

## РОЛЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ $V_2O_5$ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ $InP$

© 2011 Б. В. Сладкопеев, Е. В. Томина, И. Я. Миттова

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 30.11.2010

**Аннотация.** Методом электровзрыва проводника сформированы nanoостровковые структуры  $(V_2O_5)InP$ . Установлено влияние условий электровзрывного синтеза (расстояния между взрываваемой проволокой и подложкой, длины проволоки, давления газа в системе) на характеристики полученных островков  $V_2O_5$ . Показано, что нанесенные на поверхность  $InP$  островки оксида ванадия выступают в роли активных центров в процессе термического окисления полупроводника при температурах 400, 500 и 550 °С. Максимальное увеличение скорости роста пленок на поверхности  $InP$  с островками по сравнению с собственным окислением проявляется на начальном (до 10 минут) этапе процесса. Изучена морфология поверхности полученных слоев на фосфиде индия.

**Ключевые слова:** фосфид индия, оксид ванадия (V), хемостимулированное окисление, островковые nanoструктуры, электровзрыв.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов получения нанопорошков является электрический взрыв проводников, представляющий собой нагрев металлической проволоки выше температуры плавления с большой скоростью посредством пропускания через него тока большой плотности. В результате происходит диспергирование и образование частиц металла или его соединений (в зависимости от условий, в которых проводится взрыв) [1]. Средний размер и структура частиц, получаемых методом электрического взрыва проводника, зависят от условий синтеза. Это диаметр взрывающегося проводника; удельное энергосодержание (или в другой терминологии — относительный перегрев металла)  $E/E_c$ , где  $E$  — энергия, введенная в проводник,  $E_c$  — энергия сублимации металла; давление газовой атмосферы, в которой происходит взрыв; величина энергии, выделившейся в дуговом разряде [2]. Нанопорошки, полученные этим методом, обладают избыточной свободной энергией и высокой активностью в разнообразных химических процессах [3, 4].

Метод электрического взрыва проводника можно использовать для формирования nanoостровков металлов или их оксидов на поверхности полупроводника. Сформированные наноразмерные островки могут выступать в качестве активных центров, влияя тем самым на процесс термического окисле-

ния полупроводника [5]. Было показано, что присутствие на поверхности искусственных активных центров, в роли которых выступают островки ванадия и оксида ванадия (V), практически полностью подавляет рост оксидной фазы на собственных дефектах кристаллической решетки монокристалла. Процесс окисления, развиваясь в присутствии кислорода вблизи металлического или оксидного активного центра, в скором времени приводит к образованию сплошного оксидного слоя.

В работе [5] для синтеза на поверхности фосфида индия островков оксида ванадия наряду с ванадиевой проволокой использовалась проволока из платины с наплавленным на нее порошком оксида ванадия (V) — так называемый составной источник. В данном случае на поверхность, помимо оксида ванадия, осаждалась также платина. Как было показано в этой же работе, островки платины не оказывают влияния на процесс окисления, в их присутствии на поверхности полупроводника ход процесса окисления не изменяется и ничем не отличается от собственного окисления фосфида индия. Однако совместное присутствие на поверхности островков оксида ванадия (V) и платины может приводить к тому, что островки инертного компонента будут уменьшать количество активных центров на единицу площади поверхности (по сравнению с тем случаем, когда на по-

верхности находятся островки только хемостимулятора).

Цель данной работы — установление зависимости размера и концентрации островков  $V_2O_5$  на поверхности  $InP$  от условий электровзрывного синтеза (длина взрываемого проводника, расстояние между источником и подложкой) и выяснение влияния концентрации наноструктур на процесс термического окисления фосфида индия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед нанесением островков на поверхность полированных пластин  $InP$  проводилась обработка полупроводника травителем состава  $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 3 : 1 : 1$  [6]. Время травления составляло 10 минут, после чего пластины промывались в дистиллированной воде и высушивались на воздухе. Использовали фосфид индия марки ФИЭ-1А ориентации (100) с концентрацией основных носителей заряда (онз) при 300 К не менее  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и *n*-типом проводимости (легирован Sn). Подвижность онз при 300 К составляла не менее 3000 см<sup>2</sup>/в·с, плотность дислокаций не более  $5 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ .

Электровзрыв проволоки из металлического ванадия (чистота 99,99%, диаметр 0,5 мм) осуществлялся в установке, описание которой приведено в [5]. Над взрываемой проволокой располагались пластины фосфида индия с площадью поверхности  $\sim 1 \text{ см}^2$ . Расстояние между источником и подложкой составляло 15, 20 и 25 мм. В зависимости от целей эксперимента создавалось или слабое разрежение (до  $10^{-2}$  Торр), или атмосферное давление газовой среды.

Окисление полученных образцов при температурах 400, 500 и 550°C производилось в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500), точность регулировки температуры  $\pm 1$  °С. В реактор через шлиф подавался поток кислорода с объемной скоростью 30 л/ч (линейная скорость потока газа в реакторе составляет 10 см/мин).

Толщину растущих слоев измеряли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-753, точность измерения  $\pm 1$  нм). На начальных этапах окисления контроль толщины проводился через 1, 3, 5 и 10 минут после начала окисления (суммарное время окисления), затем — через каждые 10 минут до достижения общего времени окисления, равного 60 минутам.

Диаметр полученных островков, их концентрацию и характер распределения по поверхности в зависимости от условий осаждения, а также мор-

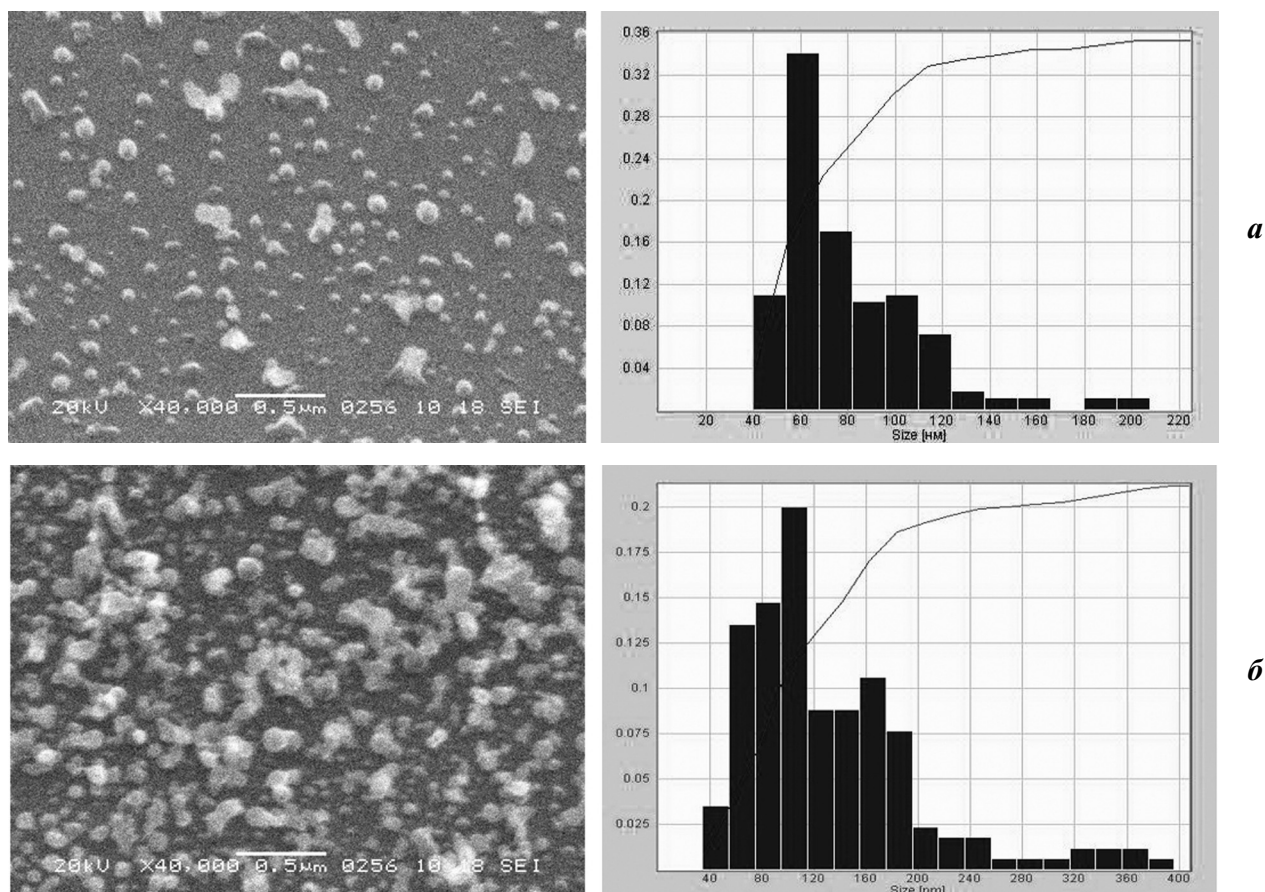
фология поверхности в процессе окисления образцов определяли методами растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-6380 LV) и сканирующей туннельной микроскопии (комплекс нанотехнологического оборудования «УМКА»). Данный туннельный микроскоп имеет оригинальную схему входного каскада усилителя туннельного тока, работающую с пикоамперными токами в полосе частот до 100 кГц, которая позволяет исследовать слабо проводящие объекты без дополнительных технологических операций (запыление металлом и т.д.). Подложки в нашем случае являются достаточно хорошо проводящими, а пленки имеют толщину нанометрового диапазона (до 80 нм), что позволило применить метод СТМ для исследования поверхности образцов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе для исключения влияния компонентов источника, использовалась ванадиевая проволока. В условиях ее электровзрыва (при достаточно большом содержании кислорода в системе и при высоких температурах в момент взрыва) на поверхность большей частью осаждается оксид ванадия. Присутствие же некоторого количества островков металлического ванадия не оказывает отрицательного влияния в дальнейшем на процесс термического окисления, т.к. ванадий, так же как и его соединения, выступает в роли хемостимулятора, приводя к окислению по каталитическому механизму, что было показано на примере тонких пленок металлического ванадия на поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  [7, 8]. В выбранных условиях термоокисления ванадий достаточно быстро переходит в оксидные формы.

При атмосферном давлении в системе в процессе электровзрывного синтеза чаще всего наряду с отдельными островками получают в большом количестве агломерированные объекты; при пониженном же давлении на поверхность полупроводника осаждаются отдельные наноструктуры с формой, близкой к сферической. Отметим, что в последнем случае в системе остается все-таки достаточно большое количество кислорода для формирования именно островков оксидной фазы на поверхности полупроводника. В дальнейшем все образцы были получены при пониженном давлении ( $10^{-2}$  торр) кислорода в системе.

Другим параметром, играющим важную роль в процессе формирования наноструктур на поверхности фосфида индия, является рас-



**Рис. 1.** Микрофотография nanoостровковой структуры и гистограмма распределения по диаметру островков (ванадиевая проволока, расстояние между источником и подложкой: *a* — 15 мм; *б* — 20 мм)

стояние между распыляемым проводником и полупроводниковой подложкой. С ним связана концентрация наносимых островков, а также их размер. В работе были выбраны расстояния между ванадиевой проволокой и фосфидом индия, равные 15, 20 и 25 мм. На рис. 1 приведены РЭМ-фотографии структур, полученных электрическим взрывом ванадиевой проволоки при расстояниях 15 и 20 мм между источником и подложкой. Для расстояния в 15 мм концентрация островков составляет около  $6 \text{ мкм}^{-2}$ , размер островков колеблется в пределах от 40 нм до 140 нм (средний размер около 60 нм), островки в большинстве своем имеют правильную форму, близкую к сферической. Помимо отдельных островков на поверхности присутствуют их агломераты. При увеличении расстояния до 20 мм концентрация островков увеличивается и составляет около  $24 \text{ мкм}^{-2}$ , средний размер островков составляет 100 нм. Характерная особенность состоит в том, что в данном случае достаточно большая часть островков агломерирована (агломераты неправильной, самой разнообраз-

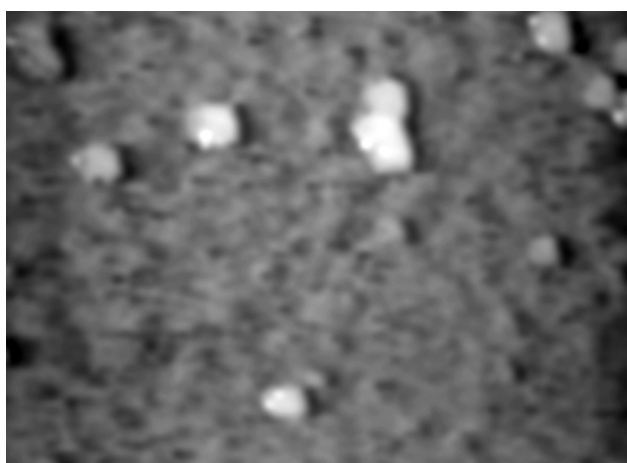
ной формы), однако имеются также островки меньшего размера сферической формы.

При увеличении расстояния между распыляемой ванадиевой проволокой и полупроводниковой подложкой до 25 мм концентрация островков заметно уменьшается и составляет около  $3 \cdot 10^{-1} \text{ мкм}^{-2}$  (рис. 2). В данном случае средний размер островков увеличивается и составляет около 450 нм, они находятся достаточно обособленно друг от друга и имеют форму, отличную от сферической, что, возможно, связано с укрупнением частиц диспергированной проволоки в процессе переноса до осаждения на подложку.

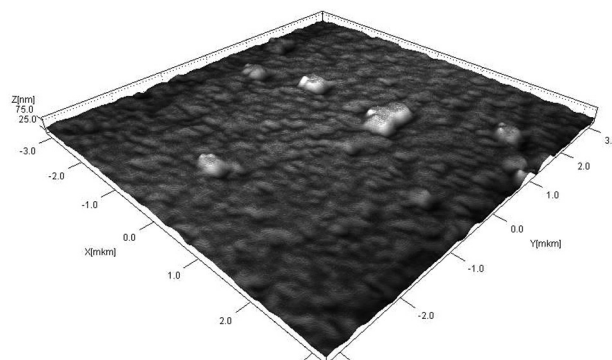
Величина энергии, выделяющейся в момент взрыва проводника, приходящейся на единицу длины проводника, также оказывает влияние на размер и концентрацию островков оксида ванадия на поверхности фосфида индия; она зависит от длины ванадиевой проволоки. На рис. 3 представлены две микрофотографии поверхностей nanoостровковых структур, полученных методом электровзрыва ванадиевой проволоки длиной 20 и

30 мм, соответственно. По данным СТМ концентрация островков в первом случае составляла  $\sim 32 \text{ мкм}^{-2}$  (при среднем диаметре 80—120 нм), во втором  $\sim 24 \text{ мкм}^{-2}$  (средний диаметр 150—200 нм). Поэтому, чем меньше длина взрываемой проволоки, тем больше энергии выделяется в проводнике, приводя к уменьшению среднего размера частиц. При этом их концентрация выше, чем в случае с проволокой большей длины, и они достаточно сильно агломерированы.

Для дальнейшего исследования процесса термического окисления фосфида индия с нанесенными островками оксида ванадия были выбраны образцы, полученные при пониженном давлении газов в системе электрическим взрывом проводника длиной 20 мм при трех расстояниях между взрываваемой ванадиевой проволокой и полупроводниковой подложкой (15, 20 и 25 мм). Этот выбор обусловлен тем, что при расстояниях, меньших 15 мм, получить отдельные островки достаточно

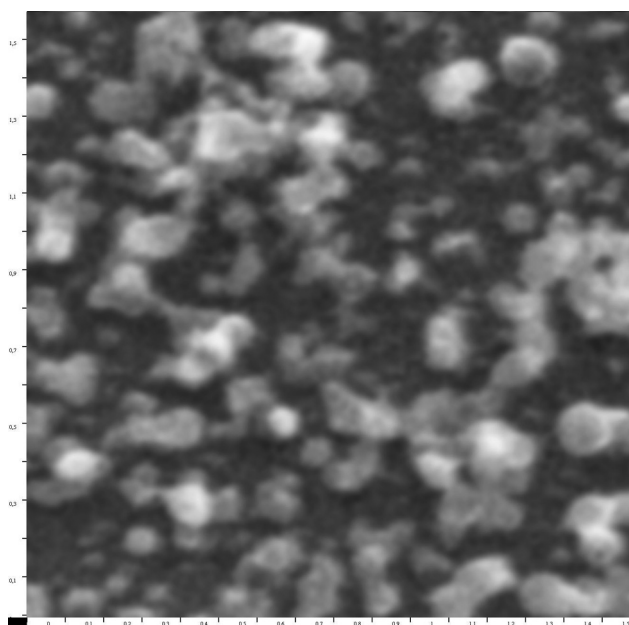


*а*

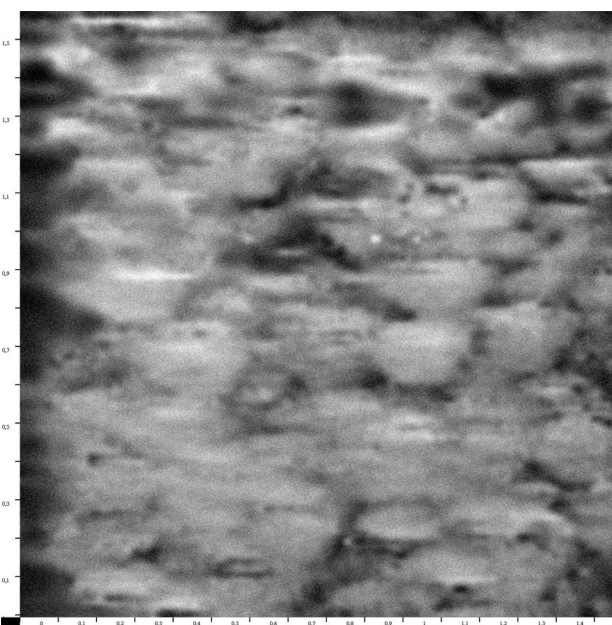


*б*

**Рис. 2.** СТМ-изображение и 3D-изображение поверхности  $InP$  с нанесенными островками оксида ванадия (расстояние между источником и подложкой — 25 мм), размер области сканирования  $6,2 \times 6,2 \text{ мкм}$

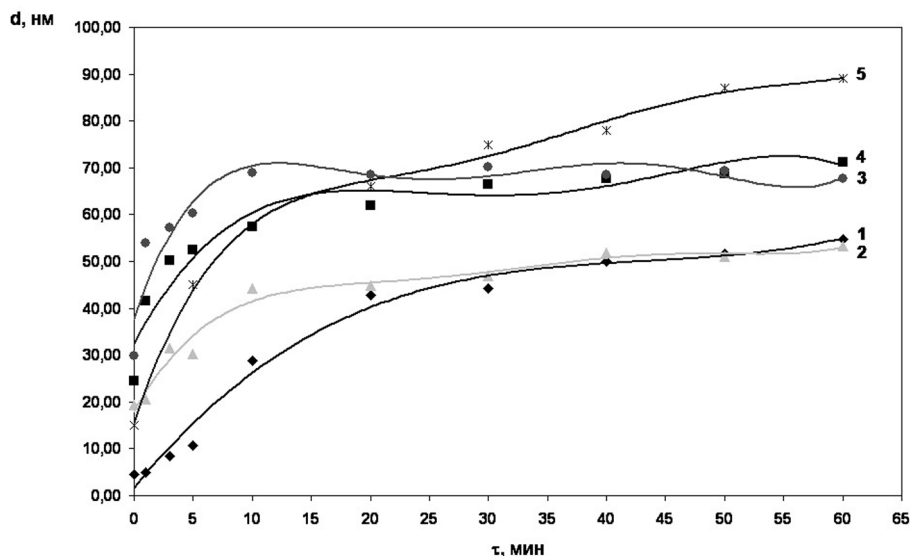


*а*



*б*

**Рис. 3.** СТМ-изображения поверхности островковых структур ( $V_2O_5$ )/ $InP$ , полученных методом электровзрыва ванадиевой проволоки длиной 20 мм (слева) и 30 мм (справа); концентрация островков  $\sim 32 \text{ мкм}^{-2}$  и  $\sim 24 \text{ мкм}^{-2}$  соответственно (размер области сканирования  $1,5 \times 1,5 \text{ мкм}$ )



**Рис. 4.** Изотермы процессов собственного окисления фосфида индия (*I*) при 500 °С в кислороде и поверхности InP с нанесенными островками при концентрациях ~ 24 мкм<sup>-2</sup> (2), ~ 6 мкм<sup>-2</sup> (3), ~ 3·10<sup>-1</sup> мкм<sup>-2</sup> (4); с нанесенной пленкой V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> толщиной 25 нм (5, по данным работы [9])

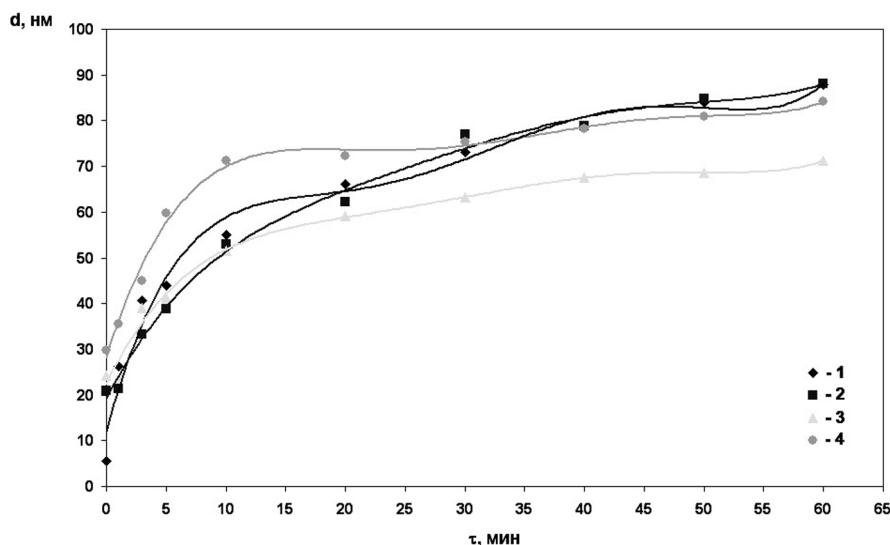
сложно, образуется островковая пленка. Наоборот, при расстояниях, больших 25 мм, концентрация островков на поверхности очень мала. Изменяя расстояние, можно было изменять концентрацию островков. Эти условия были выбраны с учетом того, что необходимо получить отдельные островки V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а не их агломераты.

Термическое окисление полученных структур проводили при двух температурах — 500 и 550 °С, т.к. именно в этом интервале температур обычно проводится термоокисидирование фосфида индия. Кроме того, для одного значения концентраций островков использовалась температура 400 °С для выяснения влияния островков на процесс в условиях, когда собственное окисление фосфида индия весьма незначительно.

При температуре 500 °С при собственном окислении фосфида индия прирост толщины пленки в течение часа может достигать величины 45 нм. Максимальное отличие процесса окисления фосфида индия с нанесенными островками оксида ванадия различной концентрации от собственного окисления полупроводника наблюдается на начальном этапе окисления — до 10 минут (рис. 4). Об этом свидетельствуют значения относительных ускорений процессов окисления фосфида индия с островками хемостимулятора и сплошной пленкой V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> толщиной 25 нм по сравнению с собственным окислением InP в тех же условиях (табл. 1). Значения относительных ускорений процесса показывают во сколько раз толщина слоя в присутствии островков больше толщины слоя при собственном

**Таблица 1.** Значения ускорений процесса окисления фосфида индия с нанесенными островками V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 500 °С по сравнению с собственным

500 °С	Ускорение по толщине, раз	
	5 мин	10 мин
InP с		
островками конц. ~ 3·10 <sup>-1</sup> мкм <sup>-2</sup>	3,4	1,2
островками конц. ~ 6 мкм <sup>-2</sup>	4,2	1,4
островками конц. ~ 24 мкм <sup>-2</sup>	—	—
сплошным слоем V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( <i>d</i> = 25 нм)	4	1,6



**Рис. 5.** Изотермы процессов собственного окисления фосфида индия ( $I$ ) при  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  в кислороде и поверхности  $InP$  с нанесенными островками при их концентрациях:  $2 \sim 3 \cdot 10^{-1}\text{ мкм}^{-2}$ ;  $3 \sim 24\text{ мкм}^{-2}$ ;  $4 \sim 6\text{ мкм}^{-2}$

окислении полупроводника для данного этапа времени, т.е. это значения ускорений по толщине.

Из рис. 4 следует, что наиболее интенсивно рост пленок происходит в тех случаях, когда концентрация nanoостровков составляет  $\sim 0,3$  и  $\sim 6\text{ мкм}^{-2}$ , о чем свидетельствует характер соответствующих изотерм. При достаточно высокой концентрации, когда большинство островков агломерировано, ход кривой несколько отличается, и ускорение практически отсутствует (см. табл. 1). В случае изначально нанесенной сплошной пленки оксида ванадия значение ускорения достаточно близко к аналогичному значению для образца с концентрацией  $\sim 6\text{ мкм}^{-2}$ . Создание на поверхности  $InP$  островков  $V_2O_5$  снимает определенные трудности возникновения центров реакции, и процесс окисления сразу начинает идти с большой скоростью. Однако при достаточно больших временах окисления влияние островков заканчивается, и процесс представляет собой собственное окисление фосфида индия, т.е. nanoостровки оксида ванадия являются искусственными активными центрами, на которых интенсивно начинается рост пленки.

При увеличении температуры до  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  зависимость процесса окисления от концентрации островков  $V_2O_5$  выражена не так отчетливо, как в предыдущем случае (рис. 5). Максимальный прирост толщины наблюдается для образца с концентрацией островков  $\sim 6\text{ мкм}^{-2}$ .

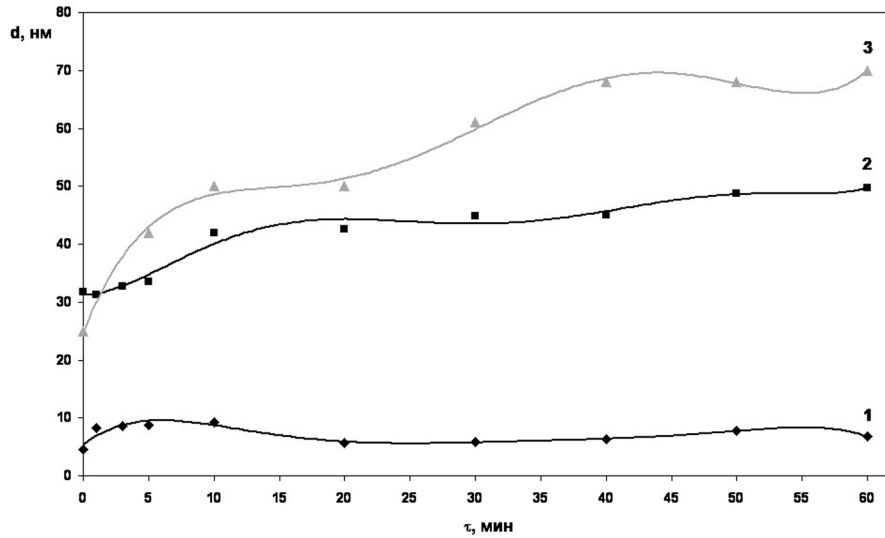
Окисление фосфида индия с нанесенными островками оксида ванадия с максимальной концентрацией отличается не только от собственного

окисления, но и от окисления образцов с другими концентрациями островков. Это, возможно, связано с тем, что в данном случае образуется неравномерная пористая пленка из-за высокой степени агломерации исходных островков.

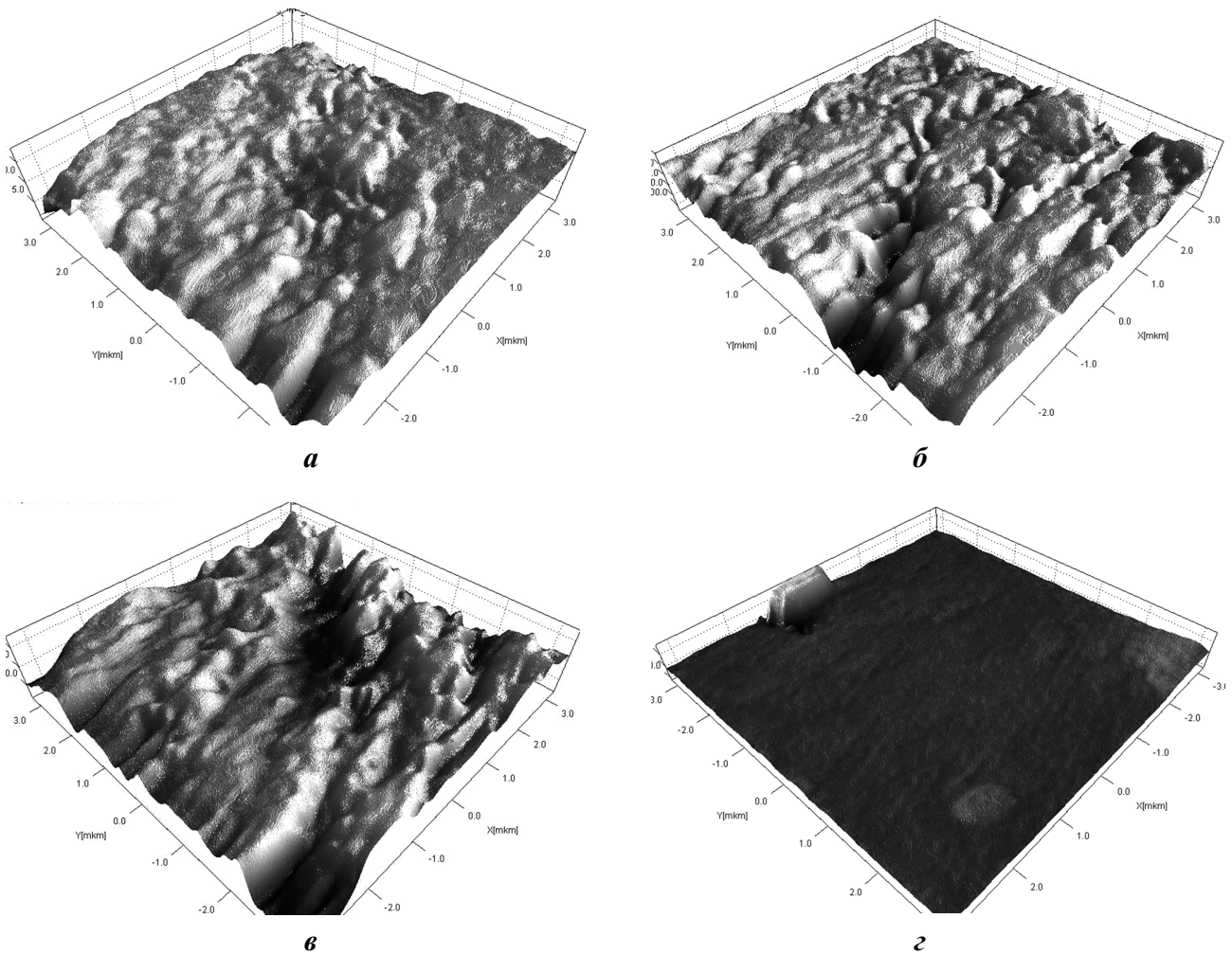
Наибольшее влияние островков оксида ванадия на процесс термооксидирования проявляется при температуре  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , когда собственное окисление  $InP$  практически не происходит (рис. 6). В этом случае максимальное ускорение процесса окисления по толщине по сравнению с собственным окислением составляет  $\sim 6$  раз.

Результаты СТМ-исследований показали, что морфология поверхности образцов после часа окисления меняется в зависимости от температуры процесса (рис. 7). При одинаковых концентрациях островков на поверхности образцов, окисленных при температуре  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , перепад высот рельефа может достигать в среднем  $20\text{—}30\text{ нм}$ , а при температуре  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  — порядка  $35\text{ нм}$  (рис. 7а и 7б). Для структур с различной концентрацией островков оксида ванадия, окисленных при одной температуре, перепад высот в случае меньшей концентрации островков несколько больше (рис. 7б и 7в) и достигает  $50\text{ нм}$ .

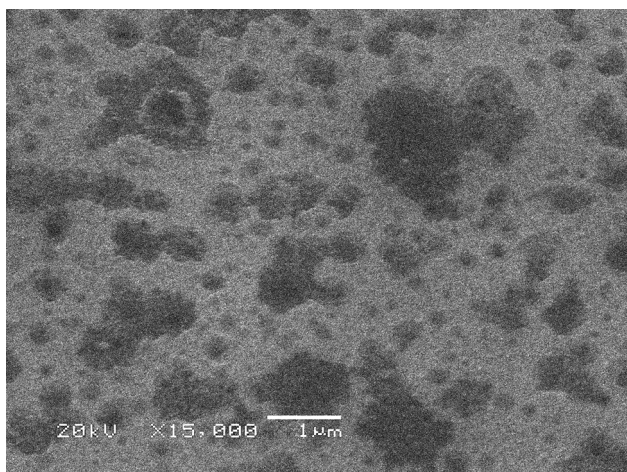
При окислении фосфида индия с нанесенными электровзрывом островками при температуре  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  поверхность имеет неоднородную структуру (рис. 8), что видно из результатов сканирующей электронной микроскопии. Это может быть связано как с наличием островков на поверхности фосфида индия еще до окисления, так и с высокой



**Рис. 6.** Изохермы окисления фосфида индия при температуре 400 °С: 1 — собственное окисление; 2 — окисление с нанесенными островками оксида ванадия с концентрацией ~ 24 мкм<sup>-2</sup>; 3 — со сплошной пленкой оксида ванадия толщиной 25 нм (по данным работы [10])



**Рис. 7.** СТМ-изображения InP с нанесенными островками хемостимулятора после 1 часа окисления при температурах: а — 400 °С, конц-я островков ~ 24 мкм<sup>-2</sup>; б — 500 °С, конц-я островков ~ 24 мкм<sup>-2</sup>; в — 500 °С, концентрация островков ~ 3·10<sup>-1</sup> мкм<sup>-2</sup>; г — 500 °С, собственное окисление InP (размер области сканирования 6,4×6,4 мкм)



**Рис. 8.** SEM-изображение поверхности InP с нанесенными островками V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (концентрация  $\sim 3 \cdot 10^{-1}$  мкм<sup>-2</sup>) после 60 минут окисления при 550 °С (увеличение в 15000 раз)

температурой окисления, когда наблюдается заметная эрозия поверхности за счет испарения летучего компонента из подложки.

Развитие процесса окисления во времени для nanoостровковых структур в общем виде происходит следующим образом. На начальном этапе окисления отчетливо видны островки оксида ванадия. После 30 минут окисления в кислороде идет процесс зарастания поверхности в латеральном направлении, а растущая пленка наследует островковую структуру исходной поверхности. После часа окисления поверхность становится достаточно однородной или в случае высоких температур может происходить эрозия поверхности.

В [5] показано, что после электровзрывного нанесения V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на поверхности InP присутствуют в небольшом количестве продукты подокисления подложки (в частности InPO<sub>4</sub>), обусловленные присутствием окислителя — оксида ванадия; после часа окисления тонкопленочных структур V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/InP с толщиной нанесенных пленок 15 и 25 нм были обнаружены такие продукты, как InPO<sub>4</sub>, In(P<sub>x</sub>O<sub>n</sub>)<sub>3n+1</sub> (с *n* от 1 до 3), InVO<sub>4</sub>, In<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [9]. По аналогии можно считать, что состав выращенных слоев на поверхности InP с нанесенными островками V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, будет близок к составу тонкопленочных структур, окисленных в аналогичных условиях.

Искусственно созданные островки оксида ванадия на поверхности фосфида индия в процессе окисления выступают в качестве активных центров, на которых начинается рост пленки, и значительно ускоряют сам процесс именно на начальном этапе окисления. В дальнейшем при больших временах

окисления прирост толщины пленки практически совпадает со случаем собственного термоокислирования фосфида индия. Наибольшее относительное ускорение процесса окисления отмечено на образцах с концентрацией островков  $\sim 6$  мкм<sup>-2</sup>, т.е. когда nanoостровки пространственно разделены (образуются именно отдельные центры).

Одним из недостатков электровзрывного синтеза является широкое распределение по диаметру островков, что видно из приведенных данных (см. рис. 1). Соответственно на данном этапе работы было затруднительно сделать вывод о влиянии диаметра получаемых островков на процесс окисления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние длины проволоки, давления газовой среды в системе и расстояния между источником и подложкой на концентрацию островков V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на поверхности InP. Основными условиями, изменением которых были получены образцы с разной концентрацией островков, были выбраны длина взрываемой проволоки и расстояние между ней и полупроводниковой подложкой. Показана эволюция поверхности исследуемых структур в зависимости от параметров их окисления. Доказано, что рассматриваемые активные центры наиболее эффективно влияют на скорость процесса формирования оксидных слоев на начальном этапе окисления (до 10 минут) и при низких температурах ( $\sim 400$  °С), когда собственное окисление практически не происходит.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00949-а).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурцев В. А., Калинин Н. В., Лучинский А. В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. М.: Энергоатомиздат, 1990. 288 с.
2. Лернер М. И., Давыдович В. И. и др. // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. Специальный выпуск S2. С. 340—343.
3. Мутас И. Ю., Ильин А. П. // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 4. С. 89—92.
4. Иванов В. Г., Гаврилюк О. В. // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. № 6. С. 53—60.
5. Миттова И. Я. и др. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 441—446.
6. Сангвал К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение. М.: Мир, 1990. С. 496.



7. Миттова И. Я. и др. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 3. С 1—5.

8. Миттова И. Я. и др. // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 5. С 519—523.

9. Лапенко А. А. и др. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1293—1299.

10. Иевлев В. М., Миттова И. Я. и др. // Доклады РАН. 2007. Т. 417. № 4. С. 1—5.

---

*Сладкопеев Борис Владимирович* — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (905) 6505334, e-mail: [sladkopevtcev@km.ru](mailto:sladkopevtcev@km.ru)

*Томина Елена Викторовна* — к.х.н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208356, e-mail: [inorg@chem.vsu.ru](mailto:inorg@chem.vsu.ru)

*Миттова Ирина Яковлевна* — д.х.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208356, e-mail: [inorg@chem.vsu.ru](mailto:inorg@chem.vsu.ru)

*Sladkopevtcev Boris V.* — the post-graduate student; Science of Materials and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (905) 6505334, e-mail: [sladkopevtcev@km.ru](mailto:sladkopevtcev@km.ru)

*Tomina Elena V.* — PhD (chemical sciences), associate professor, Science of Materials and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208356, e-mail: [inorg@chem.vsu.ru](mailto:inorg@chem.vsu.ru)

*Mittova Irina Ya.* — grand PhD (chemical sciences), professor, Science of Materials and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208356, e-mail: [inorg@chem.vsu.ru](mailto:inorg@chem.vsu.ru)