими ко-

эффициентами ослабления для нейтронов и малой массой. Новый защитный материал от нейтронов wikineutron (**wiki**), разработанный и испытанный на ускорителях «Прометеус» и «Пахра», хорошо подходит для формирования нейтронного канала на протонных и фотонных ускорителях. На базе разработанных пяти вариантов композиционных защитных материалов от нейтронов была сконструирована многослойная теньевая защита, формирующая нейтронный канал. Для конструирования канала были применены такие защитные материалы, как сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с добавлением карбида бора. Этот полиэтилен содержит карбид бора и компоненты вольфрама, нового материала wiki-1 и wiki-2 на основе боросодержащих сферопластиков и материала ПОВ-40 [14]. Все новые защитные материалы были многократно проверены на ускорителях «Прометеус» и «Пахра». Разработанный нейтронный канал может быть применен на ускорителе «Прометеус» для дистанционной терапии и лечения поверхностно расположенных опухолей. Для конструирования канала применен новый разработанный защитный материал на основе сферопластиков с добавками ^{10}B — wikineutron. При бомбардировке различных мишеней ускоренными до энергии порядка 225 МэВ протонами образуются направленные преимущественно вперед нейтроны высокой энергии. Быстрые нейтроны могут быть замедлены внутри канала до эпитепловых нейтронов.

Для разработки нейтронного канала была применена мишень из кристалла NaI при энергии пучка протонов на ускорителе «Прометеус» — 225 МэВ. Поскольку мишень состоит из двух элементов — Na и I, их атомы взаимодействуют с протонами по различным (своим) реакциям. Атомная масса Na равна 23, элемент сначала превращается в изотоп Na с меньшей атомной массой, а затем распадается на неон Ne с испусканием β -частиц. На нижеприведенной схеме показаны возможные каналы реакции для остаточных ядер кристалла NaI:



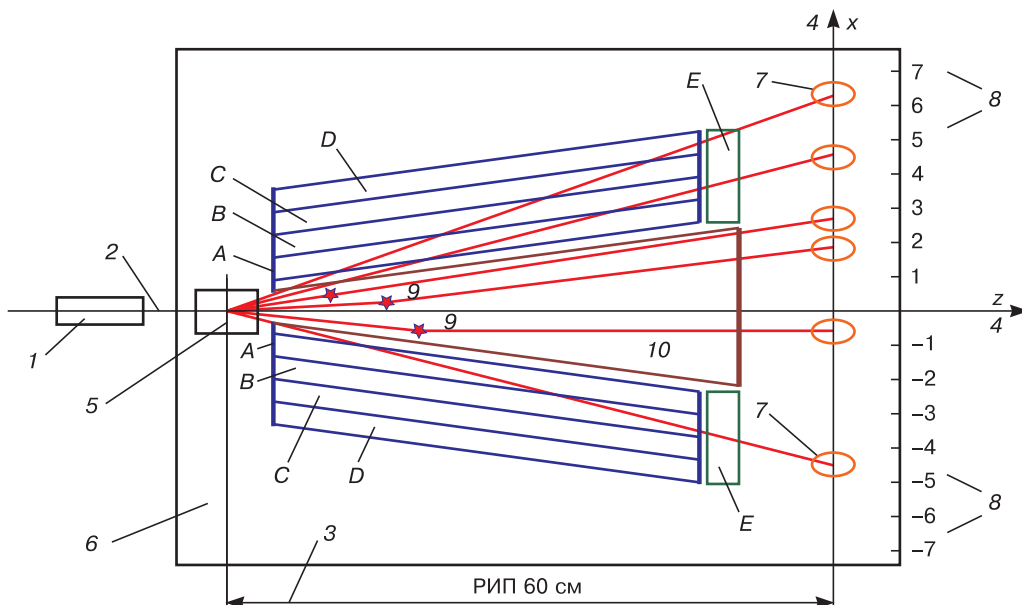


Рис. 1. Схема установки для проведения эксперимента:

1 — ускоритель «Прометеус»; 2 — пучок протонов выведенный из ускорителя; 3 — расстояние от источника до пациента (РИП); 4 — система координат для привязки пучка к оси x , вдоль которой происходит измерение дозы детектором нейтронов; 5 — мишень из кристалла NaI для образования потока быстрых нейтронов; 6 — рама экспериментальной установки, на которой устанавливалась мишень 5 и детектор нейтронов 7; 8 — позиции детектора по отношению к направлению пучка протонов, которые были определены разметкой, нанесенной на раму; 9 — точки остановки быстрых нейтронов в водном фантоме-замедлителе и дальнейшего их замедления до эпитепловых; 10 — водный фантом для замедления быстрых нейтронов до эпитепловых нейтронов (который можно быстро выдвигать из пучка); A, B, C, D и E — обозначение защитных материалов различного состава, создающих теньовую защиту и формирующих нейтронный пучок в канале

Fig. 1. Scheme of the setup for the experiment:

(1) "Prometheus" accelerator; (2) proton beam extracted from the accelerator; (3) distance from the source to the patient (РИП); (4) coordinate system for linking the beam to the x -axis, along which the dose is measured by the neutron detector; (5) NaI crystal target for generating a flux of fast neutrons; (6) frame of the experimental setup on which target 5 and neutron detector 7 were installed; (8) detector positions relative to the direction of the proton beam, which were determined by markings on the frame; (9) points of stopping fast neutrons in the water phantom moderator and their further slowing down to epithermal; (10) water phantom for slowing down fast neutrons to epithermal neutrons (which can be quickly pulled out of the beam); A, B, C, D and E is designation of protective materials of various compositions that create shadow protection and form a neutron beam in the channel

Конструирование нейтронного канала и схема проведения эксперимента на ускорителе «Прометеус»

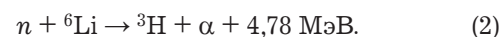
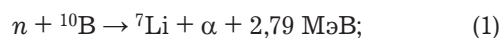
Нейтронный канал конструировался на ускорителе «Прометеус» из четырех усеченных, вложенных друг в друга конусов, сформированных из четырех различных защитных материалов и обечайки с выходным отверстием. Для формирования канала были применены защитные материалы: 1) СВМПЭ с добавлением карбида бора (этот материал будет в дальнейшем обозначен как B); 2) СВМПЭ, содержащий карбид бора и компоненты вольфрама, — A; 3) материал wiki-2 (это материал с добавлением компонентов ^{10}B 20 % — C); 4) материал wiki-1 (это материал с добавлением ^{10}B 10 % — D). Обечайкой с выходным отверстием был ПОВ-40 (обозначен как E-обечайка), исследованный в работе [14]. На рис. 1 приведена схема установки по формированию нейтронного канала, состоящая из пяти защитных материалов, условно обозначенных как A, B, C, D и E. Тестирование канала было проведено на ускорителе «Прометеус» на протонном пучке с энергией 225 МэВ, который

взаимодействовал с мишенью NaI, и в направлении вперед вылетали «мгновенные» нейтроны, регистрируемые установленным на выходе из канала нейтронным детектором БДМН-100.

Интенсивность пучка протонов за импульс ускорителя составляла $8,5 \cdot 10^8$ протонов за импульс, время между импульсами — 2 с, выпуск ускорителя — 150 мс.

Устройство нейтронного детектора

Блок детектирования нейтронов основан на регистрации вторичных частиц, образующихся в результате взаимодействия нейтронов с атомными ядрами [15]. Для регистрации тепловых нейтронов пригодны ядерные реакции с вылетом заряженных частиц:



Регистрация нейтронов осуществляется по реакции (2).

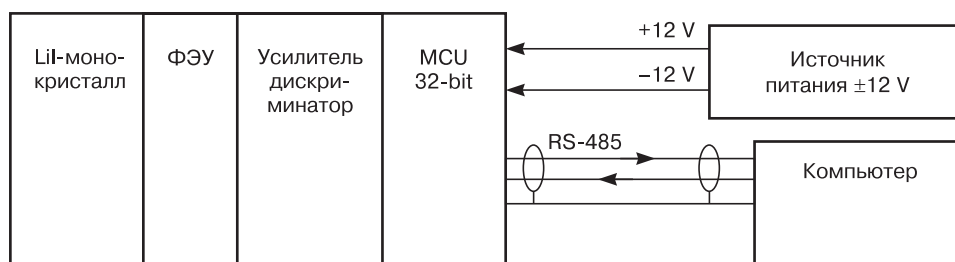


Рис. 2. Устройство детектора нейтронов БДМН–100 (вариант применявшийся в эксперименте автора)

Fig. 2. The device of the BDMN–100 neutron detector (the version used in the author's experiment)

Для регистрации нейтронов применялся детектор БДМН–100, разработанный на НПП «Доза». В блок детектирования БДМН–100 входила плата с микроконтроллером MCU и устройством передачи данных на базе интерфейса RS–485 с протоколом обмена Modbus. Из комнаты для пациента (канал), где находилась экспериментальная установка (см. рис. 1), детектор, размещенный в шаровом замедлителе, передавал в пультовую по линии связи информацию на компьютер. Информация представлялась в виде дозы МЭД/180 с в ЗвТ или, что эквивалентно, в виде амбиентной дозы за установленное оператором время 180 с.

На рис. 2 представлено устройство детекторного блока, который применялся в нашем эксперименте. Детектор состоит также из усилителя дискриминатора, 32–битного микроконтроллера MCU и передатчика сигналов с MCU по четырем кабелям в пультовую ускорителя на компьютер. По двум кабелям из пультовой на детекторный блок подавалось питание ± 12 В. Детектор состоит из сцинтиллятора диаметром 20 мм, толщиной 4 мм, кремниевого фотоумножителя и встроенного делителя напряжения (см. рис. 2).

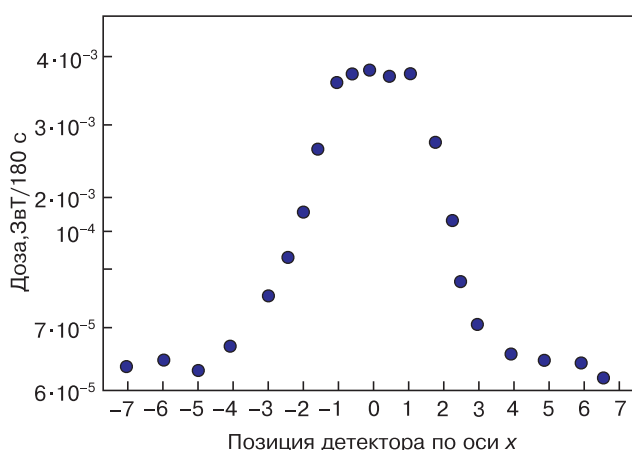
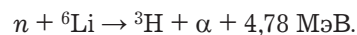


Рис. 3. Профиль дозы МЭД быстрых нейтронов, выходящих из канала, относительно перемещения детектора вдоль оси x при энергии пучка протонов из ускорителя 225 МэВ. Коэффициент ослабления на «крыльях» канала составляет не менее 71,4

Fig. 3. Dose profile of the equivalent dose rate of fast neutrons emerging from the channel relative to the movement of the detector along the x axis at a proton beam energy from the accelerator of 225 MeV. The attenuation coefficient on the "wings" of the channel is at least 71.4

Сцинтиллятор в детекторном блоке, приведенном на рис. 2, собран из монокристалла LiI, который имеет большое сечение захвата для эпитепловых и быстрых нейтронов. На плате в детекторном блоке установлен усилитель–дискриминатор и микроконтроллер MCU. В MCU происходит обработка и преобразование измеренной информации, поступающей в виде последовательности статистически распределенных нормализованных импульсов с ФЭУ (фотоэлектронный умножитель) в информацию о МЭД нейтронного излучения.

Эффективность применяемого детектора БДМН–100 для регистрации нейтронов на несколько порядков выше, чем фотонов. Детектор регистрирует только несколько процентов пролетающих через него фотонов и более 90 % пролетающих через него нейтронов. Для эпитепловых нейтронов пригодны ядерные реакции с вылетом заряженных частиц. В нашем случае регистрация эпитепловых нейтронов осуществляется по реакции:



Продукты реакции — α -частицы — вызывают в сцинтилляторе детекторного блока импульсы сцинтилляции длительностью около 50 нс, регистрируемые ФЭУ. Блок детектирования (который вставляется в шар–замедлитель) состоит из монокристалла LiI, сигнал с которого снимается ФЭУ, усилителя дискриминатора и микроконтроллера (MCU 32-bit). По дуплексной связи RS–485 информация с блока детектирования передавалась по кабелям из комнаты пациента, где проводился эксперимент, в пультовую на компьютер оператора. Информация на компьютере представлялась в виде амбиентной дозы за установленное оператором время 180 с.

Результаты измерения профиля быстрых и эпитепловых нейтронов на выходе из канала, сформированного на ускорителе «Прометеус»

На ускорителе «Прометеус» были измерены мощности дозы быстрых нейтронов, вылетающих под небольшими углами из мишени NaI от выведенных из ускорителя протонов с энергией 225 МэВ.

В данной работе пучок протонов направлялся на тяжелую мишень из NaI толщиной 5 см и диаметром 7 см и образовывал поток нейтронов, который регистрировался детектором нейтронов, и определялась детекторным блоком БДМН-100 мощность дозы МЭД в изучаемой точке на оси x (см. рис. 1). Набор дозы МЭД за 180 с детектором БДМН-100 назывался экспозицией за 1 RUN. Нейтронный детектор передвигался для каждой экспозиции вдоль оси x и устанавливался в определенное положение (позицию). Разметка между соседними позициями составляла 4 см. Для каждой позиции набиралась статистика RUN достаточная для измерения дозы с точностью 10 %. Эти результаты измерений МЭД вдоль оси x приведены на рис. 3. На рис. 3 представлены результаты измерения профиля нейтронного пучка на выходе из канала при 225 МэВ, когда водный фантом-замедлитель был выдвинут из пучка и детектор регистрировал только быстрые нейтроны. Оператор на компьютере задавал для детекторного блока экспозицию равную 180 с. Далее осуществлялся набор следующей экспозиции дозы для данной позиции относительно оси x и переход на следующую позицию.

В сеансе на ускорителе «Прометеус», состоявшемся 6 июня 2023 г., были проведены измерения угловой зависимости МЭД быстрых нейтронов при перемещении детектора вдоль оси x для позиций, начиная от «поз = -7» до «поз = +7». Результаты измерений МЭД вдоль оси x приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что доза (поток быстрых нейтронов) в 71,4 раза выше, чем поток на крыльях канала за биологической защитой.

Эксперимент подтвердил также большой выход нейтронов на тяжелой мишени NaI. Исследование показало, что данный прототип канала ослабляет с помощью своей биологической защиты летящие не в направлении изучаемого биологического объекта нейтроны приблизительно в 72 раза. Коэффициент биологической защиты можно представить как отношение дозы быстрых нейтронов, летящих из выходного отверстия канала по оси z к дозе на крыльях распределения (см. рис. 3):

$$K = \text{doza}(0 + -2 \text{ «поз.»}) / \text{doza}(-7 \text{ «поз.»}) = 5 \cdot 10^{-3} / 7 \cdot 10^{-5} = 500/7 = 71,42.$$

На рис. 4 представлены результаты измерения профиля нейтронного пучка на выходе из канала при 225 МэВ, когда водный фантом 10 (см. рис. 1) находился внутри канала и измерялся профиль эпитепловых нейтронов.

При создании ускорительного источника нейтронов для нейтронзахватной терапии необходимо уменьшить на выходе из канала (см. рис. 1) примесь быстрых нейтронов и увеличить процентное

содержание эпитепловых нейтронов. Это было одной из целей данной работы. Также одной из задач работы [16] было уменьшение в нейтронном пучке процентного содержания высокоэнергетичных нейтронов и увеличение процентного содержания эпитепловых нейтронов. В работе [16] был разработан ускорительный источник нейтронов для нейтронзахватной терапии, где так же, как и в нашей работе, оценивается примесь быстрых нейтронов в результирующем пучке эпитепловых нейтронов. На рис. 5 приводятся расчеты из работы [16], где приводится оценочная кривая для нашего источника эпитепловых нейтронов — кривая 3. На рисунке

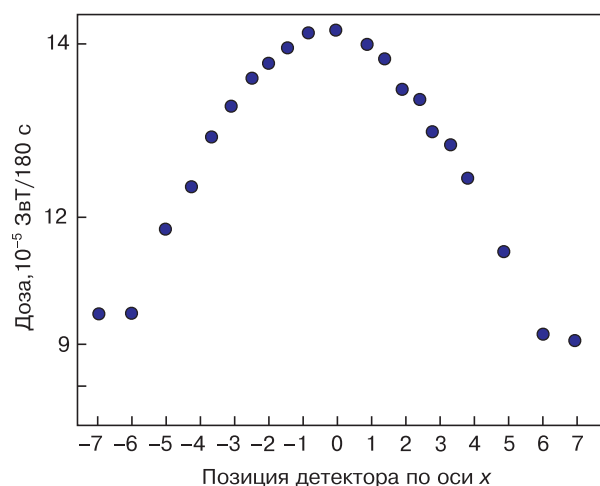


Рис. 4. Профиль дозы МЭД эпитепловых нейтронов на выходе из канала при энергии 225 МэВ относительно перемещения детектора вдоль оси x

Fig. 4. Power profile of the equivalent dose of epithermal neutrons at the exit from the channel at an energy of 225 MeV relative to the movement of the detector along the x axis

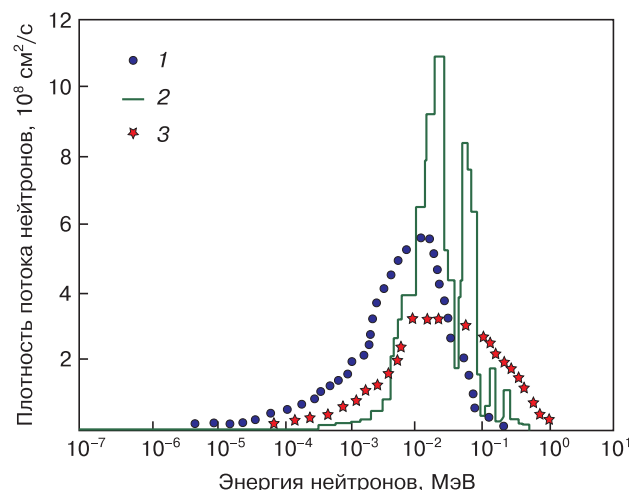


Рис. 5. Энергетический спектр нейтронов на выходе из канала [16]: 1 — выход нейтронов из замедлителя MgF_2 ; 2 — расчетная кривая из работы [16]; 3 — расчетная кривая для эксперимента, сделанная для геометрии согласно рис. 1

Fig. 5. Energy spectrum of neutrons at the exit from the channel [16]: (1) neutron output from the MgF_2 moderator; (2) calculated curve from [16]; (3) calculated curve for the experiment, made for the geometry according to Fig. 1

графически представлены расчетные кривые, сделанные в работе [16], а также расчетная кривая для геометрии нашего эксперимента согласно рис. 1. На рис. 5 приведен спектр эпитепловых нейтронов на выходе из замедлителя 10, который в нашем случае заполняет внутреннюю часть канала (см. рис. 1). Для нашего эксперимента, как видно из кривой 3 на рис. 5, примесь быстрых нейтронов невелика.

Заключение

Основные результаты проведенных исследований состоят в следующем:

1. Удалось сконструировать из новых нейтронпоглощающих материалов простой и компактный источник эпитепловых нейтронов для

нейтронзахватной терапии и создания новых радиосенсибилизаторов.

2. Экспериментально изучены возможности получения пучка быстрых нейтронов на ускорителе «Прометеус» и измерены профили МЭД быстрого и эпитеплового нейтронного излучения на выходе из канала.

3. Измерено угловое распределение МЭД быстрых нейтронов на выходе из канала в месте расположения детектора под различными углами по отношению к направлению падения пучка на мишень.

4. Работа показала возможность применения новых защитных материалов, в том числе и wikineutron для создания канала на ускорителе «Прометеус» для терапии быстрыми нейтронами.

Библиографический список

1. Заиди Л., Кашаева Е.А., Лежнин С.И., Малышкин Г.Н., Самарин С.И., Сычева Т.В., Таскаев С.Ю., Фролов С.А. Система формирования пучка нейтронов для бор-нейтронзахватной терапии. *Ядерная физика*. 2017; 80(1): 63—69. <https://doi.org/10.7868/S0044002717010160>
2. Butterworth K.T., McMahon S.J., Currell F.J., Prise K.M. Physical basis and biological mechanisms of gold nanoparticle radiosensitization. *Nanoscale*. 2012; 4(16): 4830—4838. <https://doi.org/10.1039/c2nr31227a>
3. Hubbell J.H., Seltzer S.M. Tables of x-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients 1 keV to 20 MeV for elements Z = 1 to 92 and 48 additional substances of dosimetry interest. Radiation Physics Division, PML, NIST; 1996. <https://dx.doi.org/10.18434/T4D01F>
4. Cui L., Her S., Borst G.R., Bristow R.G., Jaffray D.A., Allen Ch. Radiosensitization by gold nanoparticles: will they ever make it to the clinic? *Radiotherapy and Oncology*. 2017; 124(3): 344—356. <https://doi.org/10.1016/j.radonc.2017.07.007>
5. Gerosa C., Crisponi G., Nurchi V.M., Saba L., Caprai R., Cau F., Faa G., Van Eyken P., Scartozzi M., Floris G., Fanni D. Gold nanoparticles: a new golden era in oncology? *Pharmaceuticals*. 2020; 13(8): 192. <https://doi.org/10.3390/ph13080192>
6. Dan Jones T.L., Fast neutron therapy. <https://www.canberra.edu.au/irps/bulletin/1996-2005/docs/15-2.pdf>
7. Быстрые нейтроны в онкологии. Под ред. Л.И. Мусабаевой. Томск: Издательство научно-технической литературы; 2000. 188 с.
8. Мусабаева Л.И., Головков В.М. Терапия быстрыми нейтронами в онкологии. *Сибирский онкологический журнал*. 2015; (2): 88—94.

9. Пат. (РФ) № 2009914832. МПК А61N5/10, G01N23/05, G21K1/02. Борисов Г.И., Ерак Д.Ю. Устройство для терапии онкологических заболеваний. Заявл.: 28.12.2009; опубл.: 27.07.2011. <https://www.freepatent.ru/patents/2424832>

10. Иванов В.К. Возможности и перспективы математического моделирования при лучевой терапии. *Медицинская радиология*. 1985; 30(3): 67.

11. Магдон Е. Относительная биологическая активность нейтронов с энергией 6,2 мэВ. *Медицинская радиология*. 1977; 22(10): 40—42.

12. Борисов Г.И., Кумахов М.А., Кондратенко Р.И. Расчетные оценки возможности реализации инвазивной нейтронно-захватной терапии с использованием капиллярных нейтронно-оптических систем. *Российский био-терапевтический журнал*. 2006; (1): 34.

13. Кураченко Ю.А., Казанский Ю.А., Матусевич Е.С. Подкритические системы для нейтрон-захватной терапии. *Известия вузов. Ядерная энергетика*. 2008; (3): 47—56.

14. Малютин Е.В., Сиксин В.В., Шемяков А.Е., Щеголев И.Ю. Защитные свойства материала ПОВ-40 в условиях облучения вторичными нейтронами и гамма-квантами. *Медицинская физика*. 2019; (4(84)): 75—79.

15. Широков М., Юдин Н.П. Ядерная физика. М.: Наука; 1980. 728 с.

16. Кононов О.Е. Источники нейтронов на базе ускорителей для задач нейтронной и нейтронзахватной терапии. Автореф. дисс ...канд. физ.-мат. наук; 2010. 106 с.

References

1. Zaidi L., Kashaeva E.A., Malyshkin G.N., Samarina S.I., Frolov S.A., Lezhnin S.I., Taskaev S.Y., Sycheva T.V. Neutron-beam-shaping assembly for boron neutron-capture therapy. *Physics of Atomic Nuclei*. 2017; 80(1): 60—66. <https://doi.org/10.1134/S106377881701015X>
2. Butterworth K.T., McMahon S.J., Currell F.J., Prise K.M. Physical basis and biological mechanisms of gold nanoparticle radiosensitization. *Nanoscale*. 2012; 4(16): 4830—4838. <https://doi.org/10.1039/c2nr31227a>

3. Hubbell J.H., Seltzer S.M. Tables of x-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients 1 keV to 20 MeV for elements Z = 1 to 92 and 48 additional substances of dosimetry interest. Radiation Physics Division, PML, NIST; 1996. <https://dx.doi.org/10.18434/T4D01F>

4. Cui L., Her S., Borst G.R., Bristow R.G., Jaffray D.A., Allen Ch. Radiosensitization by gold nanoparticles: will they

ever make it to the clinic? *Radiotherapy and Oncology*. 2017; 124(3): 344—356. <https://doi.org/10.1016/j.radonc.2017.07.007>

5. Gerosa C., Crisponi G., Nurchi V.M., Saba L., Cappai R., Cau F., Faa G., Van Eyken P., Scartozzi M., Floris G., Fanni D. Gold nanoparticles: a new golden era in oncology? *Pharmaceuticals*. 2020; 13(8): 192. <https://doi.org/10.3390/ph13080192>

6. Dan Jones T.L., Fast neutron therapy. <http://www.canberra.edu.au/IRPS/archives/vol15no2/mempap.html>

6. Dan Jones T.L., Fast neutron therapy. <https://www.canberra.edu.au/irps/bulletin/1996-2005/docs/15-2.pdf>

7. Musabaeva L.I. (ed.). Fast neutrons in oncology. Tomsk: Izdatel'stvo nauchno-tekhnicheskoi literatury; 2000. 188 p. (In Russ.)

8. Musabaeva L.I., Golovkov V.M. Fast neutron therapy for cancer patients. *Sibirskij onkologicheskij zhurnal*. 2015; (2): 88—94. (In Russ.)

9. Pat. (RU) No 2009914832. IPC A61N5/10, G01N23/05, G21K1/02. Borisov G.I., Erak D.Yu. Device for the treatment of oncological diseases. Appl.: 12.2.2009; publ.: 07.27.2011. (In Russ.). <https://www.freepatent.ru/patents/2424832>

10. Ivanov V.K. Possibilities and prospects of mathematical modeling in radiation therapy. *Meditinskaya radiologiya = The Medical Radiology*. 1985; 30(3): 67. (In Russ.)

11. Magdon E. Relative biological activity of neutrons with an energy of 6.2 meV. *Meditinskaya radiologiya = The Medical Radiology*. 1977; 22(10): 40—42. (In Russ.)

12. Borisov G.I., Kumakhov M.A., Kondratenko R.I. Calculation estimates of the possibility of implementing invasive neutron capture therapy using capillary neutron-optical systems. *Rossiiskii bioterapevticheskii zhurnal = Russian Journal of Biotherapy*. 2006; (1): 34. (In Russ.)

13. Kurachenko Yu.A., Kazansky Yu.A., Matusevich E.S. Subcritical systems for neutron capture therapy. *Izvestiya vuzov. Yadernaya energetika*. 2008; (3): 47—56. (In Russ.)

14. Malutin E.V., Siksina V.V., Shemyakov A.E., Sgegolev I.Ju. Protective properties of the POV-40 material under conditions of irradiation with secondary neutrons and gamma rays. *Medical Physics*. 2019; (4(84)): 75—79. (In Russ.)

15. Shirokov M., Yudin N.P. Nuclear physics. Moscow: Nauka; 1980. 728 p. (In Russ.)

16. Kononov O.E. Neutron sources based on accelerators for neutron and neutron capture therapy problems. Summary Diss. Cand. Sci. (Phys.-Math.); 2010. 106 p. (In Russ.)

Информация об авторе / Information about the author

Сиксин Виктор Валентинович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский просп., д. 53, стр. 4, Москва, 119991, Российская Федерация; e-mail: 11vvp@pet_lb_salo@inbox.ru

Viktor V. Siksina — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, 53 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russian Federation; e-mail: 11vvp@pet_lb_salo@inbox.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023; поступила после доработки 20.09.2023; принята к публикации 30.09.2023

Received 14 August 2023; Revised 20 September 2023; Accepted 30 September 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, аннотацию и список литературы), для краткого сообщения — не более 2 стр.

5. Первая страница статьи оформляется следующим образом:

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

– 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 должен 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.