

цена свободная  
price — not fixed

индекс 80568  
80568 Index

<https://journals.vsu.ru/kcmf/about>

ISSN 1606-867X  
eISSN 2687-0711

# Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

## Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy  
PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL



Том Vol. 23, № No. 3  
2021





# Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 23, № 3, 2021

Полнотекстовая версия выпуска на английском языке доступна на сайте: <https://journals.vsu.ru/kcmf/>

«Конденсированные среды и межфазные границы» публикует научные статьи на русском и английском языках по актуальным проблемам конденсированного состояния и физико-химическим процессам на границах раздела фаз и в их объеме.

**Миссия журнала** – обеспечить открытый доступ к результатам оригинальных научно-исследовательских (теоретических и экспериментальных) работ на стыке современных областей химии и физики конденсированного состояния, материаловедения и наноиндустрии, химии твердого тела, неорганической химии, физической химии, а также содействовать обмену актуальной научной информацией по следующим **разделам**: атомное, электронное и кластерное строение твердых тел, жидкостей и межфазных границ; фазовые равновесия и процессы дефектообразования; структура и физико-химические свойства межфазных границ; лазерная термехимия и фотостимулированные процессы на поверхности твердых тел; физико-химия тонких пленок и гетероструктур; кинетика и механизм формирования тонкопленочных структур; электрохимические процессы на межфазных границах; химия поверхностных явлений на сорбентах; приборы и новые методы исследований.

**Журнал принимает к публикации**: обзоры, оригинальные статьи, краткие сообщения от ведущих ученых России, зарубежных исследователей, преподавателей, аспирантов, студентов.

## УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский  
государственный университет»

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-78771 от 20.07.2020 г.

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по научным специальностям и соответствующим им отраслям науки: 02.00.01 – Неорганическая химия, 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.05 – Электрохимия, 02.00.21 – Химия твердого тела (химические науки); 01.04.07 – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

Индексируется и архивируется в:  
РИНЦ, RSCI, Scopus, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

Адрес Редакции и Издателя:  
394018 Воронеж, Университетская пл. 1  
Тел.: +7 (432) 2208445  
<https://journals.vsu.ru/kcmf/about>  
E-mail: [kcmf@main.vsu.ru](mailto:kcmf@main.vsu.ru)

Дата выхода в свет 30.09.2021  
Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 17,7  
Тираж 40 экз. Заказ 480

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии Издательского дома ВГУ  
394018 Воронеж, ул. Пушкинская, 3

Цена – свободная

Подписной индекс в объединенном  
каталоге «Пресса России» 80568

При перепечатке ссылка  
на «Конденсированные среды  
и межфазные границы» обязательна

Материалы журнала доступны  
по лицензии Creative Commons “Attribution”  
 («Атрибуция») 4.0 Всемирная



© Воронежский государственный  
университет, 2021

## ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

В. Н. Семенов, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

## ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

Э. П. Домашевская, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

П. Волович, д-р наук, профессор (Париж, Франция)

## РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Н. Н. Афонин, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

В. И. Васильева, д-р хим. наук, доцент (Воронеж)

А. В. Введенский, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

В. В. Гусаров, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН (Санкт-Петербург)

В. Е. Гутерман, д-р хим. наук, профессор (Ростов-на-Дону)

Б. М. Даринский, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

В. П. Зломанов, д-р хим. наук, профессор (Москва)

В. М. Иевлев, д-р физ.-мат. наук, академик РАН (Москва)

А. Д. Изотов, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН (Москва)

О. А. Козадеров, д-р хим. наук, доцент (Воронеж)

А. И. Маршаков, д-р хим. наук, профессор (Москва)

И. Я. Миттова, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

В. В. Никоненко, д-р хим. наук, профессор (Краснодар)

О. В. Овчинников, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

С. Н. Салтыков, д-р хим. наук, доцент (Липецк)

В. Ф. Селемев, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

В. А. Терехов, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

Е. А. Тутов, д-р хим. наук, доцент (Воронеж)

П. П. Федоров, д-р хим. наук, профессор (Москва)

В. А. Хоник, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

В. А. Шапошник, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

А. Б. Ярославцев, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН (Москва)

## МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

М. Б. Бабанлы, д-р хим. наук, член-корреспондент НАНА (Баку, Азербайджан)

Т. Беллеце, д-р наук (Анкона, Италия)

Р. М. Мане, д-р наук (Колхатур, Индия)

Нгуен Ань Тьен, канд. хим. наук, доцент (Хошимин, Вьетнам)

В. В. Паньков, д-р хим. наук, профессор (Минск, Беларусь)

Ф. Шольц, д-р наук, профессор (Грейфсвальд, Германия)

М. Викклер, д-р наук, профессор (Кёльн, Германия)

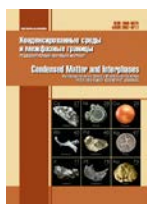
В. Сиваков, д-р наук (Йена, Германия)

## ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

В. А. Логачева, канд. хим. наук (Воронеж)

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Семенов В. Н.</i> Обращение главного редактора журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» к читателям в связи с юбилеем Я. А. Угая		<i>Джалолиддинзода М., Маренкин С. Ф., Риль А. И., Васильев М. Г., Изотов А. Д., Коркин Д. Е.</i> Синтез объемных кристаллов и тонких пленок ферромагнетика MnSb	387
<b>ОБЗОРЫ</b>		<i>Кауль А. Р., Нигаард Р. Р., Ратовский В. Ю., Васильев А. Л.</i> TSF-MOCVD – новый способ осаждения оксидных тонких пленок и слоистых гетероструктур из газовой фазы	396
<i>Миттова И. Я., Сладкопевцев Б. В., Миттова В. О.</i> Наноразмерные полупроводниковые и диэлектрические пленки и магнитные нанокристаллы – новые направления развития научной школы Я. А. Угая «Химия твердого тела и полупроводников». Обзор	309	<i>Кострюков В. Ф., Балашева Д. С., Паршина А. С.</i> Создание на поверхности InP тонких пленок с контролируемым значением газочувствительного сигнала под воздействием композиций PbO + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	406
<i>Семенов В. Н., Наумов А. В.</i> Взаимодействие сульфидов металлов в пленках, осажденных из растворов тиомочевинных координационных соединений. Обзор	337	<i>Саньгин В. П., Пащикова О. Н., Изотов А. Д.</i> Структура и химический состав межзеренных границ в магнитном полупроводнике GaSb<Mn>	413
<i>Семенова Г. В., Завражнов А. Ю.</i> Развитие методов исследования и синтеза твердых фаз в научной школе Я. А. Угая. Обзор	353	<i>Спиридонова Т. С., Солодовников С. Ф., Кадырова Ю. М., Солодовникова З. А., Савина А. А., Хайкина Е. Г.</i> Двойные молибдаты серебра и одновалентных металлов	421
<b>ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ</b>		<i>Томина Е. В., Сладкопевцев Б. В., Сериков Д. В., Миттова И. Я.</i> Активация роста пленок на фосфиде индия импульсной фотонной обработкой	432
<i>Васильев М. Г., Васильев А. М., Изотов А. Д., Костин Ю. О., Шелякин А. А.</i> Технологические особенности метода жидкофазной эпитаксии при выращивании гетероструктур InP/GaInAsP	374	<i>Хорт А. М., Яковенко А. Г., Сыров Ю. В.</i> Интегральный признак и классификации пористого кремния	440
<i>Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И., Ламуева М. В.</i> 3D компьютерная модель T-x-y диаграммы CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> при температурах выше 1300 °C	380	Аннотации на английском языке	445



## Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

### Обращение главного редактора журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» к читателям в связи с юбилеем Я. А. Угая



#### *Уважаемые коллеги, читатели!*

20 сентября 2021 года исполняется 100 лет со дня рождения выдающегося ученого и педагога Воронежского государственного университета д. х. н., профессора Якова Александровича Угая, основоположника новой приоритетной отрасли науки «Химия полупроводников». Яков Александрович являлся основателем и руководителем ведущей научной школы «Химия твердого тела и полупроводников». В активе школы более 650 работ (включая авторские свидетельства и патенты), опубликованных в центральных отечественных периодических изданиях: ДАН СССР и РАН, Успехи химии, Журнал неорганической химии, Журнал физической химии, Журнал общей химии, Неорганические материалы, Журнал прикладной химии, Физика и техника полупроводников, Физика твердого тела и в зарубежной печати. Кроме того, издано 7 монографий, среди которых: Шевченко В. Я., Угай Я. А. и др. «Кристаллохимические проблемы материаловедения полупроводников». М.: Наука, 1975. 132 с., Угай Я. А., Гончаров Е. Г., Семенова Г. В. и др. «Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом». М.: Наука, 1989. 204 с.

Уже первые работы Якова Александровича с сотрудниками по выявлению новых полупроводниковых веществ (ДАН СССР 1961–1965 гг, Журнал неорганической химии 1962–1964 гг.) заложили основы научно обоснованной классификации полупроводников. (Угай Я. А. «Введение

в химию полупроводников». М.: Высшая школа, 1965. 332 с. и 1975. 300 с.).

Идея о зависимости свойств твердых тел не только от качественного и количественного состава, но и от их кристаллохимического строения, проходит красной нитью через все учебники Я. А. Угая, предназначенные для студентов химических факультетов классических университетов (Угай Я. А. «Общая химия». М.: Высшая школа, 1977. 408 с. и 1984. 438 с.). Он был одним из тех, кто пересмотрел концепции и проблемы неорганической химии, связанные с твердым состоянием вещества. (Угай Я. А. «Неорганическая химия». М.: Высшая школа, 1989. 463 с.). Его учебник «Общая и неорганическая



химия». М.: Высшая школа, 1997. 527 с. неоднократно переиздавался с 1997 по 2007 гг. Этот учебник до сих пор востребован не только в ведущих университетах России, но и за ее пределами.

За цикл исследований по химической термодинамике полупроводников в составе группы ученых в 1981 Я. А. Угай был удостоен Государственной премии СССР в области науки и техники. Я. А. Угай принимал активное участие в аттестации научных кадров, будучи более двух десятилетий членом экспертного совета по неорганической химии ВАК СССР и РФ. Более 10 лет возглавлял докторский диссертационный совет по химическим наукам ВГУ, являлся членом редколлегии журнала «Неорганические материалы» РАН.

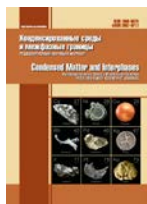
С 1962 по 1966 гг. заведовал созданной им первой в СССР кафедрой химии полупроводников, с 1975 по 1984 гг. являлся проректором по научной работе ВГУ, одновременно заведя кафедрой общей и неорганической химии. Награжден орденом Дружбы народов. В 1995 муници-

пальный Совет города избрал его Почетным гражданином города Воронежа.

Яковом Александровичем было подготовлено более 70 кандидатов наук, из которых 9 человек стали докторами наук. Я. А. Угай был яркой, незаурядной личностью: высоко эрудированным, жизнерадостным, обладал энциклопедическими знаниями. До сих пор ходят легенды о его лекциях, которые посещали и его ученики, ставшие преподавателями, и сотрудники других факультетов и ВУЗов. Помимо великолепного, четкого изложения основного материала он умело владел аудиторией и всегда находил возможность и время поделиться фактами, касающимися истории химии и биографии ученых.

Сотрудники химического факультета, его ученики и последователи стараются сохранять все традиции, заложенные Яковом Александровичем Угаем, о чем свидетельствуют статьи этого юбилейного номера журнала, которые охватывают материаловедческую тематику в области химии твердого тела, неорганической и физической химии.

*Главный редактор журнала  
«Конденсированные среды  
и межфазные границы»,  
декан химического факультета ВГУ,  
доктор химических наук,  
профессор В. Н. Семенов*



## Обзор

Обзорная статья

УДК (54+621.315.592):001.3(09)

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3524>**Наноразмерные полупроводниковые и диэлектрические пленки и магнитные нанокристаллы – новые направления развития научной школы Я. А. Угая «Химия твердого тела и полупроводников». Обзор**И. Я. Миттова<sup>1✉</sup>, Б. В. Сладкопцев<sup>1</sup>, В. О. Миттова<sup>2</sup><sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация<sup>2</sup>Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,  
Студенческая ул., 10, Воронеж, 394036, Российская Федерация**Аннотация**

Рассмотрены новые направления развития научной школы Якова Александровича Угая «Химия твердого тела и полупроводников» в разделе «Материаловедение полупроводников и наноразмерных функциональных пленок на их основе», руководимые И. Я. Миттовой. Работы учеников и последователей научной школы Я. А. Угая охватывают материаловедческую тематику в области химии твердого тела, неорганической и физической химии. На современном этапе исследований упор сделан именно на наноразмерные объекты, т. к. здесь наиболее ярко выявляется основная закономерность современной химии твердого тела: способ синтеза – состав – структура (степень дисперсности) – свойства. Под руководством д. х. н., проф. Миттовой И. Я. ведутся исследования в двух ключевых направлениях: «Наноразмерные полупроводниковые и диэлектрические пленки» и «Допированные и недопированные нанокристаллические ферриты». В первой области решается проблема создания качественных полупроводниковых и диэлектрических наноразмерных пленок на  $A^{III}B^V$  за счёт воздействия на процесс термоокисидирования полупроводников обоснованно выбранных хемостимуляторов и/или направленной модификации состава и свойств пленок. Приведены достигнутые к настоящему моменту конкретные результаты, отражающие положительное влияние хемостимуляторов и модификаторов на темп формирования диэлектрических и полупроводниковых пленок наноразмерного диапазона толщины и их функциональные характеристики, имеющих перспективы практического применения.

Наноматериалы на основе ортоферритов иттрия и лантана со структурой перовскита обладают уникальными магнитными, оптическими и каталитическими свойствами. Использование различных подходов к их синтезу и допированию позволяет в широком диапазоне управлять структурой и свойствами. В области магнитных нанокристаллов под руководством проф. Миттовой И. Я. проводятся исследования влияния допирующей примеси на состав, структуру и свойства наночастиц ортоферритов иттрия и лантана замещением катиона  $Y(La)^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . В рамках этого направления в Социалистической республике Вьетнам успешно работает один из талантливых учеников проф. И. Я. Миттовой – Нгуен Ань Тьен; к настоящему времени разработаны новые методики синтеза нанокристаллов допированных и недопированных ферритов, в том числе и ферритов неодима, празеодима, гольмия и т. п.

**Ключевые слова:** полупроводники, диэлектрики, магнитные нанокристаллы, ферриты, наноразмерные плёнки, нанокристаллы

**Благодарности:** авторы выражают благодарность академику РАН В. М. Иевлеву за предоставление возможности дальнейшего творческого развития исследований в рамках научной школы, за поддержку и помощь.

**Для цитирования:** Миттова И. Я., Сладкопцев Б. В., Миттова В. О. Наноразмерные полупроводниковые и диэлектрические пленки и магнитные нанокристаллы – новые направления развития научной школы Я. А. Угая

✉ Миттова Ирина Яковлевна, e-mail: [imittova@mail.ru](mailto:imittova@mail.ru)

© Миттова И. Я., Сладкопцев Б. В., Миттова В. О., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

«Химия твердого тела и полупроводников». *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 309–336. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3524>

**For citation:** Mittova I. Ya., Sladkopevtsev B. V., Mittova V. O. Nanoscale semiconductor and dielectric films and magnetic nanocrystals - new directions of development of the scientific school of Ya. A. Ugai "Solid state chemistry and semiconductors". *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 309–336. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3524>

## 1. Введение

Новые исследования научной школы Я. А. Угая «Химия твердого тела и полупроводников» [1] в разделе «Материаловедение полупроводников и наноразмерных функциональных пленок на их основе», руководимые И. Я. Миттовой, развиваются по целому ряду направлений «вширь» и «вглубь». Их ведут как непосредственные ученики Якова Александровича, так и

«ученики учеников», что отражено в табл. 1. На самом деле можно говорить о более глубокой научной преемственности, поскольку Яков Александрович защищал кандидатскую диссертацию по физико-химическому анализу солевых систем под руководством проф. А. П. Палкина, который, в свою очередь, являлся непосредственным учеником академика Н. С. Курнакова. Из табл. 1 следует охват современной материаловедческой

**Таблица 1.** Защиты диссертаций

№ п/п	Диссертация	ФИО соискателя ученой степени	Название диссертационной работы	Год защиты
1	2	3	4	5
Научный руководитель/консультант проф. Миттова И.Я.				
1	Докторская	Пономарева Наталья Ивановна	Формирование функциональных слоев на полупроводниках парофазным химическим осаждением из элементоорганических соединений	2004
2	Докторская	Самойлов Александр Михайлович	Направленный синтез легированных галлием и индием пленок теллурида свинца с контролируемым содержанием примесных атомов и отклонением от стехиометрии	2006
3	Докторская	Кострюков Виктор Федорович	Совместное воздействие хемостимуляторов на термоокисидирование арсенида галлия	2011
4	Докторская	Томина Елена Викторовна	Хемостимулированное оксидирование GaAs и InP под воздействием d-металлов (Ni, Co, V), их оксидов и композиций оксидов	2017
5	Кандидатская	Гадебская Татьяна Александровна	Кинетика роста и некоторые свойства легированных оксидных пленок на кремнии	1983
6	Кандидатская	Пономарева Наталья Ивановна	Взаимодействие хлоридов элементов III, IV и V групп с поверхностью кремния и арсенида галлия в окислительной атмосфере	1984
7	Кандидатская	Пухова Виктория Владимировна	Взаимодействия в структурах Si- $\Delta_x S_y$ ( $\Delta = \text{In, Ge, Pb, Sb, Bi}$ ) и GaAs- $\Delta_x S_y$ ( $\Delta = \text{In, Pb, Sb}$ ) при их термическом окислении	1986
8	Кандидатская	Свиридова Вера Васильевна	Термическое оксидирование арсенида галлия и фосфида индия в присутствии оксидов-примесей	1995
9	Кандидатская	Кузнецова Ирина Владимировна	Процессы фазообразования в алюмооксидной керамике, модифицированной оксидами меди, никеля и бора	1995
10	Кандидатская	Томина Елена Викторовна	Термическое окисление арсенида галлия и фосфида индия при участии хлоридов и оксохлоридов элементов IV–VI групп	1997
11	Кандидатская	Кострюков Виктор Федорович	Нелинейность совместного воздействия оксидов свинца, сурьмы и висмута на процесс термического окисления арсенида галлия	2000

## Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
12	Кандидатская	Пиняева Ольга Анатольевна	Хемостимулирующее воздействие производных хрома на термоокисидирование арсенида галлия	2001
13	Кандидатская	Артамонова Ольга Владимировна	Синтез нанокерамических материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом индия	2004
14	Кандидатская	Сухочев Алексей Сергеевич	Твердофазные взаимодействия при термическом окислении структур Me/GaAs и MeO/GaAs (Me = Fe, Co, Ni)	2006
15	Кандидатская	Донкарева Ирина Александровна	Области локализации взаимодействий между оксидами-активаторами при термическом окислении арсенида галлия	2006
16	Кандидатская	Пенской Петр Константинович	Термическое окисление GaAs под воздействием композиций хемостимуляторов $Sb_2O_3$ , $Bi_2O_3$ , $MnO$ , $MnO_2$ с инертными компонентами $Ga_2O_3$ , $Al_2O_3$ , $Y_2O_3$	2009
17	Кандидатская	Нгуен Ань Тьен	Синтез, структура и свойства нанопорошков $La(Y)_{1-x}Sr(Ca)_xFeO_3$ ( $x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3$ )	2009
18	Кандидатская	Лапенко Александр Александрович	Эволюция наноразмерных плёночных и островковых структур Me/InP (GaAs) и $Me_xO_y/InP$ (GaAs) (Me = V, Co) в процессе термоокисидирования	2010
19	Кандидатская	Динь Ван Так	Золь-гель синтез и свойства нанокристаллических ферритов на основе системы $Y_2O_3-Fe_2O_3$	2012
20	Кандидатская	Сладкопевцев Борис Владимирович	Влияние методов формирования структур $V_xO_y/InP$ на особенности их термоокисидирования и состав пленок	2013
21	Кандидатская	Самсонов Алексей Алексеевич	Термическое окисидирование InP, модифицированного нанесенными композициями оксидов $NiO + PbO$ , $V_2O_5 + PbO$	2013
22	Кандидатская	Бережная Мария Викторовна	Влияние цинка и бария на структуру и свойства нанопорошков на основе $YFeO_3$ и $LaFeO_3$ , синтезированных золь-гель методом	2019
Научный руководитель проф. Пономарева Н. И.				
23	Кандидатская	Манеляк Павел Иванович	Влияние дезинфицирующего раствора анолита на стабильность геометрических форм силиконовых оттисков (совместное руководство с д.м.н., профессором Каливраджием Эдвардом Саркисовичем, ныне покойным)	2009
24	Кандидатская	Будакова Елена Викторовна	Клинико-экспериментальное обоснование применения изопрен-стирольного термоэластопласта для базисных съёмных пластиночных протезов (совместное руководство с д.м.н., профессором Каливраджием Эдвардом Саркисовичем, ныне покойным)	2009
25.	Кандидатская	Попрыгина Татьяна Дмитриевна	Синтез, структура и свойства гидроксипатита, композитов и покрытий на его основе	2012
Научный руководитель проф. Самойлов А.М.				
26	Кандидатская	Шаров Михаил Константинович	Синтез и свойства легированных галлием пленок теллурида свинца на кремниевых подложках	2000
27.	Кандидатская	Беленко Сергей Владимирович	Одностадийный синтез легированных галлием пленок $PbTe/Si$ с заданным составом и оптимизированными функциональными параметрами	2013



тематики в области химии твердого тела, неорганической и физической химии, разрабатываемой учениками и последователями научной школы Я. А. Угая, его «научными детьми, внуками и правнуками». Здесь нельзя не упомянуть одну из самых талантливых, любимых и успешных учениц Я. А. Угая – Эвелину Павловну Домашевскую. Она много лет заведовала кафедрой физики твердого тела и наноструктур ВГУ, а сейчас – профессор этой кафедры. Созданная ей научная школа «Атомное и электронное строение твердого тела и наноструктур» широко известна не только в России, но и на мировом уровне. Несомненно, большой вклад внесли и сыграли огромную роль в становлении нашей научной школы уже, к сожалению, ушедшие от нас такие выдающиеся ученики Якова Александровича, как доцент Е. М. Авербах (его первый аспирант), профессор В. З. Анохин, доценты В. Р. Пшестанчик и В. Л. Гордин. Все они заложили основы исследований новых для того времени объектов – тонких пленок различного функционального назначения на полупроводниках. Новые объекты исследований в основном имеют наноразмеры, поскольку именно в этой области наиболее зримо и ярко проявляется основная закономерность современной химии твердого тела: способ синтеза – состав – структура (степень дисперсности) – свойства. Такой выбор обусловлен необходимостью установления новых фундаментальных закономерностей химии твердого тела, требованиями современного материаловедения, отраженными в актуальных Перечне критических технологий (Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов) и Перечне приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации (Индустрия наносистем).

## 2. Наноразмерные полупроводниковые и диэлектрические пленки

Перспективы развития всех сфер деятельности человека однозначно связаны с совершенствованием микроэлектронной и наноэлектронной элементных баз. Многообразие свойств полупроводников типа  $A^{III}B^V$  обуславливает их широкое применение в устройствах различного технического назначения: для создания разнообразных оптоэлектронных устройств инфракрасного и видимого диапазонов, быстродействующих электронных и мощных СВЧ-приборов [2].

Одной из основных задач целевого формирования гетероструктур на  $A^{III}B^V$  с заданными

свойствами является получение качественных диэлектрических и полупроводниковых пленок нанометровой толщины и улучшение свойств границ раздела. Создание качественных гетероструктур на  $A^{III}B^V$  термическим окислением осложняется механизмом протекающих процессов, обуславливающим за счет реализации отрицательного канала связи между стадиями покомпонентного окисления в случае InP обогащение пленок неокисленными индием, а для GaAs – сегрегацию мышьяка в элементарном состоянии на внутренней границе раздела гетероструктуры [3]. Термоокисление  $A^{III}B^V$  при одновременном воздействии модификаторов границы раздела и растущих пленок, позволяющих управлять их составом, наноструктурой и свойствами, и хемостимулирующих агентов, способствующих ускоренному формированию пленок при снижении рабочих параметров процесса и блокирующих отрицательный канал связи собственного термоокисления  $A^{III}B^V$ , позволяет достичь приемлемых оптических и электрофизических характеристик и контролировать наноструктуру пленок, которая является одним из факторов, определяющих их свойства.

Качественные термические окисные пленки на InP имеют потенциал применения в разработках высокоэффективных и дешевых фотопреобразователей естественного и линейно поляризованного излучения на основе InP. Арсенид галлия, наряду с фосфидом индия, является наиболее вероятным материалом для производства СВЧ интегральных схем следующего поколения [4].

Результатом появления арсенид-галлиевой микроэлектроники стало создание на основе гетероструктур GaAs/GaAlAs эффективных и мощных инжекционных лазеров и светодиодов в диапазоне длин волн 600–900 нм. Фосфид индия оказался необходимым компонентом более сложных гетероэпитаксиальных структур. В результате этих работ возникла и быстро развилась InP-технология, составляющая в настоящее время значительную базу микро- и оптоэлектроники. Лазерные диоды на основе InP/InGaPAs/InP представляют собой ключевой элемент оптоэлектроники для волоконно-оптической связи, обработки, хранения информации и т.д., поскольку они перекрывают диапазоны наибольшей прозрачности оптоволокна (длины волн 1.3 и 1.55 мкм) [5]. В современной коммерческой и технической кабельной связи (межкомпьютерные связи, дальняя телефония, местные сети и

т. д.) используются в основном именно эти гетеролазеры.

Энергетические параметры монокристаллической фазы InP и GaAs очень близки к параметрам монокристаллического кремния, что делает возможным изготовление гибридных приборов интегральной электроники, совместимых с кремнием [6]. Кроме реализации в технологии производства сверхвысокочастотных интегральных схем [4, 7, 8], гетероструктуры на фосфиде индия и арсениде галлия находят множество других применений, например, в качестве фотодетекторов [9, 10], в полевых транзисторах на основе Gatestacktechnology [11], ячейках памяти [12], оптоэлектронных приборах [13], в солнечных элементах [14].

Широкозонный и оптически прозрачный фосфид галлия является основным материалом для создания светодиодов, фотоприемников, фотодетекторов, перспективен для разработки приборов высокотемпературной электроники, способных функционировать при температурах, значительно превышающих достигнутые пределы современных сенсоров температуры [15–17]. На уникальных оптических свойствах монокристаллов GaP основано изготовление оптических линз и линз для лазеров [13]. Однако любое практическое приложение GaP требует формирования на его поверхности разнообразных функциональных плёнок (проводящие, диэлектрические, просветляющие и т. д.), что, несомненно, связано с целым рядом технических сложностей. Применение фосфида галлия в качестве волноводов и оптических линз для лазеров обычно связано с заключением монокристаллов GaP в слои материала с меньшим показателем преломления ( $n_{\text{GaP}} < 3.3$ ), то есть просветлением. Обычно в качестве наносимого материала применяют AlGaP, который хорошо согласован по размеру решетки с GaP [18].

Отдельно следует выделить направления исследований, связанных с формированием различными методами гетероструктур оксид металла/полупроводник A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>. Среди них можно отметить гетероструктуры ZnO/InP, применяемые для создания оптоэлектронных устройств и акустических датчиков [19, 20]; SnO<sub>2</sub>/InP с определёнными электрофизическими свойствами, позволяющими использовать их для газочувствительных сенсоров [21, 22]; многослойные гетероструктуры со слоем диоксида марганца, обладающие перспективными магнитными характеристиками [23]. Спектр используемых методов

синтеза для подобных гетероструктур чрезвычайно широк: пиролиз аэрозолей, молекулярно-лучевая эпитаксия, магнетронное распыление, CVD-процессы и т. д. Однако к настоящему времени остаётся практически нереализованной идея многоцелевого управления посредством допантов процессами формирования на поверхности полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> функциональных наноразмерных плёнок. Данный подход позволяет тонко регулировать кинетику и механизм процессов синтеза указанных объектов и варьировать в широких пределах их состав, наноструктуру, а, следовательно, и свойства.

В современном мире возрастает спрос на портативные газовые датчики в связи с необходимостью их широкого использования в различных отраслях техники (для предотвращения взрывов, пожаров) для контроля загрязнения окружающей среды. Все это стимулировало развитие исследований в области полупроводниковых газовых датчиков во всем мире. Однако изучение физико-химических процессов, лежащих в основе работы датчиков, еще далеко от завершения. А именно понимание этих процессов обуславливает возможность создания нового поколения высокоэффективных, надежных и экономичных приборов на основе сенсорных элементов. Среди изученных материалов наибольшее практическое применение нашел нанокристаллический диоксид олова [24–27]. Помимо материалов на основе диоксида олова также изучаются другие оксидные материалы (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, MoO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), которые могут представлять интерес для создания химических сенсоров. Оксид индия обладает высокой чувствительностью, быстродействием, удобным диапазоном изменения сопротивления, достаточно низкой температурой при детектировании окислительных и восстановительных газов в воздухе [24]. Данные [28, 29] и результаты исследований [30] позволяют считать, что решающую роль в исключительных сенсорных свойствах In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> играет, по-видимому, высокая подвижность поверхностного кислорода, характерная для этого оксида. Имеет место адсорбционно-конкурентный механизм сенсорного отклика, который связан с вытеснением кислорода с поверхности с последующей адсорбцией детектируемых молекул газа на активных центрах оксида индия. Однако низкоразмерная структура одного полупроводникового оксида металла, получаемая различными способами, не решает проблемы селективности и стабильности сенсорного материала.



Поэтому возникает необходимость легирования оксида. В работе [24] показано, что тонкие пленки  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$  проявляют максимальную чувствительность к озону при рабочей температуре 370 °С. Кроме того, в настоящее время увеличивается число работ, в которых для детектирования хлора в воздухе предлагается применять многокомпонентные системы на основе оксида индия с добавками других оксидов металлов:  $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO-In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  [31, 32]. Уделяется также внимание сенсорам на основе оксида меди [33–35].

Существенным недостатком материалов, представленных в литературе различными авторами для создания сенсоров, является высокая рабочая температура (выше 200 °С). Этот недостаток может быть нивелирован путем создания материалов смешанного состава [35].

Основное направление развития наших идей, продолжающих развитие рассматриваемого раздела научной школы, заключается в использовании в процессе оксидирования  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  хемостимуляторов и модификаторов границы раздела и растущих пленок с целью управления скоростью их формирования, составом, наноструктурой и свойствами [36–39]. Решение проблемы создания качественных полупроводниковых и диэлектрических пленок нанометрового масштаба толщины на  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  возможно при изменении механизма термооксидирования этих полупроводников с собственного на хемостимулированный за счет воздействия на процесс обоснованно выбранных хемостимуляторов и/или направленной модификации состава и свойств пленок. Участие хемостимуляторов в процессе оксидирования обеспечивает протекание новых интерфейсных реакций с кинетически сопряженными и гетерогенно-каталитическими стадиями. При этом осуществляется кинетическое блокирование отрицательных каналов связи между стадиями окисления компонентов  $\text{A}^{\text{III}}$  и  $\text{B}^{\text{V}}$  за счет создания новых, положительных каналов с участием хемостимуляторов, снижаются температура и время процесса синтеза с одновременным модифицированием состава и свойств функциональных пленок нанометровой толщины в случае хемостимулятора, обладающего модифицирующим действием. Нами ранее показано [40–42], что использование только модификаторов внутренней границы раздела и самих пленок уже позволяет предотвратить испарение летучего компонента и деградацию внутренней границы раздела, снизить плотность по-

верхностных состояний на внутренней границе раздела гетероструктуры, осуществить управление структурой и рельефом поверхности на наноуровне. Естественно, что использование совместного действия хемостимулятора и модификатора является наиболее эффективным подходом к решению данной научной задачи. На основании многолетних исследований нами разработаны 2 способа введения хемостимулятора (модификатора) в окислительную среду: непосредственно в процессе термооксидирования полупроводника через газовую фазу (способ 1) и предварительное нанесение на поверхность, после чего происходит термооксидирование уже сформированной гетероструктуры (способ 2). При этом, в зависимости от того, какое воздействие на поверхность полупроводника оказывается в процессе нанесения на нее хемостимулятора (модификатора), в рамках способа 2 нами применялось два метода – метод 1 (жесткий метод) – магнетронное или вакуумно-термическое нанесение на поверхность полупроводника и метод 2 (мягкий метод) осаждения из аэрозоля или центрифугирование. При использовании метода 2 не оказывается заметного воздействия на поверхность полупроводника в процессе создания гетероструктуры [43,44].

Использование модификаторов в комбинации с хемостимуляторами, помимо блокировки диффузии компонента А в пленку в неокисленном состоянии и химического связывания компонента В на внутренней границе раздела, обеспечивает управление скоростью роста, наноструктурой и свойствами термических оксидных пленок и позволяет разработать новые процессы формирования функциональных наноразмерных диэлектрических и полупроводниковых пленок на полупроводниках  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Комбинированное использование хемостимуляторов роста и модификаторов особенно актуально при формировании наноразмерных пленок заданной толщины, когда в процессе оксидирования с использованием только хемостимулирующего агента вследствие малой толщины синтезируемых образцов положительное воздействие хемостимулятора может не реализоваться в полной мере [45,46]. Хемостимулирующие и модифицирующие агенты могут вводиться в процессе оксидирования полупроводников в одном соединении. В частности, при нанесении химическим осаждением сульфидов ( $\text{PbS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и т. п.) на поверхность полупроводников, при оксидировании сформированных гетероструктур эле-

мент-катионообразователь, способный к транзитной передаче кислорода компонентам подложки, обеспечивает быстрое формирование пленки по каталитическому или транзитному механизму, частично выполняя модифицирующую функцию при ее легировании. Основную же модифицирующую роль играет анионообразователь, влияя на характеристики внутренней границы раздела, состав, а, следовательно, и характеристики пленок. Изменение состава пленок в процессах оксидирования гетероструктур сульфид/полупроводник по схеме сульфид–сульфат–оксосульфат–оксид позволяет получить целый спектр их различных характеристик. Эффективность воздействия серы на свойства внутренней границы раздела термической оксидной пленки с полупроводником продемонстрирована предварительной обработкой поверхности подложки в парах серы [47, 48].

При использовании сложных соединений в процессах хемостимулированного оксидирования  $A^{III}B^V$  положительное влияние оказывают и такие, как ванадат-фосфаты марганца и висмута [49, 50], поскольку оксиды марганца и висмута ранее продемонстрировали себя как эффективные хемостимуляторы термооксидирования  $A^{III}B^V$ , в которых катион обладает ярко выраженной хемостимулирующей активностью, а анион может предоставлять готовые фрагменты растущих оксидных пленок типа группировок  $PO_4^{3-}$  либо изоструктурных им.

Перспективно использование хемостимуляторов и/или модификаторов в ступенчатом синтезе наноразмерных пленок на  $A^{III}B^V$  в сочетании с разными видами активации их действия – термической обработкой или импульсной фотонной обработкой, что расширяет возможности управления скоростью формирования пленок, их составом, структурой и свойствами [43, 44, 51].

Часть достигнутых к настоящему времени в этом направлении конкретных результатов, отражающих положительное влияние хемостимуляторов и модификаторов на темп формирования диэлектрических и полупроводниковых пленок наноразмерного диапазона толщины и их функциональные характеристики, имеющих перспективы практического применения, сведена в табл. 2.

Основные фундаментальные результаты, достигнутые научной группой под руководством д. х. н., профессора И. Я. Миттовой, в состав которой входят доктора химических наук Е. В. Томина и В. Ф. Кострюков, кандидаты химических

наук Б. В. Сладкопечевцев и А. А. Самсонов, аспиранты и студенты, состоят в следующем:

1. Предложена концепция многофункционального воздействия хемостимуляторов-модификаторов, часто в одном соединении и в едином процессе, и представлены схемы механизмов процессов термооксидирования  $A^{III}B^V$  под воздействием простых и сложных соединений и их композиций как физико-химическая основа разработки новых процессов формирования полупроводниковых и диэлектрических пленок на  $A^{III}B^V$  с заданными скоростью роста и целевыми характеристиками. Выявлена специфика каталитических процессов в новых неравновесных системах с твердофазными тонкопленочными катализатором, реагентами и продуктами. Установлена природа синергетических эффектов совместного воздействия нанесенных на поверхность полупроводников  $A^{III}B^V$  хемостимуляторов и модификаторов в процессах оксидирования гетероструктур [36–38, 52–55].

2. Установлены нелинейные эффекты воздействия бинарных композиций оксидов-хемостимуляторов на процесс формирования тонких пленок на GaAs и InP, количественно интерпретированные с привлечением представлений об относительных парциальных и интегральных толщинах [39, 56–64].

3. Выявлена зависимость нелинейного эффекта совместного воздействия хемостимуляторов от степени окисления элемента, образующего один из оксидов композиции, как в паре с оксидом другого элемента, так и с оксидом того же элемента, но в другой степени окисления [59, 65, 66].

4. Установлена природа и пространственная локализация связывающих стадий при совместном воздействии хемостимуляторов на процесс термооксидирования GaAs и InP, ответственных за наблюдаемые нелинейные эффекты [67–71].

5. Доказана принципиальная возможность аддитивного воздействия композиции оксидов, один из которых является инертным компонентом, на процесс термооксидирования GaAs [72–78].

6. Установлено наличие сенсорного сигнала к присутствию в атмосфере газов-восстановителей у синтезированных на поверхности GaAs и InP методом хемостимулированного термооксидирования под воздействием как индивидуальных оксидов-хемостимуляторов, так и их композиций, тонких пленок [79–82].



**Таблица 2.** Многофункциональность действия хемостимуляторов и модификаторов в процессах синтеза наноразмерных пленок на  $A^{III}B^V$

Характеристика объекта		Режим оксидирования, $T, ^\circ C / t, \text{мин}$	ЭЭА, кДж/моль 1 этап / 2 этап	Механизм оксидирования	Относительное увеличение толщины плёнки по сравнению с собственным оксидированием (% или раз)	Состав пленок	Результат воздействия	Удельное сопротивление (ρ), напряже ние пробоя (E)	Свойства синте зированных пленок
Хемостимуля тор	Полупро водник								
<b>Модификаторы</b>									
<b>Способ – введение через газовую фазу</b>									
$AlPO_4$	InP	475–550/10–60	153	собствен ный	120 %	$AlPO_4, InPO_4$	модифици рование		
<b>Способ – нанесение на поверхность – жёсткие методы</b>									
$SnO_2$	InP	475–550/10–60	48	собствен ный	–	$In(PO_{3/2}, P_2O_5, In_2O_3, SnO_2, Sn_3(PO_3)_2)$	модифици рование	$\rho = 9,0 \cdot 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$	полупроводнико вые
<b>Суперпозиция модификатор + модификатор</b>									
$SnO_2/InP + AlPO_4$	InP	530/10–60	–	собствен ный	–	$AlPO_4, InPO_4, Sn_3(PO_3)_2$	модифици рование	$\rho = 8,5 \cdot 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$	полупроводнико вые
<b>Хемостимуляторы</b>									
<b>Способ – нанесение на поверхность – жёсткие методы</b>									
$MnO_2$	GaAs	450–550/10–60	95	транзитный	до 7.5 раз	$Ga_2O_3, As_2O_3, MnO_2$	хемостиму лирование	$\rho = 1.2 \cdot 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см};$ $E = 5.2 \cdot 10^6 \text{ В/см}$	диэлектрические
	InP	450–550/10–60	180	транзитный	до 2.1 раз	$In_2O_3, InPO_4, Mn_2O_3, MnO_2$	хемостиму лирование	$\rho = 6.3 \cdot 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см};$ $E = 7 \cdot 10^6 \text{ В/см}$	диэлектрические
<b>Суперпозиция хемостимулятор + модификатор</b>									
<b>Способ – нанесение на поверхность – мягкие методы</b>									
$BiP_xV_{1-x}O_4$	InP	490–570/5–60	51	транзитно- каталитиче ский	62 – 248 %	$BiVO_4, InPO_4, BiPO_4, V_2O_5$	хемостиму лирование и модифици рование		
$Mn_x(P_xV_{1-x}O)_2$	GaAs	490–550/5–60	156	транзитный	до 220 %	$MnAsO_4, Mn_3(VO_4)_2, Mn_3(PO_4)_2, GaAs, GaAsO_4$	хемостиму лирование и модифици рование		

Способ – нанесение на поверхность и одновременное введение из газовой фазы									
	InP	450–550/10–60	110	транзитный	до 240%	In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , MnO, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , MnPO <sub>4</sub>	хемостиму- лирование и модифици- рование	$\rho = 1.5 \cdot 10^{10}$ Ом·см	диэлектрические
MnO <sub>2</sub> /InP+ Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>(с)</sup>									
Суперпозиция хемостимулятор + инертный компонент									
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GaAs	530/10–40		транзитный	2–6 раз	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	хемостиму- лирование	$\rho = 1.5 \cdot 10^6$ Ом·см	Полупроводнико- вые с газовой чувствительно- стью
PbO+Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	InP	560/10–60		транзитный	2–4 раз	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , InPO <sub>4</sub> , PbO	хемостиму- лирование	$\rho = 1.5 \cdot 10^6$ Ом·см	Полупроводнико- вые с газовой чувствительно- стью
Суперпозиция хемостимулятор + хемостимулятор									
PbO + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GaAs	530/10–40		транзитный	2–4 раз	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PbO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	хемостиму- лирование	$\rho = 1 \cdot 10^6$ Ом·см	Полупроводнико- вые с газовой чувствительно- стью
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	GaAs	530/10–40		транзитный	3–6 раз	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	хемостиму- лирование	$\rho = 1 \cdot 10^6$ Ом·см	Полупроводнико- вые с газовой чувствительно- стью
PbO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	InP	560/10–60		транзитный	2–4 раз	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , InPO <sub>4</sub> , PbO, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	хемостиму- лирование	$\rho = 1 \cdot 10^6$ Ом·см	Полупроводнико- вые с газовой чувствительно- стью
Эталоны									
GaAs, эталон-1		450–550/10–60	110	собствен- ный	–	As, Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	$\rho = 1 \cdot 10^5$ Ом·см	Полупроводнико- вые
InP, эта- лон-2		450–550/10–60	270	собствен- ный	–	In, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , InPO <sub>4</sub>	–	Омическая проводимость	Проводящие



7. Разработаны способы прецизионного легирования тонких пленок на поверхности GaAs и InP [81, 83, 84];

8. Разработаны методики синтеза наноразмерных наноструктурированных оксидных плёнок на InP и GaAs с использованием геля  $V_2O_5$ , позволяющие модифицировать поверхность полупроводников в мягких условиях, отличающиеся экономичностью и простотой реализации, вариативностью состава, толщины и морфологии нанесенных слоёв оксидных допантов в широких пределах [43, 51, 85, 86];

9. Исследованиями хемостимулированного термоокисления GaAs и InP установлено определяющее влияние физико-химической природы хемостимулятора, способа и метода его введения в систему на механизм процесса. Показано, что введение оксидного хемостимулятора через газовую фазу и нанесение его мягкими методами на поверхность полупроводника обуславливает транзитный механизм окисления. При нанесении жесткими методами соединений, обеспечивающих возобновляемую цикличность процесса, он протекает по синхронному каталитическому механизму. Получены данные о зависимости состава, толщины и скорости формирования плёнок, их морфологии от способа и метода введения в систему различных хемостимуляторов-модификаторов [46, 51, 86–90];

10. Доказана высокая эффективность применения метода спектральной эллипсометрии для определения толщин и оптических постоянных наноразмерных плёнок сложного состава, выращенных в результате термоокисления InP и GaAs под воздействием хемостимуляторов-модификаторов [81, 91–94];

11. Установлено, что магнетронное распыление является оптимальным методом формирования гетероструктур оксид ( $V_2O_5$ ,  $MnO_2$  и др.)/полупроводник, хорошо блокирующим диффузию неокисленного индия в пленку в процессе термоокисления по сравнению с мягкими методами модифицирования поверхности полупроводника. Синтезированы слабопоглощающие плёнки с низким содержанием неокисленного индия, не более 1–2 % [89, 93];

12. Хемостимулированное окисление фосфида индия с наноразмерным слоем ванадат-фосфата висмута на поверхности приводит к значительному снижению ЭЭА (~50 кДж/моль) по сравнению с собственным окислением InP (~270 кДж/моль), что свидетельствует о значительном хемостимулирующем воздействии

сложного хемостимулятора на процесс термоокисления InP за счет разложения сложного хемостимулятора-модификатора с образованием оксидов-хемостимуляторов, а также структурных фосфатных и ванадатных фрагментов, встраивающихся в формирующуюся пленку. Наличие в пленках  $V_2O_5$  при значительном снижении ЭЭА и большом относительном приросте толщины пленок на протяжении всего процесса позволяет говорить о каталитической составляющей механизма окисления [95]. Состав и оптические свойства пленок подтверждают эффективное блокирование диффузии неокисленного индия в формирующиеся пленки, что благоприятно сказывается на их функциональных свойствах. Хемостимулированное окисление арсенида галлия с наноразмерным слоем ванадат-фосфата марганца на поверхности протекает по транзитному механизму, в пользу чего говорит значение ЭЭА процесса (порядка 150 кДж/моль), сравнимое по порядку величины с таковым для эталонного окисления InP (~270 кДж/моль). Согласно результатам РФА, в пленках не обнаружен хемостимулятор с ярко выраженным каталитическим механизмом действия ( $V_2O_5$ ), первоначально присутствующий в исходном ванадат-фосфате, что свидетельствует об отсутствии цикла регенерации катализатора  $V_2O_5 \leftrightarrow VO_2$ . Ванадат-фосфаты висмута и марганца выступают одновременно и хемостимуляторами, и модификаторами процесса термоокисления, действующими по транзитному механизму для гетероструктур на GaAs и транзитно-каталитическому – для гетероструктур на InP, и приводящими к ускорению процесса до 220–248 % (см. табл. 2). Термоокисление InP с магнетронно нанесенными наноразмерными слоями хемостимулятора  $MnO_2$  и одновременном введении хемостимулятора-модификатора  $Mn_3(PO_4)_2$  через газовую фазу приводит к увеличению скорости роста пленок до 240 % по сравнению с собственным окислением InP, отсутствию в плёнках недоокисленного индия, большому содержанию целого спектра фосфатов (РФА, ИКС, ОЭС, УМРЭС, СЭ), и, как следствие, их диэлектрическим характеристикам (удельное сопротивление до  $10^{10}$  Ом·см, табл. 2).

Традиции, заложенные научной школой профессора Якова Александровича Угая, продолжает в своих работах и д. х. н., проф. А. М. Самойлов [96–101].

Основными целями этих исследований являются изучение фундаментальных физико-хи-

мических свойств полупроводниковых систем с сенсорными свойствами, а также совершенствование методов направленного синтеза гетеро- и наноструктур на основе этих материалов с целью достижения оптимальных значений их функциональных параметров.

В центре внимания находятся многокомпонентные узкозонные полупроводники  $A^{IV}B^{VI}$ , способные эффективно детектировать электромагнитное излучение в терагерцовой и инфракрасной области спектра [102–115], а также широкозонные транспарентные оксиды металлов, перспективные для создания газовых сенсоров и датчиков ультрафиолетового излучения [116–129]. Исследование этих материалов в настоящее время осуществляется по нескольким направлениям: изучаются и уточняются фундаментальные физико-химические свойства, которые являются принципиальными при функционировании этих систем в качестве сенсорных материалов [102, 103, 105, 109–112]; на основании данных о растворимости Ga и In в PbTe оптимизируются методы синтеза тонких пленок  $PbTe<Ga>$  и  $PbTe<In>$  с высокой чувствительностью к ИК-излучению [104, 106, 111, 124, 125].

Полученные экспериментальные данные о термической стабильности и кристаллической структуре оксида палладия (II) позволили разработать методы синтеза наноструктур с различной морфологической организацией, которые продемонстрировали высокую чувствительность к токсичным газам с окислительными свойствами, хорошее быстрое действие и стабильность сенсорного отклика во времени [120–123]. Результаты расчета области нестехиометрии нанокристаллических пленок PdO [127–129] позволят в дальнейшем найти оптимальные условия синтеза наноструктур, обладающих высокой селективностью при детектировании в атмосферном воздухе ядовитых и взрывоопасных газов с окислительными и восстановительными свойствами [126].

Несколько неожиданное развитие материаловедческие традиции школы получили в работах д. х. н., профессора Н. И. Пономаревой по развитию новых методов синтеза композитов гидроксоапатита (ГА), позволяющих получать частицы, включенные в биополимерную матрицу. Так как свойства как самого ГА, так и композитов на его основе зависят от размера частиц, задачей исследований было получение нано-ГА. Показано, что при капельном смешении реагентов и добавлении ализаринового красного, спо-

собствующего возникновению центров индуцированной кристаллизации, скорость образования стехиометрического ГА в водном растворе увеличивается более чем в 100 раз по сравнению с эталонным процессом. Синтез ГА в модельной жидкости организма (SBF) приводит к образованию карбонатгидроксипапатита типа А, соответствующего формуле  $Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)_{0.5x}(OH)_{2-x}$ , где  $x < 2$  (ЛРСМА, ИКС), что объясняется присутствием гидрокарбонат-иона в SBF и углекислого газа в воздухе [130, 131]. Разработан способ синтеза нано-ГА в каплях микроэмульсий, приготовленных на основе толуола/октана и воды с добавлением АОТ в качестве ПАВ и показано, что частицы имеют игольчатую форму (длина 10–20 нм и ширина 2–4 нм) и покрыты аморфной оболочкой. Установлено, что при образовании композитов ГА с биополимерами определяющими факторами являются наличие карбоксильных, гидроксильных и сульфогрупп в используемых биополимерах и отрицательный заряд поверхности полимеров. Избыток ионов кальция увеличивает степень связывания этих органических компонентов с ГА и существенно повышает твердость композитов (до  $260 \text{ Мн/м}^2$ ) [132–134]. Н. И. Пономаревой с соавторами предложен новый экономически целесообразный способ формирования на поверхности титана биоактивных покрытий осаждением из раствора карбонатных пленок с их последующей трансформацией в фосфатные и гидроксипапатитовые [133–137]. Авторами даны рекомендации по импрегнированию углеродистых имплантатов ГА [138, 139].

### 3. Допированные и недопированные нанокристаллические ферриты иттрия и лантана

Развитие исследований в области полупроводниковых и диэлектрических пленок наноразмерного диапазона толщины последовательно научной школы Я. А. Угая закономерно распространилось в область магнитных нанокристаллов. Повышенный интерес к наноматериалам на основе ортоферритов иттрия и лантана со структурой перовскита вызван уникальными магнитными, оптическими и каталитическими свойствами [140, 141] и возможностью в широком диапазоне управлять их структурой и свойствами посредством допирования.

Среди методов получения наноразмерных ферритов РЗЭ широко распространен золь-гель метод, позволяющий при относительно низких температурах, используя простое и недорогое



оборудование, формировать нанопорошки с узким распределением частиц по размерам. К разновидностям золь-гель метода относят полимер-гель процесс, в котором образование геля достигается введением в исходный раствор водорастворимого полимера с последующим упариванием, и метод Печини (цитрат-гель), в котором используют лимонную кислоту, этиленгликоль или поливиниловый спирт [142–144]. Гидротермальная обработка осажденных гидроксидов иттрия и железа (III) позволяет получать монокристаллы феррита иттрия [145, 146], микрокристаллические [147, 148] и нанокристаллические порошки [147, 149, 150], подбирая соответствующие прекурсоры, pH среды и условия гидротермальной обработки. Механизм формирования нанопорошков феррита иттрия в условиях глицин-нитратного горения описан в работах [151, 152]. Синтезированные частицы характеризуются ромбической и гексагональной структурой с размером частиц от 30 до 53 нм и от 6 до 14 нм соответственно. Установлено, что на фазовый состав и средний размер кристаллитов существенное влияние оказывает соотношение глицин/нитраты, которое определяет температуру горения.

Методом разложения алкоксидных комплексов нанопорошки ортоферрита иттрия формируются при температуре 680 °С и проявляют слабый ферромагнетизм [153]. Одним из современных способов синтеза нанокристаллов ферритов является микроволновой синтез. Способ синтеза ванадатов и ферритов осаждением из раствора прекурсоров под воздействием микроволнового излучения характеризуется простотой реализации, экономичностью, высокой скоростью синтеза. Микроволновое излучение стимулирует разложение солевых прекурсоров, дегидратацию и синтез целевых продуктов за счет однородности и высокой скорости микроволнового нагрева и ускорения процессов «зародышеобразования» под влиянием «нетермических» эффектов [154].

Для эффективного поглощения микроволнового излучения необходимо наличие в веществе либо диполей, способных переориентироваться и вращаться под микроволновым воздействием, либо свободных носителей зарядов, способных перемещаться при наложении микроволнового поля. Молекулы воды, находящиеся в кристаллической решетке кристаллогидратов-прекурсоров, обладают значительным дипольным моментом. Разложение используемых кристаллогидратов в микроволновом поле идет до окси-

дов, поскольку образование оксидного продукта начинается до удаления всей содержащейся в системе воды.

По сравнению с традиционными способами нагрева микроволновый нагрев имеет несколько несомненных преимуществ: при микроволновом нагревании стенки сосуда не нагреваются, греется только реакционная смесь. В результате этого: сокращается время реакции (в 10–1000 раз); осуществляется направленная активация реагирующих молекул; отсутствуют побочные процессы деструкции на стенках сосуда, перегрев растворителя выше температуры кипения; после прекращения реакции поступление энергии прекращается [155, 156].

Микроволновое воздействие с последующей ультразвуковой обработкой синтезируемых образцов  $YFeO_3$  и  $BiFeO_3$  при использовании в качестве осадителя гидроксида натрия позволило нам синтезировать химически однородные нанопорошки при значительном снижении энергоёмкости процесса. Полученные частицы  $YFeO_3$  и  $BiFeO_3$  имеют близкую к сферической форму, для них характерна небольшая дисперсия по размерам в интервале 20–100 нм [157, 158].

Изменение магнитных свойств допированных ферритов вызвано несколькими причинами: изменением размера и формы частиц, искажением кристаллической решетки вследствие разницы ионных радиусов, изменением валентного состояния железа при введении допанта, возникновением кислородной нестехиометрии.

Исследования влияния допирующей примеси на состав, структуру и свойства наночастиц ортоферрита иттрия можно подразделить на два направления: замещение катиона  $Y^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . Нами ведутся работы по обоим этим направлениям.

На первом этапе исследований было показано, что замещение катионов  $Y^{3+}$  на  $La^{3+}$  в нанопорошках феррита иттрия, синтезированных совместным осаждением, приводит к увеличению намагниченности от 0.041 А·м<sup>2</sup>/кг для  $x = 0$  до 0.231 А·м<sup>2</sup>/кг для  $x = 0.4$  и уменьшению коэрцитивной силы, что свидетельствует о значительном вкладе искажения кристаллической решетки в формирование магнитных свойств материала [159]. Такой эффект обнаружен даже при изовалентном замещении и в данном случае он обусловлен размерным фактором.

Изменение же магнитных свойств в случае гетеровалентного замещения обусловлено не только размерными факторами, но и изменени-

ем валентного состояния железа для компенсации заряда и возникновением кислородной нестехиометрии.

Ряд данных, полученных при допировании феррита иттрия некоторыми двухзарядными катионами, представлен нами в [160–162]. Методика золь-гель синтеза образцов  $Y_{1-x}A_xFeO_3$  (где  $A - Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}$ ) основана на процессах совместного осаждения катионов и отжиге в муфельной печи при температуре 750 °С в течение 1 ч. Допирование катионами  $Ca^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ , ионный радиус которых незначительно превышает ионный радиус  $Y^{3+}$ , приводит к уменьшению размера частиц, удельной намагниченности и коэрцитивной силы. Уменьшение  $D_{cp}$  объясняется возникновением внутренних напряжений, обуславливающих ограничение роста кристаллов [163]. Несмотря на отклонение от правила Гольдшмидта [164], замещение  $Y^{3+}$  катионами стронция возможно и вызывает значительное увеличение коэрцитивной силы от 3.98 кА/м ( $x = 0$ ) до 409.94 кА/м ( $x = 0.3$ ), т.е. формирование нового типа магнитного материала – магнитножесткого ферромагнетика.

Можно было предположить, что допирование феррита иттрия катионами бария приведет к сильному увеличению магнитных характеристик, вследствие встраивания  $Ba^{2+}$  в положение  $Y^{3+}$  (т. к.  $r(Ba^{2+}) > r(Y^{3+})$  [165]), а введение  $Zn^{2+}$  может изменять магнитные свойства как в сторону уменьшения (т.к. катионы цинка имеют небольшой радиус), так и повышения их величины в случае замещения катионов железа ионами  $Zn^{2+}$ . Действительно, в работах нашего коллектива показано [165, 166], что замещение катионов  $La^{3+}$  или  $Y^{3+}$  в ортоферритах двухзарядными ионами  $Zn^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  вызывает искажение кристаллической решетки, изменение валентного состояния железа, что, в свою очередь, влияет на силу обменного взаимодействия и приводит к изменению физико-химических свойств, что расширяет области применения синтезированных материалов. Так, нанокристаллические порошки  $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$  и  $(1-x)LaFeO_{3-\delta} : xZn^{2+}$ , характеризующиеся слабым ферромагнетизмом, являются перспективными материалами для изготовления устройств, требующих быстрого перенамагничивания образца с минимальными затратами энергии, например, при создании катушек трансформаторов, а, нанопорошки  $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$  и  $(1-x)LaFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$  могут быть использованы для решения проблемы увеличения плотности магнитной записи информации, т. к. яв-

ляются магнитножесткими материалами. Показано, что допирование нанокристаллических порошков феррита иттрия цинком методом совместного осаждения с последующей термообработкой вызывает немонокотное уменьшение размера кристаллитов от  $60 \pm 6$  нм  $x = 0$  до  $50 \pm 4$  нм  $x = 0.2$  (РФА), способствует увеличению удельной намагниченности от  $0.242$  А·м<sup>2</sup>/кг для  $x = 0$  до  $0.556$  А·м<sup>2</sup>/кг для  $x = 0.2$  (в поле 1250 кА/м). Наличие в образцах примеси  $ZnFe_2O_4$  приводит к усилению ферромагнитного характера образцов.

Установлено, что разработанная методика синтеза [167] нанопорошков  $(1-x)YFeO_{3-\delta} : xBa^{2+}$  приводит к формированию частиц с размером от  $30 \pm 2$  нм для  $x = 0$  до  $55 \pm 5$  для  $x = 0.1$  (РФА), характеризующихся наличием магнитномягкой и магнитножесткой подрешеток в рамках одной химической фазы.

В наших работах [168] представлена методика золь-гель синтеза  $LaFeO_3$  с использованием в качестве осадителя водного раствора аммиака, проведено допирование феррита лантана кальцием и стронцием. Установлено, что введение катионов  $Ca^{2+}$  в решетку феррита обуславливает увеличение среднего диаметра кристаллитов от 30 нм для  $LaFeO_3$  до 50 нм, в случае  $Sr^{2+}$  – до 70 нм. Допирование катионами кальция и стронция приводит к увеличению коэрцитивной силы и удельной намагниченности образцов. Изменение магнитных свойств феррита лантана при допировании двухзарядными катионами вызвано частичным переходом  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{4+}$ , а также искажением кристаллической решетки из-за разницы ионных радиусов  $La^{3+}$  и допанта. При равном содержании катионов  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  в составе образцов магнитные свойства различаются:  $H_c(La_{0.7}Ca_{0.3}FeO_3) < H_c(La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3)$ , а  $J(La_{0.7}Ca_{0.3}FeO_3) > J(La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3)$ .

Сложность формирования нанопорошков феррита лантана, допированного цинком и барием, обусловлена большой разницей ионных радиусов лантана и вводимого допанта. Однако, несмотря на узкую область гомогенности, получены однофазные образцы, характеризующиеся сложной магнитной структурой [169, 170]. Максимальная степень допирования феррита лантана цинком составляет  $x_{реал} = 0.07$ . По мере увеличения количества вводимого допанта немонокотно увеличиваются объем элементарной ячейки от  $240.634 \text{ \AA}^3$  ( $x = 0$ ) до  $242.245 \text{ \AA}^3$  ( $x = 0.2$ ) и средний размер кристаллитов от 58 ( $x = 0$ ) до 123 нм ( $x = 0.2$ ), что обусловлено встраиванием ионов  $Zn^{2+}$  в положение  $Fe^{3+}$ , т. к.  $r(Zn^{2+}) > r(Fe^{3+})$ .

Наночастицы  $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$  в зависимости от состава обладают разным типом магнитного упорядочения: антиферромагнитным и ферри-магнитным. Допирование нанопорошков  $\text{YFeO}_3$  катионами  $\text{Zn}^{2+}$ , радиус которых меньше, чем  $\text{Y}^{3+}$ , должно отрицательно влиять на намагниченность и коэрцитивную силу. Однако наблюдается образование нанокристаллов, характеризующихся сложным распределением допирующего катиона. Формирование частиц со структурой «кристаллическое ядро – аморфная оболочка» приводит к расположению части ионов допанта в форме аморфной оболочки из оксида цинка. Увеличение удельной намагниченности  $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$  при повышении количества  $\text{Zn}^{2+}$  обусловлено переориентацией магнитных моментов ионов железа, как наблюдалось в [171]. Искажение кристаллической решетки незначительно, поэтому в данном случае существенного влияния на свойства не оказывает. Усиление ферромагнитного характера материала также обусловлено присутствием в образцах шпинельной фазы феррита цинка [166]

Введение катионов  $\text{Ba}^{2+}$  в решетку  $\text{LaFeO}_3$  в положение  $\text{La}^{3+}$  вызывает увеличение параметров кристаллической решетки и среднего диаметра частиц от 25 ( $x = 0$ ) до 42 нм ( $x = 0.1$ ). Максимальная номинальная степень допирования составляет  $x = 0.1$  (РФА). Синтезированные частицы проявляют свойства магнитножесткого ферромагнетика с широкой петлей гистерезиса. Немонотонное изменение магнитных характеристик обусловлено формированием сложной магнитной структуры сочетающей магнитножесткую и магнитномягкую подрешетку.

Таким образом, как и в случае феррита иттрия, допирование феррита лантана двухзарядными катионами бария и цинка приводит к образованию материалов, проявляющих различные магнитные свойства, что позволяет их использовать для изготовления устройств хранения информации [165, 166, 169, 170]

Изменения магнитных свойств феррита иттрия при допировании двухзарядными катионами вызваны несколькими причинами: во-первых, из-за разности ионных радиусов  $\text{Y}^{3+}$  и допанта возникает искажение кристаллической решетки и меняется размер частиц; во-вторых, подобное допирование относится к гетеровалентным изоморфным превращениям, в результате которых образуются катионы  $\text{Fe}^{4+}$ , т. е. возникает двойное обменное взаимодействие  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{4+}$ , генерируются дырки, которые являются пе-

реносчиками заряда при переходе с иона  $\text{Fe}^{4+}$  на ион  $\text{Fe}^{3+}$  через  $p$ -орбиталь кислорода [172]. В работах [159, 161] показано, что при допировании феррита лантана увеличение намагниченности может быть вызвано аналогичными причинами. Отсутствие такого взаимодействия в перовските  $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  [159] объясняет более низкую его намагниченность по сравнению с  $\text{Y}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  [161] при одинаковой степени замещения, т.к. с ростом содержания кадмия, хотя размер полученных частиц  $\text{Y}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  уменьшается, их намагниченность монотонно увеличивается. Следовательно, вышеописанная компенсация, по-видимому, оказывает более сильное влияние на намагниченность, чем изменение размера частиц.

Отметим, что имеющиеся в литературе данные о влиянии цинка на размер нанокристаллов и магнитные свойства нанопорошков  $\text{LaFeO}_3$  весьма противоречивы. В работах [173, 174] показана возможность замещения катионов  $\text{La}^{3+}$  катионами  $\text{Zn}^{2+}$  в ортоферрите лантана, синтезированном методом соосаждения. Уменьшение объема кристаллической решетки с увеличением концентрации допанта приводит к увеличению орторомбического искажения решетки перовскита  $\text{LaFeO}_3$ , что вызывает увеличение намагниченности.

В работах [175, 176] приведены результаты синтеза нанопорошков  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  методом сгорания геля, описан механизм встраивания допанта и влияния на магнитную структуру материала. Введение  $\text{Zn}^{2+}$  вместо  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к преобразованию  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{4+}$  и формированию кислородных вакансий в структуре перовскита, что изменяет угол и длину связей  $\text{Fe}-\text{O}$ . Структурный анализ показал, что допирование цинком вызывает кислородную нестехиометрию в системе. Это может изменить валентное состояние  $\text{Fe}^{3+}$  и, следовательно, намагниченность [176].

Допирование феррита лантана цинком, независимо от способа получения и положения допанта в решетке перовскита (в положении  $\text{La}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ ) приводит к формированию частиц со сложной магнитной структурой: антиферромагнитное ядро – ферромагнитная оболочка, о чем свидетельствует смещение петли гистерезиса в сторону отрицательной величины напряженности поля [174–176].

В связи с тем, что разница радиусов  $\text{La}^{3+} - \text{Zn}^{2+}$  значительно больше, чем у  $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+}$ , более вероятно замещение катионов железа на цинк. Это доказано нами для нанопорошков  $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ , синтезированных совмест-



ным осаждением с последующим отжигом в муфельной печи [170]. Замещение части ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Zn}^{2+}$  приводит к формированию материала со сложной магнитной структурой. Контролируя количество вводимого допанта, можно получать материалы с антиферромагнитными (для  $x = 0; 0.075; 0.15$ ) или ферримагнитными ( $x = 0.05; 0.1; 0.2$ ) свойствами.

Более низкая удельная намагниченность для образцов феррита иттрия, допированного катионами  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , по сравнению с  $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta}\cdot x\text{Э}^{2+}$ , свидетельствуют о значительном вкладе влияния двойного обменного взаимодействия на магнитные свойства материала. Величина намагниченности и коэрцитивной силы нанопорошков феррита лантана, допированного двухзарядными катионами, зависит от разницы ионных радиусов, т. е. от искажения кристаллической решетки. С ростом содержания допанта зависимость намагниченности от размера частиц не установлена. Следовательно, вышеописанная компенсация и структурный фактор, по-видимому, оказывают более сильное влияние на намагниченность, чем изменение размера частиц исследуемых ферритов иттрия и лантана. Описанные результаты могут быть использованы для получения композитных материалов [177, 178]. Кроме того, обнаруженные включения ферромагнитных фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  показывают перспективность синтезированных образцов для создания гранулированных структур [179, 180].

Из вышеизложенного следует сложный механизм встраивания цинка в решетки ферритов иттрия и лантана, причем, судя по разнице атомных радиусов, наиболее вероятно встраивание его на место железа. Тем не менее, как показано выше, это утверждение далеко неоднозначно. Такие выраженные переходные элементы, как марганец и никель, должны занимать в структуре позиции железа, поскольку они достаточно близки по свойствам. Соответствующие исследования отвечают вышеозначенному второму направлению. Существенное увеличение магнитных параметров наночастиц  $\text{YFeO}_3$  наблюдается при допировании магнитными ионами  $\text{Mn}^{3+}$ , как было показано в [181]. Считается, что магнитный момент иона  $\text{Mn}^{3+}$  больше, чем у  $\text{Fe}^{3+}$  в оксидах перовскитного типа, и это должно быть причиной увеличения магнитных моментов с ростом количества допанта в  $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  [182]. Кроме того, усиление антиферромагнитного упорядочения обусловлено искажениями в кристаллической

решетке. В работах [183, 184] представлены результаты допирования никелем  $\text{Ni}^{2+}$  порошков ферритов иттрия и лантана, методом последовательного осаждения с использованием водного раствора гидроксида калия [184]. Однофазность образцов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0-0.25$ ) достигается при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 1 ч соответственно (РФА). При увеличении содержания допанта Ni до  $x = 0.3$  после отжига при  $800^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, помимо  $\text{YFeO}_3$  образуются примесные фазы  $\text{NiO}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . С увеличением содержания  $\text{Ni}^{2+}$  в решетке  $\text{YFeO}_3$  от  $x = 0.1$  до  $0.25$  наблюдается уменьшение коэрцитивной силы от  $1332.6$  до  $887.9$  Э, в то время как значения избыточной намагниченности  $M_r$  и намагниченности насыщения  $M_s$  увеличиваются:  $1.8\cdot 10^{-1}$  до  $3.2\cdot 10^{-1}$  А·м<sup>2</sup>/кг,  $0.67$  до  $1.18$  А·м<sup>2</sup>/кг соответственно.

Введение катионов  $\text{Ni}^{2+}$  в решетку  $\text{LaFeO}_3$  в положение  $\text{Fe}^{3+}$  вызывает уменьшение параметров кристаллической решетки и среднего диаметра частиц от  $28.72$  ( $x = 0$ ) до  $23.59$  нм ( $x = 0.25$ ). Для образцов  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  с увеличением содержания допанта  $\text{Ni}^{2+}$  от  $x = 0$  до  $0.25$  наблюдается увеличение коэрцитивной силы от  $42.53$  Э до  $160.76$  Э, при этом значения избыточной намагниченности  $M_r$  и намагниченности насыщения  $M_s$  снижаются:  $1.0\cdot 10^{-2}$  до  $3.8\cdot 10^{-4}$  А·м<sup>2</sup>/кг, а от  $0.24\cdot 10^0$  до  $0.74\cdot 10^{-4}$  А·м<sup>2</sup>/кг [183]. Установлено, что увеличение содержания допанта  $\text{Ni}^{2+}$  в решетках  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$  позволяет варьировать величину коэрцитивной силы ( $H_c$ ) и намагниченности насыщения ( $M_s$ ), что расширяет новые возможности применения допированных ферритов иттрия и лантана в сильном магнитном поле.

В [185] нанопорошки перовскита  $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$ ) синтезированы методом химического совместного осаждения с применением КОН 5 % в качестве осаждающего реактива. Введение ионов марганца в решетку  $\text{YFeO}_3$  предложенным способом приводит к увеличению параметров кристаллической решетки ( $b = 7.7373 \div 7.5194$  Å,  $c = 5.3014 \div 5.2592$  Å); объем элементарной ячейки ( $V = 229.425 \div 224.4012$  Å<sup>3</sup>), среднего размера частиц ( $D_{\text{XRD}} = 23.6081 \div 22.9449$  нм). Установлено, увеличение коэрцитивной силы ( $H_c = 56.94 \div 150.95$  Э) и остаточной намагниченности ( $M_r = 0.23-0.50$  А·м<sup>2</sup>/кг) при повышении содержания допанта.

Методом совместного осаждения с последующим термическим отжигом при  $950^\circ\text{C}$  в течение 1 ч синтезированы нанокристаллические порошки  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ), ха-

рактически узкой областью гомогенности  $x_{\max} = 0.09$  (ЛРСМА, РФА). Введение катионов  $\text{Cd}^{2+}$  приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов от 10–70 нм для  $x = 0$  до 5–60 нм для  $x = 0.1$  (ПЭМ). Синтезированные нанокристаллы проявляют свойства ферромагнетиков [186].

В этом направлении работы, относящиеся к рассматриваемому в настоящей статье разделу научной школы Я. А. Угая, продолжаются и за рубежом. Так, в Социалистической республике Вьетнам Нгуен Ань Тьен, защитивший диссертацию в России под руководством И. Я. Миттовой, заведует кафедрой общей и неорганической химии Хошиминского педагогического университета, и со своими коллегами и соавторами успешно реализует исследования по синтезу и характеристике нанокристаллов ферритов. Работы ведутся в соавторстве с российскими коллегами (научная группа под руководством И. Я. Миттовой) в соответствии с подписанным между Воронежским государственным университетом и Хошиминским педагогическим университетом Меморандумом о взаимопонимании, касающимся программы развития сотрудничества в сфере высшего образования. К настоящему времени разработаны новые методики синтеза нанокристаллов допированных и недопированных ферритов, в том числе и ферритов РЗЭ (неодим, празеодим, гольмий и т. п.) растворными методами, установлены закономерности изменения магнитных свойств в зависимости от метода синтеза, размера частиц, физико-химической природы допанта и уровня допирования [187–192]. Эти исследования неоднократно были поддержаны внутренними грантами Социалистической Республики Вьетнам.

В нашей стране исследования, продолжающие заложенные основы и традиции научной школы Я. А. Угая, поддерживаются следующими грантами и Программами (езде руководитель – проф. Миттова И. Я.):

1. МНФ Дж. Сороса № NZN000+NZN300.
2. НТП «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», подпрограмма (208) – электроника, код проекта 01.01.004.
3. Грант Минобразования Е00-5.0-363 (регистрационный номер 01.2.00104702).
4. НТП Исследования Высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники.
5. Федеральная программа «Университеты России – фундаментальные исследования» (гранты № 06.01.07, № УР.06.01.020, № УР.06.01.001).

6. Программа по фундаментальным исследованиям в области радиотехники и электроники (грант № 97-5-1.1-32).

7. РФФИ № 02-03-32418 – Хемостимулированное окисление полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  при формировании гетероструктур.

8. РФФИ № 03-03-96500-р2003цчр\_а – Нелинейные эффекты в процессах хемостимулированного синтеза диэлектрических оксидных слоев на  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ .

9. РФФИ № 06-03-96338\_р\_центр\_а – Воздействие хемостимуляторов на кинетику и механизм термического окисления полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  в процессах формирования тонких пленок и гетероструктур.

10. РФФИ № 09-03-97552-р\_центр\_а – Каталитические и транзитные твердофазные взаимодействия в наносистемах на основе полупроводниковых материалов.

11. РФФИ 10-03-00949-а – Размерные эффекты в процессах синтеза оксидных слоев на GaAs и InP.

12. РФФИ № 13-03-00705-а – Роль  $\text{V}_2\text{O}_5$  как катализатора оксидирования, модификатора границы раздела и наноструктуры функциональных нанометровых пленок на InP и GaAs.

13. РФФИ № 16-43-360595\_р\_а – Модифицирование поверхности GaAs, GaP и InP как способ управления наноструктурой, оптическими и электрофизическими свойствами оксидных пленок нанометрового диапазона толщины для микроэлектроники.

14. РФФИ № 18-03-00354\_а – Разработка фундаментальных основ химически управляемого синтеза функциональных наноразмерных пленок на полупроводниках  $\text{A}^3\text{B}^5$  для опто- и микроэлектроники, газочувствительных сенсоров.

15. Аналитическая ведомственная целевая программа (№ Г.Р. 01200602176) «Развитие научного потенциала высшей школы» в рамках программного мероприятия 1 «Проведение фундаментальных исследований в рамках тематических планов» «Разработка методов синтеза и установление механизма формирования наноразмерных слоёв, нанопорошков и кристаллов полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов».

16. Проект Министерства образования и науки РФ: государственное задание 3.1673.2011.

17. Государственное задание ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проекты № 673, 225).

18. Грант РФФИ № 20-33-90048 «Механизмы формирования, особенности строения и свойств углерод-содержащих нанокompозитов на основе нанокристаллических ферритов с перовскитоподобной структурой» («Аспиранты»).

Аспирант Копейченко Е. И. (научный руководитель – проф. Миттова И. Я.) выиграла конкурс на лучшие научные проекты, выполняемые молодыми учеными под руководством кандидатов и докторов наук в научных организациях Российской Федерации (грант РФФИ № 19-33-50104 мол\_нр «Мобильность»).

Российской Академией Естествознания выдан сертификат И. Я. Миттовой как руководителю научной школы «Управление процессами синтеза, составом и свойствами функциональных (полупроводниковых, диэлектрических, пара- и ферромагнитных) наноразмерных пленок, магнитных нанокристаллов и нанолюми-

нофоров посредством хемостимуляторов и допантов» (Российская академия естествознания, сертификат №01165, «Ведущие научные школы. Москва: Издательский дом Академии Естествознания, 2018. Т. 11. 132 с.; Миттова Ирина Яковлевна, с. 81; <http://www.famous-scientists.ru/school/1393>»), являющейся воплощением идей Я. А. Угая, его учеников и последователей в области материаловедения полупроводников и наноразмерных функциональных пленок на их основе, распространением их в область новых вызовов и научных тенденций сегодняшнего дня.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных





отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Сидоркин А. С. *Ведущие научные школы*. Воронеж: Воронежский государственный университет; 2001. 172 с.
2. Mikhailova M. P., Moiseev K. D., Yakovlev Y. P. Discovery of III–V semiconductors: Physical properties and application semiconductors. *Semiconductors*. 2019;53(3): 273–290. <https://doi.org/10.1134/S1063782619030126>
3. Wilmsen C. W. Oxide layers on III–V compound semiconductors. *Thin Solid Films*. 1976;39(1-2-3): 105–117. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(76\)90628-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(76)90628-3)
4. Oktyabrsky S., Ye P. *Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs*. Springer Science LCC; 2013. 447 p.
5. Moorthy S. B. K. *Thin film structures in energy applications*. Springer; 2015. 292 p.
6. Болховитянов Ю. Б., Пчеляков О. П. Эпитаксия GaAs на кремниевых подложках: современное состояние исследований и разработок. *Успехи физических наук*. 2008;178(5): 459–480. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0178.200805b.0459>
7. Engström O. *The MOS System*. Cambridge University Press; 2014. 216 p.
8. Aderstedt E., Medugorac I., Lundgren P. High-gain MOS tunnel emitter transistors. *Solid-State Electronics*. 2002;46(4): 497–500. [https://doi.org/10.1016/S0038-1101\(01\)00298-2](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(01)00298-2)
9. Чистохин И. Б., Журавлев К. С. СВЧ-фотодетекторы для аналоговой оптоволоконной связи. *Успехи прикладной физики*. 2015;3(1): 85–94. <https://advance.orion-ir.ru/UPF-15/1/UPF-3-1-85.pdf>
10. Li Sheng S. *Semiconductor Physical Electronics. Second Edition*. Springer-Verlag New York; 2006. 708 p.
11. Arbiol J., Xiong Q. *Semiconductor Nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications*. Elsevier Ltd.; 2015. 554 p.
12. Bachhofer H., Reisinger H., Bertagnolli E., Philipsborn von H. Transient conduction in multielectric silicon–oxide–nitride–oxide semiconductor structures. *Journal of Applied Physics*. 2011;89(5): 2791–2800. <https://doi.org/10.1063/1.1343892>
13. Ahmad S. R., Cartwright M. *Laser Ignition of Energetic Materials*. John Wiley & Sons Ltd.; 2015. 425 p.
14. Ünlü H., Horing N. J. M., Dabowski J. *Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices*. Springer Science LCC; 2015. 674 p.
15. Биксей М. П., Добровольский Ю. Г., Шабашкевич Б. Г. Фотоприемник ультрафиолетового излучения на основе фосфида галлия. *Прикладная физика*. 2005;4: 97–100. <https://applphys.orion-ir.ru/appl-05/05-4/PF-05-4-97.pdf>
16. Добровольский Ю. Г. Фотодиод на основе GaP с повышенной чувствительностью в коротковолновой области УФ-спектра. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2012;5: 31–34. <http://dSPACE.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/51709/07-Dobrovolskii.pdf?sequence=1>
17. Соболев М. М., Никитин В. Г. Высокотемпературный диод на основе эпитаксиальных слоев GaP. *Письма в ЖТФ*. 1998;24(9): 1–7. [http://elibrary.lt/resursai/Uzsienio%20leidiniai/ioffe/pztf/1998/09/pztf\\_t24v09\\_01.pdf](http://elibrary.lt/resursai/Uzsienio%20leidiniai/ioffe/pztf/1998/09/pztf_t24v09_01.pdf)
18. Алешкин В. Я., Афоненко А. А., Дубинов А. А. Генерация излучения на разностной частоте среднего и дальнего инфракрасных диапазонов в полупроводниковых волноводах на основе фосфида галлия. *Журнал технической физики*. 2006;76(9): 98–100. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20337292>
19. Purica M., Budianu E., Rusu E. Heterojunction with ZnO polycrystalline thin films for optoelectronic devices applications. *Microelectronic Engineering*. 2000;51–52: 425–431. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(99\)00492-X](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(99)00492-X)
20. Bang K. H., Hwang D. K., Park M. C., Ko Y. D., Yun I., Myoung J. M. Formation of p-type ZnO film on InP substrate by phosphor doping. *Applied Surface Science*. 2003;210(3–4): 177–182. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00151-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00151-X)
21. Thilakan P., Kumar J. Reactive thermal deposition of indium oxide and tin-doped indium oxide thin films on InP substrates. *Thin Solid Films*. 1997;292(1-2): 50–54. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08943-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08943-2)
22. Kim T. W., Lee D. U., Yoon Y. S. Microstructural, electrical, and optical properties of SnO<sub>2</sub> nanocrystalline thin films grown on InP (100) substrates for applications as gas sensor devices. *Journal of Applied Physics*. 2000;88: 3759. <https://doi.org/10.1063/1.1288021>
23. Lee D. J., Park C. S., Lee C. J., Song J. D., Koo H. C., Yoon C. S., Yoon I. T., Kim H. S., Kang T. W., Shon Y. Enhanced ferromagnetism by preventing antiferromagnetic MnO<sub>2</sub> in InP:Be/Mn/InP:Be triple layers fabricated using molecular beam epitaxy. *Current Applied Physics*. 2014;14(4): 558–562. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.01.017>
24. Бельшева Т. В., Боговцева Л. П., Гутман Э. Е. Применение металлооксидных полупроводниковых гетеросистем для газового анализа. *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*. 2003;S1: 128. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12879078>
25. Румянцева М. Н., Сафонова О. В., Булова М. Н., Рябова Л. И., Гаськов А. М. Газочувстви-

тельные материалы на основе диоксидов олова. *Сенсор*. 2003;2: 8–33.

26. Рембеза С. И., Свистова Т. В., Рембеза Е. С. Борсякова О. И. Микроструктура и физические свойства тонких пленок SnO<sub>2</sub>. *Физика и техника полупроводников*. 2001;35(7): 796–800. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21321639>

27. Lekshmy S. S., Joy K. Structural and optoelectronic properties of indium doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by sol gel technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2014;25(4): 1664–1672. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-1781-x>

28. Лугин Г., Жарский И. М. Использование термоэлектрических эффектов тонких пленок оксидов индия и олова для создания газовых сенсоров. *Микросистемная техника*. 2001;10: 10–14. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=8970862>

29. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G., Sberveglieri G. Properties of thin film and ceramic sensors for the detection of CO and NO<sub>2</sub>. *Proc. of Int. Meeting "Euroensors XIII"*. 1999. p. 145–148.

30. Бельшева Т. В., Боговцева Л. П., Гутман Э. Е. Модифицированные золотом пленки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как селективные сенсоры CO в воздухе. *Журнал прикладной химии*. 2000;73(12): 1983–1986.

31. Miyata T., Hikosaka T., Minami T. High sensitivity chlorine gas sensors using multicomponent transparent conducting oxide thin films. *Sensors and Actuators*. 2000;69(1-2): 16–21. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00301-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00301-4)

32. Miyata T., Minami T., Shimokawa K., Kakumu T., Ishii M. New materials consisting of multicomponent oxides for thin film gas sensors. *Journal of the Electrochemical Society*. 1997;144(7): 2432–2436. <https://doi.org/10.1117/12.352810>

33. Петров В. В., Назарова Т. Н., Копылова Н. Ф., Заблуда О. В., Киселев И., Брунс М. Исследование физико-химических и электрофизических свойств, газочувствительных характеристик нанокomпозитных пленок состава SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>x</sub>-CuO<sub>y</sub>. *Нано- и микросистемная техника*. 2010;8(121): 15–21. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15260225>

34. Mingqing Y., Junhui H., Xiaochun H., Chunxiao Y., Zhenxing C., Yingqiang Z., Guomin Z. Copper oxide nanoparticle sensors for hydrogen cyanide detection: Unprecedented selectivity and sensitivity. *Sensors and Actuators B*. 2011;155(2): 692–698. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.01.031>

35. Satyendra S., Yadava B. C., Rajiv P., Bharat B., Jae R. Synthesis of nanorod and mixed shaped copper ferrite and their applications as liquefied petroleum gas sensor. *Applied Surface Science*. 2011;257(24): 10763–10770. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.094>

36. Миттова И. Я. Влияние физико-химической природы хемостимулятора, способа и метода его

введения в систему на механизм термоокисидирования GaAs и InP. *Неорганические материалы*. 2014;50(9): 948–955. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14090097>

37. Томина Е. В., Миттова И. Я., Зеленина Л. С. Термическое окисидирование как способ создания наноразмерных функциональных пленок на полупроводниках A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>: воздействие нанесенных слоев металлов: обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(1): 6–24. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/472>

38. Томина Е. В., Миттова И. Я., Сладкопепцев Б. В., Кострюков В. Ф., Самсонов А. А., Третьяков Н. Н. Термическое окисидирование как способ создания наноразмерных функциональных пленок на полупроводниках A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>: хемостимулирующее воздействие оксидов металлов: обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(2): 184–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/522>

39. Кострюков В. Ф., Миттова И. Я., Томина Е. В., Сладкопепцев Б. В., Паршина А. С., Балашева Д. С. Нелинейные эффекты совместного воздействия оксидов р- и d-элементов при создании тонких пленок на поверхности GaAs и InP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(4): 506–536. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/625>

40. Миттова И. Я., Томина Е. В., Головенко Н. А., Агапов Б. Л. Формирование термических оксидных слоев на InP в присутствии SbCl<sub>3</sub> в газовой фазе. *Неорганические материалы*. 1993;29(5): 603–606. <https://elibrary.ru/item.asp?id=27640857>

41. Миттова И. Я., Пухова В. В., Клементьева И. Ф., Семенов В. Н., Кашкаров В. М. Получение термическим окислением структур GaAs/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и свойства диэлектрических пленок на GaAs. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1988;24(9): 1431–1434. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27454116>

42. Кострюков В. Ф., Миттова И. Я., Сладкопепцев Б. В., Паршина А. С., Балашева Д. С. Роль BiPO<sub>4</sub>, вводимого через газовую фазу, в процессе создания тонких пленок на поверхности InP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(2): 215–224. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/759>

43. Сладкопепцев Б. В., Томина Е. В., Миттова И. Я., Донцов А. И., Пелипенко Д. И. Термоокисидирование гетероструктур V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/InP, сформированных центрифугированием геля оксида ванадия(V). *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2016;3: 76–81. <https://doi.org/10.7868/S0207352816030185>

44. Sladkopevtsev B. V., Mittova I. Ya., Tomina E. V., Burtseva N. A. Growth of vanadium oxide films on InP under mild conditions and thermal oxidation of the resultant structures. *Inorganic Materials*.

2012;48(2): 161–168. <https://doi.org/10.1134/S0020168512020173>

45. Миттова И. Я., Третьяков Н. Н., Кострюков В. Ф., Сладкопечев Б. В. Термоокисидирование GaAs под воздействием композиций оксидов-хемостимуляторов  $V_2O_5$ - $MnO_2$  с размером частиц в диапазоне 50–150 мкм. *Журнал общей химии*. 2016;86(5): 729–735 <https://doi.org/10.1134/S1070363216050017>

46. Третьяков Н. Н., Миттова И. Я., Сладкопечев Б. В., Самсонов А. А., Андреев С. Ю. Влияние магнетронно напыленного слоя  $MnO_2$  на кинетику термоокисидирования InP, состав и морфологию синтезированных пленок. *Неорганические материалы*. 2017;53(1): 41–48. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010171>

47. Тарасова О. С., Донцов А. И., Сладкопечев Б. В., Миттова И. Я. Влияние обработки в парах серы на скорость термоокисидирования InP, состав, морфологию поверхности и свойства пленок. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(2): 296–305. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/767>

48. Миттова И. Я., Сладкопечев Б. В., Донцов А. И., Сыров Ю. В., Ковалева А. С., Тарасова О. С. Термическое окисидирование поверхности монокристаллического GaAs, обработанной в парах серы. *Неорганические материалы*. 2021;57(7): 693–699. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21070137>

49. Миттова И. Я., Сладкопечев Б. В., Илясова Н. А., Томина Е. В., Донцов А. И., Тарасова О. С. Воздействие некоторых сложных хемостимуляторов и модификаторов на термоокисидирование InP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(2): 245–256. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2851>

50. Томина Е. В., Сладкопечев Б. В., Донцов А. И., Перфильева Л. И., Миттова И. Я. Влияние наноразмерных слоев хемостимулятора-модификатора  $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$  на процесс термического окисидирования GaAs, состав и морфологию формируемых пленок. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 116–123 <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2535>

51. Миттова И. Я., Томина Е. В., Сладкопечев Б. В., Донцов А. И. Влияние различных видов отжига на термоокисидирование структур  $V_xO_y/InP$ , сформированных осаждением геля оксида ванадия(V), фазовый состав и морфологию пленок. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2014;9: 91–100. <https://doi.org/10.7868/S0207352814090145>

52. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А., Хорохордина А. О. Твердофазные процессы при термическом окислении GaAs с поверхностью,

модифицированной ванадием. *Неорганические материалы*. 2004;40(5): 519–523. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17656919>

53. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А., Сладкопечев Б. В. Каталитическое действие ванадия и его оксида (V) в процессах окисидирования полупроводников  $A^{III}B^V$ . *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012;3(2): 116–138. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17881315>

54. Иевлев В. М., Миттова И. Я., Самсонов А. А., Томина Е. В., Кашкаров В. М. Каталитический эффект нанослоя композита ( $V_2O_5 + PbO$ ) в процессе термоокисидирования кристалла InP. *Доклады Академии наук*. 2007;417(4): 497–501. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9568583>

55. Миттова И. Я., Сладкопечев Б. В., Самсонов А. А., Томина Е. В., Андреев С. Ю., Костенко П. В. Синтез и свойства наноразмерных пленок, сформированных термоокисидированием  $MnO_2/InP$  под воздействием  $Mn_3(PO_4)_2$ . *Неорганические материалы*. 2019;55(9): 969–974 <https://doi.org/10.1134/S0002337X19090070>

56. Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р., Кострюков В. Ф. Нелинейный эффект совместного воздействия активаторов на процесс термоокисидирования арсенида галлия. *Доклады Академии наук*. 1996;349(5): 641–643. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27650813>

57. Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р., Кострюков В. Ф. Знакопеременная нелинейность совместного активирующего воздействия бинарных композиций оксидов  $p$ -элементов при хемостимулированном термическом окислении GaAs. *Доклады Академии наук*. 2001;378(6): 775–777. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44438448>

58. Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р., Пиняева О. А., Кострюков В. Ф., Скороходова С. М. Неаддитивное влияние оксидов в композициях  $CrO_3$ - $PbO$  и  $CrO_3$ - $V_2O_5$  как активаторов термического окисления арсенида галлия. *Доклады Академии наук*. 2002;385(5): 634–637. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44463075>

59. Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р., Кострюков В. Ф., Донкарева И. А., Саратова А. Ю. Хемостимулированное термическое окисление GaAs при совместном воздействии оксида марганца (IV) с оксидами свинца (II) и ванадия (V). *Журнал неорганической химии*. 2004;49(7): 1085–1088. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17394549>

60. Миттова И. Я., Кострюков В. Ф., Лопатин С. И., Донкарева И. А., Пшестанчик В. Р., Саратова А. Ю. Нелинейные эффекты воздействия композиций  $MnO + PbO$  и  $MnO + V_2O_5$  на термическое окисление GaAs. *Журнал неорганической химии*. 2005;50(6): 948–952. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17330913>



61. Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р., Кузнецова И. В., Кострюков В. Ф., Скороходова С. М., Медведева К. М. Влияние размера частиц активаторов на процесс термоокисидирования GaAs под воздействием композиций PbO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Журнал неорганической химии*. 2005;50(10): 1603–1606. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9153646>
62. Mittova I. Ya., Kostryukov V. F. GaAs thermal oxidation activated by the coaction of p-block oxides. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2014;5(3): 417–426. <http://www.mathnet.ru/links/8364620026a0f40f5d8a284be0ba04bf/nano872.pdf>
63. Третьяков Н. Н., Миттова И. Я., Козик В. В., Сладкопечев Б. В., Кострюков В. Ф., Студеникина Ю. И. Определение толщины и фазового состава пленок, синтезированных хемостимулированным термоокисидированием InP под воздействием композиции оксидов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+MnO<sub>2</sub> разного состава. *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2014;57(7–2): 186–191. <https://elibrary.ru/item.asp?id=23184836>
64. Третьяков Н. Н., Миттова И. Я., Кострюков В. Ф., Сладкопечев Б. В. Взаимное влияние оксидов-хемостимуляторов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и MnO<sub>2</sub>, вводимых через газовую фазу, при их совместном воздействии на термоокисидирование InP. *Журнал общей химии*. 2015;85(4): 547–553. <https://elibrary.ru/item.asp?id=23139937>
65. Миттова И. Я., Кострюков В. Ф., Донкарева И. А., Пенской П. К., Пиняева О. А., Пшестанчик В. Р. Композиция оксидов MnO + MnO<sub>2</sub> как неаддитивный хемостимулятор процесса термоокисидирования GaAs. *Журнал неорганической химии*. 2005;50(1): 19–23. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9141020>
66. Лосев В. Н., Кудрина Ю. В., Трофимчук А. К., Комозин П. Н. Сорбция рутения (III) и рутения (IV) силикагелями, химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами. *Журнал неорганической химии*. 2005;50(4): 640–644. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9139080>
67. Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р., Кострюков В. Ф., Донкарева И. А. Пространственная локализация взаимодействий между соединениями-активаторами при хемостимулированном термоокисидировании GaAs. *Доклады Академии наук*. 2002;386(4): 499–501. <https://elibrary.ru/item.asp?id=44462420>
68. Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р., Кострюков В. Ф., Донкарева И. А. Взаимное влияние активаторов при хемостимулированном термоокисидировании GaAs с пространственным разделением связывающих стадий. *Журнал неорганической химии*. 2003;48(4): 559–562. <https://elibrary.ru/item.asp?id=17278739>
69. Кострюков В. Ф., Пшестанчик В. Р., Донкарева И. А., Агапов Б. Л., Лопатин С. И., Миттова И. Я. Роль твердофазных и газофазных взаимодействий между активаторами в композициях MnO<sub>2</sub> + PbO и MnO<sub>2</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при их совместном воздействии на термоокисидирование GaAs. *Журнал неорганической химии*. 2007;52(10): 1600–1604. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9552513>
70. Миттова И. Я., Кострюков В. Ф., Пшестанчик В. Р., Донкарева И. А., Агапов Б. Л. Вклад твердофазных взаимодействий между оксидами-активаторами в нелинейный эффект их совместного воздействия на процесс термоокисидирования GaAs. *Журнал неорганической химии*. 2008;53(7): 1099–1104. <https://elibrary.ru/item.asp?id=10345125>
71. Кострюков В. Ф., Донкарева И. А., Пшестанчик В. Р., Агапов Б. Л., Лопатин С. И., Миттова И. Я. Термическое окисление GaAs с участием оксидов-активаторов (MnO + PbO и MnO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) при их пространственном разделении. *Журнал неорганической химии*. 2008;53(8): 1273–1277. <https://elibrary.ru/item.asp?id=11032324>
72. Миттова И. Я., Лопатин С. И., Пшестанчик В. Р., Кострюков В. Ф., Сергеева А. В., Пенской П. К. Роль инертного компонента Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в композиции с оксидом-активатором Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе хемостимулированного окисления GaAs. *Журнал неорганической химии*. 2005;50(10): 1599–1602. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9153645>
73. Пенской П. К., Кострюков В. Ф., Пшестанчик В. Р., Миттова И. Я. Эффект совместного воздействия композиций хемостимуляторов (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>) с инертным компонентом (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в процессе термоокисидирования арсенида галлия. *Доклады Академии наук*. 2007;414(6): 765–767. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9533571>
74. Пенской П. К., Пшестанчик В. Р., Кострюков В. Ф., Кузнецова И. В., Агапов Б. В., Миттова И. Я. Неаддитивная линейность при хемостимулирующем воздействии оксидов-активаторов в композициях с инертным компонентом на процесс термического окисления GaAs. *Журнал неорганической химии*. 2008;53(2): 227–232. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9603940>
75. Пенской П. К., Миттова И. Я., Кострюков В. Ф., Кононова Е. Ю., Реутова Е. А. Влияние инертного компонента Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в композициях с оксидами-активаторами (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>) на процесс термоокисидирования GaAs. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2008;10(3): 236–243. <https://elibrary.ru/item.asp?id=11688570>
76. Пенской П. К., Кострюков В. Ф., Куцев С. В., Кузнецова И. В., Пшестанчик В. Р., Миттова И. Я. Характер влияния инертных компонентов (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на хемостимулирующее действие активатора (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) термического окисления GaAs. *Журнал неорганической химии*. 2009;54(10): 1639–1645. <https://elibrary.ru/item.asp?id=12902175>

77. Кожевникова Т. В., Пенской П. К., Кострюков В. Ф., Кузнецова И. В., Куцев С. В., Миттова И. Я. Выявление роли инертного компонента в композициях с оксидами марганца (II) и марганца (IV) при исследовании нелинейных эффектов в процессе термического окисления GaAs. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(12): 1970–1975. <https://elibrary.ru/item.asp?id=15538516>
78. Кожевникова Т. В., Пенской П. К., Кострюков В. Ф., Миттова И. Я., Агапов Б. Л., Кузнецова И. В., Куцев С. В. Термическое окисление GaAs под воздействием композиций  $Sb_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $MnO_2$  и  $V_2O_5$  с оксидами алюминия и иттрия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010;12(3): 212–225. <https://elibrary.ru/item.asp?id=15574165>
79. Пенской П. К., Салиева Е. К., Кострюков В. Ф., Рембеза С. И., Миттова И. Я. Газочувствительность слаболегированных слоев, полученных окислением GaAs в присутствии  $PbO$  и  $Bi_2O_3$ . *Вестник ВГУ Серия Химия. Биология. Фармация*. 2008;1: 26–31. <https://elibrary.ru/item.asp?id=11615172>
80. Кострюков В. Ф., Миттова И. Я. Газочувствительность к аммиаку тонких пленок на поверхности GaAs, выращенных под воздействием композиций  $PbO+Bi_2O_3$ . *Неорганические материалы*. 2015;51(5): 479–484. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15040053>
81. Кострюков В. Ф., Миттова И. Я., Димитренко А. А. Хемостимулированный синтез тонких газочувствительных пленок на поверхности GaAs. *Неорганические материалы*. 2017;53(5): 451–456. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1705013X>
82. Кострюков В. Ф., Миттова И. Я., Али Сауд. Газочувствительные свойства тонких пленок, полученных методом термоокислительного окисления поверхности монокристаллов InP. *Неорганические материалы*. 2020;56(1): 69–75. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20010078>
83. Кострюков В. Ф., Миттова И. Я. Способ прецизионного легирования тонких пленок на поверхности арсенида галлия: *Патент № 2538415 РФ*. Заявл. 17.07.2013. Оpubл. 10.01.2015. Бюл. №2013133382/28 1.
84. Миттова И. Я., Кострюков В. Ф., Сладкопцев Б. В. Способ прецизионного легирования тонких пленок на поверхности InP: *Патент № 2632261 РФ*. Заявл. 17.12.2015. Оpubл. 03.10.2017. Бюл. №28.
85. Сладкопцев Б. В., Томина Е. В., Миттова И. Я., Третьяков Н. Н. Способ создания наноразмерных наноструктурированных оксидных пленок на InP с использованием геля пентаоксида ванадия: *Патент № 2550316 РФ*. Заявл. 30.12.2013. Оpubл. 10.05.2015. Бюл. № 13
86. Томина Е. В., Сладкопцев Б. В., Миттова И. Я., Зеленина Л. С., Донцов А. И., Третьяков Н. Н., Гудкова Ю. Н., Белашкова Ю. А. Воздействие поверхностных наноразмерных слоев  $V_2O_5$  на кинетику термоокислительного окисления GaAs, состав и морфологию выращенных пленок. *Неорганические материалы*. 2015;51(11): 1228–1232. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15110123>
87. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А., Сладкопцев Б. В. Синтез и каталитические свойства nanoостровков  $V_2O_5$ , полученных электровзрывным методом на поверхности кристаллов InP. *Неорганические материалы*. 2010;46(4): 441–446. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13724729>
88. Миттова И. Я., Томина Е. В., Третьяков Н. Н., Сладкопцев Б. В. Зависимость механизма хемостимулирующего действия  $V_2O_5$  от способа введения его в систему при термоокислительном окислении InP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(3): 305–311. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20296106>
89. Третьяков Н. Н., Миттова И. Я., Сладкопцев Б. В., Агапов Б. Л., Пелипенко Д. И., Мироненко С. В. Морфология поверхности, состав и структура наноразмерных пленок, выращенных на InP под воздействием  $V_2O_5$ . *Неорганические материалы*. 2015;51(7): 719–725. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15070167>
90. Миттова И. Я., Сладкопцев Б. В., Томина Е. В., Самсонов А. А., Третьяков Н. Н., Пономаренко С. В. Синтез диэлектрических пленок термоокислительным методом  $MnO_2/GaAs$ . *Неорганические материалы*. 2018;54(11): 1149–1156. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18110106>
91. Швец В. А., Рыхлицкий С. В., Миттова И. Я., Томина Е. В. Исследование оптических и структурных свойств оксидных пленок на InP методом спектральной эллипсометрии. *Журнал технической физики*. 2013;83(11): 92–99. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20326045>
92. Миттова И. Я., Швец В. А., Томина Е. В., Сладкопцев Б. В., Третьяков Н. Н., Лапенко А. А. Экспресс-контроль толщины и спектрально-эллипсометрическое исследование пленок, полученных термоокислительным методом  $V_xO_y/InP$ . *Неорганические материалы*. 2013;49(2): 173–179. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13020140>
93. Миттова И. Я., Швец В. А., Томина Е. В., Самсонов А. А., Сладкопцев Б. В., Третьяков Н. Н. Определение толщины и оптических постоянных наноразмерных пленок, выращенных термоокислительным методом InP с магнетронно нанесенными слоями хемостимуляторов  $V_2O_5$ ,  $V_2O_5 + PbO$ ,  $NiO + PbO$ . *Неорганические материалы*. 2013;49(10): 1037–1044. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13100072>
94. Кострюков В. Ф., Миттова И. Я., Швец В. А., Томина Е. В., Сладкопцев Б. В., Третьяков Н. Н.

Спектрально-эллипсометрическое исследование тонких пленок на поверхности GaAs, выращенных методом хемостимулированного термоокисления. *Неорганические материалы*. 2014;50(9): 956–962. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1409005X>

95. Сладкопепцев Б. В., Миттова И. Я., Томина Е. В., Заболотская А. В., Самсонов А. А., Донцов А. И. Особенности кинетики и механизма формирования пленок при окислении гетероструктур  $V_2O_5/InP$ , сформированных методами реактивного магнетронного распыления и электрического взрыва проводника. *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2014;57(7-2): 148–153. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23184829>

96. Угай Я. А., Самойлов А. М., Сыноров Ю. В., Яценко О. Б., Зуев Д. В. Получение тонких пленок теллурида свинца на кремниевых подложках. *Неорганические материалы*. 1994;30(7): 898–902. <https://elibrary.ru/item.asp?id=35103015>

97. Ugai Y. A., Samoylov A. M., Sharov M. K., Tadeev A. V. Crystal microstructure of PbTe/Si and PbTe/SiO<sub>2</sub>/Si thin films. *Thin Solid Films*. 1998;336(1-2): 196–200. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01278-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01278-4)

98. Угай Я. А., Самойлов А. М., Сыноров Ю. В., Яценко О. Б. Электрофизические свойства тонких пленок PbTe, выращенных на Si-подложках. *Неорганические материалы*. 2000;36(5): 550–555. <https://elibrary.ru/item.asp?id=35113170>

99. Угай Я. А., Самойлов А. М., Шаров М. К., Арсенов А. В., Бучнев С. А. Выращивание пленок PbTe, легированных галлием в процессе их роста, на Si-подложках при помощи модифицированного метода «горячей стенки». *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2002;3: 28–34.

100. Ugai Ya. A., Samoylov A. M., Buchnev S. A., Synorov Yu. V., Sharov M. K. Ga doping of thin PbTe films on Si substrates during growth. *Inorganic Materials*. 2002;38(5): 450–456. <https://doi.org/10.1023/A:1015410703238>

101. Ugai Ya. A., Samoylov A. M., Sharov M. K., Yatsenko O. B., Akimov B. A. Transport properties of Ga-doped PbTe thin films on Si substrates. *Inorganic Materials*. 2002;38(1): 12–16. <https://doi.org/10.1023/A:1013687024227>

102. Samoylov A. M., Buchnev S. A., Khoviv A. M., Dolgopolova E. A., Zlomanov V. P. Comparative study of point defects induced in PbTe thin films doped with Ga by different techniques. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2003;6(5-6): 481–485. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2003.07.014>

103. Samoylov A. M., Khoviv A. M., Buchnev S. A., Synorov Yu. V., Dolgopolova E. A. Crystal structure and electrical parameters of In-doped PbTe/Si films prepared by modified HWE technique. *Journal of*

*Crystal Growth*. 2003;254(1-2): 55–64. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01022-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01022-4)

104. Самойлов А. М., Бучнев С. А., Сыноров Ю. В., Агапов Б. Л., Ховив А. М. Выращивание модифицированным методом «горячей стенки» пленок PbTe, легированных In непосредственно в процессе синтеза. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2004;1: 86–94. <https://elibrary.ru/item.asp?id=17662304>

105. Самойлов А. М., Бучнев С. А., Долгополова Э. А., Сыноров Ю. В., Ховив А. М. Кристаллическая структура пленок PbTe на Si, легированных индием в процессе роста. *Неорганические материалы*. 2004;40(4): 414–420. <https://elibrary.ru/item.asp?id=17659146>

106. Долгополова Э. А., Самойлов А. М., Сыноров Ю. В., Ховив А. М. Синтез легированных In пленок PbTe с контролируемым содержанием примесных атомов и отклонением от стехиометрии. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2008;10: 17–22. <https://elibrary.ru/item.asp?id=11533187>

107. Беленко С. В., Долгополова Э. А., Самойлов А. М., Сыноров Ю. В., Шаров М. К. Область растворимости галлия в пленках теллурида свинца, выращенных на кремниевых подложках. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2010;2: 99–108. <https://elibrary.ru/item.asp?id=13044799>

108. Шаров М. К., Яценко О. Б., Самойлов А. М. Электрофизические свойства монокристаллов теллурида свинца, легированного бромом. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2010;7: 77–79. <https://elibrary.ru/item.asp?id=15142184>

109. Samoylov A. M., Agapov B. L., Belenko S. V., Dolgopolova E. A., Khoviv A. M. Electrical properties and mechanisms of the point defect formation in PbTe(In) films prepared by modified “Hot Wall” technique. *Functional Materials*. 2011;18(1): 29–36. <https://elibrary.ru/item.asp?id=18002406>

110. Samoylov A. M., Belenko S. V., Dolgopolova E. A., Khoviv A. M., Synorov Y. V. The solubility region of Ga in PbTe films prepared on Si-substrates by modified “Hot Wall” technique. *Functional Materials*. 2011;18(2): 181–188. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18002278>

111. Samoylov A. M., Belenko S. V., Sharov M. K., Dolgopolova E. A., Zlomanov V. P. The deviation from a stoichiometry and the amphoteric behaviour of Ga in PbTe/Si films. *Journal of Crystal Growth*. 2012;351(1): 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.01.042>

112. Наумов А. В., Самойлов А. М., Лопатин С. И. Термодинамические функции смешения жидкой фазы системы Ga – Pb. *Журнал общей химии*.



- 2013;83(1): 29–34. <https://elibrary.ru/item.asp?id=18651409>
113. Самойлов А. М., Беленко С. В., Сирадзе Б. А., Тореев А. С., Донцов А. И., Филонова И. В. Плотности дислокаций в пленках PbTe, выращенных на подложках Si (100) и BaF<sub>2</sub> (100) модифицированным методом «горячей стенки». *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(3): 322–331. <https://elibrary.ru/item.asp?id=20296109>
114. Акимов А. Н., Климов А. Э., Самойлов А. М., Шумский В. Н., Эпов В. С. Зависимость кинетики фототока в пленках Pb<sub>x-1</sub>Sn<sub>x</sub>Te от уровня освещения и времени экспозиции. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(4): 378–381. <https://elibrary.ru/item.asp?id=20931228>
115. Самойлов А. М., Беленко С. В., Шаров М. К., Лопатин С. И., Сыноров Ю. В. Синтез пленок в системе Ga – Pb с прецизионным контролем количественного состава. *Журнал общей химии*. 2015;85(10): 1609–1619. <https://elibrary.ru/item.asp?id=24226946>
116. Marikutsa A. V., Romyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena. Part I. Physical and chemical properties and sensor signal formation. *Inorganic Materials*. 2015;51(13): 1329–1347. <https://doi.org/10.1134/S002016851513004X>
117. Иевлев В. М., Кущев С. Б., Синельников А. А., Солдатенко С. А., Рябцев С. В., Босых М. А., Самойлов А. М. Структура гетеросистем пленка SnO<sub>2</sub> – островковый конденсат металла (Ag, Au, Pd). *Неорганические материалы*. 2016;52(7): 757–764. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1607006X>
118. Рябцев С. В., Шапошник А. В., Самойлов А. М., Синельников А. А., Солдатенко С. А., Кущев С. Б., Иевлев В. М. Тонкие пленки оксида палладия для газовых сенсоров. *Доклады Академии наук, серия Физическая химия*. 2016;470(5): 550–553. <https://doi.org/10.7868/s0869565216290168>
119. Marikutsa A. V., Romyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena. Part II. Active centers and sensor behavior. *Inorganic Materials*. 2016;52(13): 1311–1338. <https://doi.org/10.1134/S0020168516130045>
120. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Shaposhnik A. V., Samoylov A. M., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Ultrathin films of palladium oxide for oxidizing gases detecting. *Procedia Engineering*. 2016;168: 1106–1109. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.357>
121. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kushev S. B., Soldatenko S. A. Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection. *Thin Solid Films*. 2017;636: 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.009>
122. Samoylov, A. M., Gvarishvili, L. J., Ivkov, S. A., Pelipenko, D. I., Badica, P. Two-stage synthesis of palladium (II) oxide nanocrystalline powders for gas sensor. *Research & Development in Material Sciences*. 2018;8(2): 1–7. <https://doi.org/10.31031/RDMS.2018.08.000682>
123. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Samoylov A. M., Shaposhnik A. V., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Thin and ultrathin films of palladium oxide for oxidizing gases detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018;255(2): 1335–1342. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.121>
124. Самойлов А. М., Кузьминых О. Г., Сыноров Ю. В., Ивков С. А., Агапов Б. Л., Белоногов Е. К. Морфология поверхности пленок PbTe/Si (100), синтезированных модифицированным методом «горячей стенки». *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(1): 102–114. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/483>
125. Самойлов А. М., Кузьминых О. Г., Сыноров Ю. В., Белоногов Е. К., Беленко С. В., Агапов Б. Л. Кинетика роста и микроструктура пленок PbTe, синтезированных на подложках Si и BaF<sub>2</sub> модифицированным методом «горячей стенки». *Неорганические материалы*. 2018;54(4): 359–369. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18040048>
126. Samoylov A. M., Ryabtsev S. V., Popov V. N., Badica P. Palladium (II) oxide nanostructures as promising materials for gas sensors. In book: *Novel Nanomaterials Synthesis and Applications*. Edited by George Kyzas. UK, London: IntechOpen Publishing House; 2018. 211–229 p. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72323>
127. Samoylov A. M., Ryabtsev S. V., Chuvenkova O. A., Ivkov S. S., Sharov M. K., Turishchev S. Yu. Crystal structure and surface phase composition of palladium oxides thin films for gas sensors. In book: *SATF 2018. Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition. Proceeding Book.: 17 to 21 September 2018*. Turkey: Izmir, Izmir Institute of Technology; 2018. p. 43–56.
128. Самойлов А. М., Ивков С. А., Пелипенко Д. И., Шаров М. К., Цыганова В. О., Агапов Б. Л., Тутов Е. А., Petre Badica. Трансформация кристаллической структуры наноразмерных пленок палладия в процессе термического оксидирования. *Неорганические материалы*. 2020;56(10): 1074–1080. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20100139>
129. Самойлов А. М., Пелипенко Д. И., Кураленко Н. С. Расчет области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия (II). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 62–72. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3305>
130. Пономарева Н. И., Попрыгина Т. Д., Лесовой М. В., Карпов С. И. Влияние ализаринового красного С на рост кристаллов гидроксипатита. *Журнал общей химии*. 2008;78(4): 538–543. <https://elibrary.ru/item.asp?id=11517706>

131. Пономарева Н. И., Попрыгина Т. Д., Карпов С. И., Лесовой М. В., Агапов Б. Л. Микроэмульсионный способ получения гидроксипатита. *Журнал общей химии*. 2010;80(5): 735–738.
132. Пономарева Н. И., Попрыгина Т. Д., Лесовой М. В., Карпов С. И., Агапов Б. Л. Исследование композитов гидроксипатита с биополимерами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2009;11(3): 239–243. <https://elibrary.ru/item.asp?id=12971539>
133. Пономарева Н. И., Попрыгина Т. Д., Лесовой М. В., Соколов Ю. В., Агапов Б. Л. Кристаллическая структура и состав биокомпозитов гидроксипатита, полученных при избытке иона кальция. *Журнал общей химии*. 2009;79(2): 198–202. <https://elibrary.ru/item.asp?id=17824980>
134. Пономарева Н. И., Попрыгина Т. Д., Карпов С. И., Соколов Ю. В. Исследование микротвердости композитов гидроксипатита с биополимерами. *Вестник ВГУ, Серия «Химия. Биология. Фармация»*. 2012;2: 45–50.
135. Пономарева Н. И., Попрыгина Т. Д., Лесовой М. В., Соколов Ю. В. Влияние примесей железа на получение и характеристики апатитовых покрытий титановых имплантантов. *Системный анализ и управление в биомедицинских системах*. 2010;9(2) 448–451. <https://elibrary.ru/item.asp?id=14749925>
136. Пономарева Н. И., Попрыгина Т. Д. Получение кальцидных и апатитовых покрытий на титане. *Журнал неорганической химии*. 2011;56(11): 1–4. <https://elibrary.ru/item.asp?id=17057414>
137. Пономарева Н. И., Попрыгина Т. Д. Способ нанесения покрытий на изделия из титана: *Патент № 2453630 РФ*. Заявл. 11.01.2011. Опубл. 20.06.2012. Бюл. №17.
138. Пономарева Н. И., Попрыгина Т. Д., Солдатенко С. А. Исследование резорбируемости гидроксипатита в составе импрегнированных углеродистых имплантантов. *Журнал общей химии*. 2012;82(9): 1412–1416. <https://elibrary.ru/item.asp?id=17951874>
139. Пономарева Н. И., Попрыгина Т. Д., Карпов С. И., Самодай В. Г. Влияние ионов марганца на синтез и характеристики гидроксипатита в составе импрегнированных углеродистых имплантантов. *Апробация*. 2013;5(8): 21–23. <https://elibrary.ru/item.asp?id=23216891>
140. Xu C., Yang Y., Wang S., Duan W., Gu B., Bellaiche L. Anomalous properties of hexagonal rare-earth ferrites from first principles. *Physical Review B*. 2014;89(20): 205122. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.205122>
141. Mahalakshmi S., SrinivasaManja K., Nithyanantham S. Electrical properties of nanophase ferrites doped with Rare Earth Ions. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2014;27(9): 2083–2088. <https://doi.org/10.1007/s10948-014-2551-y>
142. Фахльман Б. *Химия новых материалов и нанотехнологии*. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект»; 2011. 463 с.
143. Гусев А. И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. М.: Физматлит; 2005. 416 с.
144. Maiti R. Basu S., Chakravorty D. Synthesis of nanocrystalline YFeO<sub>3</sub> and its magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009;321(19): 3274–3277. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.05.061>
145. Kolb E. D. The hydrothermal growth of rare earth orthoferrites. *Journal of Applied Physics*. 1968;39(2): 1362–1364. <https://doi.org/10.1063/1.1656305>
146. Cheng Z. X., Shen H., Xu J., Liu P., Zhang S. J., Wang J. L., Wang X. L., Dou S. X. Magnetocapacitance effect in nonmultiferroic YFeO<sub>3</sub> single crystal. *Journal of Applied Physics*. 2012;111(3): 34103.1–5. <https://doi.org/10.1063/1.3681294>
147. Racu A. V., Ursu D. H., Kuliukova O. V., Logofatu C., Leca A., Miclau M. Direct low temperature hydrothermal synthesis of YFeO<sub>3</sub> microcrystals. *Materials Letters*. 2015;140(1): 107–110. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.129>
148. Duan L., Jiang G.-J., Peng W., Cheng M., Wang X.-J. Influence of reaction conditions on the phase composition, particle size and magnetic properties of YFeO<sub>3</sub> microcrystals synthesized by hydrothermal method. *Journal of Synthetic Crystals*. 2015;44(8): 2144–2149.
149. Popkov V. I., Almjasheva O. V. Formation mechanism of YFeO<sub>3</sub> nanoparticles under the hydrothermal condition. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2014;5(5): 703–708. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22415667>
150. Tang P., Sun H., Chen H., Cao F. Hydrothermal processing-assisted synthesis of nanocrystalline YFeO<sub>3</sub> and its visible-light photocatalytic activity. *Current Nanoscience*. 2012;8(1): 64–67. <https://doi.org/10.2174/1573413711208010064>
151. Попков В. И., Альмяшева О. В., Гусаров В. В. Исследование возможностей управления структурой нанокристаллического ортоферрита иттрия при его получении из аморфных порошков. *Журнал прикладной химии*. 2014;87(10): 1416–1420. <https://elibrary.ru/item.asp?id=43059374>
152. Попков В. И., Альмяшева О. В. Формирование нанопорошков ортоферрита иттрия YFeO<sub>3</sub> в условиях глицин-нитратного горения. *Журнал прикладной химии*. 2014;87(2): 185–189. <https://elibrary.ru/item.asp?id=42837771>
153. Mathur S., Veith M., Rapalaviciute R., Shen H., Goya G. F., Martins Filho W. L., Berquo T. S. Berquo Molecule derived synthesis of nanocrystalline YFeO<sub>3</sub>

- and investigations on its weak ferromagnetic behavior. *Chemistry of Materials*. 2004;16(10): 1906–1913. <https://doi.org/10.1021/cm0311729>
154. Tretyakov Yu. D. Development of inorganic chemistry as a fundamental for the design of new generations of functional materials. *Russian Chemical Reviews*. 2004;73(9): 831–846. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n09ABEH000914>
155. Niepce C. J., Stuerger D., Caillot T., Clerk J.P., Granovsky A., Inoue M., Perov N., Pourroy G. The magnetic properties of magnetic nanoparticles produced by microwave flash synthesis of ferrous alcoholic solutions. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2002;38(51): 2622–2624. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2002.801963>
156. Zou J., Gong W., Ma J., Li L., Jiang J. Efficient catalytic activity BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by novel microwave-assisted synthesis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2015;15(2): 1304–1311. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9074>
157. Томина Е.В., Перов Н. С., Миттова И. Я., Алехина Ю. А., Стеклёнова О. В., Куркин Н. А. Микроволновый синтез и магнитные свойства нанопорошка феррита висмута, допированного кобальтом. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020;5: 941–946. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2852-1>
158. Томина Е. В., Даринский Б. М., Миттова И. Я., Чуркин В. Д., Бойков Н. И., Иванова О. В. Синтез нанокристаллов YCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> под воздействием микроволнового излучения. *Неорганические материалы*. 2019;55(4): 421–425. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19040158>
159. Динь В. Т., Миттова В. О., Миттова И. Я. Влияние содержания лантана и температуры отжига на размер и магнитные свойства нанокристаллов Y<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>, полученных золь-гель методом. *Неорганические материалы*. 2011;47(5): 590–595. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16339649>
160. Нгуен А. Т., Миттова И. Я., Солодухин Д. О., Альмяшева О. В., Миттова В. О., Демидова С. Ю. Золь-гель формирование и свойства нанокристаллов твердых растворов Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>. *Журнал неорганической химии*. 2014;59(2): 166–171. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14020159>
161. Динь В. Т., Миттова В. О., Альмяшева О. В., Миттова И. Я. Синтез и магнитные свойства нанокристаллического Y<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.2). *Неорганические материалы*. 2011;47(10): 1251–1256. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16893013>
162. Нгуен А. Т. Синтез, структура и свойства нанопорошков La(Y)<sub>1-x</sub>Sr(Ca)<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3). *Дисс. ... канд. хим. наук / Воронеж: Воронежский государственный университет; 2009. 153 с. Режим доступа: https://www.dissercat.com/content/sintez-struktura-i-svoistva-nanoporoshkov-lay1-xsrcaxfeo3-x-00-01-02-03*
163. Полежаева О. С., Долгополова Е. А., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Третьяков Ю. Д. Синтез нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия, допированного РЗЭ. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010;12(2): 154–159. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15176050>
164. Бацанов С. С. *Структурная химия. Факты и зависимости*. М.: Диалог – МГУ; 2000. 292 с.
165. Бережная М. В., Альмяшева О. В., Миттова В. О., Нгуен А. Т., Миттова И. Я. Синтез золь-гель методом и свойства нанокристаллов Y<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>. *Журнал общей химии*. 2018;88(4): 539–544. <https://doi.org/10.1134/S1070363218060464>
166. Бережная М. В., Миттова И. Я., Перов Н. С., Альмяшева О. В., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Бессалова В. В., Вирютина Е. Л. Формирование нанопорошков феррита иттрия, допированного цинком, золь-гель методом. *Журнал неорганической химии*. 2018;63(6): 706–711. <https://doi.org/10.1134/S0036023618060049>
167. Миттова И. Я., Солодухин Д. О., Миттова В. О., Демидова С. Ю., Кнурова М. В. Способ получения нанокристаллического магнитного порошка допированного ортоферрита иттрия. *Патент №2574558 РФ*. Заявл. 04.12.2013. Опубл. 10.02.2016. Бюл. №4.
168. Нгуен А. Т., Миттова В. О., Миттова И. Я., Динь В. Т. Синтез нанопорошков La<sub>1-x</sub>Sr(Ca)<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0; 0.1; 0.2; 0.3) золь-гель методом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010;12(1): 56–60. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15164382>
169. Бережная М. В., Перов Н. С., Альмяшева О. В., Миттова В. О., Нгуен А. Т., Миттова И. Я., Дружинина Л. В., Алехина Ю. А. Синтез и магнитные свойства нанокристаллического ортоферрита лантана допированного барием. *Журнал общей химии*. 2019;89(3): 458–463. <https://doi.org/10.1134/S00444460X19030193>
170. Кнурова М. В., Миттова И. Я., Перов Н. С., Альмяшева О. В., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Бессалова В. В., Вирютина Е. Л. Влияние степени допирования на размер и магнитные свойства нанокристаллов La<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>, синтезированных золь-гель методом. *Журнал неорганической химии*. 2017;62(3): 275–282. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17030084>
171. Lin Q., Xu J., Yang F., Yang X., He Y. The influence of Ca substitution on LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles in terms of structural and magnetic properties. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*. 2018;16(1S): 17–25. <https://doi.org/10.1177/2280800017753948>

172. Белов К. П. *Магнитострикционные явления и их технические приложения*. М.: Наука; 1987. 160 с.
173. Mukhopadhyay K., Mahapatra A. S., Chakrabarti P. K. Multiferroic behavior, enhanced magnetization and exchange bias effect of Zn substituted nanocrystalline  $\text{LaFeO}_3$  ( $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$ ,  $x=0.10$ , and  $0.30$ ). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013;329: 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.09.063>
174. Mukhopadhyay K., Mahapatra A. S., Chakrabarti P. K. Enhanced magneto-electric property and exchange bias effect of Zn substituted  $\text{LaFeO}_3$  ( $\text{La}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{FeO}_3$ ). *Materials Letters*. 2015;159: 9–11. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.059>
175. Bhat I., Husain S., Khan W. Structural and Dielectric Properties of  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ). *AIP Conference Proceedings*. 2013;1512: 968–969. <https://doi.org/10.1063/1.4791364>
176. Bhat I., Husain S., Khan W., Patil S. I. Effect of Zn doping on structural, magnetic and dielectric properties of  $\text{LaFeO}_3$  synthesized through sol-gel auto-combustion process. *Materials Research Bulletin*. 2013;48(11): 4506–4512. <https://doi.org/10.1016/j.materbull.2013.07.028>
177. Альмяшева О. В., Смирнов А. В., Федоров Б. А., Томкович М. В., Гусаров В. В. Особенности строения наночастиц переменного состава со структурой типа флюорита, сформированных в гидротермальных условиях на основе систем  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . *Журнал общей химии*. 2014;84(5): 711–716. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21456359>
178. Tugova E. A., Gusarov V. V. Structure peculiarities of nanocrystalline solid solutions in  $\text{GdAlO}_3$  –  $\text{GdFeO}_3$  system. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2013;4(3): 352–356. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19412861>
179. Маренкин С. Ф., Изотов А. Д., Федорченко И. В., Новоторцев В. М. Синтез магнитогранулированных структур в системах полупроводник-ферромагнетик. *Журнал неорганической химии*. 2015;60(3): 343–348. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15030149>
180. Gupta A. K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*. 2005;26(18): 3995–4021. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012>
181. Shen H., Xu J., Jin M., Jiang G. Influence of manganese on the structure and magnetic properties of  $\text{YFeO}_3$  nanocrystal. *Ceramics International*. 2012;38(2): 1473–1477. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.09.030>
182. Ma Y., Wu Y. J., Lin Y. Q., Chen X. M. Microstructures and multiferroic properties of  $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ceramics prepared by spark plasma sintering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2010;21(8): 838–843. <https://doi.org/10.1007/s10854-009-0004-3>
183. Nguyen T. A., Pham V. N. T., Le H. T., Chau D. H., Mittova V. O., Tr Nguyen L. T., Dinh D. A., Hao T. V. N., Mittova I. Ya. Crystal structure and magnetic properties of  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  nanomaterials prepared via a simple co-precipitation method. *Ceramics International*. 2019;45(17): 21768–21772. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.178>
184. Nguyen A. T., Pham V., Chau D. H., Mittova V. O., Mittova I. Ya., Kopeychenko E. I., Nguyen L. T. Tr., Bui V. X., Nguyen A. T. P. Effect of Ni substitution on phase transition, crystal structure and magnetic properties of nanostructured  $\text{YFeO}_3$  perovskite. *Journal of Molecular Structure*. 2020;1215: 12829. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128293>
185. Nguyen A. T., Pham V. N. T., Nguyen T. T. L., Mittova V. O., Vo Q. M., Berezhnaya M. V., Mittova I. Ya., Do Tr. H., Chau H. D. Crystal structure and magnetic properties of perovskite  $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  nanopowders synthesized by co-precipitation method. *Solid State Sciences*. 2019;96: 105922. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.011>
186. Копейченко Е. И., Миттова И. Я., Петров Н. С., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Алехина Ю. А., Фам В. Синтез, состав и магнитные свойства нанопорошков феррита лантана, допированного кадмием. *Неорганические материалы*. 2021;57(4): 388–392. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040072>
187. Нгуен А. Т., Бережная М. В., Фам Л. Т., Миттова В. О., Во К. М., Нгуен Т. Ч. Л., До Ч. Х., Миттова И. Я., Вирютина Е. Л. Синтез и магнитные характеристики нанопорошков феррита неодима со структурой перовскита. *Журнал прикладной химии*. 2019;92(4): 458–464. <https://doi.org/10.1134/S00444461819040054>
188. Nguyen T. A., Pham V., Pham T. L., Nguyen L. T. T., Mittova I. Ya., Mittova V. O., Lan N. V., Nguyen B. T. T., Bui V. X., Viryutina E. L. Simple synthesis of  $\text{NdFeO}_3$  nanoparticles by the co-precipitation method based on a study of thermal behaviors of Fe (III) and Nd (III) hydroxides. *Crystals*. 2020;10(3): 219. <https://doi.org/10.3390/cryst10030219>
189. Nguyen A. T., Nguyen V. Y., Mittova I. Ya., Mittova V. O., Viryutina E. L., Hoang C. Ch. T., Nguyen Tr. L. T., Bui X. V., Do T. H. Synthesis and magnetic properties of  $\text{PrFeO}_3$  nanopowders by the co-precipitation method using ethanol. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2020;11(4): 463–473. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-4-468-473>
190. Nguyen A. T., Tran H. L. T., Nguyen Ph. U. T., Mittova I. Ya., Mittova V. O., Viryutina E. L., Nguyen V. H., Bui X. V., Nguyen T. L. Sol-gel synthesis



and the investigation of the properties of nanocrystalline holmium orthoferrite. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2020;11(6): 698–704. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-6-698-704>

191. Nguyen A. T., Nguyen T. D., Mittova V. O., Berezhnaya M. V., Mittova I. Ya. Phase composition and magnetic properties of  $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$  nanocrystals with spinel structure, synthesized by co-precipitation. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2017;8(3): 371–377. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-3-371-377>

192. Nguyen T. A., Nguyen L. T. Tr., Bui V. X., Nguyen D. H. T., Lieu H. D., Le L. M. T., Pham V. Optical and magnetic properties of  $HoFeO_3$  nanocrystals prepared by a simple co-precipitation method using ethanol. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;834: 155098. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155098>

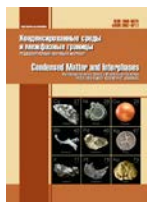
## Информация об авторах

*Миттова Ирина Яковлевна*, д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6919-1683>.

*Сладкопевцев Борис Владимирович*, к. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0372-1941>.

*Миттова Валентина Олеговна*, к. б. н., доцент кафедры биохимии Воронежского государственного медицинского университета имени Н. Н. Бурденко Министерства здравоохранения Российской Федерации, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: vmittova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9844-8684>.

*Поступила в редакцию 22.06.2021; одобрена после рецензирования 15.07.2021; принята к публикации 15.08.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.*



## Обзор

Обзорная статья

УДК 539.323:546.221

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3525>

## Взаимодействие сульфидов металлов в пленках, осажденных из растворов тиомочевинных координационных соединений. Обзор

В. Н. Семенов✉, А. В. Наумов

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

### Аннотация

В пленочной технологии полупроводниковых материалов сульфиды металлов имеют большое значение. Потенциал этих соединений далеко не исчерпан в плане создания на их основе устройств оптоэлектроники, солнечных элементов, люминесцентных приборов. Целью данной работы является выяснение характера взаимодействия сульфидов в поликристаллических слоях  $CdS - Me_m S_n$ , где Me – металлы I – VII групп Периодической системы. Выбор сульфида кадмия в качестве общего компонента всех рассмотренных систем объясняется тем, что у этого хорошо изученного материала богато представлены фотоэлектрические и люминесцентные свойства.

Показано, что методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных комплексов могут быть получены твердые растворы и химические соединения  $CdS - Me_m S_n$  при температурах, не превышающих 500 °С. Описаны основные электрические, оптические и люминесцентные свойства слоев.

Установлено, что применение метода пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений позволяет значительно расширить области растворимости при формировании твердых растворов сульфидов. Специфика твердофазного взаимодействия и неравновесность процессов, протекающих при осаждении слоев, позволяет избежать структурной несовместимости компонентов, которая выражается в действии классических факторов: неоднотипности кристаллической структуры, различий химической природы компонентов, несоответствии размеров замещающих/внедряющихся атомов.

Условия осаждения пленок таковы (нижний предел температур осаждения определяется температурой разложения наиболее термически устойчивого тиомочевинного координационного соединения и не превышает 250 °С), что твердофазные взаимодействия большинства сульфидов в этих условиях реализоваться не могут. Следовательно, взаимодействие происходит в момент термодеструкции комплексных соединений за счет освободившихся валентных возможностей их структурных фрагментов.

**Ключевые слова:** сульфиды металлов, тиокарбамидные координационные соединения, поликристаллические пленки, метод пиролиза аэрозоля, взаимодействие в твердой фазе

**Для цитирования:** Семенов В. Н., Наумов А. В. Взаимодействие сульфидов металлов в пленках, осажденных из растворов тиомочевинных координационных соединений. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 337–352. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3525>

**For citation:** Semenov V. N., Naumov A. V. Interaction of metal sulphides in films deposited from solutions of thiourea coordination compounds. Review. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 337–352. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3525>

✉ Семенов Виктор Николаевич, e-mail: deanery@chem.vsu.ru

© Семенов В. Н., Наумов А. В., 2021



## 1. Введение

В 1962 году была создана первая в СССР кафедра химии полупроводников на химическом факультете Воронежского госуниверситета, а в 1965 году в издательстве «Высшая школа» вышел учебник Якова Александровича Угая «Введение в химию полупроводников» для студентов химиков и физиков высших учебных заведений [1]. По этой тематике в 1965 году Яковом Александровичем была защищена докторская диссертация по химическим наукам на тему «Исследование в области полупроводниковых фаз на основе сурьмы, мышьяка и фосфора». Кроме соединений  $A^{III}B^V$ , которые по своей природе являются координационными соединениями в твердом состоянии, он рассматривал полупроводники  $A^{II}B^{IV}$ ,  $A^{III}B^{VI}$ ,  $A^I B^V$  и другие. За цикл работ по химической термодинамике полупроводников Я. А. Угай в 1981 году был удостоен почетного звания лауреата Государственной премии СССР в области науки, первой в истории ВГУ.

Яков Александрович был основателем и многолетним руководителем научной школы по химическому материаловедению полупроводников. В начале все исследования проводили на массивных кристаллах, но потребности современной микроэлектроники требовали миниатюризации приборов – возрос интерес к тонкопленочным технологиям. На кафедре общей и неорганической химии ВГУ начались работы по синтезу и исследованию свойств полупроводниковых пленок. Одним из перспективных методов осаждения пленок широкозонных полупроводников был признан метод пиролиза аэрозоля (метод ПА, получивший сначала название метода «распыления растворов»). Работу по применению этого метода для осаждения сульфидов металлов начали сотрудники кафедры Евгений Максович Авербах, Виктор Николаевич Семенов и Олег Борисович Яценко. На протяжении последних лет мы продолжаем тематику этих исследований, лежащую в русле разрабатываемой в шестидесятые годы прошлого столетия Я. А. Угаем области науки – химии полупроводников.

Действительно, в пленочной технологии полупроводниковых материалов сульфиды металлов, обладающие перспективными оптическими, электрическими, люминесцентными свойствами, имеют большое значение. На их основе создан ряд приборов: приемники и преобразователи излучения, терморезисторы и т. д. Вместе с тем, потенциал этих материалов далеко не исчерпан в плане создания на их основе устройств

оптоэлектроники, солнечных элементов, люминесцентных приборов.

В этом отношении перспективен химический метод получения пленок сульфидов металлов, основанный на термической деструкции тиомочевинных координационных соединений (ТКС). Термическая деструкция реализуется путем распыления водных растворов координационных соединений на нагреваемую подложку, что и составляет технологическую основу метода пиролиза аэрозоля [2]. При этом создаются условия для роста поликристаллических слоев сульфидов металлов. Этим методом можно осадить сульфиды металлов III(a) – V(a) групп (Ga, In, Sn, Pb, Bi), переходных металлов I(b) – II(b) (Cu, Ag, Cd, Zn), а также VI(b) – VIII(b) (Cr, Mn, Fe) групп Периодической системы (табл. 1).

Метод предоставляет широкие возможности для формирования тонкослойных композиций как на диэлектрических (кварц, ситалл), так и на прозрачных проводящих (легированный  $SnO_2$ ) подложках. Так, с использованием только «распылительной» технологии были получены гетероструктуры  $SnO_2/Cd_xZn_{1-x}S/Cu_{2-x}S$ , работоспособные в качестве фотоэлектрических преобразователей [3]. В последнее время было обнаружено, что с использованием тиомочевинны как сульфидизирующего агента, не меняя техники осаждения, можно получать слои некоторых сульфидов ( $In_3S_4$ ,  $CuInS_2$ ) не только на стеклообразных, но и на монокристаллических подложках – кремнии, арсенида галлия, фосфиде индия и других  $A^{III}B^V$  [4 – 6]. Такие пленки обладают рядом особенностей, главная из которых – их выраженная ориентация по отношению к подложке.

С точки зрения химии сульфидов и прикладных задач неорганического материаловедения важно, что методом ПА можно получать слои сульфидов различных металлов произвольного валового состава. При этом в зависимости от природы сульфидов и условий напыления взаимодействие компонентов в слоях варьируется от образования простой гетерофазной смеси до ограниченных твердых растворов и химических соединений сульфидов. Замечательно, что выделение таких соединений и твердых растворов на подложке происходит при относительно низких температурах. Разложение аэрозоля растворенных в воде ТКС происходит в интервале температур 250 – 500 °С, тем не менее, для легирования, например, сульфида кадмия активаторами (Cu, Mn и др.) достаточно ввести в

**Таблица 1.** Физические свойства сульфидов металлов, осажденных из растворов тиомочевинных координационных соединений методом ПА

	Сульфид	$E_g$ , эВ	$E_{pc}$ , эВ	$E_{pl}$ , эВ	$\sigma$ , См/м	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
I	Cu <sub>1.76</sub> S	1.8	–	–	8·10 <sup>4</sup>	–
	Ag <sub>2</sub> S	1.2	–	–	6·10 <sup>-1</sup>	–
II	<b>CdS</b>	<b>2.4</b>	<b>2.3–2.6 *</b>	<b>1.48</b> <b>1.58</b> <b>1.70</b>	<b>(0.2–11.2)×10<sup>-7</sup> *</b>	<b>4.82</b>
	ZnS	3.60	3.5	2.65	8·10 <sup>-7</sup>	4.25
III	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.85	3.11	1.80	3·10 <sup>-8</sup>	3.45
	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.3	2.3	1.66	1·10 <sup>-5</sup>	4.60
				2.3		
2.8						
IV	SnS	1.2	–	–	1·10 <sup>-2</sup>	–
	SnS <sub>2</sub>	2.2	2.3	–	1·10 <sup>-5</sup>	4.80
	PbS	0.4	0.8	–	1·10 <sup>-1</sup>	7.45
1.1						
V	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.4	1.46	–	1·10 <sup>-5</sup>	7.10
VI	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.1	–	–	4·10 <sup>-2</sup>	–
VII	MnS	2.5	–	–	5·10 <sup>-6</sup>	–
VIII	FeS <sub>2</sub>	1.3	–	–	6·10 <sup>-3</sup>	–

Обозначения:  $E_g$  – ширина запрещенной зоны;  $E_{pc}$  – полоса фотопроводимости;  $E_{pl}$  – полоса фотолюминесценции;  $\sigma$  – удельная электропроводность;  $\rho$  – плотность.

\* В зависимости от исходного ТКС.

раствор ТКС [Cd(thio)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] соответствующую добавку солей Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>. Изучение твердофазных взаимодействий сульфидов в пленках, осажденных методом ПА, составляет в настоящее время самостоятельную задачу. Речь идет: а) о выяснении механизмов осаждения «смешанных» слоев и формировании в них различных по химической природе фаз, б) о зависимостях свойств «смешанных» слоев от состава и характера твердофазных взаимодействий.

В настоящей работе обсуждаются свойства пленок сульфидных систем с участием сульфида кадмия. Целью является выяснение характера взаимодействия сульфидов в слоях CdS – Me<sub>m</sub>S<sub>n</sub>. Выбор сульфида кадмия как общего компонента изучаемых систем объясняется тем, что у этого хорошо изученного материала богато представлены фотоэлектрические и люминесцентные свойства.

## 2. Формирование сульфидов металлов из тиомочевинных координационных соединений

Сущность метода пиролиза аэрозоля проста и сводится к следующему. Выбираются растворимые в каком-либо растворителе (обычно им служит вода, реже этанол или смеси этанола с во-

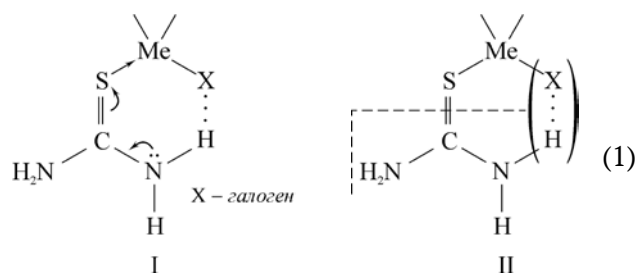
дой) соли катионообразователя и реагенты, необходимые для доставки анионообразователя. Полученный таким образом раствор распыляется на нагреваемую подложку, на которой после испарения (или при участии) растворителя компоненты разлагаются, оставляя на подложке слой термически наиболее устойчивого образующего пленку вещества. Для получения пленок сульфидов металлов перспективным сульфидизирующим агентом является тиомочевина (тиокарбамид, SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). Это обусловлено рядом причин, среди которых можно назвать низкие температуры начала разложения аэрозоля (от 200 до 300 °С) и высокое координационное сродство тиокарбамида к катионам различных металлов [7]. Надежно установлено, что в рассматриваемом методе осаждение пленок сульфидов происходит через стадию образования координационного соединения тиокарбамида с солью металла.

ТКС металлов разнообразны по составу и строению, термической устойчивости и механизмам термической деструкции. Необходимо отметить, что речь идет только об истинных координационных соединениях (КС) с участием тиомочевинны, способной давать также ионные комплексы и соединения включения с рядом s-



и *p*-элементов [7]. Эти соединения, по всей видимости, не приводят к образованию соответствующих сульфидов в виду ион-дипольного характера химических связей, в отличие от истинных ТКС. В последних тиомочевина всегда координируется через атом серы тиокарбамидной группы (S=C) и может выступать как в роли концевой, так и в роли мостикового лиганда (в соединениях типа [Cu(thio)<sub>2</sub>Cl], [Bi(thio)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] и др.) [7, 8]. Существование ковалентных связей Me-S определяет механизм образования сульфида непосредственным введением атомов серы в состав ближайшего окружения атома металла. Это обуславливает глубокое отличие метода получения сульфидов из ТКС от гидролитических методов [9].

В комплексах с координационным числом 4, таких как комплексы кадмия, меди, цинка, центральный атом находится в состоянии *sp*<sup>3</sup>-гибридизации, в связи с чем конфигурацию его ближайшего окружения можно считать искаженной тетраэдрической. Под конфигурацией ближайшего окружения понимается расположение атомов, непосредственно связанных с комплексообразователем ковалентными связями. Следует заметить, что молекулы или ионы тиокарбамидных координационных соединений низкосимметричны. Так, частица [Cd(thio)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] имеет симметрию либо точечной группы *C*<sub>2</sub> (в этом случае она хиральна), либо точечной группы *C*<sub>s</sub> [8, 10–11]. В то же время симметрия ближайшего окружения повышена и может описываться точечными группами *C*<sub>2v</sub> – в структурах типа [Cd(thio)<sub>2</sub>Γ<sub>2</sub>] (здесь Γ – галоген); *C*<sub>3v</sub> – в структурах типа [Cu(thio)<sub>3</sub>Cl]; *T*<sub>d</sub> – в структурах типа [Cd(thio)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. Анализ состава и строения координационных соединений, являющихся исходным материалом для формирования фазы сульфида, позволяет сделать основополагающий вывод о том, что уже во внутренней сфере начинают формироваться фрагменты структуры сульфида. При координации S→Me с использованием *p*<sub>y</sub> АО S порядок связи C–S может понижаться (схема (1), фрагмент I). Хорошо известно [7], что S-координация тиомочевины вызывает смещение частот валентных связей *v*<sub>CS</sub> в длинноволновую область, а частот *v*<sub>CN</sub> и *δ*<sub>NCN</sub> – напротив, в коротковолновую область ИК спектра. Таким образом, понижение порядка и ослабление связи C–S с одновременным упрочнением связей C–N в ТКС создают условия для отщепления органического остатка при термическом возбуждении (схема (1) фрагмент II).



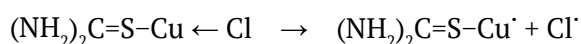
Ближайшее окружение комплексообразователя влияет на образование тех или иных точечных дефектов в решетке сульфида металла. Как известно, в растворах соли металла с комплексообразующим агентом всегда существует многообразие комплексных форм, распределение которых зависит от состава (брутто-состава) раствора. Проведенные ранее экспериментальные и теоретические исследования [12–13] позволили составить достаточно полную картину этого распределения в случае различных солей кадмия. В зависимости от природы соли и состава раствора доминируют различные координационные формы, причем наряду с молекулами тиокарбамида во внутреннюю сферу могут входить анионы Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, а также, при определенных условиях, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Таким образом, ближайшее окружение атома кадмия могут составлять атомы серы, галогенов и кислорода, причем при термодеструкции часть связей Cd–X (X – галоген) или Cd–O сохраняется и в решетке сульфида образуются дефекты X<sub>s</sub><sup>+</sup> и O<sub>s</sub> [14–15]. Использование координационных соединений с насыщенной тиокарбамидом внутренней координационной сферой, например [Cd(thio)<sub>4</sub>]F<sub>2</sub>, позволяет получать сульфиды очень близкого к стехиометрическому состава, а введение добавок селено- (SeC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) и теллурукарбамида (TeC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) дает возможность легировать сульфиды металлов селенидами и теллуридами.

Особый интерес представляет влияние состава и строения исходных координационных соединений на кристаллическую структуру осаждающихся сульфидов. Так, в зависимости от ковалентного радиуса галогенидных лигандов в ряду [Cd(thio)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], [Cd(thio)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>], [Cd(thio)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] структура осаждающегося сульфида кадмия меняется с вюрцитной на сфалеритную. В случае комплексного соединения [Cd(thio)<sub>2</sub>(ac)<sub>2</sub>] (ac – ацетат-ион) вюрцитная модификация сульфида кадмия осаждается наряду со сфалеритной, а в случае соединений с насыщенной тиокарбамидом внутренней координационной сферой [Cd(thio)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и [Cd(thio)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> образуется сульфид преимущественно сфалеритной модификации [11, 14].

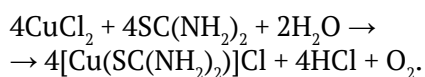
Таким образом, точечная симметрия и состав внутренней сферы тиокарбамидных комплексов влияет на пространственную симметрию и дефектную структуру сульфидов металлов, что дает возможность целенаправленно влиять на целый ряд свойств пленок.

Другим важным аспектом влияния процессов комплексообразования на свойства пленок сульфидов является возможность контроля состояния окисления металла-катионообразователя с переменным состоянием окисления. Характерным примером в этом смысле является сульфид меди (I), получаемый из тиокарбамидных координационных соединений меди.

Комплексообразование хлорида меди (II) с тиокарбамидом сопряжено с окислительно-восстановительными процессами, в результате которых медь (II) восстанавливается до меди (I) [7, 16]. Процессу предшествует координация молекулы тиокарбамида, причем вследствие взаимного влияния лигандов происходит гомолитический разрыв связи Cu–Cl во внутренней сфере комплекса [17–18]:



(на схеме показана часть координационного окружения иона меди). В работе [17] фактически предполагается, что отделившиеся радикалы Cl<sup>·</sup> окисляют воду, причем суммарная схема процесса выглядит следующим образом:



Вытеснение анионов хлора во внешнюю сферу достигается увеличением отношения концентраций  $C_{\text{thio}}/C_{\text{CuCl}_2}$ , что позволяет до некоторой степени увеличивать долю меди (II) в растворе. Процессы, подобные описанным, происходят и в случае хлорида железа (III), где, как показано нами экспериментально, в присутствии тиокарбамида стабилизируется состояние окисления  $\text{Fe}^{2+}$ . Таким образом, варьируя концентрации соли металла и тиокарбамида в растворе, можно регулировать состояние окисления металла-катионообразователя.

Отметим, что если легирование сульфидов анионообразователями, заместителями в анионной подрешетке, достигается введением во внутреннюю сферу комплексов соответствующих лигандов, то легирование катионообразователями может быть осуществлено введением добавок солей соответствующих металлов в исходный раствор. При этом, как правило, в начале

образуется твердый раствор замещения, а затем происходит формирование твердого раствора внедрения [19]. Таким образом были получены люминесцентные слои CdS и ZnS, активированные ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , а также  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  [19–21].

Итак, при синтезе сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений создаются уникальные условия для прогнозирования свойств сульфидов и управления ими.

Процессы, происходящие при попадании аэрозоля раствора на нагретую подложку, сложны и характеризуются значительной неравновесностью. Недостаточно изучено поведение растворителя в дисперсной быстро прогревающейся среде аэрозоля. Согласно нашим исследованиям, можно пользоваться рядом приближений, предполагающих либо мгновенное, подобно закалке, испарение растворителя, либо испарение постепенное, приводящее к концентрированию раствора, изменению распределения координационных форм и, наконец, выделению кристаллов комплексов, которые подвергаются термодеструкции.

Считается, что термодеструкция тиокарбамидных комплексов происходит за счет термического возбуждения связи C–S в координированной молекуле тиокарбамида [9]. В то же время высказывалось мнение, что возбуждение этой связи вызвано отрицательной зарядовой флуктуацией, которая локализуется на комплексе при разрушении водородных связей в кристалле координационного соединения при его плавлении [22]. Но, несмотря на различие во взглядах на природу элементарного акта термодеструкции, можно сформулировать основные положения, характеризующие этот процесс.

Как отмечено выше, в ИК спектрах всех тиокарбамидных комплексов наблюдается смещение полос валентных колебаний связей C–S и C–N соответственно в длинноволновую и коротковолновую области по сравнению с положением полос некоординированной молекулы тиокарбамида. Такие изменения в спектре происходят за счет перераспределения электронной плотности в молекуле  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , связанной с ионом металла через атом серы. Порядок связи C–S в «свободной» молекуле тиокарбамида равен 1.5, а при координации к иону металла понижается, приближаясь к единице. Порядок связи C–N, напротив, повышается вследствие вовлечения неподеленных электронных пар атомов азота в  $\pi$ -сопряжение. Анализ ИК спектроскопических данных позволяет сделать вывод о том, что в результате термиче-

ского воздействия на тиокарбамидный комплекс такое перераспределение электронной плотности еще более углубляется, что и приводит к деструкции комплекса за счет диссоциации связи C–S (схема (1)). Эта схема иллюстрирует лишь главные черты процесса и не дает полного описания пиролиза, осложненного целым рядом превращений органического остатка [23].

Собственно пиролитическому распаду связей C–S могут предшествовать стадии изомеризации комплексов и превращения, происходящие как во внутренней сфере, так и связанные с выходом лигандов во внешнюю сферу. Превращения во внутренней сфере могут быть связаны с изменением дентатности лигандов (например, понижение дентатности лиганда  $\text{SO}_4^{2-}$  в комплексе  $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{bi-SO}_4]$ ), а выход лигандов во внешнюю сферу можно рассматривать как образование интермедиатов с пониженным координационным числом. Так, в процессе термодеструкции соединения  $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{I}_2]$  обнаружено промежуточное соединение  $[\text{Cd}(\text{thio})\text{I}_2]$ , образующееся вследствие отщепления и выхода во внешнюю сферу одной молекулы тиокарбамида [24]:



Это объясняется взаимным влиянием лигандов, а именно, стерическими затруднениями, вызванными значительным ковалентным радиусом атомов иода, расположенных в соседних вершинах искаженного тетраэдра.

В результате проведенных исследований удалось выделить следующие основные особенности синтеза сульфидов металлов с использованием ТКС (цитируется по [2]).

1. Влияние строения ТКС на дефектную структуру сульфида, включая как примесное, так и собственное разупорядочение, обусловленное существованием генетической связи ближайшего окружения комплексообразователя в ТКС и первой координационной сферы катионообразователя в решетке сульфида.

2. Обусловленность кристаллохимического строения фазы сульфида, допускающего полиморфизм или образующего несколько стехиометрически близких самостоятельных фаз, точечной симметрией ТКС.

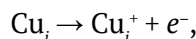
3. Возможность контроля состояния окисления металла в растворе, а следовательно и содержания соответствующей фазы в пленке, основывающаяся на изменении строения тиомочевинных координационных соединений путем замещения, или намеренного выбора ацидолигандов.

### 3. Системы CdS – $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ и CdS – $\text{Ag}_2\text{S}$

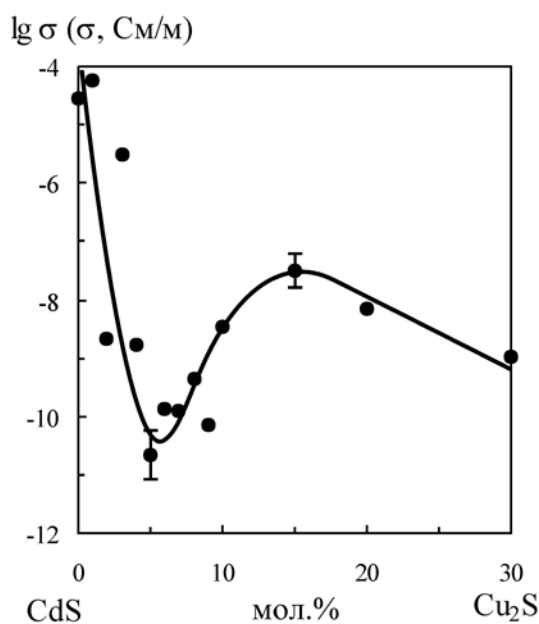
Система CdS– $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  интересна, прежде всего, тем, что сульфид кадмия является электронным, а сульфиды меди – дырочными полупроводниками, причем электропроводность поликристаллических CdS и  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  может отличаться в  $\sim 10^6$  раз. Этими обстоятельствами обусловлены некоторые интересные электрические эффекты, наблюдаемые в тонких поликристаллических слоях, содержащих разнородные по электрофизическим свойствам полупроводниковые фазы.

В условиях, позволяющих совместное осаждение сульфидов кадмия и меди в виде макроднородных слоев ( $T \approx 350$  °C), происходит осаждение фазы дигенита  $\text{Cu}_{1.76}\text{S}$ , содержащей четырехкоординированные атомы меди в тетраэдрических пустотах плотнейшей упаковки атомов S [25].

По данным рентгенофазового анализа взаимодействие в смешанных слоях, содержащих CdS и  $\text{Cu}_{1.76}\text{S}$ , сводится к ограниченной растворимости, не превышающей 5 мол. % как со стороны сульфида кадмия, так и со стороны сульфида меди [26]. Однако, как показывают результаты электрофизических измерений, это взаимодействие имеет более сложный характер. Немонотонная зависимость электропроводности пленок от состава, имеющая минимум в области 5 мол.%  $\text{Cu}_{1.76}\text{S}$  (рис. 1), указывает на наличие ограниченной растворимости со стороны CdS, однако положение экстремума нельзя непосредственно связывать с положением границы области существования твердых растворов. По фотолюминесцентным данным [19] при концентрациях меди до 0.1 ат. % образуются твердые растворы замещения CdS(Cu), причем появление акцепторных центров  $\text{Cu}_{\text{Cd}}^-$  должно приводить к компенсации *n*-проводимости CdS. При легировании сульфида кадмия добавками меди свыше 0.1 ат.% атомы Cu начинают внедряться в междоузлия, образуя донорные центры  $\text{Cu}_i^+$ . Являясь достаточно мелкими донорами [27], эти центры ионизируются уже при обычных температурах:



создавая обратный эффект. Исходя из предположения о смене механизма растворимости малых количеств меди в CdS, минимум электропроводности вблизи валового состава 5 мол. %  $\text{Cu}_{1.76}\text{S}$  можно объяснить выделением твердых растворов замещения, а затем внедрения при прохождении концентрационного валового порога 5 мол. %. При таких концентрациях вторая



**Рис. 1.** Зависимость удельной электропроводности пленок CdS – Cu<sub>1.76</sub>S от состава со стороны CdS

фаза (*p*-Cu<sub>1.76</sub>S) практически компенсирована и свойства пленки определяются основной фазой *n*-CdS.

По-видимому, описанный механизм поведения примесей характерен и для других сульфидов, малорастворимых в сульфиде кадмия и не образующих с ним химических соединений. В пленках системы CdS – Ag<sub>2</sub>S на основании данных рентгенофазового анализа обнаружены твердые растворы, область существования которых < 1 мол. % со стороны CdS и ~ 5 мол. % со стороны Ag<sub>2</sub>S. При этом минимумы электропроводности, сопровождающие образование твердых растворов, заметно смещены относительно тех границ, которые указаны рентгенофазовым анализом. Экстремальное поведение электропроводности вблизи 50 – 60 мол. % Ag<sub>2</sub>S является специфическим для гетерофазных пленок и может быть связано с увеличением рассеяния носителей на межзеренных границах. В подобных случаях экстремум на диаграммах «состав – свойство» не следует связывать с химическим взаимодействием компонентов в тонком слое. Поликристаллическая пленка с точки зрения поведения носителя тока представляет собой систему случайным образом расположенных потенциальных ям и барьеров, что выражено особенно резко в случае смешанных пленок. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что эффекты, связанные с возникновением такого неперiodического потенциального

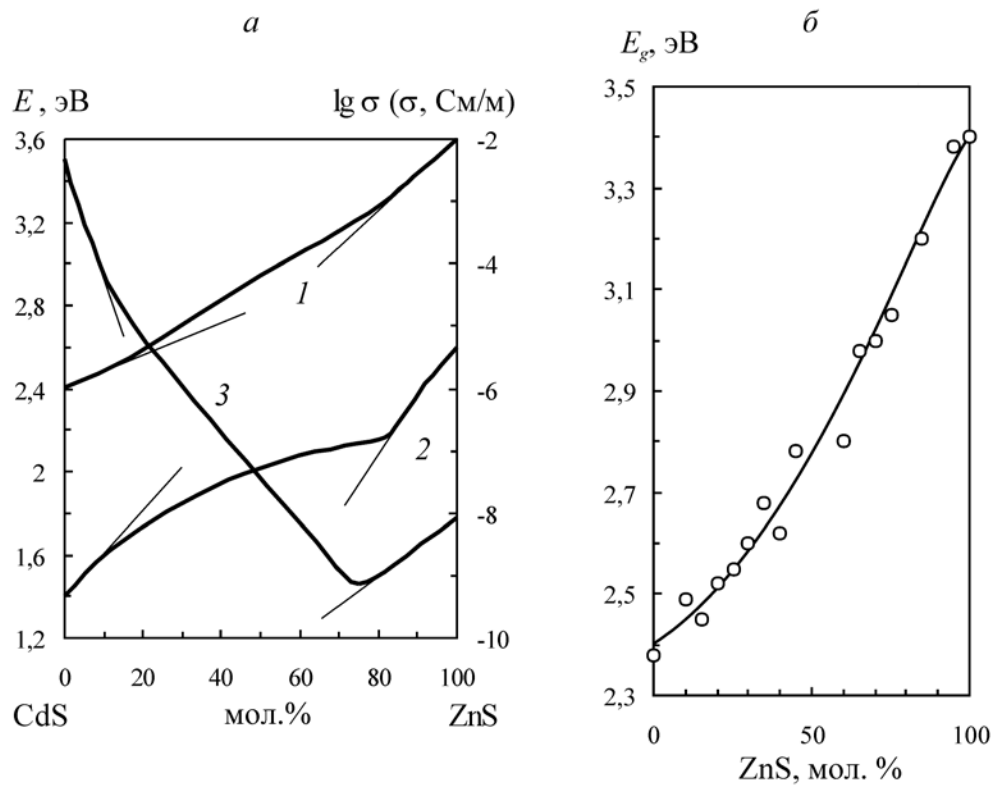
поля, начинают проявляться вблизи эквимолярных (валовых) составов, когда микроструктура пленки наиболее несовершенна.

#### 4. Система CdS–ZnS

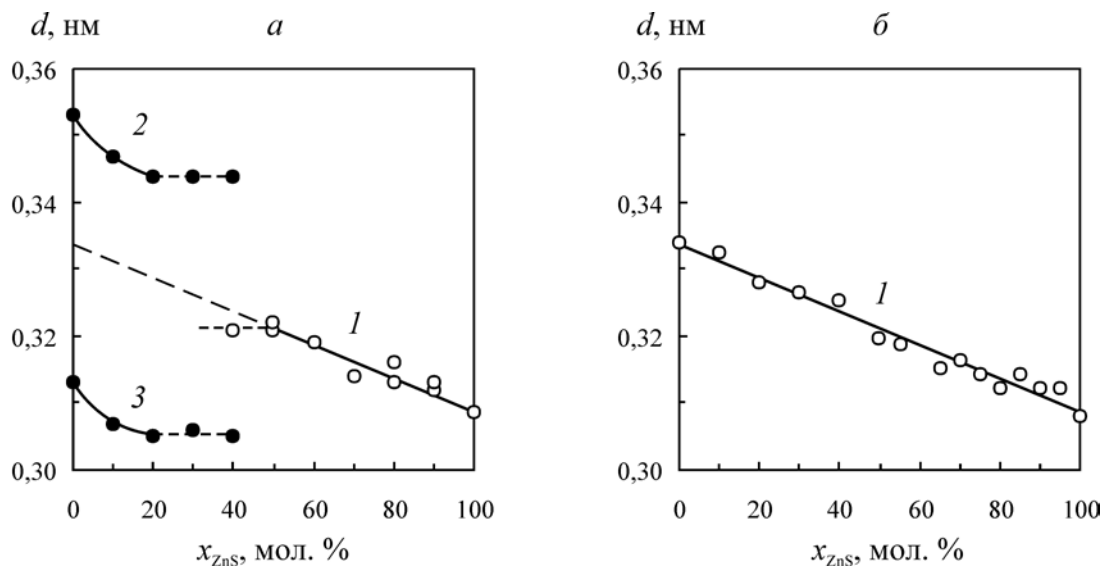
Эта система является одной из наиболее важных в практическом отношении, поэтому привлекает к себе пристальное внимание [28–30]. При изучении особенностей взаимодействия в этой системе следует иметь в виду, что в случае использования ТКС [Zn(thio)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] и [Cd(thio)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] сульфид цинка осаждается в сфалеритной модификации, а сульфид кадмия – в модификации, имеющей решетку вюрцита [2, 11]. Это обстоятельство исключает непрерывную растворимость между гексагональным CdS и кубическим ZnS. Действительно, при анализе концентрационных зависимостей свойств (рис. 2) обнаруживаются характерные особенности смены характера зависимости при составах ок. 18 и ок. 80 мол. % ZnS. Таким образом на кривых «состав – свойство» выделяются три участка, что говорит об образовании ограниченных твердых растворов на основе гексагонального CdS с одной стороны и кубического ZnS – с другой. Определенно в пользу ограниченной растворимости свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (рис. 3а), согласно которым при увеличении в пленке общего количества сульфида цинка происходит смена вюрцитной структуры (CdS) на сфалеритную (ZnS) [11].

Вместе с тем, спектры фотолюминесценции пленок CdS–ZnS демонстрируют непрерывное смещение полосы в интервале 1.4 – 2.4 эВ, сопровождающееся немонотонным изменением ее интенсивности. Максимальная интенсивность свечения наблюдается для эквимолярного состава 50 мол. %. Помимо «основной» полосы, смещающейся согласно рис. 2а, существуют полосы излучения 520 и 830 нм. Они связаны с присутствием кислорода в сульфидах ZnS и CdS и не претерпевают смещения при изменении состава. Внедрение кислорода в процессе осаждения слоев связано не только с обычным воздействием окислительной атмосферы, в которой происходит рост слоя, но и с необходимостью компенсации структурных искажений [31]. Это, в свою очередь, способствует включению большего количества кислорода для пленок, приближающихся к эквимолярному составу. Замечательно, что слои, полученные при высоких температурах (500 °С) и содержащие более 50–60 % ZnS, оказываются рентгеноаморфными. Есть основания





**Рис. 2.** Концентрационные зависимости оптической ширины запрещенной зоны (1), спектрального положения максимума люминесценции (2) и удельной электропроводности (3) пленок CdS – ZnS, осажденных из хлоридных (а) и ацетатных (б) координационных соединений



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости межплоскостных расстояний для твердых растворов системы CdS – ZnS, осажденных хлоридных (а) и ацетатных (б) координационных соединений: 1 – рефлекс 111 для кубического твердого раствора; 2 – рефлекс 100 для гексагонального твердого раствора; 3 – рефлекс 101 для гексагонального твердого раствора [11]

полагать, что аморфизации способствуют включения фазы ZnO в условиях насыщения пленки кислородом. Спектральное положение полосы собственной фотопроводимости изменяется согласно изменению ширины запрещенной зоны.

Непрерывный ряд твердых растворов CdS – ZnS удается осадить в виде пленок при использовании координационных соединений, в результате термодиструкции которых выделяется кубическая сфалеритная модификация сульфида кадмия. В этой роли выступает, например, ацетатный комплекс  $[Cd(thio)_2(ac)_2]$  [11]. Как видно из рис. 2б, характер зависимости ширины запрещенной зоны от состава меняется: зависимость приобретает гладкий вид без характерных изломов, которые говорили бы о достижении границ областей гомогенности и распаде твердого раствора. Межплоскостное расстояние  $d_{111}$  для этих пленок изменяется с составом непрерывно и линейно, отвечая закону Вегарда (рис. 3б). Пример системы CdS – ZnS важен тем, что показывает влияние координационных прекурсоров не только на полупроводниковые свойства, но и на полиморфные модификации сульфидов, способных существовать в нескольких кристаллических формах. Тем самым реализуются различные фазовые состояния и различная твердофазная растворимость в осаждаемых слоях.

### 5. Система CdS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Растворимость сульфида кадмия в Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, обнаруженная по данным о концентрационных зависимостях оптической ширины запрещенной зоны, электропроводности  $\sigma$  и пикнометрической плотности  $\rho$ , оценивается в ~ 5 мол. % CdS. Наиболее надежные данные о протяженности области существования твердых растворов со стороны CdS получены из концентрационной зависимости плотности и межплоскостного расстояния  $d$  (рис. 4). Характер изменения этих параметров вблизи чистого CdS указывает на ограниченную растворимость в пределах 5 мол. % Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Существование в пленках системы CdS–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> описанного в литературе соединения CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> не может быть достоверно установлено, несмотря на удовлетворительное совпадение некоторых характеристик пленок эквимольного состава с характеристиками этого соединения.

### 6. Система CdS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

В этой системе найдено химическое соединение CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, имеющие структуру шпинели [32]. На существование этого соединения указывают также экстремумы, появляющиеся при 50 мол. % In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> на концентрационных зависимостях ширины запрещенной зоны и пикнометрической плотности пленок CdS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (рис. 5).

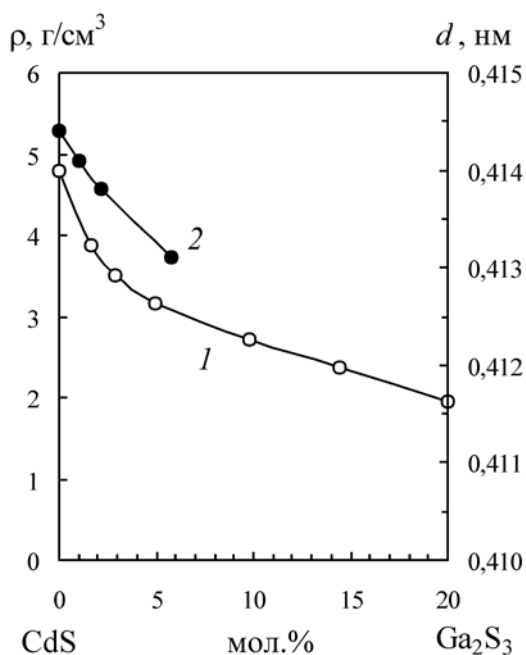


Рис. 4. Плотность (1) и параметр решетки (2) пленок CdS–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

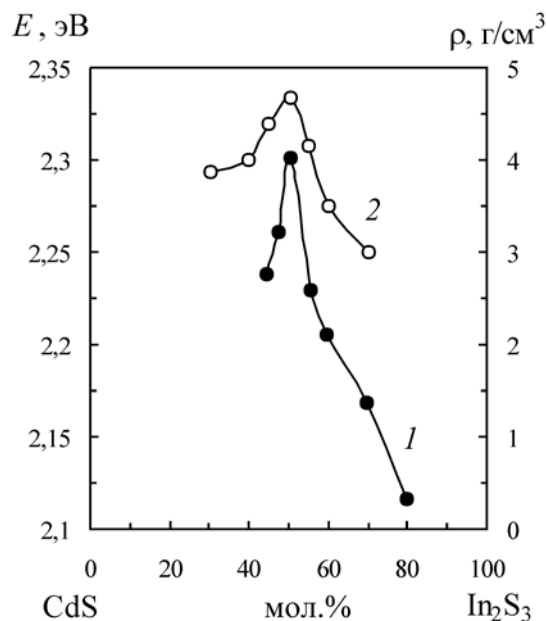


Рис. 5. Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны (1) и плотности (2) пленок системы CdS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Основные характеристики соединения  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  даны в табл. 2.

Область существования твердых растворов со стороны сульфида индия по данным рентгенофазового анализа может достигать 45 мол. %  $\text{CdS}$ , тогда как со стороны сульфида кадмия она не превышает 2 мол. %  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Характерно поведение удельной электропроводности, имеющей резкий минимум вблизи 2.5 мол. %  $\text{In}_2\text{S}_3$  (рис. 6), что определенно свидетельствует об образовании ограниченных твердых растворов.

Спектральное положение полос люминесценции не зависит от состава пленок  $\text{CdS} - \text{In}_2\text{S}_3$  (рис. 7); по-видимому, центры излучательной рекомбинации, характерные для  $\text{CdS}$ , не претерпевают значительных изменений при изменении валового состава. Происходит лишь пере-

распределение интенсивностей, что можно связать как с изменением количества центров, так и с перераспределением рекомбинационных потоков с участием этих центров [33].

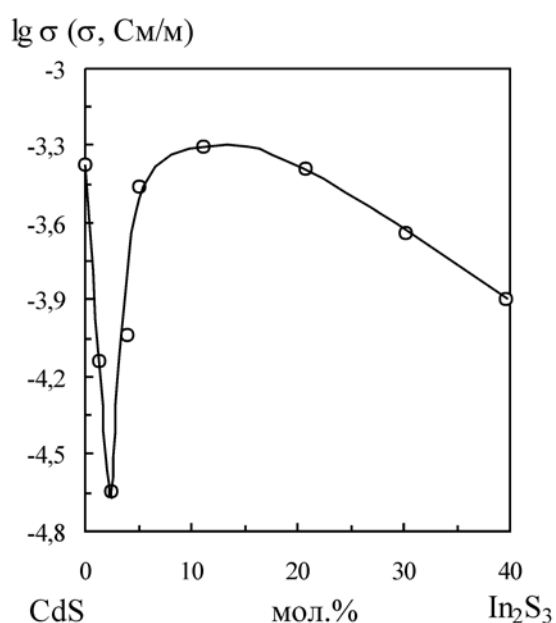
## 7. Системы $\text{CdS}-\text{SnS}$ и $\text{CdS}-\text{SnS}_2$

В отличие от солей меди (II) и железа (III), в растворах хлоридов олова (II) и (IV) и тиомочевинны не происходят окислительно-восстановительные процессы. Сохранение степени окисления олова позволяет получать слои сульфидов  $\text{SnS}$  и  $\text{SnS}_2$ , прямо используя соответствующие хлориды для синтеза комплексов  $[\text{Sn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Sn}(\text{thio})_4\text{Cl}_4]$  в кислых (для подавления гидролиза) водных растворах. Нужно заметить, что того же приема – подкисления для подавления гидролиза, – требуют и другие металлы ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ).

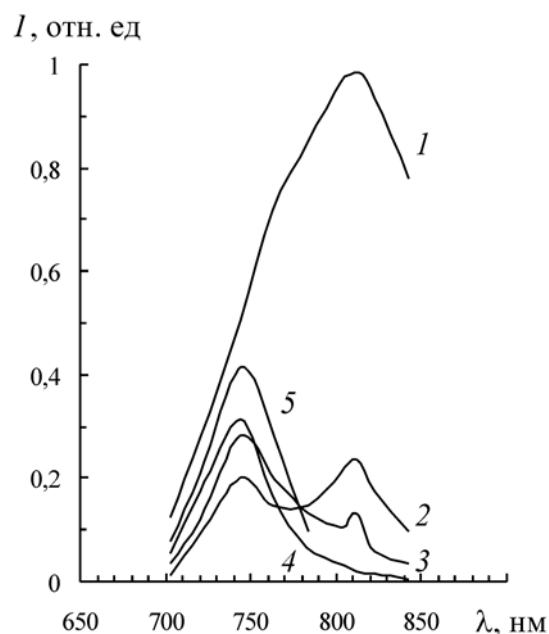
**Таблица 2.** Некоторые свойства соединений  $\text{CdMe}_2\text{S}_4$ , осажденных в тонких слоях из растворов тиомочевинных координационных соединений

Сульфид	$E_g$ , эВ	$E_{pc}$ , эВ	$E_{pl}$ , эВ	$\sigma$ , См/м	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Идентификация
$\text{CdIn}_2\text{S}_4$	2.3	2.3	1.53 1.70	$3 \cdot 10^{-2}$	4.7	РФА
$\text{CdBi}_2\text{S}_4$	1.4	2.1–1.5	–	$3.2 \cdot 10^{-1}$	7.0	РФА
$\text{CdCr}_2\text{S}_4$	2.1	–	–	$3.6 \cdot 10^{-3}$	4.1	РФА

Обозначения:  $E_g$  – ширина запрещенной зоны;  $E_{pc}$  – полоса фотопроводимости;  $E_{pl}$  – полоса фотолюминесценции;  $\sigma$  – удельная электропроводность;  $\rho$  – плотность.



**Рис. 6.** Зависимость удельной электропроводности пленок  $\text{CdS} - \text{In}_2\text{S}_3$  от состава со стороны  $\text{CdS}$



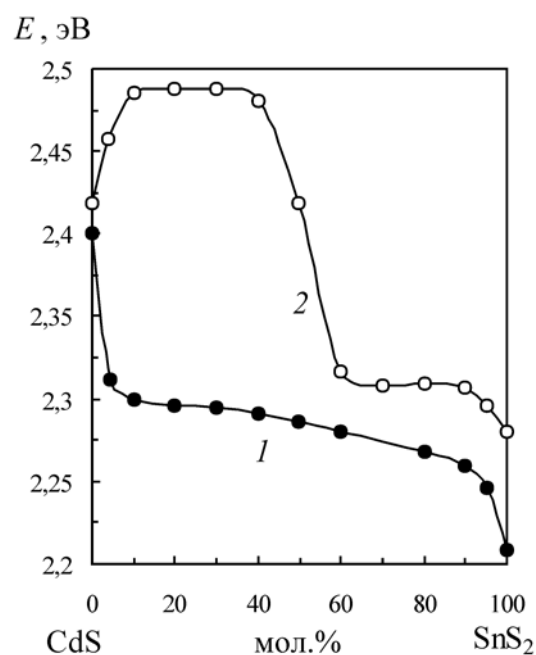
**Рис. 7.** Спектры фотолюминесценции пленок системы  $\text{CdS} - \text{In}_2\text{S}_3$ : 1 – 0; 2 – 10; 3 – 50; 4 – 90; 5 – 100 мол. %  $\text{In}_2\text{S}_3$

Однако сильноокислая среда вредит образованию координационных соединений вследствие S-протонирования молекулы  $SC(NH_2)_2$ , конкурирующего с комплексообразованием. Поэтому для получения пленок «сульфид кадмия – сульфиды олова (II), (IV)» pH растворов постепенно увеличивали в соответствии с ростом содержания солей олова.

Зависимость ширины запрещенной зоны от состава для пленок CdS–SnS обнаруживает резкие изменения вблизи составов 5 и 95 мол. % SnS. В тех же точках имеет экстремумы удельная электропроводность. Такое поведение свойств может свидетельствовать об образовании ограниченных твердых растворов. Действительно, рентгенофазовый анализ показал существование твердых растворов вблизи CdS и SnS с областями гомогенности не менее 5 мол. %. Фотопроводящие пленки можно получать вплоть до состава 70 мол. % сульфида олова. При этом максимум fotocувствительности заметно смещается в длинноволновую область от значения 515 нм, характерного для собственной фотопроводимости чистого CdS ( $E_g = 2.4$  эВ).

Пленки системы CdS – SnS<sub>2</sub> интересны тем, что содержат широкозонные полупроводники с близкими значениями ширины запрещенной зоны ( $E_{g(SnS_2)} = 2.2$  эВ), обладающие fotocувствительностью в видимой части спектра. Несмотря на гетерофазность смешанных пленок, удается получать образцы с непрерывно смещающимся краем поглощения за счет наложения спектров отдельных фаз (рис. 8). Резкая зависимость положения края от состава вблизи чистых компонентов позволяет говорить о растворимости последних. На это указывает также строение спектров поглощения, которые имеют вид  $h\nu\alpha \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$  для составов в области 0–10 мол. % SnS<sub>2</sub> и  $\alpha \sim (h\nu - E_g)^{3/2}$  – в области 95–100 мол. % SnS<sub>2</sub>. Первое характеризует сульфид кадмия (прямой разрешенный переход), второе – сульфид олова (непрямой разрешенный переход  $\Gamma \rightarrow L$ ).

Концентрационная зависимость точки максимума fotocувствительности  $E_{pc}$  коррелирует с зависимостью ширины запрещенной зоны в областях растворимости сульфидов (рис. 8). При этом добавки олова (IV), подобно другим гетеровалентным примесям (Bi), приводят к коротковолновому смещению полосы fotocувствительности сульфида кадмия. Изменение  $E_{pc}$  в районе эквимолярного состава может говорить о широкой области гомогенности промежуточной фазы



**Рис. 8.** Зависимости наблюдаемой оптической ширины запрещенной зоны (1) и спектрального положения максимума fotocувствительности (2) пленок CdS – SnS<sub>2</sub> от состава

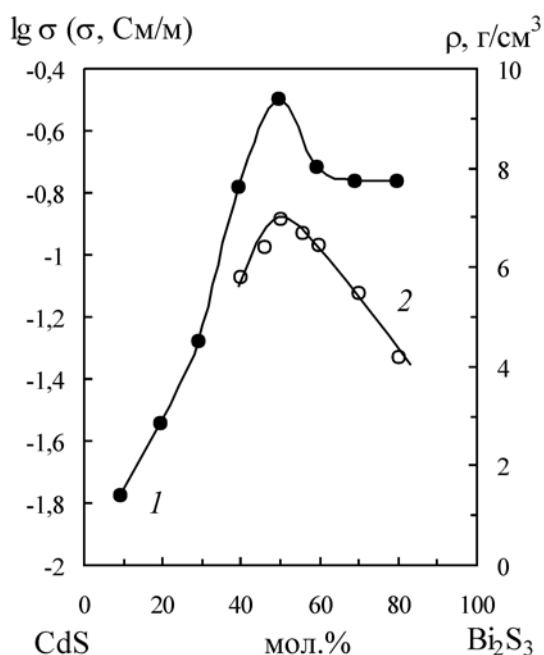
бертоллидного типа, однако рентгенофазовый анализ не показал однозначно присутствия в пленках CdS–SnS<sub>2</sub> химических соединений. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

## 8. Система CdS–Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

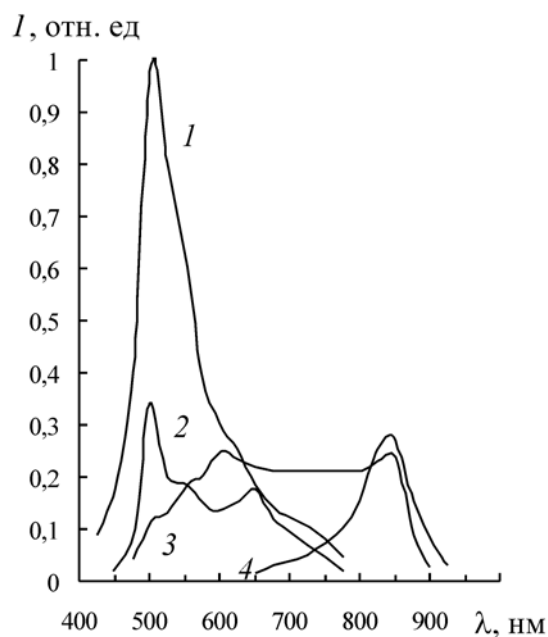
Анализ картины рентгеновской дифракции позволил установить в пленках системы CdS – Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> существование соединения CdBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [34], свойства которого приведены в табл. 2. Предполагается, что растворение сульфида кадмия в сульфиде висмута происходит путем внедрения атомов кадмия в межленточное пространство структуры Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Вместе с тем, со стороны сульфида кадмия наиболее вероятен механизм замещения узлов кадмия атомами висмута. Области существования твердых растворов по результатам рентгенофазового анализа и косвенных методов определены значениями 1 мол. % Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> со стороны CdS и 5 мол. % CdS со стороны Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Образование единственного соединения в системе CdS – Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> подтверждается существованием максимумов на концентрационных зависимостях свойств в точках, отвечающих составу CdBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (рис. 9). В этом случае экстремальное поведение электропроводности является информативным в плане идентификации химическо-





**Рис. 9.** Концентрационные зависимости удельной электропроводности (1) и плотности (2) пленок системы CdS –  $\text{Bi}_2\text{S}_3$



**Рис. 10.** Спектры фотопроводимости пленок системы CdS –  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ : 1 – 0; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 100 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

го соединения, поскольку «дублируется» особенностями прочих свойств и данными рентгенофазового анализа.

Монотонная зависимость оптической ширины запрещенной зоны может быть связана с тем, что положение края фундаментального поглощения определяется наиболее узкозонным полупроводником, особенно в случае заметного различия запрещенных зон. Можно сказать, что наиболее узкозонный материал «маскирует» оптические свойства пленки в целом. Замечательно, что этого не происходит, например, в случае плёнок CdS –  $\text{In}_2\text{S}_3$ , поскольку оба сульфида, составляющие плёнку, имеют очень близкие значения ширины запрещенной зоны.

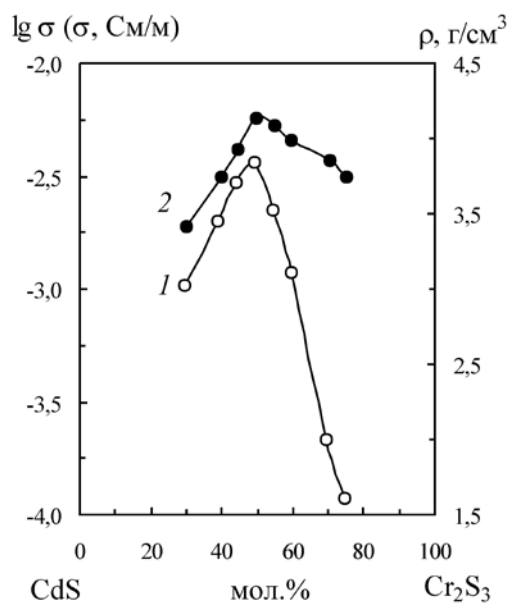
Фоточувствительность слоев CdS –  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  эквимолярного состава демонстрирует резкие отличия от фоточувствительных пленок других сплавов. Спектральное распределение фоточувствительности характеризуется в этом случае протяженной полосой (рис. 10), по-видимому, имеющей сложную структуру и состоящей из нескольких неразрешенных полос, принадлежащих соединению  $\text{CdBi}_2\text{S}_4$ .

### 9. Система CdS– $\text{Cr}_2\text{S}_3$

Твердофазные взаимодействия в тонких пленках системы CdS –  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  аналогичны рассмо-

тренным взаимодействиям в пленках CdS– $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [35]. Это, прежде всего, относится к существованию соединения состава  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  (табл. 2). Обращает на себя внимание аналогичное поведение зависимостей свойств пленок от состава, включающих экспериментальные точки для состава, соответствующего соединению (рис. 11). Не содержащая особенностей концентрационная зависимость оптической ширины запрещенной зоны находит объяснение в том, что узкозонный сульфид хрома обеспечивает основное поглощение гетерофазной пленкой.

По всей видимости, введение сульфида хрома создает центры безызлучательной рекомбинации, достаточно эффективные и существенно снижающие время жизни неравновесных носителей. Действительно, с увеличением содержания  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  наблюдается очень резкое падение интенсивности ближней ИК-люминесценции CdS, с одной стороны, и существенное падение фотоотклика – с другой. Влияние кислорода, включающегося в структуру пленки и снимающего искажение кристаллических решеток, сказывается в смещении максимума фоточувствительности в коротковолновую область. Очевидно, этот эффект связан с увеличением ионности связи при взаимодействии твердых компонентов пленки с кислородом. Тем не менее, наряду с описанным



**Рис. 11.** Концентрационные зависимости удельной электропроводности (1) и плотности (2) пленок системы CdS – Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

падением интенсивности, можно заметить смещение полосы люминесценции в ближней ИК-области, указывающее на растворимость сульфида хрома в сульфиде кадмия.

## 10. Система CdS–FeS<sub>2</sub>

Как отмечено выше, в растворах солей железа (III) в присутствии тиомочевины происходит частичное восстановление Fe<sup>3+</sup> до состояния окисления Fe<sup>2+</sup>. Этот процесс приводит к осаждению сульфидов железа FeS и FeS<sub>2</sub> в зависимости от состава исходного раствора и температуры подложки. Найдены условия (температура подложки 300 °С, четырех- и более кратный избыток тиомочевины по отношению к соли железа (FeCl<sub>3</sub>)), при которых выделяется фаза пирита FeS<sub>2</sub>, достаточно совершенная по структуре, оптическим и электрическим свойствам.

В системе CdS – FeS<sub>2</sub> не отмечается заметная растворимость ни со стороны CdS, ни со стороны FeS<sub>2</sub>. Интенсивность люминесценции, характерной для сульфида кадмия, резко падает уже при малых добавках железа. В отличие от добавок Cr<sup>3+</sup>, в спектрах люминесценции не наблюдается никакого смещения полос.

Концентрационная зависимость удельной электропроводности пленок, имеющая выраженный максимум при соотношении компонен-

тов CdS : FeS<sub>2</sub> = 1 : 2, по-видимому, не может однозначно свидетельствовать о наличии соединения по причинам, рассмотренным выше (система CdS – Ag<sub>2</sub>S). Результаты рентгенофазового анализа с большей достоверностью позволяют утверждать, что соединений в системе CdS – FeS<sub>2</sub> не образуется. Таким образом, система CdS – FeS<sub>2</sub> доставляет пример практически полного отсутствия взаимодействия между компонентами.

## 11. Заключение

Возможность получения твердых растворов и химических соединений сульфидов непосредственно в процессе напыления значительно обогащает метод ПА. Исследованные системы демонстрируют практически все типы взаимодействия, при этом образование соединений с сульфидом кадмия характерно для сульфидов Me<sub>2</sub>S<sub>3</sub> металлов III, V, VI групп. Образование твердых растворов с CdS устанавливается практически во всех системах, хотя взаимная растворимость мала для сульфидов металлов I (Ag) и VIII (Fe) групп. Наибольшая протяженность области твердых растворов наблюдается в системе CdS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, где растворимость сульфида кадмия в In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> достигает значения 45 мол. %.

Таким образом, удается варьировать свойства пленок, используя особенности твердофазных взаимодействий сульфидов. На примере фотолюминесценции слоев на основе CdS можно видеть пути управления определенным свойством (табл. 3). Здесь имеются возможности как для активации люминесценции и смещения полос, так и для изменения интенсивностей полос без изменения их спектрального положения.

При интерпретации механизма формирования твердых растворов и соединений сульфидов следует учитывать, что в растворах с различными комплексообразователями не зафиксировано многоядерных тиомочевинных комплексов с разнородными ядрами. Это свидетельствует о независимом существовании комплексов в растворе, однако, предполагать их независимое термическое разложение в условиях метода ПА нельзя. Условия, при которых осаждаются пленки, не предполагают непосредственного твердофазного взаимодействия выделяющихся сульфидов с образованием твердых растворов и химических соединений. Нижний предел температур осаждения определяется температурой разложения наиболее термически устойчивого ТКС и не превышает 250 °С. Коэффициенты диффузии в твердом теле при этих температу-

**Таблица 3.** Характер спектров фотолюминесценции пленок систем  $\text{CdS}-\text{Me}_m\text{S}_n$ 

Активация люминесценции сульфида кадмия малыми добавками металла-активатора	$\text{CdS}-\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , $\text{CdS}-\text{MnS}$
Непрерывное смещение полосы во всей области составов 0 – 100 мол. %	$\text{CdS}-\text{ZnS}$
Непрерывное смещение полосы, вероятно, в пределах ограниченной области растворимости	$\text{CdS}-\text{Cr}_2\text{S}_3$
Две полосы люминесценции с переменным отношением интенсивностей	$\text{CdS}-\text{In}_2\text{S}_3$
«Гашение» люминесценции	$\text{CdS}-\text{Cr}_2\text{S}_3$ , $\text{CdS}-\text{FeS}_2$

рах низки. Если бы сульфиды металлов выделялись при термической деструкции комплексов независимо, то твердофазные взаимодействия большинства сульфидов не могли бы реализовываться. Следовательно, взаимодействие происходит в момент термодеструкции комплексных соединений непосредственно на подложке за счет освобожденных валентных возможностей их структурных фрагментов.

### Заявленный вклад авторов

Семенов В. Н. – научное руководство, концепция исследования, проведение исследования и развитие методологии, написание текста, итоговые выводы.

Наумов А. В. – концепция исследования, проведение исследования и развитие методологии, написание текста, итоговые выводы.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Угай Я. А. *Введение в химию полупроводников*. М.: Высшая школа; 1965. 339 с.

2. Наумов А. В., Семенов В. Н., Авербах Е. М. Тиомочевинные координационные соединения в процессах синтеза сульфидов металлов. *Химическая промышленность*. 2003;80(2): 17–26. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23712470>

3. Семенов В. Н., Остапенко О. В., Левин М. Н. Гетероструктуры  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{Cu}_2\text{S}$  для наземных фотоэлектрических преобразователей, сформированные из тиокарбамидных комплексов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2002;4(1): 55–58. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23713361>

4. Сергеева А. В., Наумов А. В., Семенов В. Н., Соколов Ю. В. Фазовый состав и микроструктура пленок  $\text{In}_3\text{S}_4$  и  $\text{CuInS}_2$ , осажденных на кремнии

методом пиролиза аэрозоля. *Неорганические материалы*. 2007;43(10): 1170–1174. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9550619>

5. Наумов А. В., Сергеева А. В., Семенов В. Н. Структура и спектры отражения пленок  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4(111)/\text{mono-Si}$  и  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4(111)/\text{SiO}_2/\text{mono-Si}$ . *Неорганические материалы*. 2015;51(12): 1299–1306. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15110068>

6. Наумов А. В., Сергеева А. В., Семенов В. Н. Ориентированные пленки  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$  на поверхности (100) монокристаллов Si, GaAs, InP. *Неорганические материалы*. 2017;53(6): 570–577. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17060124>

7. Воробьев-Десятковский Н. В., Кукушкин Ю. Н., Сибирская В. В. Соединения тиомочевинны и ее комплексов с солями металлов. *Координационная химия*. 1985;11(10): 1299 – 1328.

8. Харитонов Ю. Я., Брега В. Д., Аблов А. В. ИК-спектры поглощения и нормальные колебания комплексов металлов с тиомочевинной. *Журнал неорганической химии*. 1974;19(8): 2166–2168.

9. Dutault F., Lahaye J. Formation de sulfure de cadmium a partir d'une solution aqueuse de thiouree et de chlorure de cadmium. *Bulletin de la Société chimique de France*. 1980;1(5): 236 – 240.

10. Наумов А. В., Нечаев И. В., Самофалова Т. В., Семенов В. Н. Строение и свойства тиокарбамидных комплексов кадмия и цинка по данным квантово-химического расчета. *Журнал прикладной химии*. 2010;83(6): 922–925. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=43804229>

11. Наумов А. В., Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Нечаев И. В. Тиокарбамидные координационные соединения в процессах синтеза твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ . *Журнал неорганической химии*. 2011;56(4): 666–672. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16311475>

12. Угай Я. А., Семенов В. Н., Авербах Е. М. Исследование взаимодействия солей кадмия с тиомочевинной при получении пленок сульфида кадмия. *Журнал прикладной химии*. 1988;(11): 2409 – 2414. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23712458>

13. Семенов В. Н., Власенко Н. В. Процессы комплексообразования в системах тиомочевина – кадмиевая соль кислородсодержащей кислоты. *Журнал неорганической химии*. 1992;37(4): 929–933. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28931801>
14. Наумов А. В., Семенов В. Н., Гончаров Е. Г. Свойства пленок CdS, полученных из координационных соединений кадмия с тиомочевинной. *Неорганические материалы*. 2001;37(6): 647–652. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28943406>
15. Наумов А. В., Метелева Ю. В., Сермакашева Н. Л., Семенов В. Н., Новиков Г. Ф. Люминесценция и СВЧ-фотопроводимость сульфидов кадмия и цинка, полученных из тиомочевинных координационных соединений. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2002;69(1): 104–108. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9162214>
16. Угай Я. А., Семенов В. Н., Авербах Е. М. Влияние комплексообразования на получение пленок сульфида меди из водного раствора тиомочевинной и хлорида меди пульверизацией. *Журнал неорганической химии*. 1981;26(1): 271 – 273. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28887544>
17. Гажо Я. Взаимное влияние лигандов, структура и свойства комплексов меди (II). *Журнал неорганической химии*. 1977;22(11): 2936 – 2944.
18. Семенов В. Н., Наумов А. В. Комплексообразование и окислительно-восстановительные процессы в водных растворах хлорида меди (II) и тиомочевинной. *Журнал неорганической химии*. 2001;46(3): 427–431. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28955884>
19. Семенов В. Н., Сушкова Т. П., Ключев В. Г. Люминесцентные свойства пленок CdS, легированного медью, полученных распылением растворов на нагретую подложку. *Неорганические материалы*. 1993;29(3): 323–326. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23712453>
20. Семенов В. Н., Ключев В. Г., Кушнир М. А. Спектрально-люминесцентные свойства пленок, полученных распылением растворов тиомочевинных комплексов кадмия на нагретую подложку. *Журнал прикладной спектроскопии*. 1993;59(1–2): 114–119. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23319124>
21. Лукин А. Н., Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Наумов А. В. Люминесценция, фотопроводимость и оптические свойства пленок  $Cd_xZn_{1-x}S$ . *Известия вузов. Физика*. 2011;(2/2): 211–215. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17394968>
22. Макурин Ю. Н., Желонкин Н. А. Зарядовое состояние и механизм термолиза тиомочевинного комплекса кадмия. *Неорганические материалы*. 1994;30(2): 279 – 280.
23. Угай Я. А., Семенов В. Н., Авербах Е. М. Исследование термического разложения дихлордидиомочевинакадмия. *Журнал общей химии*. 1986;56(9): 1945 – 1950. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28890314>
24. Семенов В. Н., Наумов А. В. Термическое разложение тиомочевинных координационных соединений кадмия. *Журнал общей химии*. 2001;71(4): 533–537. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23712454>
25. Наумов А. В., Семенов В. Н., Лукин А. Н., Гончаров Е. Г. Фазовый состав пленок сульфидов меди, полученных из координационных соединений меди с тиомочевинной. *Неорганические материалы*. 2002;38(3): 343–346. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28943324>
26. Семенов В. Н., Золотухина Л. А. Физические свойства тонких пленок системы CdS–Cu<sub>2</sub>S. *Неорганические материалы*. 1992;28(7): 1370–1373. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28931821>
27. Burcus I., Zet Gh., Ghreghei M. Studies on the Realization of CdS and Cu<sub>x</sub>S Thin photoconductor films by liquid phase reaction method. *Bull. Inst. Politechn. Iasi. Sec. 1*. 1983;29(1–4): 79–86.
28. Семенов В. Н., Сушкова Т. П., Ключев В. Г. Фотолюминесцентные свойства легированных пленок  $Cd_xZn_{1-x}S$ . *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1994(7): 60–64. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23725261>
29. Ключев В. Г., Семенов В. Н., Кустов А. И. Фотоактивность тонкопленочных твердых растворов  $Cd_xZn_{1-x}S$ . *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2001(4): 101–103. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23723780>
30. Метелева Ю. В., Семенов В. Н., Ключев В. Г., Семерек С. А. Люминесцентные свойства дефектов в поликристаллических пленках  $Cd_xZn_{1-x}S$ , полученных из координационных соединений тиомочевинной. *Неорганические материалы*. 2001;37(12): 1435–1438. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23712466>
31. Морозова Н. К., Кузнецов В. А. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства*. М.: Наука; 1987. 200 с.
32. Семенов В. Н., Остапенко О. В., Лукин А. Н. Физические свойства тонких пленок системы CdS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Неорганические материалы*. 2000;36(2): 160–163. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28948509>
33. Фок М. В. *Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров*. М.: Наука; 1964. 284 с.
34. Семенов В. Н., Остапенко О. В., Лукин А. Н. Твердофазное взаимодействие в тонких пленках системы CdS–Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Неорганические материалы*.

2000;36(12): 1424–1427. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28948828>

35. Семенов В. Н., Остапенко О. В., Ключев В. Г. Получение и свойства пленок системы CdS–Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2000(4): 37–40. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28925164>

### Информация об авторах

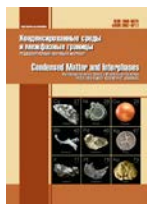
Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической

химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [semenov@chem.vsu.ru](mailto:semenov@chem.vsu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>.

Наумов Александр Владимирович, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [aither@bk.ru](mailto:aither@bk.ru). ORCID ID: 0000-0002-1313-8573.

Поступила в редакцию 17.06.2021; одобрена после рецензирования 15.07.2021; принята к публикации 15.08.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.





## Обзор

Обзорная статья

УДК 537.226:546.221

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3526>

## Развитие методов исследования и синтеза твердых фаз в научной школе Я. А. Угая. Обзор

Г. В. Семенова✉, А. Ю. Завражнов

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

### Аннотация

Более пятидесяти лет в Воронежском государственном университете существует научная школа, созданная Яковом Александровичем Угаем. Одним из направлений работ этой школы являлось создание физико-химические основ получения твердых фаз в системах с летучими компонентами, что предопределило необходимость развития методов исследования давления пара (тензиметрических методов). В статье делается акцент лишь на части работ сотрудников ВГУ, которые были посвящены исследованию и построению Р-Т-х диаграмм. В настоящем обзоре проводится анализ фазовых равновесий и природы промежуточных фаз в системах  $A^{IV} - B^V$ ,  $A^{IV} - B^V - C^V$  и  $A^{III} - B^{VI}$ . Вследствие особого характера катион-катионных и анион-анионных связей в этих соединениях существует заметная специфика свойств, что делает их перспективными, в частности, 2D материалами. Приводится обзор работ, посвященных построению Р-Т-х диаграмм и исследованию процессов дефектообразования в двойных и тройных системах на основе соединений  $A^{IV}B^V$ . Необходимо подчеркнуть, что высокие значения давления пара требовали модернизации известных методик, что позволило проводить эксперименты при давлениях порядка 35-40 атмосфер. Изучение систем  $A^{III} - B^{VI}$  осложняют, напротив, низкие величины давления паров над халькогенидами индия и галлия, а также сложный состав пара. Для такого рода систем был разработан метод вспомогательного компонента, возможности применения которого достаточно широки и не ограничиваются соединениями  $A^{III}B^{VI}$ . Создан и применен новый метод регулирования нестехиометрии с помощью селективных неразрушающих транспортных химических реакций (т. е. с участием вспомогательного компонента). Основа способа состоит во введении или удалении одного из компонентов образца при помощи селективной транспортной химической реакции. В заключении проведен анализ развития методов исследования и синтеза промежуточных фаз с варьируемым составом (свойствами) на примере рассмотренных систем.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, методы тензиметрии, соединения класса  $A^{IV}B^V$ , халькогениды индия и галлия, фазовые диаграммы

**Для цитирования:** Семенова Г. В., Завражнов А. Ю. Развитие методов исследования и синтеза твердых фаз в научной школе Я.А. Угая. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 353–373. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3526>

**For citation:** Semenova G. V., Zavrzhnov A. Yu Development of methods for research and synthesis of solid phases in the scientific school of Ya. A. Ugay. Review. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 353–373. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3526>

✉ Семенова Галина Владимировна, e-mail: [semenova@chem.vsu.ru](mailto:semenova@chem.vsu.ru)

© Семенова Г. В., Завражнов А. Ю., 2021



## 1. Введение

В 1981 году за цикл исследований по химической термодинамике полупроводников Якову Александровичу Угаю была присуждена Государственная премия СССР в области науки и техники. Так был отмечен вклад созданной им воронежской школы химиков-неоргаников в развитие нового направления – химии полупроводников [1]. Именно в Воронежском государственном университете Я. А. Угаем была создана первая в стране кафедра химии полупроводников, проводились работы по поиску новых материалов, исследованию их свойств. Уникальные экспериментальные установки, созданные сотрудниками кафедры, позволили исследовать характер фазовых равновесий в сложных системах с летучими компонентами (фосфором, мышьяком, серой), строить диаграммы состояний таких систем. До сих пор некоторые из этих данных остаются уникальными, цитируются в международных справочниках [2,3]. Вклад Якова Александровича Угая надолго определил направления научных исследований в области создания физико-химических основ получения твердофазных материалов.

## 2. Фазовые равновесия в системах на основе элементов IV, V групп периодической системы

Среди работ по изучению характера фазовых равновесий в бинарных системах с летучими компонентами, выполненных под руководством Я. А. Угая, особое место занимают исследования соединений  $A^{IV}B^V$ . В отличие от широко известных классов соединений  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^I B^{VII}$ , эти соединения принадлежат к классу т. н. аномально построенных фаз, образованы элементами, находящимися в соседних группах периодической системы и во многом близких по физико-химической природе. Вследствие особого характера катион-катионных и анион-анионных связей в фосфидах и арсенидах кремния и германия (а также в монокристаллах индия и галлия, о которых пойдет речь во второй части работы) существует заметная специфика свойств. Пниктогениды кремния и германия являются полупроводниками и обладают интересными оптическими и электрическими свойствами [4, 5]. Однако к этой группе соединений был явно недостаточный интерес, что было связано и с трудностью синтеза качественных кристаллов и с отсутствием сведений о фазовых диаграммах, во многом определяющих комплекс технологических приемов получения.

Благодаря многолетним исследованиям ближайшего ученика и соратника Я. А. Угая Евгения Григорьевича Гончарова с сотрудниками удалось охарактеризовать этот интересный класс соединений. Были изучены свойства фосфидов и арсенидов германия и кремния, построены фазовые диаграммы соответствующих систем. Было показано, что системы Si – As и Ge – As характеризуются наличием двух промежуточных фаз состава  $AB$  и  $AB_2$ , при этом арсениды германия и моноарсенид кремния плавятся конгруэнтно, а  $SiAs_2$  разлагается по перитектической схеме [6–9]. В системе Si – P было обнаружено существование двух промежуточных фаз – фосфида и дифосфида кремния, плавящихся конгруэнтно [10, 11], в то время как система германий – фосфор характеризуется наличием единственной промежуточной фазы  $GeP$ , разлагающейся по перитектической схеме [12–14]. Следует отметить, что такого рода исследования оказались возможными благодаря целому ряду методик, разработанных авторами. Это и использование стальных камер противодавления для синтеза образцов, графитизация кварцевых ампул, введение индифферентного растворителя и ряд других, которые отличали воронежскую школу.

Для соседних в периодической системе элементов значения электроотрицательности достаточно близки, и этот фактор не играет определяющей роли. В этом случае особенности взаимодействия компонентов во многом определяются размерным фактором. Отсюда большая стабильность фосфидов кремния, конгруэнтный характер плавления фосфидов кремния и арсенидов германия, появление разлагающихся фаз в системах Si – As, Ge – P. Это проявляется и в характере дефектообразования этих фаз, для которого характерна доминирующая роль антиструктурных дефектов (например,  $Ge'_{As}$  и  $As_{Ge}$  в системе Ge – As) [15–19]. Изучение процессов дефектообразования позволило объяснить электрофизические свойства этих материалов [20, 21]. Весь комплекс проведенных исследований создал платформу для получения качественных кристаллов с воспроизводимыми свойствами.

Продолжением работ по изучению соединений  $A^{IV}B^V$  явились исследования систем с участием еще одного элемента четвертой группы – олова. Данные о фазовых равновесиях в этих системах базируются фактически на нескольких работах, в большей степени касающихся области составов, богатых оловом. Крайне немногочисленными являются исследования систем с участием элементов V группы – висмута и сурьмы. В этих системах также обнаружены промежуточные фазы, плавящиеся конгруэнтно, что свидетельствует о высокой степени стабильности соединений  $A^{IV}B^V$  в этих системах.

численны и противоречивы данные о давлении пара летучих компонентов в этих системах. В то же время в последние годы появилось большое количество публикаций, посвященных фосфидам олова, используемым в качестве отрицательных электродных материалов для ионно-литиевых аккумуляторов, а также для создания термоэлектрических материалов [22–33].

В системе Sn – P обнаружены три промежуточные фазы:  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  разлагается при температуре 823 К на две жидкости разного состава с содержанием фосфора 22.5 и 47.0 мол. %; фаза состава  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  плавится без разложения при 833 К,  $\text{SnP}_3$  также разлагается по синтетической схеме, однако конкретных экспериментальных данных не приводится [2]. Следует отметить, что справочные сведения о фазовых равновесиях в системе Sn-P базируются фактически в основном на одной работе [34]. В своей работе автор применял визуально-политермический метод исследования, который в полной мере не позволяет оценить сложную физико-химическую природу фаз. Фазы  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ ,  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ ,  $\text{SnP}_3$  обладают близкой кристаллической структурой с пространственной группой  $R\bar{3}m$ , напоминающей структуру элементов подгруппы мышьяка. Этот факт наряду с высокой реакционной способностью и летучестью фосфора обуславливает сложность получения фосфидов олова: из-за схожей координации атомов возможен переход от одной фазы к другой уже при небольшом изменении условий синтеза. Неоднократно упоминалось о трудности формирования фазы  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  из расплава, несмотря на варьирование условий синтеза, полученный образец часто содержал примесь  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ . Получить соединение  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  удалось лишь при длительном низкотемпературном отжиге стехиометрических количеств олова и фосфора.

Исследование системы Sn – P методами рентгенофазового, дифференциального термического, РЭМ, и ЛРСМА показало, что в концентрационном интервале 43 – 70 мол. % P реализуется единственное неинвариантное равновесие с участием высшего фосфида  $L_2 \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{SnP}_3$  [35–38]. Температура эвтектической горизонтали определена равной 824 К. Длительный отжиг сплавов при температуре менее 673 К приводит к тому, что сплавы с содержанием фосфора 43 – 57 мол. % являются гетерофазной смесью фосфидов  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  и  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ , а более богатые фосфором образцы:  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  и  $\text{SnP}_3$ . Напротив, если в образцах изначально фиксировалась фаза  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ , то высокотемпературный отжиг при температу-

ре 773 К приводил к разложению ее на соседние фазы –  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  и  $\text{SnP}_3$ . В частности, полученный двухтемпературным синтезом образец  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  при такого рода термической обработке полностью разлагался. Таким образом, был сделан вывод о перитектоидном разложении фосфида  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ . Использование высокотемпературной *in situ* спектроскопии насыщенного пара фосфора над сплавами системы Sn – P позволило оценить концентрацию этого компонента в паре и рассчитать величину давления, была впервые построена *P-T-x* диаграмма, представленная на рис. 1 [39–41].

Фосфиды и арсениды германия и кремния использовались как твердофазные диффузаны при легировании элементарных полупроводников. Вследствие низкосимметричного строения эти соединения обладают анизотропными электрофизическими характеристиками, а их слои-

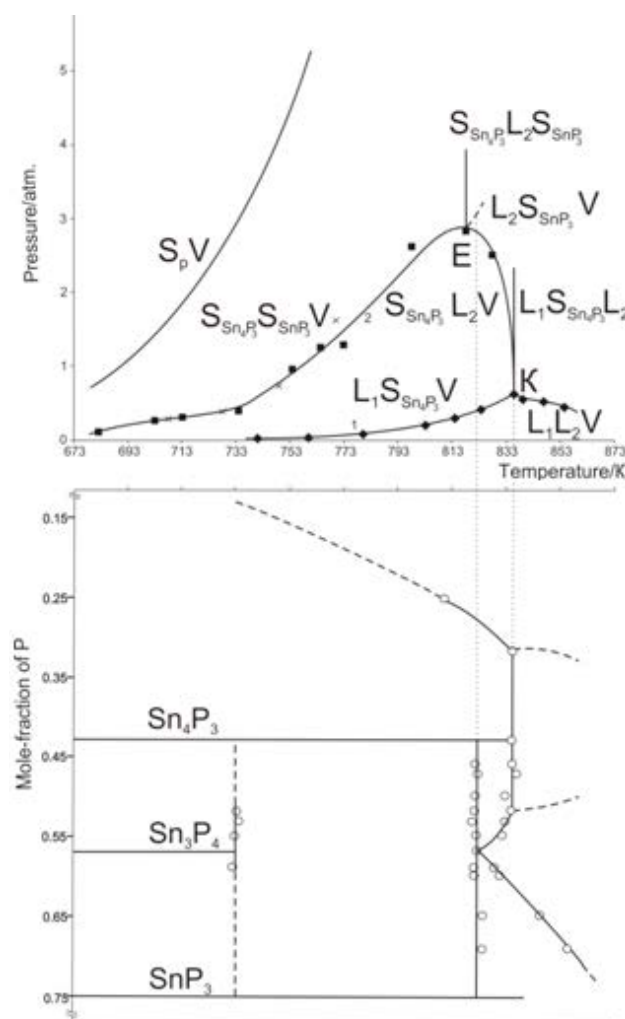


Рис. 1. *P-T-x* диаграмма системы Sn-P: а – *P-T*; б – *T-x* проекции

стая кристаллическая структура позволяет интеркалировать ионы и молекулы в межслоевое пространство, что определяет практический интерес к этим материалам. Тем не менее, несмотря на получение физико-химической информации о соединениях  $A^{IV}B^V$ , применение их в качестве полупроводниковых материалов широкого распространения не получило.

Открытие графена стимулировало значительный интерес к полупроводниковым 2D-материалам [42–46]. С этой точки зрения, использование соединений класса  $A^{IV}B^V$ , характеризующихся слоистой структурой со слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями между слоями, является перспективным. Наличие летучих компонентов создает определенные трудности при синтезе этих соединений, поэтому в [42] предпринята попытка получения 2D-образцов фосфида германия в присутствии висмута или олова. В последнем случае формировались легированные оловом материалы, обладающие интересными полупроводниковыми свойствами. Развитие этого направления сдерживается практическим отсутствием сведений о фазовых равновесиях в тройных системах  $A^{IV}-B^V-Bi$  и  $A^{IV}-B^V-Sn$ .

Были построены диаграммы состояний поли термических разрезов  $Bi-GeAs_2$  и  $Bi-GeAs$  системы  $Ge-As-Bi$  [47]. Установлено наличие в тройной системе эвтектического  $L \leftrightarrow GeAs + Bi + Ge$  и перитектического  $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + Bi$  четырехфазных превращений, осуществляемых при температуре 542 и 548 К соответственно. Показано, что четырехфазные процессы в тройной системе осуществляются в области концентраций с большим содержанием висмута. Таким образом, висмут может быть использован в качестве индифферентного растворителя, однако из-за пологой формы поверхности ликвидуса для снижения температуры синтеза сплавов необходимы его большие добавки.

Более сложен характер фазовой диаграммы системы  $Sn-As-Ge$  [48–52]. На рис. 2 представлена топологическая схема равновесий, которая иллюстрирует фазовые превращения и последовательные (при понижении температуры) процессы кристаллизации в системе  $Sn-As-Ge$ . Политермические сечения  $SnAs-GeAs$  и  $SnAs-GeAs_2$  могут осуществлять фазовое субсолидусное разграничение диаграммы состояний системы  $Sn-As-Ge$ , однако не являются квазибинарными. В системе существуют нонвариантные перитектические

равновесия  $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$  (838 К) и  $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$  (843 К). Сравнивая вид политермических сечений  $Sn-GeAs$  [49] и  $Bi-GeAs$  [47], можно сделать вывод, что уже небольшие добавки олова существенно смягчают условия получения арсенида германия, однако возможность появления побочной фазы  $Sn_4As_3$  делает олово менее привлекательным растворителем по сравнению с висмутом, который практически во всем интервале концентраций проявляет себя как индифферентный растворитель.

Однотипный характер связи и близкое кристаллохимическое строение, благоприятный «размерный» фактор определяют возможность формирования непрерывного ряда твердых растворов между соединениями  $A^{IV}B^V$ . В работах [53, 54] было показано, что формирование твердых растворов по типу катионного замещения крайне затруднено. Образование твердых растворов между фосфидами и арсенидами кремния и германия, напротив, осуществляется достаточно легко [55, 56]. Особенностью направленного синтеза трехкомпонентных твердых растворов является необходимость управления составом одновременно по двум параметрам: изменяя молярность твердого раствора, можно варьировать такими свойствами, как ширина запрещенной зоны, параметр решетки и т. п., а отклонение от стехиометрии позволяет контролировать тип и концентрацию носителей. Поэтому необходимо комплексное исследование фазовых диаграмм тройных систем  $A^{IV}-As-P$ , включающее анализ процессов дефектообразования в трехкомпонентных твердых растворах. Это предполагает изучение характера взаимодействия элементов V группы между собой.

*P-T*-х диаграммы систем  $Sb-As$  и  $As-P$  были построены комбинацией дифференциально-термического анализа и статического манометрического метода [57–62]. Из-за очень высоких значений давления насыщенного пара в системе  $As-P$  крайне сложно провести его прямое измерение вдоль линии трехфазного равновесия. В [60] эту проблему решили следующим образом. В систему был введен свинец, игравший роль индифферентного растворителя, что снижало температуры фазовых переходов. Измерение давления пара в точках ликвидуса для разрезов с разным содержанием свинца и дальнейшая экстраполяция этих значений к нулевому его содержанию для сплава с разным соотношением мышьяка и фосфора дало возможность установить координаты линии трехфазного рав-

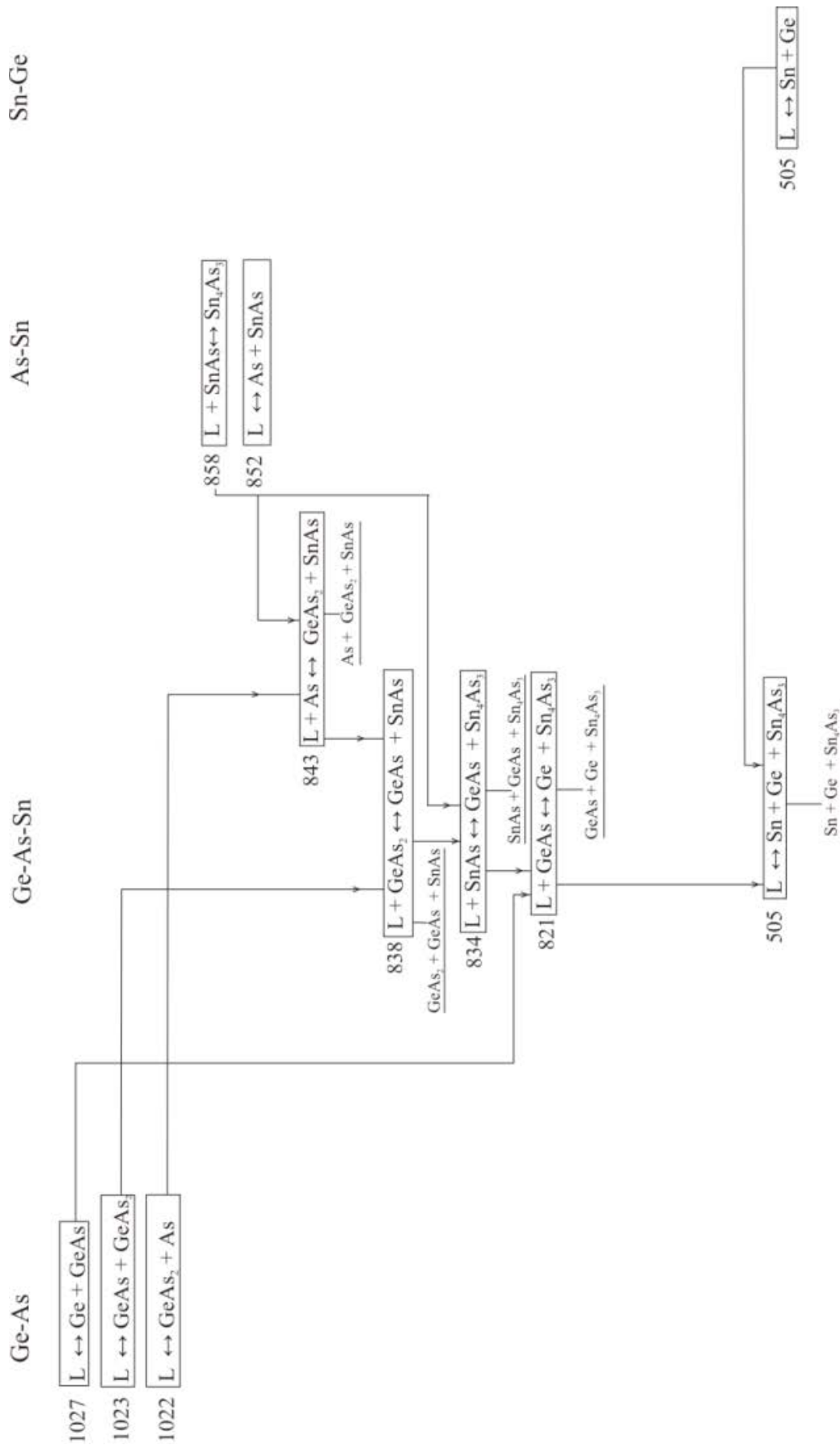


Рис. 2. Топологическая схема фазовых равновесий в системе Sn–As–Ge



новесия в системе P–As. Согласно этим данным, в системе имеется промежуточная бертоллидная фаза, плавящаяся по перитектической схеме, однако природа этой фазы не обсуждалась, а какие-либо данные о параметрах кристаллической решетки отсутствуют. В пользу этой версии авторы [60–62] приводят данные термографического исследования, согласно которому на  $T$ - $x$  диаграмме присутствуют две горизонталы, отвечающие неинвариантным процессам образования  $\gamma$ -фазы из расплава и твердого раствора на основе мышьяка  $L + \beta \leftrightarrow \gamma$  и  $\alpha$ -твердых растворов на основе фосфора:  $L + \gamma \leftrightarrow \alpha$ . Об этом же свидетельствовали и результаты тензиметрических исследований, согласно которым можно выделить группы  $P$ - $T$ -кривых, совпадающих в пределах погрешности эксперимента. Построенные изотермы  $P$ - $x$  при 773, 823, 873 К подтвердили наличие двух гетерофазных областей в системе P – As.

Известна и другая версия характера фазовых равновесий, согласно которой в системе P – As существуют ограниченные твердые растворы на основе компонентов, однако особенность эксперимента состояла в том, что сплавы получали в присутствии металлической ртути [63, 64]. Это способствовало переходу фосфора в ромбическую модификацию (черный фосфор), и фактически речь шла о фазовых соотношениях совсем в других условиях.

В последнее время в связи с огромным интересом к слоистым структурам, в частности к ромбической модификации фосфора, появились новые результаты исследования как собственно пниктогенов, так и систем, образованных ими [65–68]. Так, в [69] при попытке получить ромбические модификации фосфора и мышьяка при условиях, близких к нормальным, было показано взаимное влияние мышьяка и фосфора на возможность формирования различных аллотропных форм. С одной стороны, мышьяк способствует кристаллизации аморфного красного фосфора, а с другой – формированию ромбической модификации даже при отсутствии катализаторов этого процесса (например, ртути или  $PbI_2$ ). Образец состава  $As_{0.7}P_{0.3}$  готовили нагреванием аморфного красного фосфора и серого (ромбоэдрического) мышьяка. При тензиметрических исследованиях показано, что при температуре 723 К фосфор кристаллизуется в фиолетовую модификацию (фосфор Гитторфа). Обе фазы являются метастабильными, так как их давления выше давления пара черного фосфора. При 773 К происходит падение давления и образуется ромбическая

модификация – твердый раствор мышьяка и фосфора. Нами на основании данных рентгенофазового анализа образцов системы P – As установлено, что в области концентраций 55 – 85 мол. % As существует гетерофазная смесь твердого раствора фосфора в  $\alpha$ -As и фазы с ромбической кристаллической решеткой с параметрами  $a = 3.48$ ,  $b = 4.42$ ,  $c = 10.81$  Å. Таким образом, фаза со структурой, идентичной структуре черного фосфора, в системе P – As формируется без добавления катализаторов или использования высокого давления. Характер фазовых отношений в системе P – As требует дальнейших исследований.

Анализ на основе экспериментального исследования ряда политермических сечений диаграмм состояний тройных систем Ge – As – P, Si – As – P [70–75] показал, что при анионном замещении твердые растворы формируются без заметных затруднений. В системе GeAs – GeP твердые растворы образуются во всем интервале концентраций, а в тройной системе Si – As – P реализуется перитектическая смесь твердых растворов на основе фосфида и арсенида кремния, а гетерофазная область простирается от 45 до 60 мол. % SiP при 1300 К. Для получения однородных по длине слитка кристаллов твердых растворов в системе Ge – As – P предложено использовать метод двухтемпературного синтеза с последующей направленной кристаллизацией расплава, причем в качестве источника летучих компонентов применять сплавы системы As – P. Использование сплавов, являющихся гетерофазной смесью промежуточной  $\gamma$ - $As_{1-x}P_x$  ( $x = 0.3 \div 0.4$ ) и твердого раствора на основе фосфора или мышьяка, позволяет выращивать однородные кристаллы твердых растворов в условиях контролируемого давления пара двух летучих компонентов. Изменение температуры зоны источника дает возможность варьировать состав получаемых твердых растворов  $GeAs_{1-x}P_x$  [70].

Проблема исследования фазовых равновесий в системе Sn – As – P заключается не только в трудности работы с летучими компонентами – фосфором и мышьяком, но и наличием большого количества промежуточных фаз. В таких сложных системах обычно проводят триангуляцию, разделяя ее на более простые частные системы, однако в данном случае это невозможно из-за наличия широких областей твердых растворов, как на основе индивидуальных компонентов, так и на основе промежуточных фаз. В этом случае речь может идти о субсолидусном фазовом разграничении.

При исследовании системы Sn – As – P в области больших концентраций олова было установлено существование непрерывного ряда твердых растворов между арсенидом и фосфидом состава  $\text{Sn}_4\text{B}_3$  ( $\alpha$ -твердые растворы) [76].

Рентгенофазовый анализ сплавов, составы которых принадлежат политермическим сечениям  $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0.43}\text{P}_{0.57}$ ,  $\text{Sn}_4\text{As}_3-\text{Sn}_{0.43}\text{P}_{0.57}$  и  $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ , позволил установить, что помимо  $\alpha$ -фазы в образцах присутствуют твердые растворы на основе моноарсенида олова и фосфида олова  $\text{SnP}_3$  [77, 78]. О формировании твердых растворов на основе моноарсенида олова ( $\beta$ -твердые растворы) свидетельствует смещение характерных линий спектра SnAs в сторону больших углов, причем с ростом молярной доли фосфора смещение увеличивается. Напротив, для сплавов изученных политермических разрезов с содержанием фосфора более 70 мол. % для рефлексов  $\text{SnP}_3$  наблюдается закономерное увеличение межплоскостных расстояний, что говорит о замещении атомов фосфора на атомы мышьяка, у которых радиус больше. Происходит формирование твердых растворов на основе фосфида олова  $\text{SnP}_3$  ( $\gamma$ -твердые растворы) [79].

При исследовании политермического сечения SnAs– $\text{SnP}_3$  тройной системы Sn–As–P методом рентгенофазового анализа установлено, что область твердофазной растворимости на осно-

ве моноарсенида олова простирается вплоть до 30 мол. %  $\text{SnP}_3$  [80]. Анализ полученных данных в совокупности с результатами исследования сплавов с меньшим содержанием олова позволил установить наличие четырехфазного равновесия перитектического типа с участием расплава и твердых растворов на основе моноарсенида олова, фосфида олова  $\text{SnP}_3$  и промежуточной фазы  $\text{As}_{0.6-0.7}\text{P}_{0.4-0.3}$ . Установлено, что в области фазовой диаграммы Sn – As – P с содержанием олова менее 50 мол. % помимо четырехфазного равновесия  $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$  (818 K) при температуре 824 K реализуется неинвариантное равновесие перитектического типа с участием твердых растворов на основе моноарсенида олова, фосфида олова  $\text{SnP}_3$  и промежуточной  $\delta$ -фазы  $\text{As}_{1-x}\text{P}_x$ :  $L + \delta \leftrightarrow \beta + \gamma$  (рис. 3).

Хотелось бы обратить внимание на тот факт, что никакое глубокое понимание процессов, происходящих в многокомпонентных системах невозможно без развития методов построения фазовых диаграмм и определения областей существования конденсированных фаз. Как наиболее прямые и корректные для решения таких задач выделяют *тензиметрические* (и, в частности, *манометрические*) методы, в которых исследуют зависимости давления от температуры или состава равновесных с паром конденсированных фаз.

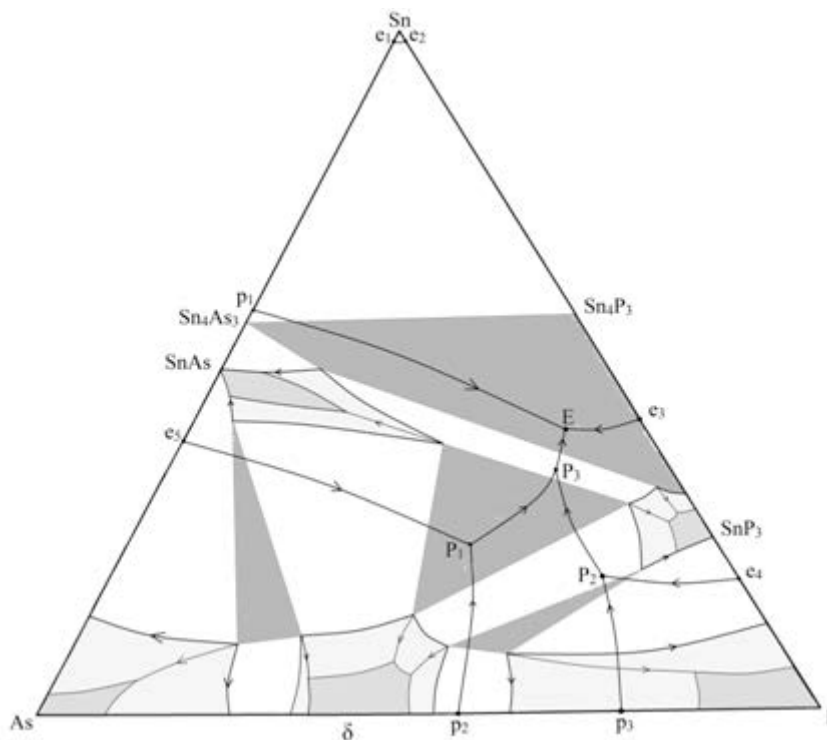


Рис. 3. Схема фазовых равновесий в системе Sn–As–P

Отметим, что  $P$ - $T$ - $x$  диаграммы бинарных систем Ge – As, Si – As, Ge – P и Si – As, а также тернарных систем  $A^{IV} - B^V - C^V$  определялись как раз при помощи манометрической *тензиметрии*, а именно, при использовании кварцевых нуль-манометров с плоской мембраной [6–18]. Эти исследования значительно облегчались абсолютно инконгруэнтным характером испарения (сублимации) арсенидов и фосфидов германия и кремния, при котором в паровую фазу переходят только фосфор или мышьяк – преимущественно, в виде четырехатомных молекул. Однозначный состав пара позволял надежно и просто определять состав равновесного конденсированного вещества при известных величинах температуры ( $T$ ), давления ( $P$ ), объема реакционной камеры ( $V$ ) и исходных количествах компонентов, взятых для приготовления образца фосфида или арсенида кремния или германия ( $n^\circ A^{IV}$ ), ( $n^\circ B^V$ ).

Результаты тензиметрических экспериментов позволили не только определить набор промежуточных фаз в системах  $A^{IV} - B^V$ , но и установить необычный ход изменения областей гомогенности диарсенидов германия и кремния с температурой [18]. Эту особенность авторы [18] связали с автоинтеркалированием  $SiAs_2$  и  $GeAs_2$  мышьяком при температурах предплавления. При переходе к тернарным системам  $A^{IV} - B^V - C^V$  возможность расчета состава пара и твердых фаз сохранялась, несмотря на усложнение состава пара по причине образования в паре смешанных молекул типа  $P_xAs_{4-x}$ .

Следующим этапом работ должна была стать проверка выявленных для арсенидов и фосфидов кремния и германия особенностей на соединениях  $A^{III}B^{VI}$  монохалькогенидах индия и галлия. Эти соединения являются изоэлектронными фазам  $A^{IV}B^V$ , близки им по структуре и характеру химических связей. Также как и для соединений  $A^{IV}B^V$ , для  $A^{III}B^{VI}$  наблюдается лавинообразный рост интереса к их практическому применению. В основном этот интерес напрямую связан с графитоподобной квази-2D-структурой монохалькогенидов индия и галлия [81–84]. Не меньший прикладной интерес вызывают и сесквихалькогениды (типа  $Ga_2S_3$ ) – структуры с огромной концентрацией стехиометрических вакансий в катионной подрешетке (до 1/3 от числа узлов) [85]. Однако фазовые диаграммы систем  $A^{III} - B^{VI}$  требуют уточнения. Изучение этих систем осложняют низкие величины давления паров над халькогенидами индия и галлия, а также сложный состав пара, что делает невозмож-

ным использование классических манометрических методик.

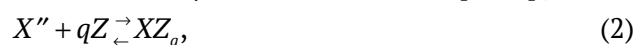
По этой причине для систем с неподходящими (обычно – очень малыми для эксперимента) величинами давления паров был разработан метод вспомогательного компонента (ВК). Заметим сразу, что возможности применения этого метода достаточно широки и не ограничиваются соединениями  $A^{III}B^{VI}$ , для которых он был изначально разработан.

### 3. Новый метод исследования фазовых диаграмм и фазовых равновесий: метод вспомогательного компонента

Суть метода состоит в том, чтобы обойти равновесие (1) между компонентом  $X$ , находящимся в составе конденсированной фазы  $X_n Y_m$ , и паром этого же компонента



и создать пригодное для исследования равновесие со вспомогательным, дополнительно вводимым в систему компонентом. Например,



где  $Z$  – вспомогательный компонент, а из веществ  $Z$  и  $XZ_q$  хотя бы одно должно быть летучим и образовывать пар. В уравнениях (1), (2) и далее символ «''» будет соответствовать компоненту, находящемуся в конденсированном состоянии, а символ «'» – в состоянии пара.

Принципы описанного подхода использовались и ранее. В литературе имеется некоторое количество работ, в которых ряд оксидных или сульфидных систем исследовались при помощи водорода или углерода ( $X = O$  или  $S$ ,  $Z = H_2$  или  $C^{<графит>}$ ), летучие формы  $XZ_q - H_2O$ ,  $H_2S$  или  $CS_2$ ). Однако систематических исследований в этом направлении не было; возможности метода ВК также изучены далеко не достаточно.

В первую очередь проанализируем различные возможности метода вспомогательного компонента. Результаты этого анализа могут быть использованы при выборе оптимальной стратегии решения задач исследования и направленного синтеза новых неорганических материалов с заранее заданным составом, а следовательно, и свойствами.

**3.1. Роль пара вспомогательного компонента (ВК) в задачах по исследованию фазовых диаграмм. Величина  $K_p^\#$  и ее информативность. Индикаторная функция ВК**

В нашем анализе ограничимся ситуацией, когда вспомогательный компонент находится

только в паре, а конденсированные фазы принадлежат бинарной системе. Очевидно, что при введении вещества  $Z$  в контакт с конденсированной фазой  $X_n Y_m$  компонентность системы возрастет на единицу. Однако в приближении полной нерастворимости компонента  $Z$  в исследуемых конденсированных фазах, может быть выделена подсистема, содержащая только исследуемые фазы с исходной компонентностью. По отношению к этой подсистеме вся оставшаяся часть, содержащая вспомогательный компонент, будет играть роль внешнего тела. Последнее, помимо прочих свойств, является индикатором состояния изучаемых фаз. В частности, индикаторная паровая фаза позволяет “считывать” с конденсированных фаз информацию о химических потенциалах входящих в их состав компонентов. Например, при исследовании неорганических малолетучих сульфидов при помощи водорода реализуется равновесие



для которого из необходимого условия равновесия

$$\mu_S'' + \mu_{H_2}' - \mu_{H_2S}' = 0, \quad (4)$$

получаем

$$\mu_S'' = RT \ln K_p^\# + F, \quad (5)$$

где в (4) и (5)  $\mu_S''$  – химический потенциал связанной в сульфиде серы,  $\mu_{H_2}'$  и  $\mu_{H_2S}'$  – химические потенциалы водорода и сероводорода в паре,  $K_p^\#$  – величина, часто называемая константой гетерогенного равновесия, а зависящий только от температуры член  $F$  представляет собой разность стандартных химических потенциалов молекулярных форм газа:

$$F = \mu_{H_2S}^{\circ'} - \mu_{H_2}^{\circ'}. \quad (7)$$

Величина  $K_p^\#$  связывает парциальные давления газов как

$$K_p^\# = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}, \quad (6)$$

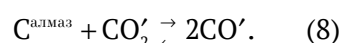
По причине того, что  $K_p^\#$  – согласно (5) – зависит и от температуры, и от состава, и – слабо – от давления, ее правильнее было бы называть псевдоконстантой гетерогенного равновесия; ниже будет показано, что  $K_p^\#$  является удобной экспериментальной величиной. Уравнение (5) справедливо и для более общего случая (2) – разумеется, с заменой соответствующих компонентов в этом выражении.

*3.2. Возможность получения и исследования таких состояний конденсированных фаз, в которых эти фазы не могут сосуществовать с собственным паром. Сжимающая функция ВК*

Важно отметить, что в отличие от равновесия «конденсированная фаза – собственный насыщенный пар», равновесия с участием вспомогательного компонента будут передавать такие состояния конденсированных фаз, в которых эти фазы не сосуществуют с собственным паром.

Под собственным паром будем понимать таковой, который реализуется в гетерогенных равновесиях без участия вспомогательного компонента.

Например, углерод, помещенный в закрытую и изначально эвакуированную систему со свободным объемом, даст равновесие «графит – пар углерода» (понятно, что последняя фаза при температурах меньше 2000 °С будет предельно разреженной). Однако в таком равновесии в качестве конденсированной фазы никогда не может выступать алмаз, поскольку на фазовой диаграмме однокомпонентной системы алмаз ни при каких температурах не сосуществует с паром в докритической области. Вместе с тем, газ, состоящий из оксидов углерода, уже вполне может сосуществовать с алмазом в равновесии при достаточно высоких давлениях



В этом случае существенной становится роль пара со вспомогательным компонентом не только как индикаторной фазы, но и сжимающей среды.

Для подобного рода задач, насколько известно авторам этой работы, метод вспомогательного компонента пока не использовался. Следует также отметить, что почти все инструментальные способы исследования твердых тел напрямую (классические тензиметрические методы) или косвенно (электрофизические методы) связаны с исследованиями фаз в области их сосуществования с собственным паром. Напротив, для изучения твердых тел в тех областях, где сосуществование с насыщенным паром невозможно, существует лишь очень ограниченный круг методов. Большинство из них, к тому же, являются не слишком точными (например, метод термо-ЭДС). Таким образом, рассматриваемый здесь подход может быть полезен, например, в химии твердого тела или материаловедении высоких давлений.

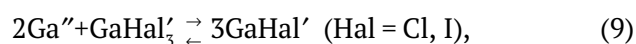
Если зависимость химического потенциала конденсированной фазы от давления явля-

ется существенной, то корректное построение  $T$ - $x$ -сечений, включающих подробное описание областей гомогенности, становится возможным только в случае использования метода вспомогательного компонента. Это утверждение относится даже к таким случаям, когда фаза допускает возможность прямых тензиметрических измерений. Востребованность подобных исследований окажется очевидной, если будет необходимо, например, сравнить протяженность области гомогенности какой-либо фазы при очень различающихся давлениях (например, 1 и 10000 атм).

**3.3. Построение фазовых диаграмм бинарных систем с использованием ВК. Извлечение термодинамической информации. «Усилительная» функция ВК**

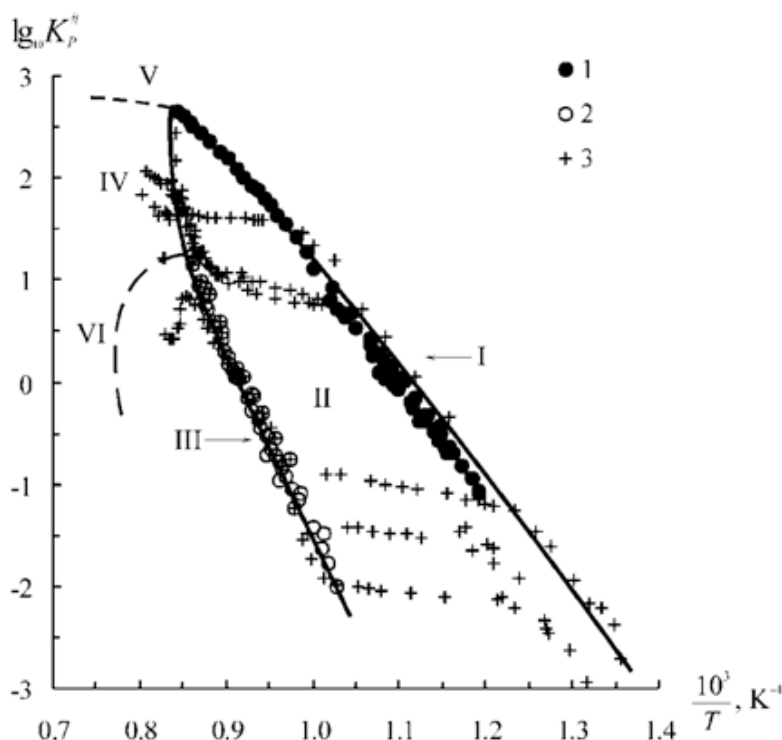
Другая сфера применения вспомогательного компонента идеологически противоположна только что рассмотренному подходу и базируется на положении о том, что химические потенциалы компонентов конденсированных фаз обычно мало чувствительны к давлению, если изменения последнего не превышают сотен или тысяч атмосфер. Тогда состояние равновесной с

паром вспомогательного компонента конденсированной фазы можно принять таким же, как и в равновесии с собственным насыщенным паром. Применяя изложенное к уравнению (5), можно предвидеть, что температурная зависимость величины  $K_p^\#$  для различных составов конденсированных фаз должна быть очень близка классической  $p$ - $T$ -диаграмме. Так, в работах [86, 87] приводятся результаты выполненного нами нуль-манометрического исследования фазовой диаграммы системы Ga – S и Ga – Se при помощи равновесия



$$K_p^\# = \frac{p_{\text{GaHal}}^3}{p_{\text{GaHal}_3}}$$

На рис. 4 на температурной зависимости величины  $K_p^\#$  (равновесия  $\text{Ga}_{(\text{liq})} - \text{V}$ ,  $\text{GaSe} - L_{\text{Ga}} - \text{V}$ ,  $\text{GaSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{V}$ ) четко видны линии, аналогичные линиям моновариантного равновесия для  $p$ - $T$ -диаграмм. Как и предполагалось, положение этих линий не зависит от валового состава сплава системы GaSe, от массы этого образца и от общего давления  $P$  ( $P \approx p_{\text{GaI}} + p_{\text{GaI}_3}$ ; пар, нена-



**Рис. 4.** Температурная зависимость величины  $K_p^\#$  для гетерогенных равновесий различного характера. I – линия равновесия:  $\text{Ga}_{(l)} - \text{GaSe}_{(s)} - \text{V}_{\text{GaI} + \text{GaI}_3}$ ; II – область равновесия  $\text{GaSe}_{(s)} - \text{V}_{\text{GaI} + \text{GaI}_3}$ ; III линия равновесия  $\text{GaSe}_{(s)} - \text{Ga}_2\text{Se}_{3(s)} - \text{V}_{\text{GaI} + \text{GaI}_3}$ ; IV, V, VI – схематическое изображение областей: IV –  $\text{GaSe}_{(s)} - L_{\text{на основе GaSe}} - \text{V}_{\text{GaI} + \text{GaI}_3}$ ; V –  $L_{\text{на основе Ga}} - L_{\text{на основе GaSe}} - \text{V}_{\text{GaI} + \text{GaI}_3}$ ; VI –  $\text{Ga}_2\text{Se}_{3(s)} - L - \text{V}_{\text{GaI} + \text{GaI}_3}$ ; 1 – 7 – экспериментальные кривые в области равновесия II



сыщенный относительно йодидов галлия, диапазон давлений – от 0.1 до 0.7 МПа). В [86, 87] также было показано, что область гомогенности фазы GaSe резко расширяется и смещается в сторону селена в узком интервале температур (от ~0.2 мол. % при 1100 К до 0.8 мол. % при 1180 К) и имеет ретроградный солидус со стороны селена.

Поскольку химический потенциал компонента конденсированной фазы связан с (псевдо) константой гетерогенного равновесия  $K_p^\#$ , анализ последней величины как функции от термодинамических переменных дает обширную информацию не только о границах, но и поведении фазы внутри ее области гомогенности. Так, в [88–90] описаны результаты исследования системы In – S при помощи водорода. Зависимость поведения величины  $K_p^\#$  (см. равновесие 3) от концентрации серы для фазы  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$  при  $T = \text{const}$  (рис. 5) показывает, что область гомогенности  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$  имеет тенденцию к распаду на отдельные фазы с близкой стехиометрией.

#### 3.4. Расчет парциальных давлений и $p$ - $T$ -диаграмма

Подход, связанный с приближением о пренебрежимо малом влиянии давления на величину химического потенциала компонентов конденсированной фазы, может быть применен и для расчета  $p$ - $T$ -диаграммы исходной исследуемой системы. Следствием этого приближения является то, что введение ВК не смещает гетерогенные равновесия, связанные с собственной сублимацией компонентов исследуемой фазы. Иначе говоря, парциальные давления собственных паров в системах с ВК и без этого компонента не должны различаться, если обе системы находятся в одинаковых условиях. Более того, величины парциальных давлений могут быть рассчитаны при известных значениях (псевдо)константой гетерогенного равновесия  $K_p^\#$ . Детали такого расчета подробно описаны в [87, 88].

Заметим, что определение величин парциального давления позволяет сравнивать данные, полученные при использовании различных вспомогательных компонентов или сопоставлять данные экспериментов с ВК с результатами прямых исследований (например, масс-спектрометрических). Так, в уже упоминавшейся работе [87] практически идентичные результаты по давлению паров галлия над селенидами галлия были получены при использовании в каче-

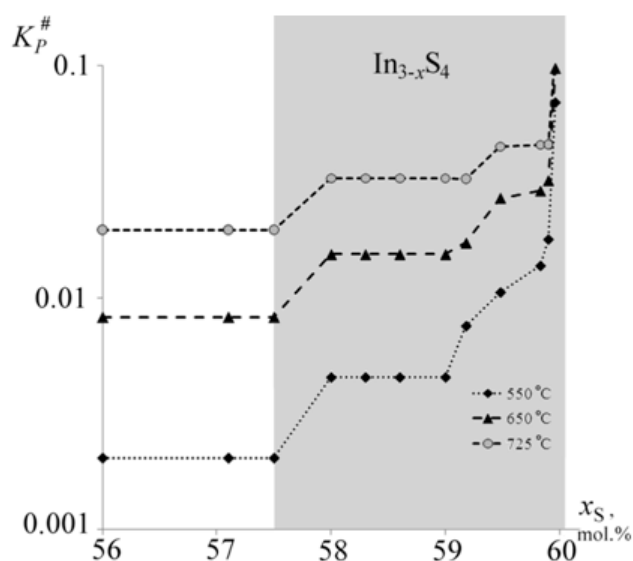


Рис. 5. Изотермы зависимостей величины  $K_p^\#$  от содержания серы в фазе  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ . Величина  $K_p^\#$  относится к равновесию  $\text{S}'' + \text{H}_2' = \text{H}_2\text{S}'$ , где  $\text{S}''$  относится к сере, химически связанной в конденсированных фазах системы In – S

стве вспомогательных компонентов йода и хлора (в формах  $\text{GaI}_3$  и  $\text{GaCl}_3$ ). Следует также отметить, что рассчитываемые давления могут быть настолько малыми, что не могут определяться даже масс-спектрометрическим методом. Например, для равновесия  $\text{GaSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{V}$  рассчитанное парциальное давление паров галлия при температуре 700 К составляет  $1.7 \cdot 10^{10}$  Па [87]. В таких случаях можно говорить о роли вспомогательного компонента как усилителя сигнала, сообщаемого внешнему прибору очень малой величиной парциального давления малолетучего компонента.

#### 3.5. Возможность вычисления термодинамических величин

В случае независимого экспериментального определения – с точностью до некоторой постоянной – химического потенциала второго компонента ( $\mu_\gamma$ ) фазы  $X_m Y_n$ , величина  $K_p^\#$  позволяет находить молярную энергию Гиббса образования этой фазы ( $\Delta_f G$ ). Если же экспериментальное определение потенциала второго компонента оказывается невозможным, величина энергии Гиббса может быть определена при помощи уравнения Гиббса–Дюгема. Далее данные по  $\Delta_f G$  позволят произвести вычисления других молярных свойств – энтропии, энтальпии, объема, теплоемкости и др.

### 3.6. Использование вспомогательного компонента для тонкого регулирования состава (нестехиометрии) твердых неорганических тел переменного состава

Метод ВК может использоваться не только в исследовательских целях, но в задачах по регулированию состава (нестехиометрии) неорганических соединений. Для таких рассматриваемый метод оказывается близким классическим химическим (газо)транспортным реакциям (ХТР). Отличие от традиционных ХТР заключается в том, что в данном случае исходный образец не подвергается пересублимации: за счет строгой селективности реакции типа (2) в этом образце происходит лишь изменение соотношения компонентов.

Главная идея метода состоит в том, что селективная химическая газотранспортная реакция – в зависимости от условий – может проходить в прямом направлении (извлечение компонента из образца), или же в обратном (насыщение образца транспортируемым компонентом) [91–95]. Регулирование состава осуществляется в закрытой системе (ампуле), в которую помещаются образец и шихта. Последняя служит источником или геттером транспортируемого компонента. Пар в ампуле состоит из паров различных форм транспортного компонента, которые обеспечивают селективный перенос. Согласно выводам [91, 94, 95], направление селективного химического газового транспорта (СХТР) должно регулироваться только температурами образца ( $T_2$ ) и шихты ( $T_1$ ), а также составом этой шихты ( $x_1$ ). Эволюция составов образца и шихты заканчивается при достижении системой стационарного состояния, в котором массоперенос отсутствует. Можно сказать, что состав образца “подстраивается” под переменные:  $T_2$ ,  $T_1$  и  $x_1$ . Эмпирическим критерием достижения стационарного состояния может быть условие

$$K_p^\#(1) = K_p^\#(2), \quad (10)$$

где

$$K_p^\#(1) = f(T_1, x_1); K_p^\#(2) = f(T_2, x_2) \quad ([91, 94]). \quad (11)$$

Как и для задач исследования фазовых диаграмм и равновесий, так и для практического регулирования состава, правильный выбор вспомогательного компонента возможен только при соответствии его ряду требований [86, 87, 91, 94, 95]:

1. Соизмеримости количеств молекулярных форм  $Z$  и  $XZ_q$  в паре в равновесии (2).

2. Отсутствия в условиях эксперимента бинарных или тройных соединений между транс-

портным компонентом  $Z$  и вторым (нетранспортируемым) компонентом  $Y$  образца и шихты (условие индифферентности третьего компонента по отношению ко второму);

3. Практически полной нерастворимости компонента  $Z$  в исследуемой или регулируемой фазе  $X_m Y_n$ ;

4. Сохранения нелетучести конденсированного образца  $X_m Y_n$  в условиях эксперимента.

Метод СХТР может быть особенно полезным в случаях, когда материал с требуемой структурой синтезируется сравнительно легко, но прецизионное регулирование его состава затруднено (например, из-за низкой летучести). Так, в [91–98] нами была показана возможность тонкого регулирования нестехиометрического состава и свойств селенидов и сульфидов галлия, индия и меди.

Отметим здесь, что разделение возможностей метода вспомогательного компонента на «прикладную» и «исследовательскую» составляющие может быть произведено далеко не всегда. Так, в [93, 95] показано, что в обогащенной селеном части области гомогенности моноселенида галлия (GaSe) существуют две фазы: при высоких температурах ( $> 1000$  K) реализуется  $\gamma$ -модификация GaSe, при низких –  $\epsilon$ -GaSe. При этом состав фазы в пределах области гомогенности задавали именно при помощи метода СХТР. По-видимому, затрудненная кинетика и сложности регулирования состава GaSe традиционными методами не позволяли обнаружить энантиотропный переход  $\epsilon$ GaSe  $\leftrightarrow$   $\gamma$ GaSe ранее. Таким образом, на  $T$ - $x$ -диаграмме системы Ga – Se должны присутствовать две близкорасположенные по составу фазы, разделенные узкой гетерогенной областью (что подтверждается независимыми данными термического анализа [99]).

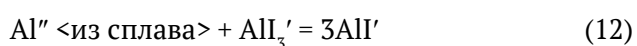
Проводимое для задач исследования фазовой диаграммы регулирование состава промежуточных фаз, осуществлялось и в системе In – S. Это регулирование проводилось при помощи измененной – с учетом специфики равновесий в системе In – Cl – методики СХТР [96]. В результате, в [88, 90, 96] удалось показать, что кубическая фаза  $In_{3-x}S_4$  (со структурным типом дефектной обращенной шпинели) имеет мало меняющуюся с температурой широкую область гомогенности (от ~58.0 до ~59.9 мол. % S). Как уже отмечалось выше, поведение химического потенциала индия на этой области гомогенности указывает на тенденцию к распаду этой области гомогенности на отдельные фазы. Попытки получить бо-

лее богатые серой составы этой фазы при температурах, меньших 415 °С приводят к фазовому превращению с понижением симметрии до тетрагональной и образованию независимой фазы  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{S}_3$ , практически точно отвечающей указанной стехиометрии. Данные по фазовым равновесиям в системе  $\text{In} - \text{S}$  были проверены независимыми методами без использования ВК [100].

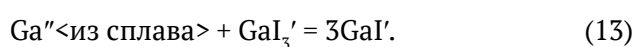
В недавних работах [101, 102] удалось развить метод химических транспортных реакций для регулирования состава бинарных фаз и применить его для получения монокристаллов сульфидов железа с управляемым фазовым и нестехиометрическим составом. Новизна созданной и примененной методики заключалась в том, что в качестве среды-переносчика транспортируемого компонента (железа) использовалась жидкая фаза на основе расплавов дигалогенидов железа. Помимо природы транспортного агента (расплава) и температуры, состав сульфидов железа регулировался величиной давления паров серы. Отметим, что перенос вещества через жидкую фазу в реакциях, аналогичных по химизму газотранспортным, очень редко встречается в экспериментальной химии.

Перспективно, на наш взгляд, также использование вспомогательного компонента для создания каталитических материалов. Известно, что сильно неупорядоченные металлы, обладающие высокой химической и каталитической активностью, часто называют скелетными ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  и др.). Для их получения обычно вначале синтезируют металлид, образованный  $d$ -металлом, остающимся впоследствии в «скелете» и вторым химически активным компонентом ( $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$  и др.). Последний затем удаляют при выщелачивании. Однако этот метод в ряде случаев оказывается непригодным, – в первую очередь, для реакций, которые должны протекать в безводных условиях.

В [103, 104] рассматривается «сухой» способ создания активированных металлов, основанный на методе СХТР. Суть способа заключается в удалении активного компонента из металлیدا в газовую фазу. Например:

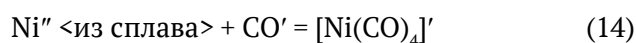


или



На примерах металлидов систем  $\text{Cu}-\text{Ge}$ ,  $\text{Ni}-\text{Ga}$ ,  $\text{Cu}-\text{Ga}$  показана селективность удаления активного компонента. Галлий или германий уда-

ляли из сплавов при помощи транспортных реакций с участием иодидов и хлоридов германия и галлия. Для создания катализатора удаление активного компонента проводили в заведомо неравновесных условиях: в потоке пара транспортного агента. Далее в [104] проведено сравнение каталитической активности для никелевых материалов, получаемых традиционным путем (выщелачивание  $\text{Al}$  из фазы  $\text{NiGa}_4$  раствором  $\text{KOH}$ ) и веществ, образующихся при использовании СХТР. В качестве тестовых были выбраны реакции восстановления нитробензола в анилин посредством гидразина и конверсия паров бензилового спирта в толуол (бензол) и бензальдегид. Для последнего превращения проведено исследование содержания продуктов разложения в зависимости от режимов процесса (температура, скорость потока паров) и условий получения катализатора. В [104] также показана возможность увеличения каталитической активности никеля путем введения транспортного агента непосредственно в реакционную смесь, пропускаемую через металлід. В качестве таких агентов-активаторов использованы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ . В [105] показана возможность активации поверхности никель-содержащего материала, наоборот, при частичном удалении атомов никеля из приповерхностной области за счет селективной реакции с образованием карбонила никеля:



В самое последнее время метод вспомогательного компонента развивается на основе спектrophотометрической экспериментальной базы. Сканирование спектров поглощения пара с участием ВК позволяет независимо определять концентрации (и парциальные давления) различных форм ВК в паре (например,  $\text{GaI}$  и  $\text{GaI}_3$ ) вместо общего давления пара в классической манометрической методике. Для расчета же ключевой в измерениях величины  $K_p^\#$  необходимы как раз данные по парциальным давлениям. Важной особенностью развиваемой новой экспериментальной базы является исследование спектров *in situ*, т.е., для пара, находящегося в контакте с конденсированной фазой непосредственно в условиях эксперимента – при высоких температурах (до 900 °С) и давлениях, отличных от атмосферного (до  $3 \cdot 10^5$  Па). Рассматриваемая спектrophотометрическая методика с использованием ВК применялась для верификации гомогенных и гетерогенных равновесий в системах  $\text{Ga} - \text{I}$  [106],  $\text{In} - \text{Cl}$  [107], а также – для уточне-

ния фазовой диаграммы системы Ga – S в высокотемпературной области ( $> 800$  °C) [108–110].

#### 4. Заключение

Следует заметить, что настоящий обзор не преследует целей охватить все направления, по которым велись исследования и достигались результаты в той части научной школы Я. А. Угая, которая работала над развитием методов и исследования и синтеза полупроводниковых веществ с выраженными объемными свойствами. За рамками этой статьи остались результаты исследования бинарных и тернарных алмазоподобных фаз  $A^{III}B^V$ , рассмотрение новых методов термического анализа (хроматотермический анализ) и методик манометрического метода (лазерная нуль-манометрия) и ряд других достижений. Основной фокус настоящей статьи, как можно видеть из предыдущего текста, сконцентрирован на:

- исследованиях  $P$ - $T$ - $x$ -диаграмм систем  $A^{IV} - B^V$ ,  $A^{IV} - B^V - C^V$  и  $A^{III} - B^{VI}$  с акцентом на исследование взаимосвязи давления ( $P$ ) с другими термодинамическими переменными ( $T$ ,  $x$ );
- развитии методов исследования и синтеза промежуточных фаз с варьируемым составом (свойствами) в этих системах.

Подведем краткий итог достижений в указанной области.

1. При использовании комплекса дополняющих друг друга методов (нуль-манометрический с двухсторонним вакуумированием мембранной камеры, дифференциальный термический с контролируемым давлением пара, экстраполяционный с введением индифферентного растворителя, стандартных методов физико-химического анализа) построены  $P$ - $T$ - $x$  диаграммы систем  $A^{IV} - B^V$ ; на этих диаграммах определено положение областей существования промежуточных фаз, выявлены их типы плавления и соответствующие координаты ( $P$ ,  $T$ ,  $x$ ). В частности, при помощи этих методов, а также структурных исследований удалось показать, что в системе Ge – As моноарсенид (GeAs) и диарсенид (GeAs<sub>2</sub>) представляют собой независимые промежуточные фазы с близкими, но различными структурами.

Для полупроводниковых фосфидов и арсенидов кремния и германия характерно наличие явно выраженной слоистой структуры, атомы внутри слоев связаны прочными ковалентными связями, а между слоями действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы. Благоприятный размерный

фактор сказывается на легкости антиструктурного разупорядочения в этих фазах, что оказывает определяющее влияние на механизм дефектообразования. Так, доминирующими дефектами являются ионизованные антиструктурные дефекты типа  $A'_B$  и  $B^*_A$ . Изучение микро- $P$ - $T$ - $x$  диаграмм соответствующих систем послужило основой для разработки режимов получения кристаллов с воспроизводимыми свойствами.

В системах с участием олова ( $Sn - B^V$ ) устойчивы фазы со стехиометрией, близкой к  $Sn_4B_3$ . Кроме того, в системе олово – фосфор существуют еще две стабильные фазы  $Sn_3P_4$  и  $SnP_3$ . Для всех бинарных соединений обнаружена близкая кристаллическая структура с пространственной группой  $R\bar{3}m$ , напоминающая структуру элементов подгруппы мышьяка. При этом характерной особенностью структуры также является неравноценность связей. Такая слоистая кристаллическая структура позволяет интеркалировать ионы и молекулы в межслоевое пространство, что определяет практический интерес к этим соединениям.

Изучение температурной зависимости давления насыщенного пара оптико-тензиметрическим методом в комбинации с результатами дифференциального термического анализа позволило построить  $P$ - $T$ - $x$  диаграмму системы Sn – P. Установлены координаты точек четырехфазных равновесий: синтетического ( $Sn_4P_3 + V + L_1 + L_2$ ) и эвтектического ( $L + V + Sn_4P_3 + SnP_3$ ) типа. Показано, что промежуточная фаза  $Sn_3P_4$  образуется только при длительном отжиге образцов при температуре менее 673 К. Отжиг при температуре 753–773 К образца  $Sn_3P_4$ , полученного двухтемпературным методом, приводит к полному разложению его на соседние фазы –  $Sn_4P_3$  и  $SnP_3$ . Обнаружение в бинарной системе Sn – P эвтектического равновесия  $L \leftrightarrow Sn_4P_3 + SnP_3$  ( $T \approx 824$  К) позволяет говорить о существенном отличии полученной нами  $T$ - $x$  диаграммы от данных, имеющих в литературе.

2. Для соединений класса  $A^{IV}B^V$  характерна аналогия между ближайшей координацией атомов в соединениях и их координацией в простых веществах. Таким образом, структурный мотив анионообразователя накладывает большой отпечаток на кристаллохимическое строение фаз. Следствием этого является тот факт, что в тройных системах на основе соединений  $A^{IV}B^V$  с анионным замещением достаточно легко образуются твердые растворы, в то время как при ка-

тионном замещении даже длительный гомогенизирующий отжиг не приводит к появлению заметных областей твердофазной растворимости. В системах Ge – As – P и Si – As – P твердые растворы образуются достаточно легко, хотя из-за различного кристаллохимического строения фосфида и арсенида кремния в последней системе существует гетерофазная область, отвечающая совместному присутствию твердых растворов на основе компонентов.

В тройной системе Sn–As–P существует непрерывный ряд твердых растворов между фосфидом и арсенидом олова состава  $\text{Sn}_4\text{B}_5$  ( $\alpha$ -твердый раствор). Построена T-x диаграмма политермического сечения  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ – $\text{Sn}_4\text{As}_5$ . Перитектический характер плавления арсенида олова и разложение  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  по синтетической схеме приводят к появлению на диаграмме трехфазных областей ( $\text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{SnAs} + \text{L}$ ) и ( $\text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{L}_1 + \text{L}_2$ ). Исследование ряда политермических сечений системы Sn–As–P показало существование широких областей твердофазной растворимости на основе моноарсенида олова ( $\beta$ -твердые растворы) и фазы  $\text{SnP}_3$  ( $\gamma$ -твердые растворы).

Имея в распоряжении данные о фазовых диаграммах нетрудно наметить пути выращивания монокристаллов промежуточных фаз твердых растворов с заданным составом и, следовательно, с заданными свойствами в системах  $\text{A}^{\text{IV}} - \text{B}^{\text{V}}$  и  $\text{A}^{\text{IV}} - \text{B}^{\text{V}} - \text{C}^{\text{V}}$ .

3. Созданы физико-химические основы нового манометрического метода определения P-T-x диаграмм бинарных систем с использованием вспомогательного компонента (ВК). Сформулированы требования к ВК и гетерофазным равновесиям. На основании термодинамического анализа ряда систем установлено, что в ходе тензиметрических исследований равновесий с участием ВК возможно: а) – построение фазовых диаграмм бинарных систем; б) – сканирование областей гомогенности; в) – расчет химических потенциалов компонентов; г) определение интегральных термодинамических свойств. Корректность этих заключений подтверждена экспериментальным манометрическим исследованием и построением фазовых диаграмм бинарных систем Ga – Se, Ga – S, In – S. Определены T-x и  $p_i$ -T  $\mu_{\text{Ga}} - T$ - диаграммы этих систем. Рассчитаны интегральные термодинамические характеристики монохалькогенидов галлия – GaS и GaSe.

4. Предложен и для систем Ga-Se-I и Ga-S-I определен новый тип диаграмм ( $K_p^\# - T$ ,  $K_p^\# - T - x$ ), которые являются основой для опре-

деления условий регулирования нестехиометрии с помощью селективных ХТР, а также используются в уточнении границ областей гомогенности бинарных фаз. Определены области гомогенности моноселенида и моносulfида галлия. Выявлено соответствие данных, получаемых при использовании в роли ВК различных компонентов (Cl, I) и при различных фазовых соотношениях в системах (методы «ВК только в паре» и «метод растворимости газов»).

5. В тензиметрических экспериментах без участия ВК исследованы фазовые диаграммы и области гомогенности промежуточных фаз в системах Si As и Ge As. Проведено сравнение фазовых диаграмм арсенидов германия и кремния с полученными ранее диаграммами монохалькогенидов галлия и индия, основанное на близости структур и характера химических связей в этих группах соединений. Выявлено, что области гомогенности этих соединений объединяет следующая важная особенность: узкие во всем температурном интервале области гомогенности этих соединений имеют резкие (до нескольких процентов) расширения в областях, близких к максимальным температурам плавления фаз. Такое расширение для GaSe приводит к появлению ретроградного солидуса в узком температурном интервале (~ 60 K). Для диарсенида германия такое расширение области гомогенности (до 1.8 мол. % As) происходит в еще меньшем диапазоне температур. Выдвинута гипотеза, согласно которой особенности областей гомогенности рассматриваемых родственных в структурном отношении слоистых фаз связаны с образованием дефектов межслоевого внедрения (т.е., с автоинтеркалированием) при температурах предплавления.

6. Создан и применен новый метод регулирования нестехиометрии с помощью селективных неразрушающих транспортных химических реакций (т.е. с участием ВК). Основа способа состоит во введении или удалении одного из компонентов образца при помощи селективной транспортной химической реакции, проводимой в изо- или неизотермических условиях. Теоретически и экспериментально показано, что направление селективного массопереноса – введение или удаление из образца одного из компонентов – определяется только тремя параметрами: температурами ( $T_2$ ,  $T_1$ ), при которых находится образец и шихта (донор или геттер химически переносимого через газ компонента), и составом шихты ( $x_1$ ). Транспорт прекращается



при достижении стационарных состояний, причем состав регулируемого образца ( $x_2$ ) определяется теми же тремя параметрами ( $T_2, T_1, x_1$ ).

7. На базе метода селективных транспортных химических реакций разработан и применен новый способ направленного синтеза материалов с повышенной реакционной способностью на основе интерметаллидов системы GaNi. Показана возможность повышения эффективности каталитической активности таких дефектных металлов при введении непосредственно в реакционный процесс добавок активаторов ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), удаляющих из материала остатки активирующего компонента (Ga).

8. При помощи новой методики спектрофотометрических исследований, основанной на закаливании равновесий ВК (водорода) с сульфидами индия, исследована фазовая диаграмма системы In-S. Подтверждено существование между фазами  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$  и  $\text{In}_2\text{S}_3'$  (низкотемпературная модификация) узкой гетерогенной области, которая ограничена сверху температурой перитектического распада фазы  $\text{In}_2\text{S}_3'$  (415 °C). Область гомогенности  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$  простирается от ~58.0 мол. % S до ~59.9 мол. % и мало зависит от температуры. (при  $T \leq 725$  °C). Показана тенденция к распаду твердых растворов на основе широкогомогенной фазы  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$  со структурой шпинели. Определены температурные зависимости давления пара серы ( $\text{S}_2$ ) в равновесиях различного характера с участием конденсированных сульфидов индия. Установлена хорошая корреляция между результатами спектрофотометрических исследований по разработанной методике и данными масс-спектрометрического исследования.

9. В ходе применения новой *in situ* спектрофотометрической методики, включающей использование иодидов галлия в качестве ВК, а также в ходе высокотемпературных рентгеновских исследований установлено, что при температурах ниже 825 °C в системе Ga-S не существует промежуточных твердых фаз, кроме GaS и  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . В противоположность этому высокотемпературная часть диаграммы системы Ga-S сложна и содержит, кроме указанных, еще две фазы со стехиометриями от 59 до 60 мол. %.

При завершении настоящего обзора хотелось бы остановиться на вкладе ряда сотрудников в коллективную работу. Огромный вклад внесли работы ближайшего соратника Я. А. Угая Евгения Григорьевича Гончарова. Трудно переоценить значение безвременно ушедшего из жизни А. Е. Попова, чье творчество во многом опреде-

лило успехи окружающих его в конце 80-ых - начале 90-ых гг сотрудников. Хотелось бы отметить работы сотрудников химического факультета ВГУ Т. П. Сушковой, А. В. Косякова, А. В. Наумова, Е. Ю. Проскуриной, Д. Н. Турчена. Без вклада этих специалистов было бы невозможно получить сколь-нибудь значимую долю представленных здесь результатов. Однако нельзя не отметить и тот факт, что все эти специалисты трудились в направлении, заложенном основателем научной школы Я. А. Угаем.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. <http://www.science.vsu.ru/resources/schools/ugai.pdf>
2. Olesinski R. W., Abbaschian G. J. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1985;6(3): 250–254. <https://doi.org/10.1007/bf02880409>
3. Massalski T. B. *Binary alloy phase diagrams*. ASM International: 1986; p. 187.
4. Miller L., Kannewurf C.R. Optical properties of single crystal silicon arsenides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1970;31(4): 849–855. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(70\)90218-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(70)90218-0)
5. Rau J. W., Kannewurf C. R. Optical absorption, reflectivity and electrical conductivity in GeAs. *Physical Review B*. 1977;3(8): 2581–2587. <https://doi.org/10.1103/physrevb.3.2581>
6. Угай Я. А., Гладышев Н. Ф., Гончаров Е. Г. Тензиметрическое исследование системы Ge-As. *Журнал неорганической химии*. 1978;23(4): 1065–1068. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29096579>
7. Гончаров Е. Г., Гладышев Н. Ф., Угай Я. А. Физико-химическая природа промежуточных фаз в системе германий - мышьяк. *Журнал неорганической химии*. 1977;22(7): 1951–1956. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29091830>
8. Угай Я. А., Мирошниченко С. Н., Гончаров Е. Г. Исследование Р-Т-х диаграммы системы Si-As. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1974;10(10): 174–177. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29085699>
9. Попов А. Е., Завражнов А. Ю., Авербах Е. М., Гончаров Е. Г. Р-Т-х диаграмма диарсенида крем-

- ния. *Неорганические материалы*. 1993;29(11): 1458–1461. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29109931>
10. Угай Я. А., Соколов Л. И., Гончаров Е. Г., Макаров В. С. Р-Т-х диаграмма состояния и термодинамика фазовых равновесий в системе кремний – фосфор. *Журнал неорганической химии*. 1987;32(5): 1198–1200. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29121653>
11. Угай Я. А., Семенова Г. В., Соколов Л. И., Гончаров Е. Г. Термическая диссоциация монофосфида кремния. *Журнал неорганической химии*. 1987;32(6): 1459–1462. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29030343>
12. Угай Я. А., Соколов Л. И., Гончаров Е. Г. Термографическое исследование разреза системы Ge-P-Pb. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1973;9(8): 1445–1447. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29085659>
13. Гончаров Е. Г., Соколов Л. И., Угай Я. А. Диаграмма состояния и некоторые термодинамические параметры системы Ge-P. *Журнал неорганической химии*. 1975;20(9): 2452–2454. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29085724>
14. Угай Я. А., Соколов Л. И., Гончаров Е. Г., Пшестанчик В. Р. Р-Т-х диаграмма состояния системы Ge-P и термодинамика взаимодействия компонентов. *Журнал неорганической химии*. 1978;23(7): 1907–1911. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29096578>
15. Угай Я. А., Попов А. Е., Гончаров Е. Г. Область гомогенности арсенида германия. *Журнал неорганической химии*. 1982;27(7): 1782–1787. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29096104>
16. Zavrazhnov A. Yu., Turchen D. N., Goncharov E. G., Fedorova M. V. P-T-X phase diagram of the Ge-As system near germanium diarsenide. *Inorganic Materials*. 1998;34(7): 637–641.
17. Угай Я. А., Попов А. Е., Гончаров Е. Г., Лукин А. Н., Самойлов А. М. Электрофизические свойства и область гомогенности арсенида германия. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1983;19(2): 190–192. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29095704>
18. Гончаров Е. Г., Попов А. Е., Завражнов А. Ю. Полупроводниковые фосфиды и арсениды кремния и германия. *Неорганические материалы*. 1995;31(5): 579–591. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29113633>
19. Лукин А. Н. Электрические свойства моноклинных кристаллов группы  $A^IVB^V$ . *Физико-химические процессы в полупроводниках и на их поверхности*: Сб. ст. / Воронеж: ВГУ; 1981. с. 148–151.
20. Лукин А. Н., Соколов Л. И., Кавецкий В. С. Электрофизические и оптические свойства фосфида германия. *Химия и технология фосфидов и фосфоросодержащих сплавов*: Сб. ст. / Киев: 1979. с. 133–135.
21. Schmetterer C. Interaction of Sn-based solders with Ni(P)-Substrates: The Ni-P, P-Sn and Ni-P-Sn phase diagrams: *Diss. Dr. rer. Nat.* Wien: 2009. 143 p.
22. Schmetterer C., Ganesan R., Ipser H. Interaction of Sn-based solders with Ni(P) substrates: phase equilibria and thermochemistry. In: *Lead-Free Solders: Materials Reliability for Electronics*. 2012. p. 71–118. <https://doi.org/10.1002/9781119966203.ch4>
23. Shevelkov A. V. Thermoelectric materials: an introduction. *Dalton Trans.* 2010;39(4): 977–977. <https://doi.org/10.1039/b924863n>
24. Hashimoto K., Kato Z., Kumagai N., Kamio K., Hirose K. Sn – P alloys for rapid and stable production of tin solution for tin plating. *ECS Transactions*. 2006;1(4): 525–532. <https://doi.org/10.1149/1.2215536>
25. Kim Y., Hwang H., Yoon C. S., Kim M. G., Cho J. Reversible lithium intercalation in teardrop-shaped ultrafine  $SnP_{0.94}$  particles: anode material for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*. 2007;19(1): 92–96. <https://doi.org/10.1002/adma.200600644>
26. Kim Y., Kim Y., Choi A., Woo S., Mok D., Choi N.-S., ... Lee K. T. Tin phosphide as a promising anode material for Na-ion Batteries. *Advanced Materials*. 2014;26(24): 4139–4145. <https://doi.org/10.1002/adma.201305638>
27. Liu S., Zhang H., Xu L., Ma L. Synthesis of hollow spherical tin phosphides ( $Sn_4P_3$ ) and their high adsorptive and electrochemical performance. *Journal of Crystal Growth*. 2016;438: 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.12.018>
28. Liu S., Zhang H., Xu L., Ma L. Solvothermal preparation of tin phosphide as a long-life anode for advanced lithium and sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2016;304: 346–353. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.056>
29. Ueda A., Nagao M., Inoue A., et al. Electrochemical performance of all-solid-state lithium batteries with  $Sn_4P_3$  negative electrode. *Journal of Power Sources*. 2013;244: 597–600. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.061>
30. Liu S., Li S., Li M., Yan L., Li H. Synthesis of tin phosphides ( $Sn_4P_3$ ) and their high photocatalytic activities. *New Journal of Chemistry*. 2013;37(3): 827–833. <https://doi.org/10.1039/C2NJ41068K>
31. Usui H., Sakata T., Shimizu M., Sakaguchi H. Electrochemical Na-insertion/extraction properties of Sn-P anodes. *Electrochemistry*. 2015;83(10): 810–812. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.83.810>
32. Doh C. VASP calculation on lithium reaction to tin phosphides. In: *ECS Meeting Abstracts*. 2014. 255 p. <https://doi.org/10.1149/ma2014-01/2/255>
33. Vivian A. C. The tin-phosphorus system. *Journal of the Institute of Metals*. 1920;23: 325–336.

34. Сушкова Т. П., Кононова Е. Ю., Савинова Ю. А., Дорохина Е. С., Семенова Г. В. Промежуточные фазы в системе Sn – P. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014;16(1): 210–214. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21785802>
35. Проскурина Е. Ю., Семенова Г. В., Завражнов А. Ю., Косяков А. В. P-T-x диаграмма системы Sn – P. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(4): 498–509. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25946590>
36. Sushkova T. P., Proskurina E. Yu., Semenova G. V., Zavrzhnov A. Yu. Thermal stability of tin monophosphide. In: *Science and Education: materials of the XI international research and practice conference*. Apr. 6<sup>th</sup> – 7<sup>th</sup>, 2016. Munich (Germany): 2016;1: 40–45.
37. Семенова Г. В., Проскурина Е. Ю., Сушкова Т. П. T-x диаграмма системы Sn – P. *XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Фундаментальные проблемы химической науки*. Тез. докл. Т. 1. 26–30 сентября, 2016. Екатеринбург: 2016. с. 480.
38. Zavrzhnov A. Yu., Semenova G. V., Proskurina E. Yu., Sushkova T. P. Phase diagram of the Sn - P system. In: *4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC4)*. Abstracts. 28–31 August, 2017. Kishinev: 2017. p. 346.
39. Zavrzhnov A. Yu., Semenova G. V., Proskurina E. Yu., Sushkova T. P. Phase diagram of the Sn - P system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;134(1): 475–481. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7123-0>
40. Shevelyuhina A. V., Semenova G. V., Sushkova T. P. Phase diagram of the Sn – P system at concentration of phosphorus over 70 mol%. In: *XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (RTAC)*. Abstracts. 6 July 2020, Moscow (Russia). Moscow: 2020. p. 194.
41. Guo J., Liu Y., Ma Y., Zhu E., Lee S., Lu Z., ... Duan X. Few-layer GeAs field-effect transistors and infrared. *Advanced Materials*. 2018;30(21): 1705934. <https://doi.org/10.1002/adma.201705934>
42. Lee K., Synnestvedt S., Bellard M., Kovnir K. GeP and  $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)(\text{P}_{1-y}\text{Ge}_y)$  ( $x \approx 0.12$ ,  $y \approx 0.05$ ): Synthesis, structure, and properties of two-dimensional layered tetrel phosphides. *ChemInform*. 2015;46(18): 62–70. <https://doi.org/10.1002/chin.201518016>
43. Lee K., Kamali S., Ericsson T., Bellard M., Kovnir K. GeAs: Highly anisotropic van der Waals thermoelectric material. *Chemistry of Materials*. 2016;28(8): 2776–2785. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00567>
44. Pomerantseva E., Resini C., Kovnir K., Kolen'ko Yu. Emerging nanostructured electrode materials for water electrolysis and rechargeable beyond Li-ion batteries. *Advances in Physics: X*. 2017;2 (2): 211–253. <https://doi.org/10.1080/23746149.2016.1273796>
45. Zhao T., Sun Y., Shuai Z., Wang D. GeAs<sub>2</sub>: A IV–V group two-dimensional semiconductor with ultralow thermal conductivity and high thermoelectric efficiency. *Chemistry of Materials*. 2017;29(15): 6261–6268. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01343>
46. Проскурина Е. Ю., Семенова Г. В., Сушкова Т. П. Фазовые равновесия в системе Ge-As-Bi. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2018;4: 27–34. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36664319>
47. Семенова Г. В., Кононова Е. Ю., Сушкова Т. П. Политермический разрез Ge – SnAs системы Ge–Sn–As. *Журнал неорганической химии*. 2014;59(12): 1764–1768. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14120228>
48. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Проскурина Е. Ю. Политермический разрез Sn – GeAs системы Sn – As – Ge. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2015;1: 49–53. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23478462>
49. Проскурина Е. Ю., Семенова Г. В., Сушкова Т. П. Топологическая схема фазовых равновесий в системе Sn – As – Ge. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(2): 241–247. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26023376>
50. Проскурина Е. Ю., Макагонов В. А., Семенова Г. В., Сушкова Т. П. Легирование оловом моноарсенида германия. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2018;2: 41–47. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35350430>
51. Semenova G., Proskurina E., Sushkova T., Semenova V. Phase diagram of the Sn–As–Ge system. *Acta Chimica Slovenica*. 2018;65(3): 662–669. <https://doi.org/10.17344/acs.2018.4333>
52. Семенова Г. В., Забахидзе Г. Е., Гончаров Е. Г. Политермический разрез SiAs-GeAs. *Журнал неорганической химии*. 1997;42(10): 1744–1745. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29054174>
53. Семенова Г. В., Забахидзе Г. Е., Гончаров Е. Г. Анализ фазовых равновесий в системе Si-Ge-As. *Журнал неорганической химии*. 1998;43(9): 1549–1551. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29054411>
54. Угай Я. А., Муравьева С. Н., Гончаров Е. Г. Диаграмма состояния системы GeAs-GeP. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1972;8(9): 1665–1666.
55. Мещанинова Л. Н., Гончаров Е. Г., Угай Я. А. P-T-x диаграмма состояния системы SiAs-SiP. *Журнал неорганической химии*. 1980;25(11): 3084–3088. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29096734>

56. Угай Я. А., Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Лазарев В. Б. *Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом*. М.: Наука; 1989. 233 с.
57. Угай Я. А., Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. Р-Т-х диаграмма состояния системы сурьма - мышьяк. *Журнал неорганической химии*. 1985;30(6): 1532–1535. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=28991560>
58. Угай Я. А., Семенова Г. В., Самойлов А. М., Гончаров Е. Г. Анализ фазовых равновесий в системе Sb-As. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1987;23(9): 1434–1437. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29030335>
59. Угай Я. А., Семенова Г. В., Гончаров Е. Г., Берендт Э. Исследование Р-Т-х диаграммы системы фосфор – мышьяк экстраполяционным методом. *Журнал неорганической химии*. 1979;24(12): 3344–3346. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=28999582>
60. Угай Я. А., Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. Расчет состава пара в системе фосфор - мышьяк. *Журнал физической химии*. 1979;53(4): 1019–1020. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=28998458>
61. Угай Я. А., Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе фосфор – мышьяк. *Журнал физической химии*. 1986;60(12): 2952–2954. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29003620>
62. Krebs H., Weitz H., Worms K. H. Uber die strukture und eigenschaften der halbmetalls. *Zeitschrift for anorganische und allgemeine Chemie*. 1955;280(1/3): 119–133. <https://doi.org/10.1002/zaac.19552800110>
63. Krebs H., Holz W., Worms K. H. Eine neue rhombische arsen modifikation und ihre mischkristallbildung mit schwarzen phosphor. *Chemische Berichte*. 1957;90(6): 1031–1037. <https://doi.org/10.1002/cber.19570900624>
64. Pang J., Bachmatiuk A., Yin Y., Trzebicka B. Applications of phosphorene and black phosphorus in energy conversion and storage devices. *Advanced Energy Materials*. 2018;8(8): 1702093. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702093>
65. Zeng J., Cui P., Zhang Z. Half layer by half layer growth of a blue phosphorene monolayer on a GaN(001) substrate. *Physical Review Letters*. 2017;118(4): 46101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.046101>
66. Niu T. New properties with old materials: Layered black phosphorous. *Nano Today*. 2017;12: 7–9. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.08.013>
67. Zhu Z., Tománek D. Semiconducting layered blue phosphorus: A computational study. *Physical Review Letters*. 2014;112(17): 176802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.176802>
68. Osters O., Nilges T., Bachhuber F., Pielnhofer F, Weihrich R., Schöneich M., Schmidt P. Synthesis and identification of metastable compounds: Black arsenic – science or fiction? *Angewandte Chemie International Edition*. 2012;51(12): 2994–2997. <https://doi.org/10.1002/anie.201106479>
69. Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Калюжная М. И. Термографическое исследование фазовой диаграммы системы Ge-As-P. *Журнал неорганической химии*. 1992;37(8): 1895–1897. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29031293>
70. Семенова Г. В., Морозова А. А., Гончаров Е. Г., Долгополова Э. А. Система Ge -As - P. *Журнал неорганической химии*. 1997;42(2): 322–324. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29054134>
71. Семенова Г. В., Морозова А. А., Гончаров Е. Г. Термодинамический анализ Р-Т-х-у фазовой диаграммы системы Ge-As-P. *Журнал неорганической химии*. 1993;38(12): 2023–2025. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29029850>
72. Гончаров Е. Г., Семенова Г. В. Калюжная М. И., Соловьев Н. Е. Политермический разрез SiAs – SiP. *Журнал неорганической химии*. 1993;38(4): 709–710. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29029856>
73. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Долгополова Э. А., Морозова А. А. Твердые растворы в системе SiAs – SiP. *Журнал неорганической химии*. 2003;48(4): 582–584. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17278755>
74. Семенова Г. В., Морозова А. А., Гончаров Е. Г. Анализ фазовых равновесий в системе Si-As-P. *Журнал неорганической химии*. 1995;40(4): 658–660. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29053410>
75. Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. *Твердые растворы с участием элементов пятой группы*. М.: Изд. МФТИ; 2000. 160 с.
76. Семенова Г. В., Кононова Е. Ю., Сушкова Т. П. Политермический разрез  $\text{Sn}_4\text{P}_5\text{-Sn}_4\text{As}_3$ . *Журнал неорганической химии*. 2013;58(9): 1112–1114. <https://doi.org/10.1134/S0036023613090192>
77. Kononova E. Yu., Sinyova S. I., Semenova G. V., Sushkova T. P. Phase equilibria in the Sn-As-Ge and Sn-A -P systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014;117(3):1171–1177. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3883-3>
78. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Зинченко Е. Н., Якунин С. В. Растворимость фосфора в моноарсениде олова. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(4): 644–649. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/639>
79. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Тарасова Л. А., Проскурина Е. Ю. Фазовые равновесия в системе Sn-As-P при концентрациях олова менее 50 мол. % *Конденсированные среды и межфазные границы*.

- 2017;19(3): 408–416. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/218>
80. Сушкова Т. П., Шевелюхина А. В., Семенова Г. В., Проскура Е. Ю. Политермический разрез SnAs–P тройной системы Sn–As–P. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(2): 287–295. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/766>
81. Liu C.-W., Dai J.-J., Wu S.-K., Diep N.-Q., Huynh S.-H., Mai T.-T., ... Luc H.-H.. Substrate-induced strain in 2D layered GaSe materials grown by molecular beam epitaxy. *Scientific Reports*. 2020;10(1): 12972. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69946-4>
82. Zhou X., Cheng J., Zhou Y., Cao T., Hong H., Liao Z., ... Yu D. Strong second-harmonic generation in atomic layered GaSe. *Journal of the American Chemical Society*. 2015;137(25): 7994–7997. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04305>
83. Olmstead M. A., Ohuchi F. S., Group III selenides: Controlling dimensionality, structure, and properties through defects and heteroepitaxial growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2021;39(2): 020801. <https://doi.org/10.1116/6.0000598>
84. Marvan P., Mazánek V., Sofer Z. Shear-force exfoliation of indium and gallium chalcogenides for selective gas sensing applications. *Nanoscale*. 2019;11(10): 4310–4317 <https://doi.org/10.1039/C8NR09294J>
85. Woods-Robinson R., Han Y., Zhang H., Ablekim T., Khan I., Persson K. A., Zakutayev A. Wide band gap chalcogenide semiconductors. *Chemical Reviews*. 2020;120(9): 4007–4055. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00600>
86. Zavrazhnov A. Yu., Turchen D. N., Goncharov E. G., Zlomanov V. P. Manometric method for the study of P-T-x diagrams. *Journal of Phase Equilibria*. 2001;22(4): 482–490. <https://doi.org/10.1361/105497101770333063>
87. Завражнов А. Ю. Исследование P-T-x-диаграмм халькогенидов галлия при помощи вспомогательного компонента. *Журнал неорганической химии*. 2003;48(10): 1722–1736. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17315234>
88. Косяков А. В., Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Сергеева А. С. Уточнение фазовой диаграммы системы In-S по данным спектрофотометрических исследований равновесия между сульфидами индия и водородом. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2009;2: 28–39. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12992199>
89. Косяков А. В., Завражнов А. Ю., Наумов А. В. Уточнение фазовой диаграммы системы In-S с помощью спектрофотометрического исследования равновесия водорода с сульфидами индия. *Неорганические материалы*. 2010;46(4): 398–401. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13724715>
90. Zavrazhnov A. Y., Kosyakov A. V., Naumov A. V., Sergeeva A. V., Berezin S. S. Study of the In-S phase diagram using spectrophotometric characterization of equilibria between hydrogen and indium sulfides. *Thermochimica Acta Journal*. 2013;566: 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.031>
91. Zavrazhnov A. Y., Turchen D. N., Naumov A. V., Zlomanov V. P. Chemical transport reactions as a new variant of the phase composition control. *Journal of Phase Equilibria*. 2003;24(4): 330–339. <https://doi.org/10.1361/105497103770330316>
92. Zavrazhnov A. Y., Turchen D. N., Naumov A. V., Zlomanov V. P. Chemical vapor transport as a means of controlling the composition of condensed phases. *Inorganic Materials*. 2004;40(2): 101–127. <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0056-6>
93. Сидей В. И., Наумов А. В., Турчен Д. Н., Чукичев В. М. Управление составом моноселенида галлия в пределах области гомогенности и диагностика нестехиометрии GaSe. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2004;6(4): 322–325. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29833369>
94. Zavrazhnov A. Yu., Zartsyn I. D., Naumov A. V., Zlomanov V. P., Davydov A. V. Composition control of low-volatile solids through chemical vapor transport reactions. I. Theory of selective chemical vapor transport. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2007;28(6): 510–516. <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9200-0>
95. Zavrazhnov A., Naumov A., Sidey V., Pervov V. Composition control of low-volatile solids through chemical vapor transport reactions. III. The example of gallium monoselenide: Control of the polytypic structure, non-stoichiometry and properties. *Thermochimica Acta Journal*. 2012;527: 118124. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.10.012>
96. Zavrazhnov A. Yu., Naumov A., Riazhskikh M., Pervov V. Chemical vapor transport for the control of composition of low-volatile solids: II. The composition control of indium sulfides: Technique of the charge dilution. *Thermochimica Acta Journal*. 2012;532: 96102. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.10.004>
97. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Сергеева А. В., Сидей В. И. Селективный химический транспорт как метод управления составом нестехиометрических сульфидов индия. *Неорганические материалы*. 2007;43(11): 1303–1315. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9553787>
98. Zavrazhnov A. Yu., Naumov A., Sergeeva A., Semenov V., Pervov V. Novel approach to the design of optoelectronic heterostructures based on copper and indium sulfides. *J. Fudan University (Fudan Xuebao, China)*. 2007;46(5): 730.

99. Косяков А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю., Березин С. С., Малыгина Е. Н., Завражнов А. Ю. Т-х-диаграмма системы Ga – Se в диапазоне составов 48.0 – 61.5 мол. % Se по данным термического анализа. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 519–527. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2363>

100. Березин С. С., Березина М. В., Завражнов А. Ю., Сергеева А. В., Сидей В. И. Фазовые превращения моно- и сескисульфидов индия по данным новой статистической методики термического анализа. *Неорганические материалы*. 2013;49(6): 590–599. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13060018>

101. Березин С. С., Завражнов А. Ю., Спесивцева А. П., Окушко А. И. Синтез монокристаллов сульфидов железа из галогенидных расплавов при контролируемом давлении паров серы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(4): 412–416. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25946576>

102. Zavrzhnov A. Y., Naumov A., Kosyakov A., Berezin S., Volkov V., Sergeeva A. The iron sulfides crystal growth from the halide melts. *Materials Research*. 2018;21(4): e20170648. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0648>

103. Zavrzhnov A., Naumov A., Kosykov A., Kovgin Y. New way of the skeletal metal synthesis. *J. Fudan University (Fudan Xuebao, China)*. 2007;46(5): 786.

104. Косяков А. В., Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Зломанов В. П., Назарова А. А. Изменение составов интерметаллидных фаз, перспективных для создания катализаторов. *Неорганические материалы*. 2007;43(11): 1336–1342. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9553792>

105. Косяков А. В., Завражнов А. Ю. Равновесие никеля и твердых растворов галлия в никеле с монооксидом углерода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(1): 68–79. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29033318>

106. Завражнов А. Ю., Косяков А. В., Сергеева А. В., Березин С. С., Черненко К. К. Высокотемпературная in situ спектродетекция пара как статический вариант тензиметрического метода. Исследование равновесий на примере системы

Ga-I. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(4): 417–436. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25946578>

107. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Малыгина Е. Н., Косяков А. В. Давление насыщенного пара монохлорида индия по данным спектродетекции и нуль-манометрии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 60–71. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/717>

108. Березин С. С. Фазовые равновесия в системах Fe – S, Ga – S и синтез сульфидов галлия и железа с использованием галогенидов FeX<sub>2</sub> (X ≠ F) и GaI<sub>3</sub>. *Дисс.... канд. хим. наук / Воронеж: Воронежский государственный университет*; 2018. 239 с. Режим доступа: <https://www.disscat.com/content/fazovye-ravnovesiya-v-sistemakh-fe-s-ga-s-i-sintez-sulfidov-galliya-i-zheleza-s-ispolzovanie>

109. Zavrzhnov A. Y., Berezin S. S., Kosykov A., Naumov A., Berezina M., Brezhnev N. The phase diagram of the Ga–S system in the concentration range of 48.0–60.7 mol%. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;134(1): 483–492. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7124-z>

110. Волков В. В., Сидей В. И., Наумов А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю., Малыгина Е. Н., Завражнов А. Ю. Высокотемпературная кубическая модификация сульфида галлия (xS = 59 мол %) и Т, х-диаграмма системы Ga – S. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 37–50. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/715>

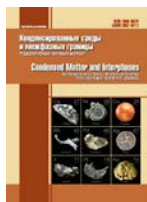
### Информация об авторах

Семенова Галина Владимировна, д. х. н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [semen157@chem.vsu.ru](mailto:semen157@chem.vsu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3877-985X>.

Завражнов Александр Юрьевич, д. х. н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [Alzavr08@rambler.ru](mailto:Alzavr08@rambler.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0241-834X>.

Поступила в редакцию 24.06.2021; одобрена после рецензирования 15.07.2021; принята к публикации 15.08.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.





## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.47; 544.164

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3528>

## Технологические особенности метода жидкофазной эпитаксии при выращивании гетероструктур InP/GaInAsP

М. Г. Васильев<sup>✉</sup>, А. М. Васильев, А. Д. Изотов<sup>✉</sup>, Ю. О. Костин, А. А. Шелякин

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, Москва 119991, Российская федерация*

### Аннотация

Полупроводниковые приборы квантовой электроники на основе гетероструктур InP/GaInAsP требуют создания бездефектных чипов излучающих и фотоприемных устройств. Получение таких чипов невозможно без тщательной технологической проработки ростовых процессов эпитаксиальных структур. Одной из важных проблем роста таких структур являются ростовые дефекты, связанные с процессом диссоциации поверхности фосфида индия в ходе выращивания этих структур. Целью работы является изучение процесса и механизма деструкции (диссоциации) поверхности подложек фосфида индия в диапазоне температур роста структур, а также изучение способов и приемов, позволяющих минимизировать процесс диссоциации поверхности фосфида индия.

В работе приводятся исследования процессов роста гетероструктур InP/GaInAsP из жидкой фазы с учетом деградиационных процессов ростовой поверхности и механизмов образования дефектов диссоциации. Проанализированы схемы процесса диссоциации InP на поверхности подложки, а также образование дефектной поверхности подложки. Одновременно показаны технологические приемы, позволяющие минимизировать диссоциацию соединения поверхности в ходе процесса жидкофазной эпитаксии. Предложена оригинальная конструкция графитовой кассеты, позволяющей минимизировать диссоциацию подложки фосфида индия в процессе жидкофазной эпитаксии.

**Ключевые слова:** гетероструктуры, ростовые дефекты, лазерные диоды, фосфид индия, зарощенные гетероструктуры, канал в подложке

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

**Для цитирования:** Васильев М. Г., Васильев А. М., Изотов А. Д., Костин Ю. О., Шелякин А. А. Технологические особенности метода жидкофазной эпитаксии при выращивании гетероструктур InP/GaInAsP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 374–379. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3528>

**For citation:** Vasil'ev M. G., Vasil'ev A. M., Izotov A. D., Kostin Yu. O., Shelyakin A. A. Technological features of the method of liquid-phase epitaxy when growing InP/GaInAsP heterostructures. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 374–379. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3528>

✉ Васильев Михаил Григорьевич, e-mail: [mgvas@igic.ras.ru](mailto:mgvas@igic.ras.ru)

✉ Изотов Александр Дмитриевич, e-mail: [izotov@igic.ras.ru](mailto:izotov@igic.ras.ru)

© Васильев М. Г., Васильев А. М., Изотов А. Д., Костин Ю. О., Шелякин А. А., 2021.



## 1. Введение

Процесс жидкофазного эпитаксиального роста является гетерогенным процессом, происходящим на поверхности раздела фаз жидкость – твердое тело. Анализ условий контакта подложки с неравновесной жидкой или газообразной фазой [1–3] указывает на сложность контактных явлений, происходящих на поверхности раздела. В связи с этим подготовка подложек фосфида индия для эпитаксиального выращивания может оказать решающее значение для выращивания структур [4, 5], необходимых для изготовления приборов квантовой электроники. Твердые растворы InGaAsP широко используются для получения приборов квантовой электроники, лазерных диодов, суперлюминесцентных источников излучения и фотоприемных устройств [6–10]. Основная область применения этих приборов – это системы передачи оптических сигналов по кварцевому волокну [11, 12], оптоволоконные сенсоры контроля окружающей среды [12, 13], оптическая когерентная томография [14, 15], системы навигации и приборостроения [16, 17]. Создание подобных приборов требует получение высококачественных эпитаксиальных слоев гетероструктур InP/GaInAsP на подложках фосфида индия, что, в свою очередь, заставляет уделять особое внимание качеству ростовой поверхности подложек перед эпитаксиальным наращиванием. Подобные структуры в основном выращивают изопериодными к InP. Особое внимание следует обращать на состояние исходной подложки InP перед и в ходе процесса жидкофазной эпитаксии в температурном диапазоне 675–600 °С. В связи с тем, что фосфид индия в своем составе имеет легколетучий компонент



**Рис. 1.** Диссоциация фосфида индия на поверхности пластины

фосфор, при эпитаксиальном росте происходит диссоциация подложки с появлением характерных дефектов в виде ограненных углублений с каплями индия (рис. 1). В ходе эпитаксиального роста эти дефекты прорастают в эпитаксиальную структуру, что приводит к низкому качеству изготавливаемых приборов.

Целью работы является изучение процесса и механизма деструкции (диссоциации) поверхности подложек фосфида индия в диапазоне температур роста структур, а также изучение способов и приемов, позволяющих минимизировать процесс диссоциации поверхности фосфида индия.

## 2. Экспериментальная часть

Микроскопические исследования доказывают существование эффекта растворения подложки фосфида индия раствором-расплавом (rrr) при выращивании эпитаксиальных слоев InP и InGaAsP методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ). Эффект rrr, может проявляться в виде углублений с каплями In или канавок с каплями In на поверхности как подложек InP, так и на выращенных слоях в системе InP/InGaAsP. В дальнейшем этот эффект негативно сказывается при получении слоев в гетероструктурах InP/InGaAsP. Процесс создания полупроводниковых чипов для лазерных диодов, фотодиодов и светодиодов включает операции по нанесению диэлектрических маскирующих покрытий. Диэлектрические покрытия применяются при изготовлении лазерных диодов полосковой конструкции [18]. Известно [19], что интенсификация процессов фосфатообразования на поверхности InP приводит к формированию наноразмерных диэлектрических пленок, удельное сопротивление которых достигает  $10^{10}$  Ом·см, что резко снижает токи утечки через изолирующую пленку и приводит к повышению квантовой эффективности излучения лазерных диодов и снижению темновых токов в фотодиодах на основе гетероструктур InP/GaInAsP.

В связи с этим становится очевидным, что качество поверхности выращенных эпитаксиальных гетероструктур InP/GaInAsP становится решающим при создании чипов для приборов.

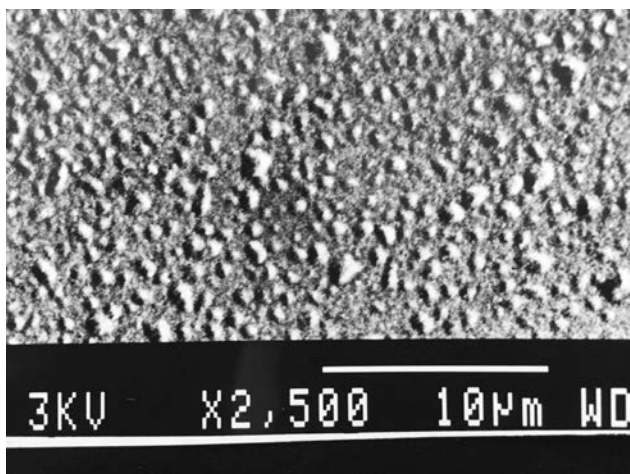
Процесс формирования многослойной гетероструктуры в системе InP/InGaAsP методом ЖФЭ начинается с подъема температуры внутри кварцевого реактора до 675 °С в атмосфере  $H_2$ . Подложка располагается в графитовой кассете (рис. 2) в подложкодержателе. Подъем тем-



**Рис. 2.** Графитовая кассета для выращивания слоев в InP/InGaAsP на подложках InP

пературы в интервале 600–675 °С происходит за 10 минут. Затем в течение 30 минут производится выдержка при 675 °С и выход на изотермический режим. Далее в течение 20 минут создается переохладение на 10–15 градусов до температуры начала роста 660 °С. Подложка находится при повышенной температуре в течение ~1 часа в атмосфере сухого H<sub>2</sub> с точкой росы –80 °С.

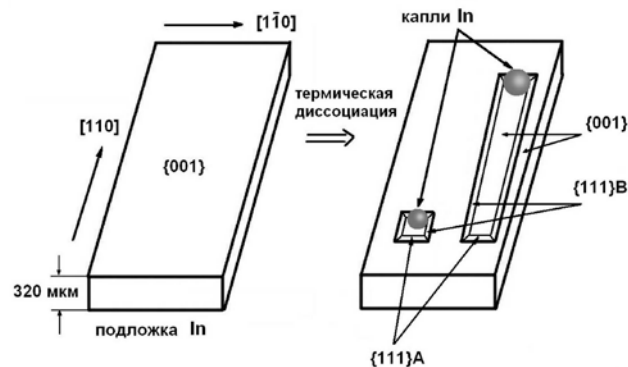
Соединение InP имеет кристаллическую структуру типа сфалерита, в решетке которого вследствие чередования атомов двух видов отсутствует инверсионная симметрия. Это приводит к тому, что в кристаллах направления <111> оси являются полярными, что в свою очередь приводит к различию между плоскостями А(111) и В(111). Кристаллографическая плоскость {111} состоит из двух геометрических плоскостей, каждая из которых содержит атомы только одного вида, в результате чего на внешнюю поверхность кристаллографических плоскостей выходят атомы либо 3, либо 5 групп. Атомы 5 группы (поверхность В) используют для установления связей с решеткой только три из имеющихся пяти валентных электронов и располагают, та-



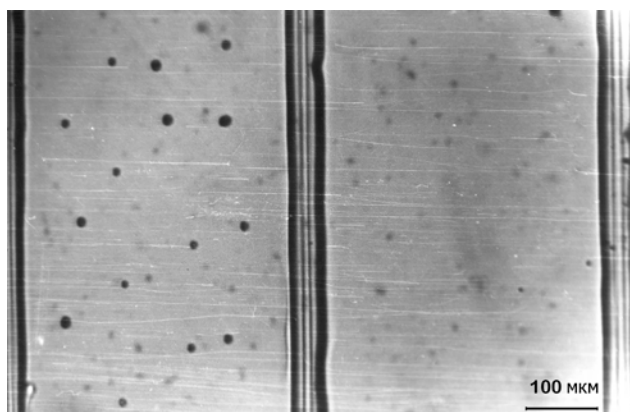
**Рис. 3.** Капли индия на поверхности подложки InP

ким образом, двумя электронами, способными взаимодействовать с частицами внешней фазы. Атомы 3 группы, населяющие поверхность А, используют все три валентных электрона на установления связи с решеткой. В связи с этим поверхности В более реакционноспособны, чем поверхности А, что приводит к диссоциации фосфида индия при проведении процессов эпитаксиального роста.

Процесс диссоциации представлен на рис. 3. В ходе проведения экспериментальных работ по росту гетероструктур мы выяснили, что образование и перемещение капли индия происходит в определенном направлении. При этом углубления или канавка ограняются плоскостями {111}А и {111}В одновременно. Практически, после высокотемпературной выдержки подложка покрывается микро профилем в виде ямок травления, возникших в результате диссоциации фосфида индия. Эффект образования углубления или канавки при повышенной температуре в результате потери поверхностью фосфора и выделения капли индия назовем эффектом растворения раствором-расплавом «ррр». Схематично эффект «ррр» представлен на рис. 4. Исследования, проведенные в [20], показали, что плоскости {001}А и {111}В будут расти со скоростью 0.2 мкм/°С и 0.4 мкм/°С соответственно, а плоскость {111}А только со скоростью 0.1 мкм/°С. Таким образом, плоскости {111}А будут препятствовать зарастанию углублений и канавок и огранять их по всей толщине выращиваемого слоя. При этом из одного углубления или одной канавки получится два углубления, расположенные симметрично друг против друга (рис. 5). Схематично это представлено на рис. 6.



**Рис. 4.** Схема процесса диссоциации InP на поверхности подложки



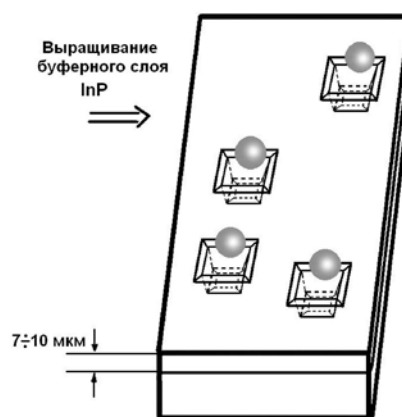
**Рис. 5.** Выращивание буферного слоя InP на поверхности подложки, со следами диссоциации

С целью исключения эффекта «ррр» был предложен ряд технологических приемов:

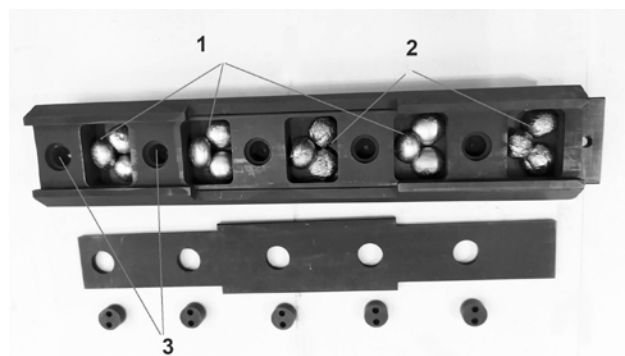
- снижение ростовой температуры выращивания эпитаксиальных гетероструктур в системе InP/InGaAsP с 675 до 610 °С без ущерба структурным свойствам эпитаксиальных слоев и электрофизическим параметрам будущих приборов;
- оптимизация расхода тока  $H_2$  с 10 л/час до 2–4 л/час;
- оптимизация конструкции графитового контейнера, позволяющего создавать дополнительный квазизамкнутый объем для создания парциального давления фосфора в процессе выращивания гетероструктуры InP/GaInAsP;
- быстрое охлаждение ростовой системы с ростовой кассетой.

Известно [21], что фосфид индия имеет значительную растворимость в расплаве олова. В связи с этим готовился специальный раствор-расплав фосфида индия в олове, который помещался в квазизамкнутый объем ростовой кассеты (рис. 7) и служил источником парциального давления фосфора в ходе эпитаксиального роста. Кроме того, непосредственно перед началом процесса роста подложку фосфида индия подтравливали разбавленным на 50 % раствором-расплавом In–InP, что позволяло стравить от 3 до 5 мкм нарушенного слоя фосфида индия.

После окончания процесса роста с целью снижения диссоциации выращенных эпитаксиальных слоев проводили резкое охлаждение графитовой кассеты со скоростью охлаждения 20–30 градусов в минуту путем сдвига нагревательной печи. Предложенный технологический процесс позволил получить зеркально гладкие слои с плотностью ростовых дефектов не более  $5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ .



**Рис. 6.** Схема образования углублений в процессе выращивания буферного слоя InP



**Рис. 7.** Графитовая кассета с квазизамкнутыми объемами: 1 – раствор-расплав InP; 2 – раствор-расплав InGaAsP; 3 – резервуары для повышения парциального давления фосфора

### 3. Заключение

Эффект растворения раствором-расплавом (ррр) присутствует на протяжении всего процесса выращивания методом жидкофазной эпитаксии в системе InP/InGaAsP на подложках InP. Этот эффект является крайне нежелательным и обусловлен полярностью плоскостей {111}А и {111}В, которая ярко проявляется при выращивании буферных слоев InP. Семейство плоскостей {001} и {111}В выравнивают углубления и канавки, а семейство плоскостей {111}А с плоскостями {001} и {111}В ограняют их. В результате срачивания плоскостей {111} в углублении происходит огранка их с двух сторон плоскостями {111}А на высоту буферного слоя. Из одного углубления получается два симметричных углубления меньшего размера. В итоге эти углубления пронизывают всю выращенную структуру. Это приводит к структурным дефектам эпитаксиальных слоев и коротким замыканиям *p-n* переходов. Такие гетероструктуры приводят к вы-

сокому проценту брака при изготовлении полупроводниковых приборов и невозпроизводимости электрофизических параметров по площади эпитаксиальной пластины.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.* 2016; XXX.6(175). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева; 2016. 118 с.
2. Клындюк А. И. *Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей.* Минск: БГТУ; 2011. 317 с. ISBN 978-985-530-054-1.
3. Саидов А. С., Усмонов Ш. Н., Саидов М. С. Жидкофазная эпитаксия твердого раствора замещения  $(\text{Si}_2)_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs})_y$  ( $0 \leq x \leq 0.91$ ,  $0 \leq y \leq 0.94$ ) и некоторые электрофизические свойства. *Физика и техника полупроводников.* 2015;49(4): 557–560. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24195155>
4. Алфимова Д. Л., Лунин Л. С., Лунина М. Л., Казакова А. Е., Пашенко А. С. Синтез из жидкой фазы изопараметрических твердых растворов  $\text{AlGaInAsP}$  на подложках фосфида индия и их свойства. *Неорганические материалы.* 2019;55(6): 573–581. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19060010>
5. Васильев М. Г., Васильев А. М., Изотов А. Д., Шелякин А. А. Подготовка подложек фосфида индия для выращивания эпитаксиальных слоев. *Неорганические материалы.* 2018;54(11): 1174–1177. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18110155>
6. Лешко А. Ю., Лютецкий А. В., Пихтин Н. А., Слипченко С. О., Соколова З. Н., Фетисова Н. В., Голикова Е. Г., Рябоштан Ю. А., Тарасов И. С. Мощные одномодовые лазерные диоды на основе квантово-размерных  $\text{InGaAsP/InP}$ -гетероструктур ( $\lambda = 1.3\text{--}1.6$  мкм). *Физика и техника полупроводников.* 2002;36(11): 1393–1399. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21323921>
7. Дикарева Н. В., Звонков Б. Н., Самарцев И. В., Некоркин С. М., Байдусь Н. В., Дубинов А. А. Лазерный GaAs-диод с волноводными квантовыми ямами  $\text{InGaAs}$ . *Физика и техника полупроводников.* 2019;53(12): 1718–1720. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.12.48633.9238>
8. Ладугин М. А., Гультиков Н. В., Мармалюк А. А., Коняев В. П., Соловьева А. В. Непрерывные лазерные диоды на основе эпитаксиально-интегрированных гетероструктур  $\text{InGaAs/AlGaAs/GaAs}$ . *Квантовая электроника.* 2019;49(10): 905–908. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41537643>
9. Журавлев К. С., Гишинский А. М., Чистохин И. Б., Валишева Н. А., Дмитриев Д. В., Торопов А. И., Аксенов М. С., Чиж А. Л., Микитчук К. Б. Мощные СВЧ-фотодиоды на основе гетероструктур  $\text{InAlAs/InGaAs}$ , синтезируемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии. *Журнал технической физики.* 2021;91(7): 1158–1163. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.07.50957.347-20>
10. Минтаиров С. А., Нахимович М. В., Салий Р. А., Шварц М. З., Калужный Н. А. Увеличение коэффициента полезного действия фотопреобразователей лазерного излучения диапазона 520–540 nm на основе гетероструктур  $\text{GaInP/GaAs}$ . *Письма в журнал технической физики.* 2021;(6): 29–31. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.06.50755.18619>
11. Жуков А. Е., Ковш А. Р. Полупроводниковые лазеры на основе квантовых точек для систем оптической связи. *Квантовая электроника.* 2008;38(5): 409–423. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23451550>
12. Мармалюк А. А., Иванов А. В., Курносков В. Д., Курносков К. В., Ладугин М. А., Лобинцов А. В., Падалица А. А., Романцевич В. И., Рябоштан Ю. Л., Сажошников С. М., Светогоров В. Н., Симаков В. А. Полупроводниковые лазеры на основе  $\text{AlGaInAs/InP}$  с повышенным электронным барьером. *Квантовая электроника.* 2019;49(6): 519–521. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=38487792>
13. Borda C., DuToit D., Duncan H., Nikles M. External pipeline leak detection based on fiber optic sensing for the kinesis 12"–16" and 16"–20" pipe-in-pipe system. External pipeline leak detection based on fiber optic sensing for the kinesis 12"–16" and 16"–20" pipe-in-pipe system. In: *Volume 1: Design and Construction; Environment; Pipeline Automation and Measurement. 10th International Pipeline Conference.* 2014;IPC2014–33375: V001T09A016. <https://doi.org/10.1115/ipc2014-33375>
14. Song J. H., Cho S. H., Han I. K., Hu Y., Heim P. J. S., Johnson F. G., Stone, D. R., Dagenais M. High-power broad-band superluminescent diode with low spectral modulation at 1.5- $\mu\text{m}$  wavelength. *IEEE Photonics Technology Letters.* 2000;12(7): 783–785. <https://doi.org/10.1109/68.853499>
15. Han I. C., Jaffe G. J. Evaluation of artifacts associated with macular spectral-domain optical coherence tomography. *Ophthalmology.* 2010;117(6): 1177–1174. <https://doi.org/10.1016/j.ophtha.2009.10.029>

16. Jiao Y. G., Nishiyama N., van der Tol J., van Engelen J., Pogoretskiy V., Reniers S., Abbas Kashi A., Wang Y., Calzadilla V. D., Spiegelberg M. Show InP membrane integrated photonics research. *Semiconductor Science and Technology*. 2021;36(1): 013001. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/abcadd>

17. Hou C. -C., Chen H. -M., Zhang J. -C., Zhuo N., Huang Y.-Q., Hogg R. A., Childs D. TD, Ning J. -Q., Wang Z.-G., Liu F. -Q., Zhang Z. -Y. Near-infrared and mid-infrared semiconductor broadband light emitters. *Light: Science & Applications*. 2018;(7): 17170. <https://doi.org/10.1038/lsa.2017.170>

18. Светиков В. В., Кононов М. А. Исследование лазерной генерации лазерного диода с широким полосковым контактом в асимметричном V-резонаторе со спектрально неселективным зеркалом обратной связи. *Квантовая электроника*. 2018;48(8): 706–710. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=35659239>

19. Миттова И. Я., Сладкопепцев Б. В., Самсонов А. А., Томина Е. В., Андреев С. Ю. Синтез и свойства наноразмерных пленок, сформированных термоокисидированием  $MnO_2/InP$  под воздействием  $Mn_3(PO_4)_2$ . *Неорганические материалы*. 2019;55(9): 969–974. <https://doi.org/10.1134/s0002337x19090070>

20. Васильев М. Г., Изотов А. Д., Маренкин С. Ф., Шелякин А. А. Создание профилированных поверхностей на фосфиде индия для торцевых светоизлучающих приборов. *Неорганические материалы*. 2019;55(2): 143–147. <https://doi.org/10.1134/s0002337x19010172>

21. Suchikova Y. Porous indium phosphide: preparation and properties. In: Aliofkhaezai M., Makhlof A. (eds). *Handbook of Nanoelectrochemistry*. Springer, Cham.: 2015. p. 283–305. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0\\_28](https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0_28)

### Информация об авторах:

*Васильев Михаил Григорьевич*, д. т. н., профессор, заведующий лабораторией полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация, e-mail: [mgvas@igic.ras.ru](mailto:mgvas@igic.ras.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4279-1707>.

*Васильев Антон Михайлович*, н. с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация e-mail: [toto71@bk.ru](mailto:toto71@bk.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9901-5856>.

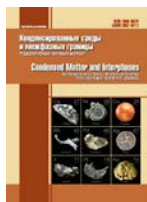
*Изотов Александр Дмитриевич*, д. х. н., член-корреспондент РАН, гл. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация, e-mail: [izotov@igic.ras.ru](mailto:izotov@igic.ras.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4639-3415>.

*Костин Юрий Олегович*, к. т. н., с. н. с., Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация, e-mail: [temptelam@yandex.ru](mailto:temptelam@yandex.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8172-3988>.

*Шелякин Алексей Алексеевич*, к. т. н., с. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация, e-mail: [aleksscheliakin@gmail.com](mailto:aleksscheliakin@gmail.com). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0028-005X>.

*Поступила в редакцию 08.06.2021; одобрена после рецензирования 21.06.2021; принята к публикации 15.07.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.*





## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.344.3+546.831.4

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3529>

### 3D компьютерная модель $T$ - $x$ - $y$ диаграммы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ при температурах выше 1300 °С

В. П. Воробьева, А. Э. Зеленая✉, В. И. Луцык, М. В. Ламуева

Институт физического материаловедения Сибирского отделения РАН,  
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Российская Федерация

#### Аннотация

Проведен анализ противоречий по способу образования и характеру плавления соединений в двойной системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , а именно: возможно ли в принципе существование соединения 12:7 и являются ли соединения 1:1 и 1:2 конгруэнтно либо инконгруэнтно плавящимися. Также обсуждаются возможности образования в тройной системе  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  соединений: только одного 3:1:1 либо, кроме него, еще двух 1:2:8 и 2:2:14. Для наиболее общего варианта – с шестью бинарными и тремя тройными соединениями – построена 3D компьютерная модель  $T$ - $x$ - $y$  диаграммы. Ее высокотемпературная часть – выше 1300 °С – состоит из 234 поверхностей и 85 фазовых областей; тройные соединения образуются по трем перитектическим реакциям, кроме них в системе имеют место шесть квазиперитектических и три эвтектических неинвариантных реакции с участием расплава. Принцип построения трехмерной модели – постепенный переход от схемы фазовых реакций (трансформированной в схему моно- и неинвариантных состояний) в табличном и затем в графическом (наброску линейчатых поверхностей и изотермических плоскостей, соответствующих неинвариантным реакциям) виде к прототипу (графической схеме всех поверхностей ликвидуса, солидуса, сольвуса)  $T$ - $x$ - $y$  диаграммы. Завершает конструирование трансформация прототипа в 3D модель реальной системы после ввода координат (составов и температур) базовых точек и коррекции кривизны линий и поверхностей. Готовая модель имеет широкие возможности визуализации фазовой диаграммы, включая построение любых произвольно заданных изо- и политермических сечений. Для построения 3D модели использовалась авторская программа PD Designer (Конструктор Фазовых Диаграмм). Для оценки качества 3D модели проведено сравнение двух вариантов изотермического разреза при 1840 °С: модельного и фрагмента экспериментального сечения вблизи  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, компьютерное моделирование, оксиды кальция, магния, алюминия

**Благодарности:** исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН на 2017-2020 гг. (проект № 0336-2019-0008) и при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90035 аспиранты.

**Для цитирования:** Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И., Ламуева М. В. 3D компьютерная модель  $T$ - $x$ - $y$  диаграммы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  при температурах выше 1300 °С. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 380–386. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3529>

**For citation:** V. P. Vorob'eva, A. E. Zelenaya, V. I. Lutsyk, M. V. Lamueva. A 3D computer model of the  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$   $T$ - $x$ - $y$  diagram at temperatures above 1300 °С. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 380–386. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3529>

✉ Зеленая Анна Эдуардовна, e-mail: zel\_ann@mail.ru

© Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И., Ламуева М. В., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Информация о фазовых превращениях в системе CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, включая области суб-солидуса, важны для изучения петрологических объектов, поскольку эта система является одной из составляющих четверную систему CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, которая, в свою очередь, служит базой для описания минералов глубинных пород [1–2]. Кроме того, большое значение имеет прогноз и изучение свойств цементов и технической керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели [3].

В связи с этим, несомненный интерес представляют работы, связанные как с экспериментальным изучением системы CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и термодинамическими расчетами, так и с моделированием ее T-x-у диаграммы. Однако если две формирующие ее бинарные системы – CaO-MgO и MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – трактуются однозначно, то по данным о третьей двойной системе CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равно как и по формируемой ими тройной системе, в литературе много противоречий. Соответственно, понимание геометрического строения T-x-у диаграммы хотя бы на уровне поверхностей ликвидуса тоже затрудняется из-за многовариантности трактовки тех или иных фрагментов диаграммы.

Помощь в формальном описании T-x-у диаграммы может оказать пространственная (трехмерная – 3D) компьютерная модель фазовой диаграммы, построенная хотя бы по одному из вариантов, наиболее общему (другие, более простые, варианты затем могут быть представлены на основе этой, первой модели).

Приступая к подготовке построения 3D модели, необходимо переобозначить исходные компоненты и образующиеся в системе соединения. Таково требование программы PD Designer, с помощью которой и строятся 3D модели T-x-у фазовых диаграмм [4–6].

Итак, система CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> переобозначается как A-B-C.

Бинарная система CaO-MgO (A-B) является простой эвтектической [7–9].

По данным [10, 11] в двойной системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B-C) образуется конгруэнтно плавящееся соединение 1:1 или MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (для 3D модели обозначено как R6), которое разбивает ее на эвтектическую MgO-MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B-R6) и перитектическую MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R6-C) подсистемы, причем в перитектической подсистеме на линиях ликвидуса и солидуса фиксируется минимум.

Система CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A-C) имеет достаточно спорное строение, различия касаются как количества и характера образующихся соединений, так и типа бинарных точек. Так, в работе [7] со ссылкой на [12] представлен вариант T-x диаграммы с образованием пяти соединений: 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R1), CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>A (R5) – инконгруэнтного плавления и 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R2), CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R3), CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>A (R4) – конгруэнтного плавления. Поэтому система разбивается на две эвтектические – 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R2-R3), CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R3-R4) – и две – CaO-12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A-R2), CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R4-C) – эвтектико-перитектические с образованием инконгруэнтно плавящихся соединений 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R1) и CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R5) соответственно. Именно этот, наиболее сложный, вариант строения T-x диаграммы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A-C) используется для построения 3D компьютерной модели T-x-у диаграммы.

Между тем, в [13] утверждается, что соединение 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R2) является на самом деле гидратом Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>(OH)<sub>2</sub>, и поэтому его нельзя обнаружить в системе CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В результате вместо пяти соединений в системе остаются четыре (без 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), причем характер плавления CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R3), CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R4) тоже считается инконгруэнтным, как и соединений 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R1), CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R5). В таком случае эти четыре соединения образуются по перитектическим реакциям, кроме того, 3CaO<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R1) и CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R3) взаимодействуют по эвтектической реакции. Такой же вариант строения T-x диаграммы воспроизведен термодинамическими расчетами [14, 15] и подтверждается более поздними экспериментальными исследованиями [16].

В [8, 9, 17–19] на основе анализа литературных данных утверждается, что варианты строения системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависят от влажности и содержания кислорода в атмосфере печи. В зависимости от этого соединению 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть приписана стехиометрия 5CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В таком варианте фазовой диаграммы только одно соединение – 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R2) – плавится конгруэнтно, а остальные четыре – 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R1), CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R3), CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R4), CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R5) – инконгруэнтно по четырем перитектическим реакциям. Соединение 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R2) взаимодействует с 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R1) и CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R3) по двум эвтектическим реакциям. Более поздние термодинамические расчеты системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20] подтверждают именно этот вариант строения фазовой диаграммы. При этом авторы

подчеркивают, что в более ранних термодинамических расчетах [15] фаза 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не рассматривалась, так как не является строго безводной. В воздухе с обычной влажностью и в температурном ряде 950–1350 °С фаза 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> абсорбирует малое количество воды (не более 1.3 вес. %) [20].

В цементных системах соединение 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассматривается как фаза алюмината, то есть считается безводным и включается в диаграммы [18, 19]. Соединение 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было обнаружено, как природный минерал, и названо майонитом [21], оно имеет практическое значение при получении плотной керамики [22].

Что касается тройной системы CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то в ранних работах [23] образование тройных соединений не фиксируется. В работе [24] обсуждается образование трех тройных соединений 3CaO·MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R7), CaO·2MgO·8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R8), 2CaO·2MgO·14Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R9). При термодинамических расчетах [10] не учитывается бинарное соединение C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, и при этом конфигурация внутреннего поля ликвидуса, соответствующего соединению 3CaO·MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R7), отличается тем, что его границы формируются четырьмя невариантными точками, тогда как в [24] данное поле имеет треугольную форму.

Таким образом, целью данной работы является построение 3D компьютерной модели Т-х-у диаграммы CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, включая все ее поверхности: ликвидус, солидус, сольвус, линейчатые поверхности и горизонтальные плоскости, соответствующие невариантным превращениям в тройной системе, вплоть до температуры 1300 °С.

## 2. Моделирование

Компьютерная 3D модель Т-х-у диаграммы CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A-B-C) построена по данным [24] с учетом образования шести бинарных 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R1), CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R5) - инконгруэнтного и 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R2), CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R3), CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R4), MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R6) – конгруэнтного плавления – и трех тройных 3CaO·MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R7), CaO·2MgO·8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R8), 2CaO·2MgO·14Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R9) соединений (рис. 1).

Для лучшего отображения и понимания геометрического строения Т-х-у диаграммы сначала по схеме строится ее прототип, в котором составы базовых точек разнесены для удобства визуализации, но их температурные координаты заданы в соответствии с температурным рядом (рис. 1в).

Как видно из прототипа, в тройной системе выполняются три перитектические реакции образования тройных соединений:

P1: L+B+R3→R7, P2: L+R6+R9→R8,  
P3: L+R5+R6→R9,

шесть – квазиперитектических:

Q1: L+A→B+R1, Q2: L+R6→B+R3,  
Q3: L+R4→R3+R6, Q4: L+R5→R4+R9,  
Q5: L+R9→R4+R8, Q6: L+C→R5+R6

и четыре эвтектических:

E1: L→B+R1+R2, E2: L→B+R2+R7,  
E3: L→R2+R3+R7, E4: L→R4+R6+R8

невариантных реакций. Поскольку 3D модель построена в ограниченном температурном диапазоне – выше 1300 °С, то процессы, происходящие в субсолидусе, в ней не отражаются.

С помощью прототипа можно утверждать, что Т-х-у диаграмма состоит из 12-ти поверхностей ликвидуса, соответствующих началу кристаллизации трех исходных компонентов и 9-ти соединений (I = A, B, C, R1–R9), и 12-ти сопряженных с ними поверхностей солидуса, между которыми находятся двухфазные области L+I; каждая из 13-ти плоскостей-комплексов, отвечающих невариантным реакциям (трем – перитектическим P, шести – квазиперитектическим Q, четырем – эвтектическим E) разбивается на четыре симплекса; все 24 моновариантные линии ликвидуса (рис. 1г) вместе с 48-ю связанными с ними попарно линиями солидуса служат направляющими для 72-х линейчатых поверхностей – границ 24-х трехфазных областей L+I+J; соответственно, на этой высокотемпературной части диаграммы следует ожидать 24 двухфазные области I+J и 24 пары сопряженных поверхностей сольвуса; границами каждой из 13-ти трехфазных областей без расплава I+J+K служат по три линейчатые поверхности, а всего их – 39.

Таким образом, Т-х-у диаграмму образуют 234 поверхности и 85 фазовых областей (рис. 1а).

## 3. Результаты и обсуждение

Трехмерная 3D компьютерная модель конструируется путем сборки перечисленных поверхностей и фазовых областей. Сначала формируется прототип (рис. 1в), то есть в программе PD Designer строятся 13 горизонтальных (изотермических) плоскостей: 3 перитектических (P) треугольника, 6 квазиперитектических (Q) четырехугольника, 4 треугольника с включением в них точек E; затем к ним подводятся направляющие линии и формируются линейчатые

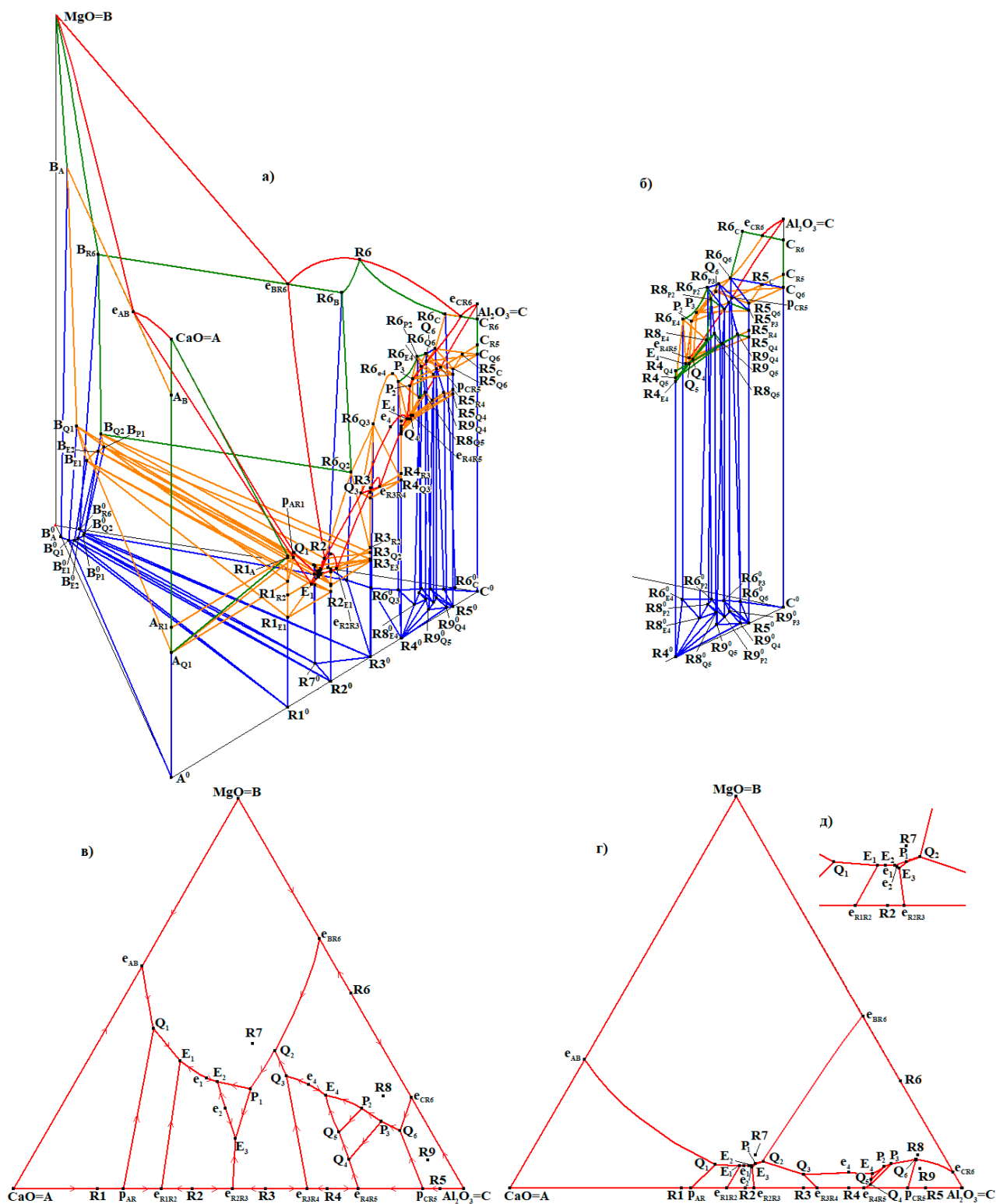


Рис. 1. 3D модель Т-х-у диаграммы CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A-B-C) (а) и увеличенный фрагмент вблизи Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б), х-у проекции поверхностей ликвидуса: прототипа (в), реальной системы (г) и ее увеличенный фрагмент (д)

поверхности. Так задаются границы 24-х трехфазных областей с расплавом и 13-ти – твердофазных. На полученный каркас достраиваются нелинейчатые поверхности ликвидуса, солидуса и сольвуса.

Далее прототип трансформируется в 3D модель фазовой диаграммы реальной системы. Для этого базовые точки получают реальные значения составов и температур и корректируется кривизна линий и поверхностей (рис. 1г).

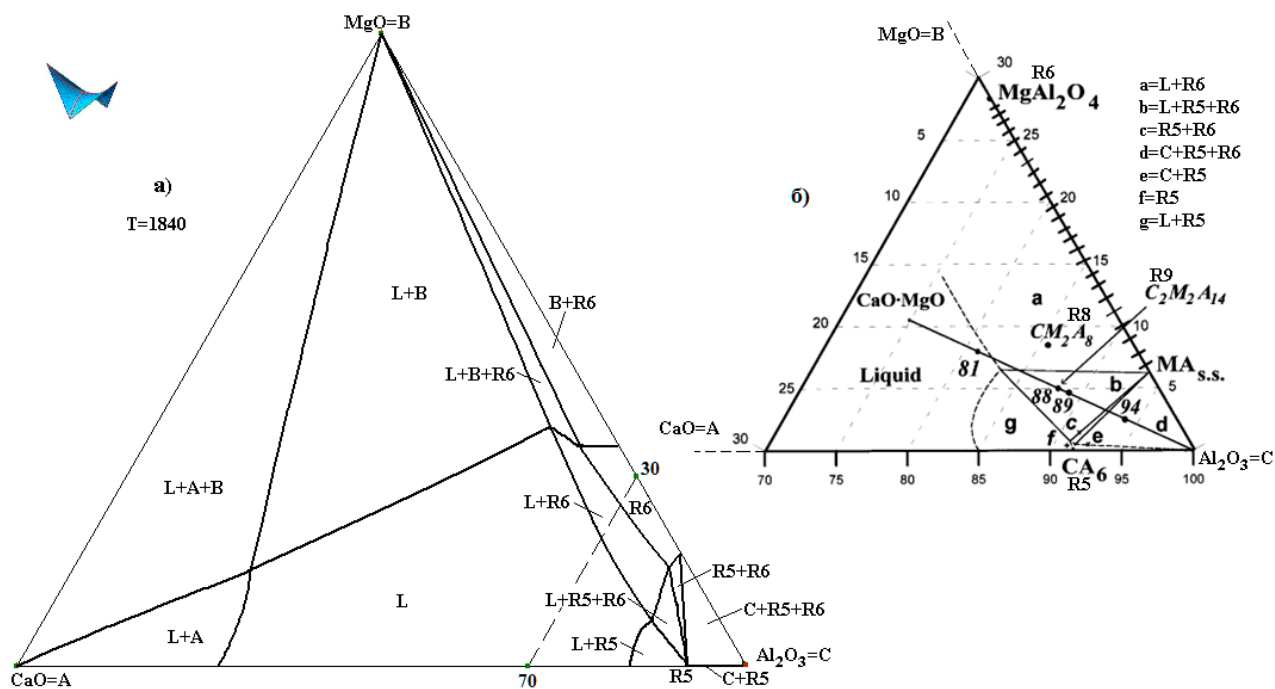
В результате получается пространственная компьютерная модель Т-х-у диаграммы, которая обладает широкими возможностями для визуализации: модель можно вращать, рассматривая в произвольных ракурсах, разбивать на фрагменты (отдельные группы фазовых областей), получать любые произвольно задаваемые разрезы.

Оценить качество полученной модели можно сравнением модельных разрезов (рис. 2а) с экспериментальными (рис. 2б). Рассматриваемый изотермический разрез при 1840 °С расположен ниже на 10 °С, чем самая высокотемпературная нонвариантная точка Q6 (1850°С), но выше точки P3 (1830 °С) (рис. 1а), поэтому следы от пересечения фазовых областей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с расплавом не отображаются. В работе [24] рассматривается фрагмент разреза, примыкающий к углу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на котором отображены линии раз-

реза, разграничивающие фазовые области L+R5, L+R6, L+R5+R6, R5, C+R5, R5+R6, C+R5+R6 (рис. 2б). Модельный разрез рассчитан в полном объеме, фрагмент, примыкающий к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выделен отдельно (рис. 2а). Поскольку при построении модели было принято, что бинарное соединение R5 имеет постоянный состав, то фазовые области, соответствующие R5 и C+R5, совпадают с гранью призмы, тогда как для шпинели R6, наоборот, учитывалось наличие ограниченной растворимости. Тем не менее, топология разреза соответствует сечению, представленному в [24] (рис. 2б).

#### 4. Выводы

Построена трехмерная компьютерная модель Т-х-у диаграммы CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что ее высокотемпературная часть (выше 1300 °С) в наиболее сложном варианте, то есть при образовании шести бинарных 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – инконгруэнтного и 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – конгруэнтного плавления и трех тройных соединений 3CaO·MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·2MgO·8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO·2MgO·14Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, состоит из 234 поверхностей и 85 фазовых областей. Для оценки качества модели проведено сравнение ее разрезов с построенными по экспериментальным данным.



**Рис. 2.** Изотермический разрез 1840 °С: 3D модели (а), экспериментально изученный фрагмент вблизи Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24] (б) (в [24] соединение CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R5) имеет область ограниченной растворимости, а соединение MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R6) – постоянного состава, в 3D модели – наоборот)

**Заявленный вклад авторов**

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

**Список литературы**

1. Surkov N. V., Gartvich Y. G. Modeling of deep-seated high-alumina parageneses on the basis of the stability fields of corundum- and spinel-formative assemblages of the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Russian Geology and Geophysics*. 2012;53(1): 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2011.12.004>
2. Банушкина С. В., Гартвич Ю. Г., Голицына З. Ф., Сурков Н. В. Экспериментальное исследование моновариантных реакций плавления в форстеритнормативной части системы CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в связи с образованием шпинелевых перидотитов. *Международный научно-исследовательский журнал*. 2017;66(12): 153–161. <https://doi.org/10.23670/IRJ.2017.66.050>
3. Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н. Физико-химические основы создания шпинельсодержащих цементов. Ч. 1. Субсолидусное строение алюминатных оксидных систем. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2014;6: 3–7. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23998838>
4. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P. Computer models of eutectic-type T-x-y diagrams with allotropy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010;101(1): 25–31. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0855-0>
5. Vorob'eva V. P., Zelenaya A. E., Lutsyk V. I., Sineva S. I., Starykh R. V., Novozhilova O. S. High-temperature area of the Fe-Ni-Co-Cu diagram: experimental study and computer design. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2021;42(2): 175–193. <https://doi.org/10.1007/s11669-021-00863-3>
6. Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Zyryanov A. M. Multicomponent systems simulation by the software of "Diagrams Designer". *Journal Materials, Methods & Technologies. International Scientific Publications*. 2008;2(1): 176–184. Режим доступа: <https://www.scientific-publications.net/download/materials-methods-and-technologies-2008.pdf>
7. Levin E. M., Robbins C. R., McMurdie H. F. *Phase Diagrams for Ceramists*. Ohio: American Ceramic Society; 1964. 600 p.
8. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова думка; 1970. 542 с.
9. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапшин В. В., Курцева Н. Н. *Диаграммы состояния силикатных систем*. Справочник. Вып. первый. Двойные системы. Ленинград: Наука, Ленинградское отделение; 1969. 822 с.
10. Jung I. -H., Decterov S. A., Pelton A. D. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2004;25(4): 329–345. <https://doi.org/10.1007/s11669-004-0151-4>
11. Zienert T., Fabrichnaya O. Thermodynamic assessment and experiments in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *CALPHAD*. 2013;40: 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2012.10.001>
12. Lea F. M., Desh C. H. *The chemistry of cement and concrete*. 2d ed., London: Edward Arnold & Co; 1956.
13. Nurse R. W., Welch J. H., Majumdar A. J. The CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in a moisture-free atmosphere. *Transactions of the British Ceramic Society*. 1965;64: 409–418.
14. Berman R. G., Brown T. H. A Thermodynamic model for multicomponent melts, with application to the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1984;48(4): 661–678. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90094-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90094-2)
15. Mao H., Selleby M., Sundman B. A re-evaluation of the liquid phases in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. *CALPHAD*. 2004;28(3): 307–312; <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2004.09.001>
16. Jerebtsov D. A., Mikhailov G. G. Phase diagram of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Ceramics International*. 2001;27(1): 25–28. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00037-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00037-7)
17. Smirnov G. S., Chatterjee A. K., Zhmoidin G. I. The phase equilibrium diagram of the ternary subsystem CaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-11CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaF<sub>2</sub>. *Journal of Materials Science*. 1973;8(9): 1278–1282. <https://doi.org/10.1007/BF00549342>
18. Taylor H. F. W. *Cement chemistry*. London: Thomas Telford; 1997. 459 p.
19. Lea F. *Lea's chemistry of cement and concrete*. London: Elsevier Ltd; 1998. 1057 p.
20. De Noirfontaine M. -N., Tusseau-Nenez S., Girod-Labianca C., Pontikis V. CALPHAD formalism for portland clinker: Thermodynamic models and databases. *Journal of Materials Science*. 2012;47(3): 1471–1479. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5932-7>
21. Hentschel G. Mayenit 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und brownmillerit, 2CaO·(Al,Fe)·2O<sub>3</sub>, zwei neue minerale in den kalksteineinschlüssen der lava des ettringer bellerberges. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. 1964: 22–29.
22. Tolkacheva A. S., Shkerin S. N., Plaksin S. V., et al. Synthesis of dense ceramics of single-phase mayenite (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>)O. *Russian Journal of Applied Chem-*



istry. 2011;84(6): 907–911. <https://doi.org/10.1134/S1070427211060012>

23. Rankin G. A., Merwin H. E. The ternary system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. *Journal of the American Chemical Society*. 1916;38(3): 568–88; <https://doi.org/10.1021/ja02260a006>

24. De Aza A. H., Iglesias J. E., Pena P., De Aza S. Ternary system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaO: Part II, Phase relationships in the subsystem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. *Journal of the American Chemical Society*. 2000;83(4): 919–27. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01295.x>

### Информация об авторах

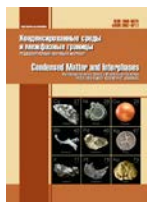
*Воробьева Вера Павловна*, д. ф.-м. н., в. н. с. сектора компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Российская Федерация, e-mail: vvorobjeva@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2714-3808>.

*Зеленая Анна Эдуардовна*, к. ф.-м. н., с. н. с. сектора компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Российская Федерация, e-mail: zel\_ann@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5232-8567>.

*Луцык Василий Иванович*, д. х. н., заведующий сектором компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Российская Федерация, e-mail: vluts@ipms.bsnet.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6175-0329>.

*Ламуева Марина Владимировна*, аспирант сектора компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Российская Федерация, e-mail: marina\_bgu@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8347-1753>.

*Поступила в редакцию 31.05.2021; одобрена после рецензирования 23.06.2021; принята к публикации 15.07.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3530>**Синтез объемных кристаллов и тонких пленок ферромагнетика MnSb**М. Джалолиддинзода<sup>✉1</sup>, С. Ф. Маренкин<sup>1,2</sup>, А. И. Риль<sup>2</sup>,  
М. Г. Васильев<sup>2</sup>, А. Д. Изотов<sup>2</sup>, Д. Е. Коркин<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов, Ленинский проспект, 4, Москва 119049, Российская Федерация <https://misis.ru/><sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, Москва 119991, Российская Федерация <http://www.igic.ras.ru>**Аннотация**

Высокотемпературные ферромагнетики широко используются в практике. На их основе создаются магнитная память компьютеров и различные виды сенсоров магнитного поля. Поэтому большой интерес как с практической, так и фундаментальной сторон представляли объемные слитки и тонкопленочные образцы ферромагнетика антимионид марганца (MnSb), обладающие высокой температурой Кюри. Антимионид марганца плавится инконгруентно с разложением  $2\text{MnSb} \rightarrow \text{Mn}_2\text{Sb} + \text{Sb}$  и имеет широкую область гомогенности. Для него характерен магнитоструктурный переход из гексагональной в тетрагональную структуру  $\alpha - \beta$ . Пленки антимионид марганца получают в гибридных структурах методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Толщина пленок не превышает десятки нанометров. Не смотря на их высокую чувствительность к магнитному полю, малая толщина препятствует использованию этих пленок как сенсоров магнитного поля. Целью работы был синтез плотных объемных слитков кристаллов антимионид марганца и пленок толщиной ~ 400 нм на ситалловых и кремниевых подложках.

Вакуумно-ампульным методом синтезированы кристаллы MnSb, которые были идентифицированы с помощью рентгенофазового, дифференциально-термического и микроструктурного анализов. Результаты исследований объемных образцов указывали на присутствие кроме фазы MnSb незначительного количества сурьмы. Согласно термограмме дифференциально-термического анализа сплава MnSb наблюдался малый по величине эндотермический эффект при 572 °С, соответствующий плавлению эвтектики со стороны сурьмы в системе Mn-Sb. Такой состав, согласно литературным данным, гарантировал получение антимионид марганца с максимальной температурой Кюри. Исследование магнитных свойств показали, что синтезированные кристаллы MnSb являлись мягким ферромагнетиком с температурой Кюри ~ 587 К. Тонкие пленки MnSb были получены оригинальным методом, используя раздельное последовательное напыление в высоком вакууме металлов Mn и Sb с их последующим отжигом. Для оптимизации процесса получения пленок стехиометрического состава был выполнен расчет зависимостей толщины пленок металлов от параметров процесса напыления.

Установлен температурный интервал отжига, при котором происходит взаимодействие металлов с образованием ферромагнитных пленок MnSb, проведена их идентификация, измерены электрические и магнитные свойства.

**Ключевые слова:** высокотемпературные мягкие ферромагнетики, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, тонкие пленки, микроструктурный анализ, антимионид марганца MnSb

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-73-20220. Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН.

**Для цитирования:** Джалолиддинзода М., Маренкин С. Ф., Риль А. И., Васильев М. Г., Изотов А. Д., Коркин Д. Е. Синтез объемных кристаллов и тонких пленок ферромагнетика MnSb. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 387–395. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3530>

✉ Джалолиддинзода Мухаммадюсуф, e-mail: [muhammad.9095@mail.ru](mailto:muhammad.9095@mail.ru)

© Джалолиддинзода М., Маренкин С. Ф., Риль А. И., Васильев М. Г., Изотов А. Д., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**For citation:** Jaloliddinzoda M., Marenkin S. F., Ril' A. I., Vasil'ev M. G., Izotov A. D., Korkin D. E. Synthesis of bulk crystals and thin films of the ferromagnetic MnSb. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 387–395. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3530>

## 1. Введение

Антимонид марганца согласно диаграмме состояния обладает широкой областью гомогенности и образует две полиморфные модификации: гексагональную и тетрагональную [1–5]. Первая модификация является мягким ферромагнетиком с высокой температурой Кюри ( $T_C$ ). Температура Кюри антимонида марганца существенно меняется в области гомогенности от 300 до 587 К и зависит от содержания марганца в кристаллической решетке ( $P6_3/mmc$ ) от 55 до 50 ат. % Mn [6–7]. Наибольшей температурой Кюри обладают составы 50 ат. % Mn и Sb [8, 9]. Температура плавления MnSb ~ 840 °С, в литературе нет однозначного ответа, плавится ли MnSb по перитектике или нет [10–12].

Рассматриваются различные области применения антимонида марганца как в качестве объемных кристаллов, так и в виде тонких пленок [13, 14]. Считается, что антимонид марганца в виде объемных кристаллов перспективен как материал для создания высокотемпературных микрохолодильников на основе магнетокалорического эффекта [15, 16]. Пленки MnSb полученные на полупроводниковых подложках группы  $A^{III}B^V$  рассматриваются как перспективные материалы устройств спинтроники. В связи с этим представлял интерес синтезировать объемные кристаллы и получить тонкие пленки антимонида марганца.

Традиционным методом получения тонких пленок MnSb является молекулярно-лучевая эпитаксия [17, 18]. Однако этот метод сложен, не позволяет получить пленки толщиной более 20 нм. Из-за низкой концентрации антимонида марганца пленки обладают низкой чувствительностью к магнитному полю. Пленки с большей толщиной представлял интерес синтезировать методом вакуумного термического напыления [19–22]. Однако в качестве ограничения использования этого метода является неконгруэнтный характер испарения антимонида марганца. Для решения этой проблемы представляло интерес провести последовательное раздельное получение пленок Mn и Sb определенной толщины, обеспечивающей стехиометрический состав, с последующим их термическим отжигом.

## 2. Экспериментальная часть

Синтез объемных монокристаллов проводили из высокочистых элементов. Сурьма использовалась N5, марганец N3. С целью дополнительной очистки Mn подвергался пересублимации в высоком вакууме. Процесс получения кристаллов проводили вакуумно-ампульным методом при температуре на 5 °С ниже температуры плавления MnSb. Для получения образцов с максимальной температурой Кюри в стехиометрический состав MnSb вводился незначительный избыток сурьмы. Для защиты стенок кварцевой ампулы от воздействия марганца проводили их графитизацию.

Кварцевые ампулы использовали толщиной стенок от 1.5 до 2 мм. Очистку ампул проводили с помощью раствора царской водки, отмывались дистиллированной водой и сушились. Металлы Mn и Sb загружались в ампулы, которые откачивались до  $10^{-1}$  Па и отпаивались. Синтез MnSb осуществляли в печи при температуре 835 °С, скорость нагрева составляла 60 град/час. Контроль и регулировка температуры осуществляли с точностью  $\pm 1$  °С с помощью Термодат-16ЕЗ. Расплав с целью гомогенизации выдерживали при температуре 835 °С не менее 25 часов с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. В результате были получены плотные слитки, идентификацию которых осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термического анализа (ДТА), микроструктурного анализа и других.

РФА проводили в Институте общей и неорганической химии РАН на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance. Полученные рентнограммы подтверждали образование фазы MnSb пространственной группы  $P6_3/mmc$ , соответствующей составу 50 ат. % Mn (рис. 1). На дифрактограмме также наблюдали рефлексы незначительного количества Sb.

Синтезированные образцы были исследованы с помощью ДТА на установке с программным обеспечением процессов нагревания и охлаждения. На рис. 2 представлена термограмма нагрева и охлаждения объемного образца MnSb. На термограмме отмечались два термических эффекта. Высокотемпературный эффект связан с плавлением MnSb, а низкотемпературный с плавлением эвтектики MnSb + Sb.

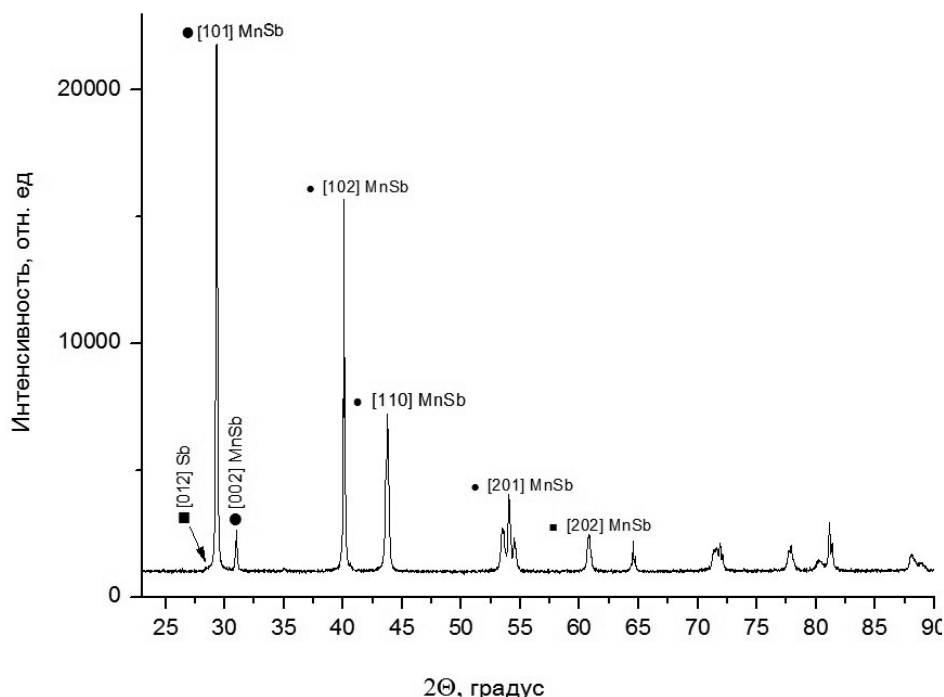


Рис. 1. Дифрактограмма синтезируемого образца MnSb

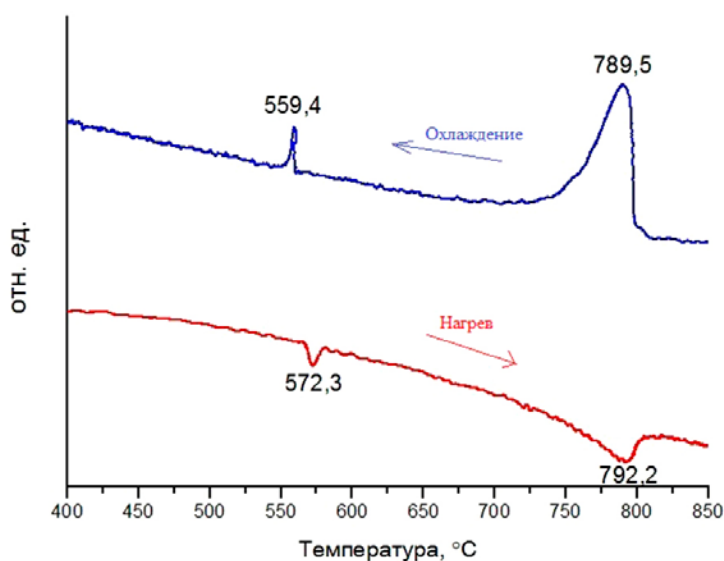


Рис. 2. Термограмма нагрева и охлаждения MnSb

Согласно термограмме наблюдаются эндотермические эффекты, первый при 572 °C относится к плавлению эвтектики (MnSb + Sb), второй при 792 °C связан с плавлением MnSb, что соответствует данным РФА о присутствии в образцах небольшого избытка сурьмы. Исследование температурных зависимости намагниченности (рис. 3) показали, что синтезированные образцы являются мягкими ферромагнетиками с температурой Кюри 587 К, что хорошо совпадает с литературными данными. Исследование изменения намагниченности от величины магнитного

поля показали, что величина коэрцитивной силы составляла  $H_c = 5.9$  Э (рис. 4). Величина намагниченности в магнитном поле насыщения составляла  $M_s = 84$  emu/g с величиной остаточной намагниченности 0.9 emu/g.

Пленки антимионида марганца были синтезированы последовательным разделным вакуумно-термическим напылением пленок Mn и Sb на ситалловые и кремниевые подложки с последующим их термическим отжигом. Для оптимизации получения стехиометрического состава пленок MnSb был проведен расчет плотности

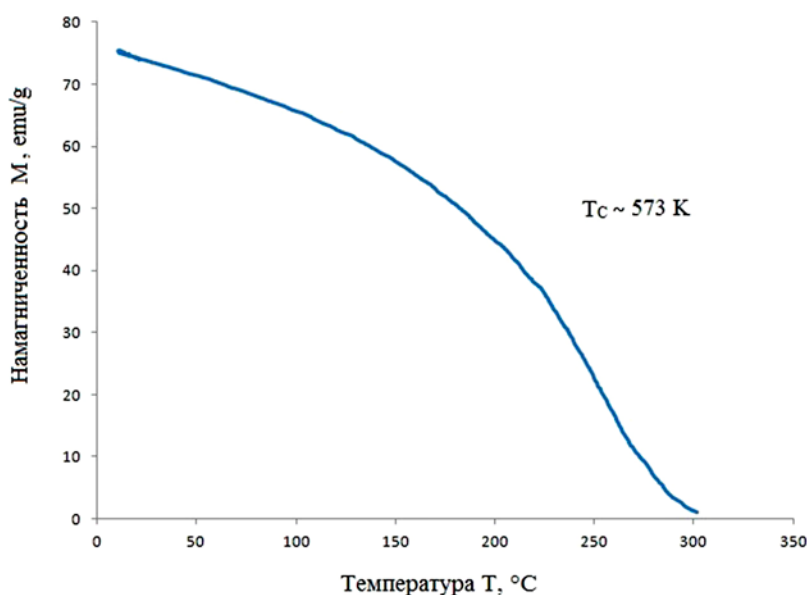


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности образцов MnSb

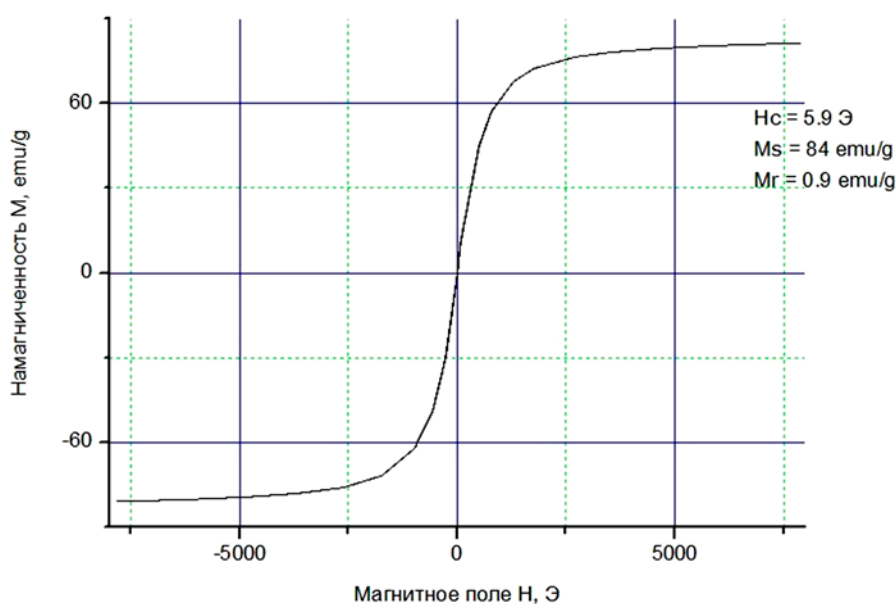


Рис. 4. Зависимость намагниченности объемных образцов от величины магнитного поля при  $T = 300\text{ K}$

потоков и скорости конденсации паров металлов Mn и Sb. Расчет проводили в условиях молекулярного испарения с использованием уравнения Ленгмюра [23]. Основываясь на результатах температурных зависимостей скоростей испарения сурьмы и марганца в диапазоне 900–1700 K, расстояние от испарителя до подложки варьировалось от 3 до 15 см. Результаты расчетов представлены на рис. 5, 6.

Испарение металлов проводили в вакууме ( $5 \cdot 10^{-4}$  Па) на подложке из монокристаллического кремния. Использовались металлы высокой

чистоты Mn (5N) и Sb (5N). В качестве источника испарения использовались резистивные нагреватели конической формы, которые предварительно отжигались в высоком вакууме. Температуры испарителя и расстояния между испарителем и подложкой выбрали на основе проведенного расчета плотностей потоков и скорости испарения. Время испарения подбиралось, чтобы толщина пленок составляла ~ 200 нм.

Навески металлов для синтеза антимонида марганца стехиометрического состава составляли по 0.020 г марганца и 0.032 г сурьмы со-

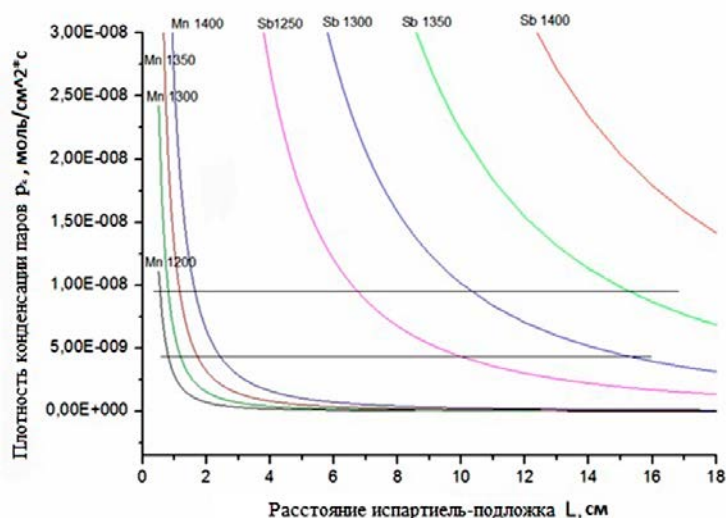


Рис. 5. Зависимость плотности потоков конденсации от расстояния испаритель-подложка

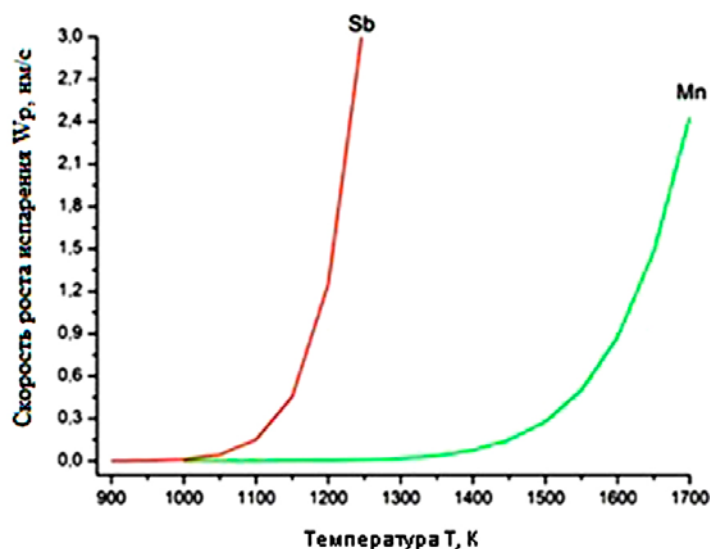


Рис. 6. Температурная зависимость скорости конденсации Mn и Sb на подложку 2θ

ответственно. Осаждение пленок проводили с помощью установки вакуумно-универсальный пост (ВУП-5). Напыления проводили при вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па. В качестве испарителя использовали резистивные нагреватели конической формы. Расстояние между испарителем и подложкой составляло не менее 10 см. Размеры подложек были 10x5x0.5 мм. Состав пленок исследовали методами РФА и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 7а представлена дифрактограмма пленки Sb на ситалловой подложке, на которой наблюдали только рефлексы, относящиеся к сурьме и ситаллу. На рис. 7б представлена дифрактограмма пленки Sb на кремниевых подложках.

На пленки сурьмы были напылены пленки марганца. Синтез пленок MnSb проводили термическим отжигом в вакуумированных ампулах, помещенных в изотермическую часть электрической печи. Фазовый синтез MnSb по данным РФА (рис. 8) и микроструктурных исследований (рис. 9) начался при температуре 380 °C.

Оптимальная температура синтеза составляла  $\sim 400 \pm 20$  °C со временем отжига 2 ч. Дальнейшее повышение температуры приводило к нарушению механической прочности и отслаиванию пленок от подложки. На рис. 10 представлена температурная зависимость удельного сопротивления в интервале температур 100 – 300 K, согласно которой пленки обладали металличе-



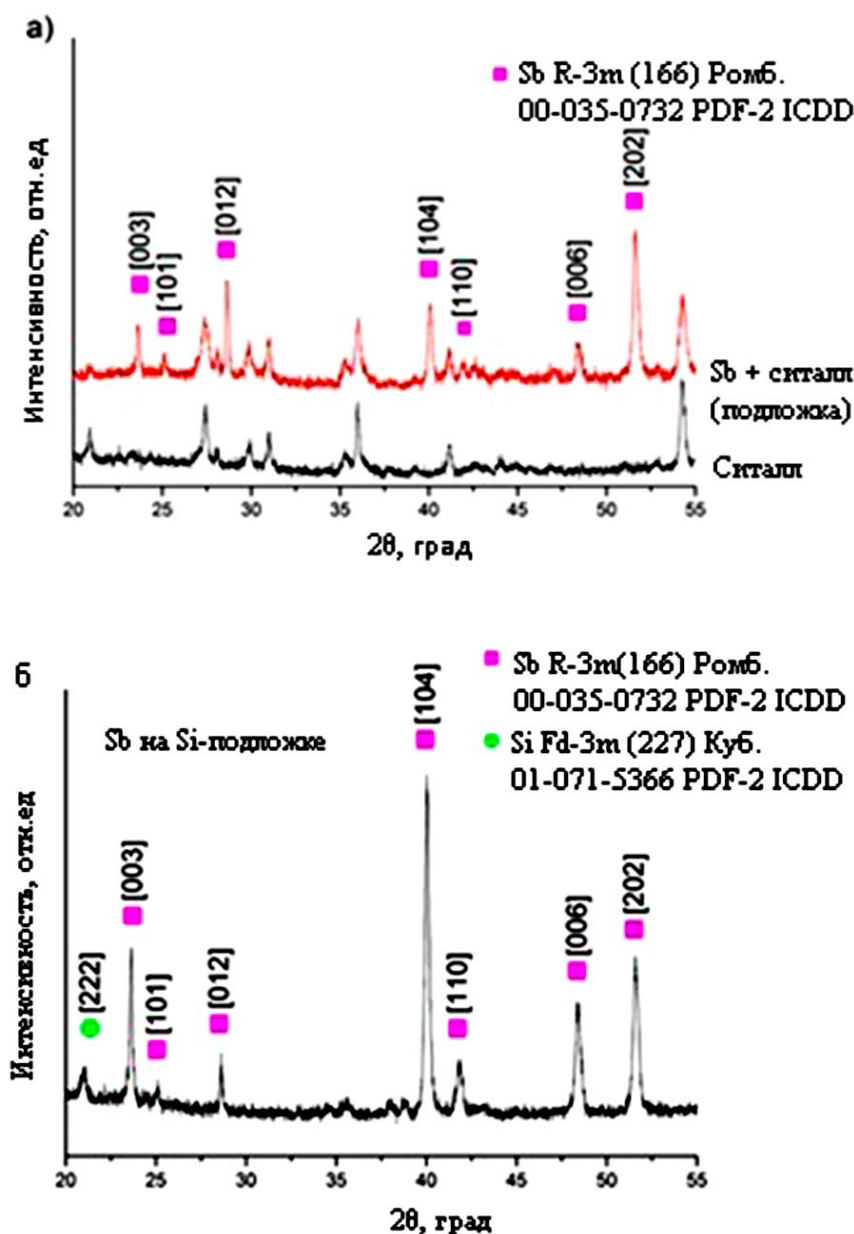


Рис. 7. Рентгенограммы пленок Sb на подложках из ситалла (а) и монокристаллического кремния (б)

ским характером проводимости. Следует также отметить, что сопротивление отожженных пленок было в 3-4 раза выше, чем неотожженных. Это является еще одним подтверждением взаимодействия металлов марганца и сурьмы с образованием пленки антимонида марганца (MnSb).

#### 4. Заключение

Вакуумно-ампульным методом были синтезированы плотные объемные образцы антимонида марганца, относящиеся к мягким ферромагнетикам с  $T_c = 587$  К. Высокая химическая активность наноструктурированных металли-

ческих пленок Mn и Sb позволяет синтезировать соединение MnSb при низких температурах путем отжига в высоком вакууме. Обнаружены оптимальные условия для синтеза MnSb из пленок Mn, Sb.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных

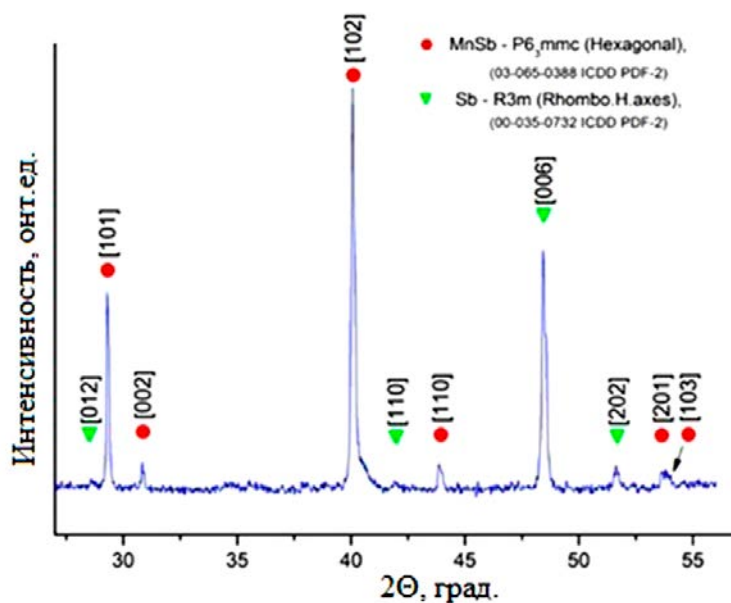


Рис. 8. Дифрактограммы пленок Mn + Sb после отжига при  $T = 400^\circ\text{C}$

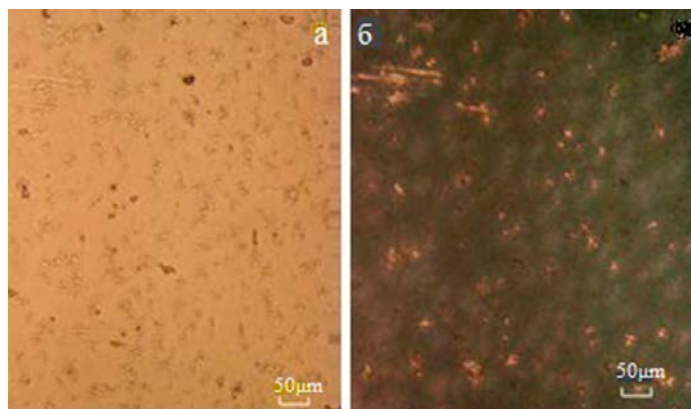


Рис. 9. Микроструктура пленки со слоями Mn и Sb, до отжига (а), после отжига при  $400^\circ\text{C}$  (б)

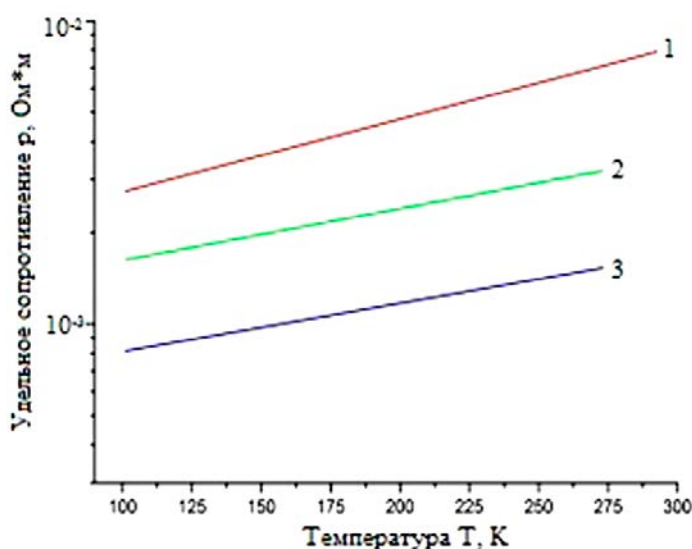


Рис. 10. Температурная зависимость удельного сопротивления пленок с интервалом температур 100–300 К: 1 – отожженная пленка MnSb на ситалле; 2 – Mn+Sb неотожженная на ситалле; 3 – неотожженная Mn+Sb на кремний

отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Угай Я. А. *Общая и неорганическая химия*. М.: (ВШ) Изд. 5-е; 2007. 526 с.

2. Kainzbauer P., Richter K.W., Ipser H. Experimental investigation of the binary Mn-Sb phase diagram. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2016;37(4): 459–468. <https://doi.org/10.1007/s11669-016-0470-2>

3. Halla H., Nowotny H., X-ray Investigation in the system manganese-antimony. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1936;34: 141–144. <https://doi.org/10.1515/zpch-1936-3409>

4. *Binary alloy phase diagrams*. Okamoto H., Schlesinger M. E.; Mueller E. M. (eds.). ASM International, vol. 3: 2016. p. 2598. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v03.9781627081634>

5. Yamashita T., Takizawa H., Sasaki T., Uheda K., Endo T. Mn<sub>3</sub>Sb: A new L<sub>1</sub><sub>2</sub>-type intermetallic compound synthesized under high-pressure. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;348(1-2): 220–223. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00834-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00834-4)

6. Marenkin S. F., Kochura A. V., Izotov A. D., Vasil'ev M. G. Manganese pnictides MnP, MnAs, and MnSb are ferromagnetic semimetals: preparation, structure, and properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018;63(14): 1753–1763. <https://doi.org/10.1134/S0036023618140036>

7. Han G. C., Ong C. K., Liew T. Y. F. Magnetic and magneto-optical properties of MnSb films on various substrates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999;192(2): 233–237. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00545-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00545-9)

8. Teramoto I., Van Run A. M. J. G. The existence region and the magnetic and electrical properties of MnSb. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1968;29: 347–352. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(68\)90080-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(68)90080-2)

9. Chen T., Stitius W., Allen J. W., Steward G. R. Magnetic and electric properties of MnSb. *AIP Conference Proceedings*. 1976;29: 532–535. <https://doi.org/10.1063/1.30431>

10. Лякишева Н. П. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3 т. Т. 3. Кн. 1*. М.: Машиностроение; 2001. 872 с.

11. Grazhdankina N. P., Medvedeva I. V., Pashchev A. V., Bersenev Yu. S. Magnetic properties of alloys MnSb and Mn<sub>1-x</sub>Sb after subjection to high pressures and temperatures. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1981;54(3): 564–567. Available at: [http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e\\_054\\_03\\_0564.pdf](http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_054_03_0564.pdf)

12. Zhang H., Kushvaha S.S., Chen S., Gao X., Wang S. Synthesis and magnetic properties of MnSb nanoparticles on Si-based substrates. *Applied Physics*

*Letters*. 2007;90(20): 202503. <https://doi.org/10.1063/1.2737908>

13. Marenkin S. F., Izotov A. D., Fedorchenko I. V., Novotortsev V. M. Manufacture of magnetic granular structures in semiconductor-ferromagnet systems. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015;60(3): 295–300. <https://doi.org/10.1134/S0036023615030146>

14. Dmitriev A. I., Talantsev A. D., Koplak O. V., Morgunov R. B. Magnetic fluctuations sorted by magnetic field in MnSb clusters embedded in GaMnSb thin films. *Journal of Applied Physics*. 2016;119(7): 073905. <https://doi.org/10.1063/1.4942005>

15. Hanna T., Yoshida D., Munekata H. Preparation characterization of MnSb–GaAs spin LED. *Journal of Crystal Growth*. 2011;323(1): 383–386. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.11.146>

16. Moya X., Kar-Narayan S., Mathur N. Caloric materials near ferroic phase transitions. *Journal of Nature Materials*. 2014;13(5): 439–450. <https://doi.org/10.1038/nmat3951>

17. Burrows C., Dobbie A., Myronov M., Hase T., Wilkins S., Walker M. Heteroepitaxial growth of ferromagnetic MnSb(0001) films on Ge/Si(111) virtual substrates. *Crystal Growth Design*. 2013;13(11): 4923–4929. <https://doi.org/10.1021/cg4011136>

18. Mousley P. J., Burrows C. W., Ashwin M. J., Takahashi M., Sasaki T., Bell G. R. In situ X-ray diffraction of GaAs/MnSb/Ga(In)As heterostructures. *Physica Status Solidi*. 2017;254(2): 1600503. <https://doi.org/10.1002/pssb.201600503>

19. Matsui T., Ando E., Morii K., Nakayama Y. Development of (001) texture of MnSb in thin films prepared by interdiffusion of Mn/Sb multilayers. *Materials Science and Engineering*. 1994;B(27): 109–115. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(94\)90131-7](https://doi.org/10.1016/0921-5107(94)90131-7)

20. Dai R., Chen N., Zhang X. W., Peng C. Net-like ferromagnetic MnSb film deposited on porous silicon substrates. *Journal of Crystal Growth*. 2007;299(1): 142–145. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.11.132>

21. Kushvaha S. S., Zhang H. L., Yan Z., Wee A. T. S., Wang X. Growth of self-assembled Mn, Sb and MnSb nanostructures on highly oriented pyrolytic graphite. *Thin Solid Films*. 2012;520(23): 69096915. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.099>

22. Marenkin S. F., Ril A. I., Rabinovich O., Fedorchenko I., Didenko S. MnSb ferromagnetic films synthesized by vacuum thermal evaporation. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020;1451: 012022. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1451/1/012022>

23. Несмеянов А. Н. *Давление пара химических элементов*. М.: АН СССР; 1961. 396 с.

### Информация об авторах

Джалалиддинзода Мухаммадйусуф, аспирант, кафедра «Технологии материалов электроники»,

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, *Российская Федерация*; e-mail: muhammad.9095@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5187-5136>.

*Маренкин Сергей Федорович*, д. х. н., профессор, гл. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, *Российская Федерация*; email: marenkin@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2577-6481>.

*Риль Алексей Игоревич*, м. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, *Российская Федерация*; e-mail: ril\_alexey@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7745-2529>.

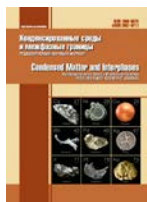
*Васильев Михаил Григорьевич*, д. т. н., профессор, заведующий лабораторией полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и

неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, *Российская Федерация*; e-mail: mgvas@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4279-1707>.

*Изотов Александр Дмитриевич*, д. х. н., член-корреспондент РАН, гл. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, *Российская Федерация*; e-mail: izotov@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4639-3415>.

*Коркин Денис Евгеньевич*, технолог лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, *Российская Федерация*; e-mail: disa5566@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6838-3974>.

*Поступила в редакцию 08.06.2021; одобрена после рецензирования 17.06.2021; принята к публикации 15.08.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3531>

### TSF-MOCVD – новый способ осаждения оксидных тонких пленок и слоистых гетероструктур из газовой фазы

А. Р. Кауль<sup>1</sup>, Р. Р. Нигаард<sup>1✉</sup>, В. Ю. Ратовский<sup>1</sup>, А. Л. Васильев<sup>2,3,4</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва 119991, Российская Федерация

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, 1, Москва 123182, Российская Федерация

<sup>3</sup>Институту кристаллографии имени А. В. Шубникова российской академии наук, Ленинский пр-т, 59, Москва 119333, Российская Федерация

<sup>4</sup>Московский физико-технический институт, Институтский переулок, 9, Московская область, г. Долгопрудный, 141701, Российская Федерация

#### Аннотация

Предложен новый принцип подачи летучих прекурсоров в системы газофазного химического осаждения MOCVD, основанный на двухэтапном испарении органического раствора прекурсоров с пропитанной им хлопчатобумажной нити, проходящей последовательно через зоны испарения растворителя и прекурсоров. Технологические возможности TSF-MOCVD (Thread-Solution Feed MOCVD) продемонстрированы на примерах получения тонких эпитаксиальных пленок  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{h-LuFeO}_3$  и тонкопленочных гетероструктур  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{h-LuFeO}_3$ . Представлены результаты изучения полученных пленок методами рентгеновской дифракции, рентгеноспектрального микроанализа и просвечивающей микроскопии высокого и низкого разрешения. С помощью TSF-модуля можно тонко варьировать условия кристаллизации, получая покрытия нужной степени кристалличности, о чем говорят полученные зависимости интегральной ширины рефлекса  $\text{h-LuFeO}_3$  от скорости роста пленки. На основании данных ПЭМ и РФА сделан вывод об эпитаксиальном росте  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  поверх слоя  $\text{h-LuFeO}_3$ . Таким образом, используя TSF-MOCVD, можно гибко изменять состав слоистых гетероструктур и получать в непрерывном процессе осаждения высококристаллические эпитаксиальные пленки с четким интерфейсом.

**Ключевые слова:** thread-solution feed, TSF, MOCVD, эпитаксия, тонкие пленки, гетероструктуры

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-33-90289.

**Для цитирования:** Кауль А. Р., Нигаард Р. Р., Ратовский В. Ю., Васильев А. Л. TSF-MOCVD – новый способ осаждения оксидных тонких пленок и слоистых гетероструктур из газовой фазы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 396–405. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3531>

**For citation:** Kaul A. R., Nygaard R. R., Ratovskiy V. Yu., Vasiliev A. L. TSF-MOCVD – a novel technique for chemical vapor deposition of oxide thin films and layered heterostructures. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 396–405. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3531>

✉ Нигаард Рой Роевич, e-mail: [rnygaard@mail.ru](mailto:rnygaard@mail.ru)

© А. Р. Кауль, Р. Р. Нигаард, В. Ю. Ратовский, А. Л. Васильев, 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Тонкопленочные технологии лежат в основе развития многих научно-технических областей, а их непрерывное совершенствование порождает новые возможности создания современных материалов и тонкопленочных устройств с точно заданной архитектурой и физическими свойствами. Наряду с высоковакуумными физическими методами получения тонких пленок широко распространено химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [1–3]. Так, метод MOC-гидридной эпитаксии занял лидирующее положение в производстве планарных полупроводниковых структур  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^VI$  и твердых растворов на их основе [4], а осаждение из пара металл-органических прекурсоров (MOCVD) успешно применяется для получения оксидных покрытий широкой номенклатуры, а также при разработке функциональных материалов оксидной электроники [5]. Метод MOCVD начал интенсивно развиваться в конце 80-х годов прошлого столетия в связи с необходимостью получения тонких пленок ВТСП [6]. За прошедшие годы была продемонстрирована исключительная гибкость этого метода в отношении получения пленок самого разнообразного состава и назначения, а также возможность осаждения покрытий с высокой равномерностью и на больших площадях [7]. С помощью MOCVD могут быть получены как высококристаллические, эпитаксиальные функциональные слои и гетероструктуры с четкими интерфейсами толщиной порядка нескольких нанометров [8], так и поликристаллические покрытия с толщиной измеряемой десятками микрон [9].

При осаждении многокомпонентных пленок наряду с традиционным подходом, который заключается в испарении/сублимации прекурсора каждого компонента из индивидуального источника, нагреваемого до необходимой температуры [7], с успехом используется более удобный одно-источниковый подход (single source, one-source pot) [10, 11]. В этом случае смесь прекурсоров резко нагревается до температуры, обеспечивающей одновременный переход в пар всех прекурсоров, включая наименее летучий из них. Этот подход может быть реализован двумя путями, которые различаются агрегатным состоянием смеси прекурсоров: используется либо аэрозоль органического раствора смеси прекурсоров [10, 11], либо тесная механическая смесь твердых прекурсоров [12, 13]. Обе схемы имеют как преимущества, так и недостатки по отноше-

нию друг к другу. Например, жидкофазные системы MOCVD технически проще по сравнению с твердофазными, они обеспечивают непрерывную и более плавную подачу прекурсоров в реактор. Однако следует иметь в виду, что суммарная концентрация растворов прекурсоров обычно имеет порядок  $10^{-1} M$ , из чего следует, что пар в реакторе образован в основном используемым органическим растворителем. Пар растворителя, также как пар прекурсоров, подвергается пиролизу и окислению вблизи нагретой до высокой температуры подложки, что повышает концентрацию остаточного углерода в пленках, снижает и делает неопределенным парциальное давление кислорода в зоне осаждения [14]. Понятно, что этот метод мало применим для воспроизводимого получения пленок легко восстанавливаемых оксидов, оксидов, имеющих узкую область гомогенности по кислороду, и других пленок, функциональные свойства которых чувствительны к остаточному углероду.

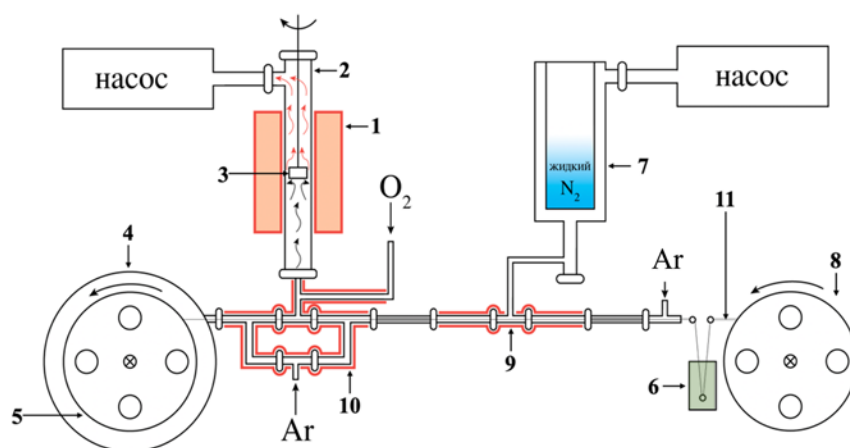
MOCVD системы, в которых питание реактора осуществляется путем мгновенного испарения микропорций смеси твердых прекурсоров лишены этих принципиальных недостатков [12, 15], однако вместо них возникают проблемы равномерности поставки пара в реактор и ограниченности количества прекурсоров, загруженных в питатель установки для единичного эксперимента. К недостаткам такого подхода при реализации MOCVD процесса следует отнести также техническую усложненность установок, в особенности тех, которые спроектированы специально для получения тонкопленочных гетероструктур [16, 17].

В данной статье освещается новый принцип подачи жидких прекурсоров в системы химического осаждения из пара, сочетающий в себе достоинства известных жидкофазных и твердофазных систем питания и лишенный их недостатков [18]. Более того, он позволяет в течение одного непрерывного осаждения получать тонкопленочные структуры, состоящие из слоев разного химического состава, а также тонкие пленки с вертикальным градиентом состава.

## 2. Экспериментальная часть

Все образцы получены на установке для проведения стационарного процесса MOCVD с TSF-модулем подачи прекурсоров и вертикальным горячестеночным реактором. Схема установки TSF-MOCVD, в которой был применен новый принцип, приведена на рис. 1. При ее рабо-





**Рис. 1.** Схема MOCVD установки с TSF (thread-solution feed) модулем. 1 – печь реактора, 2 – кварцевый реактор, 3 – держатель подложки, 4 – вакуумный кожух принимаемой катушки, 5 – принимающая катушка, 6 – резервуар с раствором прекурсоров, 7 – азотная ловушка, 8 – подающая катушка, 9 – холодная зона TSF-модуля, 10 – горячая зона TSF-модуля, 11 – хлопчатобумажная нить

те осуществляются следующие стадии: хлопчатобумажная нить (11) проходит через раствор прекурсоров в легкокипящем растворителе (6), который испаряется в зоне отгонки растворителя (9). После отгонки растворителя нить, покрытая мелкими кристалликами прекурсоров, продолжает движение до высокотемпературной зоны (10), где происходит сублимация прекурсоров, а образовавшиеся пары переносятся в реактор (2) током нагретого аргона. Непосредственно на входе в обогреваемый кварцевый реактор в газовую смесь аргона с парами прекурсоров вводится кислород в заданной пропорции к аргону. В реакторной зоне происходит разложение паров прекурсоров в зоне подложки, что приводит к образованию тонкой оксидной пленки. На протяжении всего осаждения подложкодержатель (3) находится в постоянном вращении для более равномерного нагрева и более симметричного расположения подложек по отношению к газовому потоку, направленному по нормали к их поверхности.

В течение всего процесса осаждения резервуар с раствором прекурсоров находится вне вакуумной системы и доступен экспериментатору, поэтому, заменяя раствор, находящийся в резервуаре (6), или же постепенно добавляя в него дополнительные прекурсоры, можно по желанию изменять химический состав осаждаемых оксидных слоев. При этом открывается возможность контролировать структуру интерфейса, делая переход между фазами либо резким, либо более плавным в зависимости от поставленной задачи. Предложенная схема также по-

зволяет исключительно тонко варьировать скорость роста пленки, которая является важным условием кристаллизации. Изменять ее можно за счет изменения либо концентрации прекурсоров в растворе, либо скорости протяжки нити, либо абсорбционной емкости нити.

Описанная установка была применена для синтеза следующих объектов: а) эпитаксиальных тонких пленок CeO<sub>2</sub> на R-сапфире; б) эпитаксиальных тонких пленок гексагональной модификации LuFeO<sub>3</sub> (h-LuFeO<sub>3</sub>) на поверхностях (111) и (100) монокристалла YSZ; в) тонкопленочных гетероструктур с архитектурой β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)/h-LuFeO<sub>3</sub>(001)/YSZ(100) и β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)/h-LuFeO<sub>3</sub>(001)/YSZ(111).

В качестве прекурсоров использовались металл-органические летучие комплексы Ce(thd)<sub>4</sub>, Lu(thd)<sub>3</sub> и Fe(thd)<sub>3</sub> (thd = 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат), растворенные в толуоле. Во всех случаях для сублимации прекурсоров в горячей секции TSF-модуля (10) устанавливали температуру 190 °С. Тонкие пленки CeO<sub>2</sub> осаждали при температурах 850 и 900 °С в реакторе, общем давлении в реакторе 10 мбар и парциальном давлении кислорода в реакторе 2, 3, 4, 5, 6 и 8 мбар. Осаждения проводились на монокристаллический r-сапфир с ориентацией поверхности (10–12), которые перед осаждением подвергались отжигу при температуре 900 °С в течение 30 минут для очистки поверхности от остатков адсорбированных органических загрязнений.

Для получения однофазных тонких пленок h-LuFeO<sub>3</sub> необходимой стехиометрии мольное

отношение прекурсоров (Lu : Fe) в растворе толуола варьировали в пределах от 1 до 2. Было обнаружено, что оптимальное отношение Lu : Fe в растворе равно 2. Тонкие пленки h-LuFeO<sub>3</sub> получали при температуре реактора 900 °С, общем давлении в реакторе 10 мбар и парциальном давлении кислорода в реакторе 1 мбар. Осаждения проводили на монокристаллические подложки YSZ [ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)] с ориентацией поверхности роста (111) и (100). Перед осаждением эти подложки отжигали на воздухе при температуре 1100 °С в течение 24 часов, при этом устранялись дефекты структуры поверхностного слоя, нарушенного при полировке подложек производителем.

Осаждение слоев β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на буферные слои h-LuFeO<sub>3</sub> проводили при температуре в реакторе 900 °С, общем давлении в реакторе 10 мбар и парциальном давлении кислорода в реакторе 0.1 мбар.

Эпитаксиальный рост всех пленок и слоев подтверждался с помощью рентгеновской дифракции (2θ-θ сканирование) на дифрактометре Rigaku Miniflex с медным анодом (λKα = 1.54046 Å) мощностью 600 Вт и бета-фильтром. Катионный состав пленок h-LuFeO<sub>3</sub> определяли с помощью рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss Leo SUPRA 50 VP с системой PCMA (Oxford Instruments INCA Energy+).

Поперечные срезы тонкопленочных гетероструктур β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h-LuFeO<sub>3</sub>/YSZ подготавливали для просвечивающей электронной микроскопии с помощью фокусированного ионного пучка (ФИП) на растровом электронном микроскопе Helios Nanolab 660 (ThermoFisher Scientific, США), оснащенном микроманипулятором Omniprobe (Omniprobe, США). Вырезанные ламели исследовали на приборе Titan 80-300 TEM/STEM (FEI, США), оборудованном корректором сферической аберрации, при ускоряющем напряжении 300 кВ. Микроскоп оснащен Si (Li)-спектрометром EDX (EDAX, США), высокоугловым кольцевым темнопольным электронным детектором (HAADF) (Fischione, США) и Gatan Image Filter (GIF) (Gatan, США).

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Тонкие пленки CeO<sub>2</sub>

Эпитаксиальные тонкие пленки оксида церия CeO<sub>2</sub> являются весьма востребованным материалом, имеющим множественные применения, в частности, они используются в качестве буферного слоя при осаждении пленок ВТСП. На

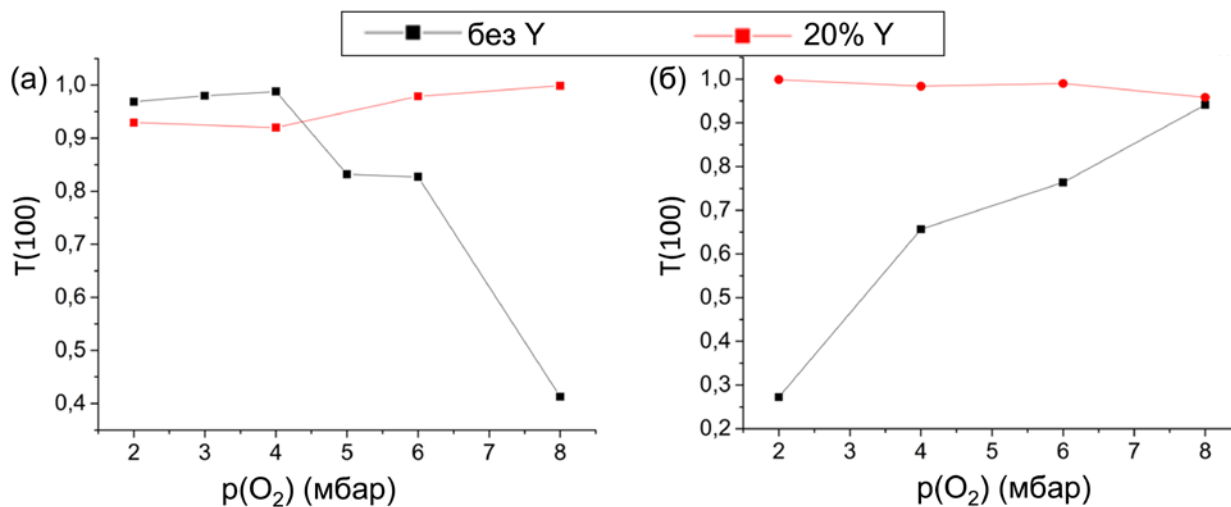
R-сапфире CeO<sub>2</sub> может расти в двух различных ориентациях: в одной из них вдоль перпендикуляра к плоскости подложки направлена кристаллографическая ось [100], в другой – ось [111]. Ориентация [100] является термодинамически более выгодной, поскольку R-плоскость сапфира имеет прямоугольный мотив, который способствует росту именно кубической грани CeO<sub>2</sub>. Рост в направлении [111] обусловлен кинетическими причинами: как известно, данное направление является направлением быстрого роста кристаллов со структурой флюорита. Нашей целью было добиться роста плёнок, в которых доля кристаллитов, ориентированных плоскостью (100) параллельно плоскости подложки, максимальна. Ключевым условием успеха в данном случае является быстрая поверхностная диффузия, которая способствует кристаллизации именно термодинамически выгодной ориентации (100). Для ускорения поверхностной диффузии были применены два пути: первый – повышение температуры осаждения, и второй – гетеровалентное легирование пленок CeO<sub>2</sub> оксидом иттрия. Во втором случае активация диффузии достигается за счет появления в растущей пленке кислородных вакансий.

В качестве количественной характеристики качества получаемых пленок использовался текстурный коэффициент (Т) ориентации (100), рассчитываемый по уравнению (1), который позволяет оценить ее удельный вес среди всех прочих ориентаций с учетом структурных данных:

$$T(100) = \frac{\frac{I_{\text{exp}}^{200}}{I_{\text{st}}^{200}} + \frac{I_{\text{exp}}^{400}}{I_{\text{st}}^{400}}}{\frac{I_{\text{exp}}^{200}}{I_{\text{st}}^{200}} + \frac{I_{\text{exp}}^{400}}{I_{\text{st}}^{400}} + \frac{I_{\text{exp}}^{111}}{I_{\text{st}}^{111}} + \frac{I_{\text{exp}}^{222}}{I_{\text{st}}^{222}}} \cdot \quad (1)$$

Для расчета использовались интенсивности рефлексов (100) и (111) у полученных пленок ( $I_{\text{exp}}^{hkl}$ ), определенные с помощью профильного анализа соответствующих рефлексов, а также их эталонные интенсивности, взятые из порошковой дифрактограммы, хранящейся в базе кристаллографических данных. Таким образом, чем ближе текстурный коэффициент к единице, тем больше в пленке зерен, ориентированных плоскостью (100) параллельно плоскости подложки, и тем совершеннее пленка.

Видно, что в отсутствие легирующего компонента характер зависимости текстурного коэффициента от парциального давления кислорода коренным образом зависит от температу-



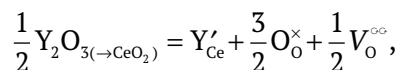
**Рис. 2.** Зависимость текстурного коэффициента ориентации (100)  $\text{CeO}_2$  от  $p(\text{O}_2)$  и содержания легирующего компонента (оксида иттрия) при температуре осаждения а)  $850\text{ }^\circ\text{C}$  и б)  $900\text{ }^\circ\text{C}$

ры осаждения при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  тенденция нисходящая (черная линия рис. 2а), в то время как при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (черная линия рис. 2б) она сменяется на восходящую.

Объяснение данного факта может быть в следующем: при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  увеличение  $p(\text{O}_2)$  увеличивает скорость осаждения при недостаточной поверхностной диффузии, что ведет к формированию большей доли зерен с ориентацией (111). Скорость поверхностной диффузии зависит от температуры экспоненциально и при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$  становится уже достаточной для равновесной кристаллизации пленки из поступающего на поверхность вещества. Однако при этой температуре система приближается к  $p\text{O}_2$ -Т условиям диссоциации  $\text{CeO}_2$ , и для фазовой стабилизации этого оксида требуется увеличение  $p\text{O}_2$ . Диссоциация происходит с образованием равновесной фазы  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  [19], которая кристаллизуется в ромбоэдрической пространственной группе  $R\bar{3}c$  параметром элементарной ячейки  $a = 6.785(1)\text{ \AA}$  и углом  $\alpha = 99.42(1)$  [20]. Возникновение зародышей второй фазы ограничивает эпитаксиальный рост основной фазы  $\text{CeO}_2$  в равновесной ориентации (100), вследствие чего получает развитие ориентация (111) и другие поликристаллические ориентации. Препятствовать этому следует, повышая  $p\text{O}_2$  в реакторе.

Как отмечалось выше, вторым способом активации поверхностной диффузии для облегчения достижения термодинамического равновесия является гетеровалентное легирование ок-

сида церия оксидом иттрия, которое приводит к образованию в пленках кислородных вакансий:



концентрация которых на много порядков выше, чем равновесная концентрация тепловых вакансий, что, в свою очередь, приводит к резкому увеличению поверхностной диффузии. Как следствие, зависимость текстурного коэффициента (красная линия на рис. 2а и 2б), как от парциального давления кислорода, так и от температуры исчезает, поскольку при любых условиях осаждения, реализованных в данном исследовании, система обладает достаточной диффузионной подвижностью, чтобы прийти к наиболее энергетически выгодному (термодинамически устойчивому) варианту роста пленки. Этот результат подтверждает выводы работы [21].

### 3.2. Тонкие пленки $h\text{-LuFeO}_3$

Более сложными объектами, полученными с помощью предложенного способа питания, являлись тонкие пленки  $h\text{-LuFeO}_3$ . Стоит отметить, что в условиях обычного твердофазного синтеза соединение  $\text{LuFeO}_3$  кристаллизуется со структурой ромбически искаженного перовскита [22]. Образование гексагонального феррита  $\text{LuFeO}_3$ , изоструктурного гексагональному манганиту  $\text{LuMnO}_3$ , становится возможным благодаря эпитаксиальной стабилизации на структурно когерентной подложке [23]. Малая энергия границы раздела пленка – подлож-

ка приводит к уменьшению свободной энергии системы и стабилизации фаз, структурно когерентных подложке, нестабильных в автономном состоянии [24]. В данном исследовании в качестве таких подложек были использованы YSZ(111) и YSZ(100).

Для демонстрации возможности управления условиями кристаллизации с помощью новой системы питания была проведена серия осадений с варьированием скорости роста посредством изменения скорости протяжки нити. Результаты рентгеновской дифракции (рис. 3а и б) показывают, что во всех случаях пленки представляют собой h-LuFeO<sub>3</sub>.

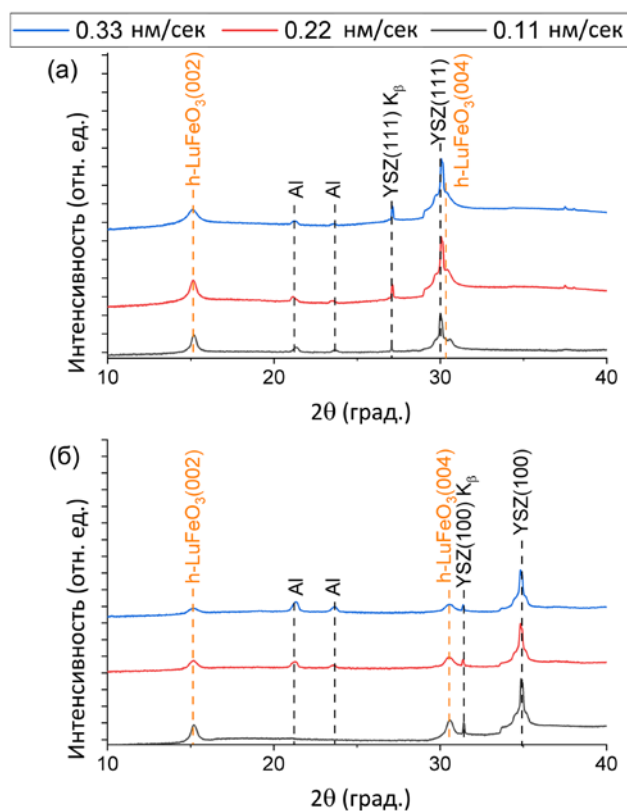
Как видно из динамики изменения интегральной ширины рефлекса (002) h-LuFeO<sub>3</sub> (рис. 4), кристалличность пленок уменьшается с увеличением скорости роста, что является вполне логичным наблюдением. В данном случае уменьшение кристалличности может быть связано не только с недостаточно активным потоком поверхностной диффузии, но и отклонением системы от необходимой стехиометрии Lu : Fe = 1 : 1, приводящим к образованию по-

бочных фаз, обогащенных железом и мешающим эпитаксиальному росту h-LuFeO<sub>3</sub>. Вероятно, отражения от них не видны на представленных дифрактограммах вследствие отсутствия у них выраженной ориентации роста.

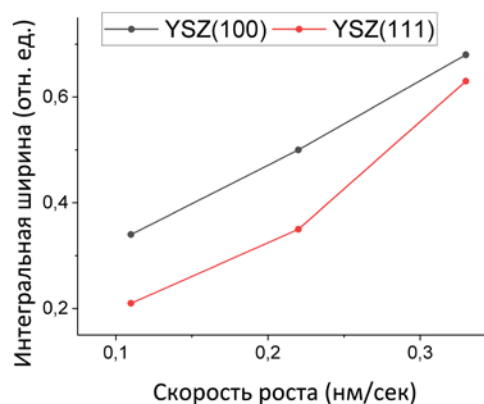
Интересной особенностью является то, что интегральная ширина рефлекса h-LuFeO<sub>3</sub>, сформировавшегося на поверхности YSZ(100) во всех случаях больше, чем у h-LuFeO<sub>3</sub> на поверхности YSZ(111). Причина этого может быть в том, что стабилизирующее действие, оказываемое поверхностью (100) на h-LuFeO<sub>3</sub>, ниже, чем таковое для поверхности (111) вследствие меньшего структурного соответствия поверхности YSZ(100) гексагональной кристаллической структуре формирующейся пленки (25).

### 3.3. Тонкопленочные гетероструктуры h-LuFeO<sub>3</sub> + β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

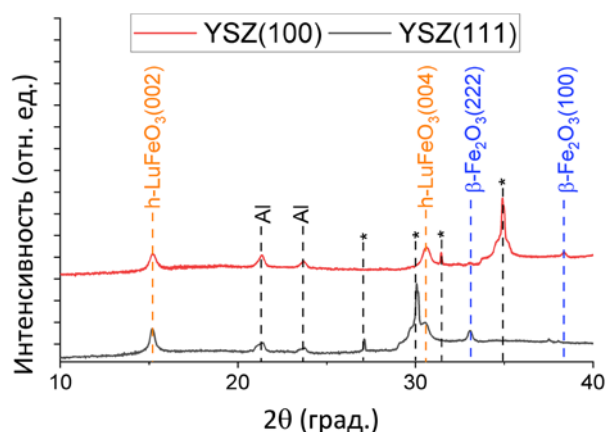
Возможность осаждения слоев различного химического состава была продемонстрирована на примере получения тонкопленочных гетероструктур h-LuFeO<sub>3</sub> с оксидом железа на монокристаллических подложках YSZ(111) и YSZ(100). Из дифрактограмм (рис. 5) видно, что растущий на поверхности h-LuFeO<sub>3</sub> слой оксида железа представляет собой необычную кубическую модификацию β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Стоит отметить, что данная фаза является неустойчивой в условиях синтеза: в литературе имеются сведения о ее переходе в α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уже при температуре 650 °С [26], в то время как в данной работе температура осаждения слоя оксида железа составляла 900 °С. Отсутствие других фаз кроме β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и присутствие только одного семейства рефлексов этой фазы, свидетельствует о сильной эпитаксиальной ста-



**Рис. 3.** Дифрактограммы пленок h-LuFeO<sub>3</sub>, осажденных при разных скоростях роста, на подложках (а) YSZ (111) и (б) YSZ (100)



**Рис. 4.** Зависимость интегральной ширины рефлекса h-LuFeO<sub>3</sub>(002) от скорости осаждения



**Рис. 5.** Дифрактограммы тонкопленочных гетероструктур  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{h-LuFeO}_3$  на подложках YSZ(111) и YSZ(100). Символом \* отмечены рефлексы подложек

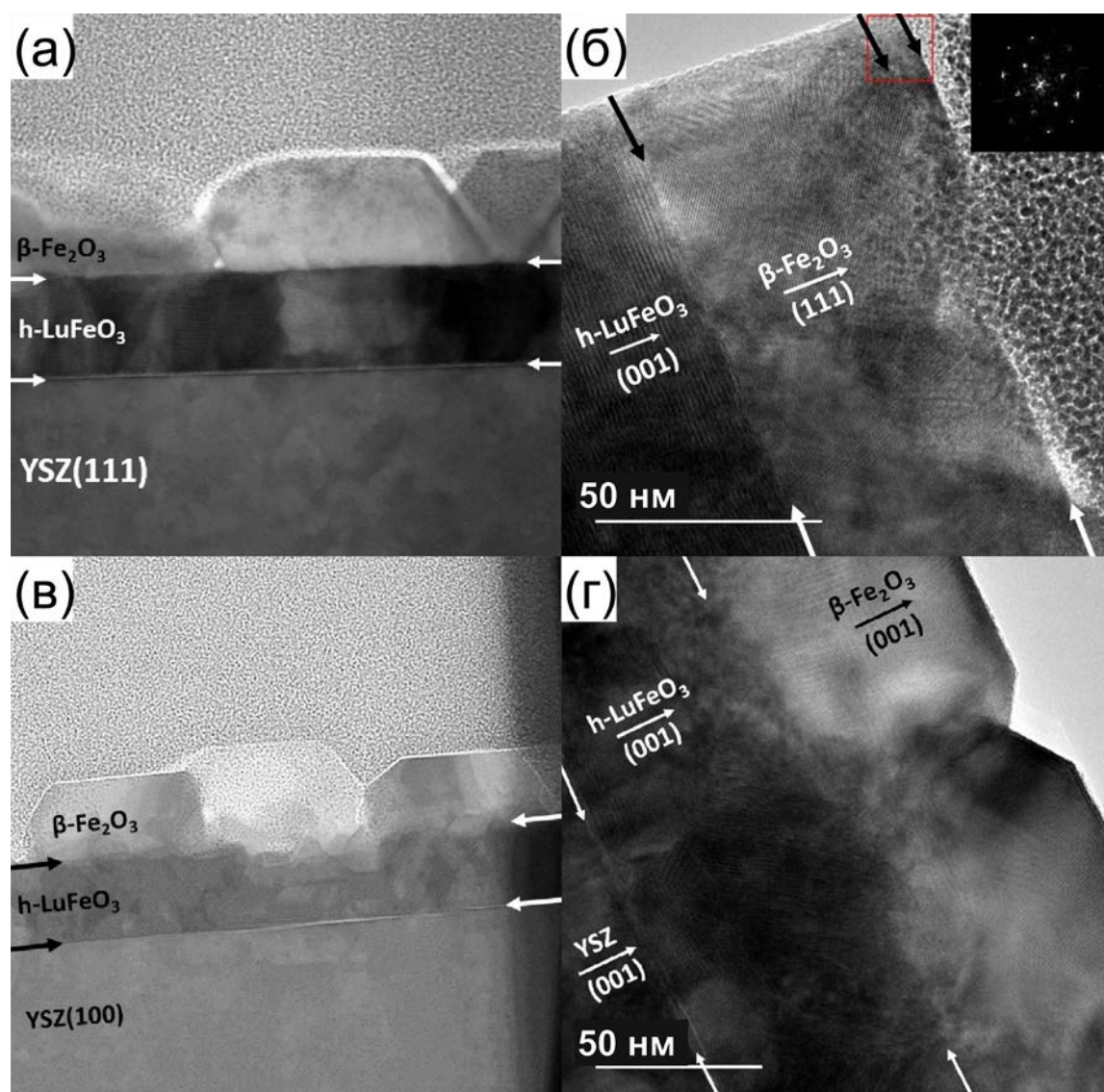
билизации  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  подслоем  $\text{h-LuFeO}_3$ . Отметим, что эпитаксиальная стабилизация меняет и равновесные отношения фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{LuFeO}_3$ , присущие этим фазам в автономном состоянии: хорошо известно, что в смесях порошков этой и ей подобных систем ( $\text{PЗЭ} = \text{Nd-Yb}$ ) оксиды  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{RFeO}_3$  реагируют друг с другом, образуя фазы граната [27]. Однако при эпитаксиальном контакте тонких пленок этих веществ химическая реакция подавляется. Аналогичные изменения фазовых отношений в результате эпитаксиальной стабилизации описаны и для других оксидных систем [24].

Также следует отметить разницу в ориентации эпитаксиально растущей пленки  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на поверхностях YSZ с разными индексами: в гетероструктуре, осажденной на подложке YSZ(111), ориентированный рост фазы  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  наблюдается в направлении [111], направленном перпендикулярно плоскости подложки, в то время как в гетероструктуре на подложке YSZ(100) – в направлении [100]. Результаты локальной электронной дифракции и просвечивающей микроскопии поперечного среза полученной гетероструктуры подтверждают фазовый состав и ориентацию слоев, которые были определены по результатам рентгеновской дифракции. На микрофотографиях поперечного сечения гетероструктур  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{h-LuFeO}_3$  можно заметить более однородную структуру и меньшую шероховатость слоя  $\text{h-LuFeO}_3$  в случае роста на подложке YSZ(111), чем на подложке YSZ(100) (рис. 6 а, в). Это наблюдение может быть объяснено описанной ранее вариантностью роста  $\text{h-LuFeO}_3$  на YSZ(100), в результате которой обра-

зуется более мелкозернистая структура пленки, раздробленной на наноразмерные домены вариантных двойников [25]. При ближайшем рассмотрении изображений гетероструктуры  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(100)$  также заметно, что фаза  $\text{h-LuFeO}_3$  не лежит равномерно вдоль одного направления, а ее плоскости (001) выстраиваются параллельно как плоскостям (001), так и плоскостям (111) подложки YSZ, причем последний способ роста  $\text{h-LuFeO}_3$  реализуется ближе к поверхности пленки (рис. 6г). Наличие сторонней ориентации  $\text{h-LuFeO}_3$  в гетероструктуре на YSZ(100) весьма интересно и может быть фактором, объясняющим различие в направлении роста фазы  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на разных подложках. Так, в гетероструктуре на YSZ(111) стабилизирующим  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  слоем является фаза  $\text{h-LuFeO}_3$ , растущая плоскостью (001) параллельно подложки, в то время как в гетероструктуре на подложке YSZ(100) стабилизирующим слоем является фаза  $\text{h-LuFeO}_3$ , растущая плоскостью (001) под углом  $54.7^\circ$  к подложке (угол между плоскостями (001) и (111) в кубической ячейке). В пользу такого обоснования роста фазы  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  также говорит тот факт, что угол между кристаллографическими направлениями роста  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в гетероструктурах на разных подложках ( $\langle 111 \rangle$  на YSZ(111) и  $\langle 100 \rangle$  на YSZ(100)) также составляет  $54.7^\circ$ .

При рассмотрении слоев  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в образцах на обеих подложках явно заметны крупные зерна с ярко выраженными границами раздела, что говорит об островковом росте по механизму Фольмера–Вебера. Стоит отметить рост слоя оксида железа толщиной порядка 5 нм на поверхности фазы  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в гетероструктуре на подложке YSZ(111) (рис. 6б). Согласно Фурье-спектру, этот нанослой может быть описан кубической сингонией с параметром решетки 8.4 Å, что может соответствовать фазе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с параметром решетки 8.396 нм (база данных ICDD PDF-2). Его возникновение в этой гетероструктуре и, напротив, его отсутствие в гетероструктуре на подложке YSZ(100) (рис. 6в, г) можно объяснить тем, что в первом случае превышена критическая толщина пленки  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , выше которой понижение энергии эпитаксиального контакта  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/\text{h-LuFeO}_3(001)$  оказывается не достаточным для стабилизации этой метастабильной модификации оксида железа. В то время в гетероструктуре на подложке YSZ(100)  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  растет в другой ориентации относительно  $\text{h-LuFeO}_3$ , что, очевидно, и приводит к увеличению значе-





**Рис. 6.** Результаты ПЭМ скота гетероструктур (а, б)  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$  и (в, г)  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(100)$

ния критической толщины этого эпитаксиально стабилизированного слоя. Этот интересный аспект – ориентационную зависимость критической толщины пленки эпитаксиально стабилизированной фазы, мы намерены прояснить дальнейшими расчетами энергии интерфейсов по алгоритму, описанному нами в [25].

#### 4. Заключение

Таким образом, нами реализован новый вариант метода MOCVD с оригинальным способом поставки пара прекурсоров в реактор, названный нами TSD-MOCVD, который сочетает в себе достоинства жидкофазных и твердофазных одноисточниковых вариантов MOCVD. При том, что осаждение происходит при низком об-

щем давлении в реакторе, раствор прекурсоров в течение всего эксперимента доступен оператору, что позволяет изменять состав раствора и/или его концентрацию, производить его циклическую смену, а также добавлять в него новые компоненты. Новый метод был использован для осаждения пленок  $\text{CeO}_2$ , при этом показана возможность плавного изменения скорости осаждения, ее влияние, а также влияние гетеро-валентного допирования на текстуру пленок. На примерах  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(111)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(111)$  и  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)/\text{h-LuFeO}_3(001)/\text{YSZ}(100)$  показаны большие препаративные возможности предложенного метода для роста эпитаксиальных гетероструктур с четким интерфейсом. Впервые выявлена возможность эпитаксии метастабиль-



ного полиморфа  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности гексагонального феррита лютеция. Существование и той и другой фазы объясняется в рамках явления эпитаксиальной стабилизации. Подобные пленочные композиты будут исследованы в дальнейшем в отношении возможных мультиферроидных свойств.

### Заявленный вклад авторов

Кауль А. Р. – научное руководство, концепция исследования, написание текста. Нигаард Р. Р. и Ратовский В. Ю. – проведение экспериментов по газофазному осаждению тонких пленок и гетероструктур, обработка результатов рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, написание текста. Васильев А. Л. – проведение просвечивающей электронной микроскопии и обсуждение ее результатов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Blocher J. Coating by chemical vapor deposition (CVD). *SAE Technical Paper Series*. 1973;82: 1780–1786. <https://doi.org/10.4271/730543>
2. Pierson H. *Handbook of chemical vapor deposition*. 2nd ed. Noyes Publications; 1999. 506 p. <https://doi.org/10.1016/B978-081551432-9.50005-X>
3. Сыркин В. Г. *CVD-метод. Химическая парофазная мателлизация*. Наука; 2000. 495 p.
4. Акчурин Р.Х., Мармалюк А.А. *МОС-гидридная эпитаксия в технологии материалов фотоники и электроники*. Техносфера; 2018. 488 p.
5. Wright P. J., Crosbie M. J., Lane P. A., Williams D. J., Jones A. C., Leedham T. J., Davies H. O. Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) of oxides and ferroelectric materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2002;13(11): 671–678. <https://doi.org/10.1023/a:1020618411750>
6. Wahl G., Arndt J., Stadel O. Chemical vapor deposition of superconductor and oxide films. In: *Chemical physics of thin film deposition processes for micro- and nano-technologies*. Springer; 2002. p. 145–170. [https://doi.org/10.1007/978-94-010-0353-7\\_7](https://doi.org/10.1007/978-94-010-0353-7_7)
7. Choy K. L. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*. 2003;48(2): 57–170. [https://doi.org/10.1016/s0079-6425\(01\)00009-3](https://doi.org/10.1016/s0079-6425(01)00009-3)
8. Dubourdiou C., Rosina M., Audier M., Weiss F., Sénateur J. P., Dooryhee E., Hodeau J. L. Application of pulsed liquid-injection MOCVD to the growth of ultrathin epitaxial oxides for magnetic heterostructures. *Thin Solid Films*. 2001;400(1–2): 81–84. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(01\)01457-2](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(01)01457-2)
9. Samoilenkov S.V., Stefan M. A., Wahl G. MOCVD of thick YSZ coatings using acetylacetonates. *Surface and Coatings Technology*. 2005;192(1): 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.03.019>
10. Weiss F., Audier M., Bartaszyte A., Bellet D., Girardot C., Jimenez C.,... Ternon C. Multifunctional oxide nanostructures by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). *Pure and Applied Chemistry*. 2009;81(8): 1523–1534. <https://doi.org/10.1351/pac-con-08-08-10>
11. Sénateur J.-P., Dubourdiou C., Galindo V., Weiss F., Abrutis A. Application of pulsed injection MOCVD to the deposition of oxide single layers and superlattices. In: *Innovative processing of films and nanocrystalline powders*. 2002. p. 71–105 [https://doi.org/10.1142/9781860949623\\_0003](https://doi.org/10.1142/9781860949623_0003).
12. Kartavtseva M. S., Gorbenko O. Y., Kaul A. R., Akbashev A. R., Murzina T. V., Fusil S., Barthélémy A., Pailloux F.  $\text{BiFeO}_3$  thin films prepared by MOCVD. *Surface and Coatings Technology*. 2007;201(22–23): 9149–9153. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.099>
13. Bibes M., Gorbenko O., Martínez B., Kaul A., Fontcuberta J. Alkaline-doped manganese perovskite thin films grown by MOCVD. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000;211(1–3): 47–53. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(99\)00712-x](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(99)00712-x)
14. Decker W., Erokhin Y., Gorbenko O., Graboy I., Kaul A., Nurnberg A., Pulver M., Stolle R., Wahl G.. Low-pressure single aerosol source MOCVD of YBCO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 1993;195(C): 291–294. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90742-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90742-6)
15. Kaul A. R., Seleznev B. V. New principle of feeding for flash evaporation MOCVD devices. *Le Journal de Physique IV*. 1993;3(3): 375–378. <https://doi.org/10.1051/jp4:1993351>
16. Menushenkov A.P., Ivanov V.G., Chepikov V.N., Nygaard R., Soldatenko A., Rudnev I. A., ... Montese-guro V. Correlation of local structure peculiarities and critical current density of 2G MOCVD YBCO tapes with  $\text{BaZrO}_3$  nano-inclusions. *Superconductor Science and Technology*. 2017;30(4): 045003. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa599c>
17. Шукин А. Е, Кауль А. Р., Васильев А. Л., Руднев И. А. Синтез, структура и сверхпроводящие свойства тонкопленочных слоистых композитов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$  как компонентов ВТСП-лент второго поколения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 122–139. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3313>
18. Кауль А. Р., Селезнев Б. В., Шароваров Д. И., Нигаард Р. Р., Осипова Ю. А., Макаревич А. М., Са-

дыков И. И. Питатель для подачи летучих соединений в реакторы химического газофазного осаждения: *Патент № 2722914* РФ. Заявл. 03.12.2019. Опубл. 04.06.2020. Бюл. № 2019139340.

19. Niu G., Zoellner M. H., Schroeder T., Schaefer A., Jhang J. H., Zielasek V., ... Reichling M. Controlling the physics and chemistry of binary and ternary praseodymium and cerium oxide systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015;17(38): 24513–2540. <https://doi.org/10.1039/c5cp02283e>

20. Kummerle E. A., Heger G. The structures of  $\text{Ce}_2\text{O}_{3+8}$ ,  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ , and  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1999;147(2): 485–500. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8403>

21. Hayes W., Stoneham A. M. Defects and defect processes in nonmetallic solids. New York: John Wiley & Sons; 2004. 472 p.

22. Chowdhury U., Goswami S., Bhattacharya D., Rajput S. S., Mall A. K., Garg A., ... Bhattacharya D. Origin of ferroelectricity in orthorhombic  $\text{LuFeO}_3$ . *Physical Review B*. 2017;100(19): 1–5. <https://doi.org/10.1103/physrevb.100.195116>

23. Bossak A., Graboy I., Gorbenko O., Kaul A., Kartavtseva M., Svecnikov V., Zandbergen H. W. XRD and HREM studies of epitaxially stabilized hexagonal orthoferrites  $\text{RFeO}_3$  (R = Eu-Lu). *Chemistry of Materials*. 2004;16(9): 1751–1755. <https://doi.org/10.1021/cm0353660>

24. Kaul A. R., Gorbenko O. Yu., Kamenev A. A. The role of heteroepitaxy in the development of new thin-film oxide-based functional materials. *Russian Chemical Reviews*. 2004;73(9): 861–880. <https://doi.org/10.1070/rc2004v073n09abeh000919>

25. Markelova M., Nygaard R., Tsybarenko D., Shurkina A., Abramov A., Amelichev V., ... Kaul A. Multiferroic h- $\text{LuFeO}_3$  thin films on (111) and (100) surfaces of YSZ substrates: An experimental and theoretical study. *ACS Applied Electronic Materials*. 2021;3(2): 1015–1022. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c01127>

26. Zboril R., Mashlan M., Krausova D., Pikal P. Cubic  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  as the product of the thermal decomposition of  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . *Hyperfine Interact.* 1999;120–121(1–8): 497–501. <https://doi.org/10.1023/a:1017018111071>

27. Manimuthu P., Manikandan M., Selvi M. M., Venkateswaran C. Multiferroic  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  for magneto-dielectric applications. *AIP Conference Proceedings*. 2012;1447(1): 1205–1206. <https://doi.org/10.1063/1.4710443>

### Информация об авторах

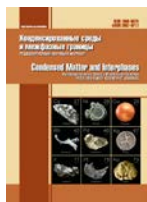
Кауль Андрей Рафаилович, д. х. н., профессор кафедры неорганической химии, Московский государственный университет имени И. М. Ломоносова, Москва, Российская Федерация; e-mail: arkaul@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3582-3467>.

Нугаард Рой Роевич, м. н. с. кафедры неорганической химии, Московский государственный университет имени И. М. Ломоносова, Москва, Российская Федерация; e-mail: rnygaard@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>.

Ратовский Вадим Юрьевич, студент факультета наук о материалах, Московский государственный университет имени И. М. Ломоносова, Москва, Российская Федерация; e-mail: vratovskiy@bk.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1657-110X>.

Васильев Александр Леонидович, к. ф.-м. н. доцент на факультете НБИКС, Московский физико-технический институт, Москва, Российская Федерация; e-mail: a.vasiliev56@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7884-4180>.

Поступила в редакцию 01.07.2021; одобрена после рецензирования 15.07.2021; принята к публикации 15.08.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 542.943:546.682'18

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3532>

### Создание на поверхности InP тонких пленок с контролируемым значением газочувствительного сигнала под воздействием композиций PbO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В. Ф. Кострюков<sup>✉</sup>, Д. С. Балашева, А. С. Паршина

Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

#### Аннотация

Тонкопленочные объекты, обладающие воспроизводимой температурной зависимостью сопротивления, термически стабильные и простые в получении представляет практический интерес для использования их в качестве чувствительных элементов полупроводниковых датчиков газа. Целью данной работы было создание на поверхности InP тонких пленок под воздействием композиций оксид-хемостимулятор + инертный компонент (PbO+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно), установление у них газочувствительных свойств и их зависимости от состава композиции.

Синтез тонких пленок на поверхности InP проводился методом хемостимулированного термоокисления под воздействием композиций PbO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> переменного состава. Была определена толщина сформированных пленок, их элементный и химический состав (лазерная эллипсометрия, рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия). Была проведена серия экспериментов по установлению у полученных пленок газочувствительных свойств по отношению к аммиаку с концентрациями 120, 100 и 80 ppm.

Методом хемостимулированного термического окисления на поверхности InP были получены тонкие пленки, обладающие полупроводниковыми свойствами. Установлено, что образцы обладают *n*-типом проводимости. Выявлен газочувствительный отклик в присутствии в атмосфере аммиака. Показана возможность создавать тонкие пленки с заданным значением сенсорного отклика.

**Ключевые слова:** полупроводники, фосфид индия, тонкие пленки, газочувствительность, термоокисление

**Благодарности:** результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. URL:<http://ckp.vsu.ru>

**Для цитирования:** Кострюков В. Ф., Балашева Д. С., Паршина А. С. Создание на поверхности InP тонких пленок с контролируемым значением газочувствительного сигнала под воздействием композиций PbO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 406–412. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3532>

**For citation:** Kostryukov V. F., Balasheva D. S., Parshina A. S. Creation of thin films on the surface of InP with a controlled gas-sensitive signal under the influence of PbO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compositions. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 406–412. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3532>

✉ Кострюков Виктор Федорович, e-mail: [vc@chem.vsu.ru](mailto:vc@chem.vsu.ru)

© Кострюков В. Ф., Балашева Д. С., Паршина А. С., 2021



## 1. Введение

В настоящее время актуальным направлением является создание химических сенсоров, позволяющих детектировать присутствие опасных, токсичных и вредных для жизнедеятельности газов. В связи с этим остро встает вопрос о разработке новых методов создания газочувствительных элементов, имеющих простую конструкцию, малую стоимость и обладающих высокой чувствительностью и селективностью [1, 2].

Традиционным путем повышения селективности материала является поиск для каждого газа оптимальной микроструктуры материала, легирующей примеси и температуры анализа [3]. Многочисленные работы по улучшению сенсорных параметров материалов направлены на оптимизацию электронных свойств или адсорбционной способности материала [4]. Основными оксидами для газовых сенсоров выступают  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  [5–11], также часто используют  $\text{V}_2\text{O}_5$  [12],  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и перовскитные структуры с различными примесями [13–15]. Модифицирование поверхности проводят различными способами: получение тонких пленок наноклоночной структуры  $\text{In}_2\text{O}_3$  [16], пористой микроструктуры в многослойных сенсорных структурах  $\text{SnO}_2$ – $\text{CuO}$  [17], ее легирование, и т. д.

Целью данной работы было создание на поверхности InP тонких пленок под воздействием композиций оксид-хемостимулятор + инертный компонент ( $\text{PbO} + \text{Y}_2\text{O}_3$  соответственно), установление у них газочувствительных свойств и их зависимости от состава композиции.

## 2. Методика эксперимента

Создание тонких пленок на поверхности InP проводилось методом термоокисления под воздействием композиций  $\text{PbO} + \text{Y}_2\text{O}_3$  различного состава. Состав менялся от одного чистого компонента до другого с шагом 20 мол. %. Окисление проводили в горизонтальном кварцевом реакторе в печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500. Температура – 550 °C ( $\pm 1$  °C). Скорость тока кислорода составляла 30 л/ч. Термоокисление образцов проводили в течение 60 минут методом доокисления с периодизацией 10 минут. Подобный температурно-временной режим обеспечивал формирование на поверхности InP тонких пленок со значениями толщин (100–120 нм), необходимых для дальнейших исследований их электрофизических характеристик (удельное поверхностное сопротивление). В качестве подложек были использо-

ваны пластины фосфида индия (ФИЭО, ориентации (100) с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и собственным  $n$ -типом проводимости). Более подробно механизм формирования тонких пленок в процессах хемостимулированного термоокисления рассмотрен в работах [18, 19].

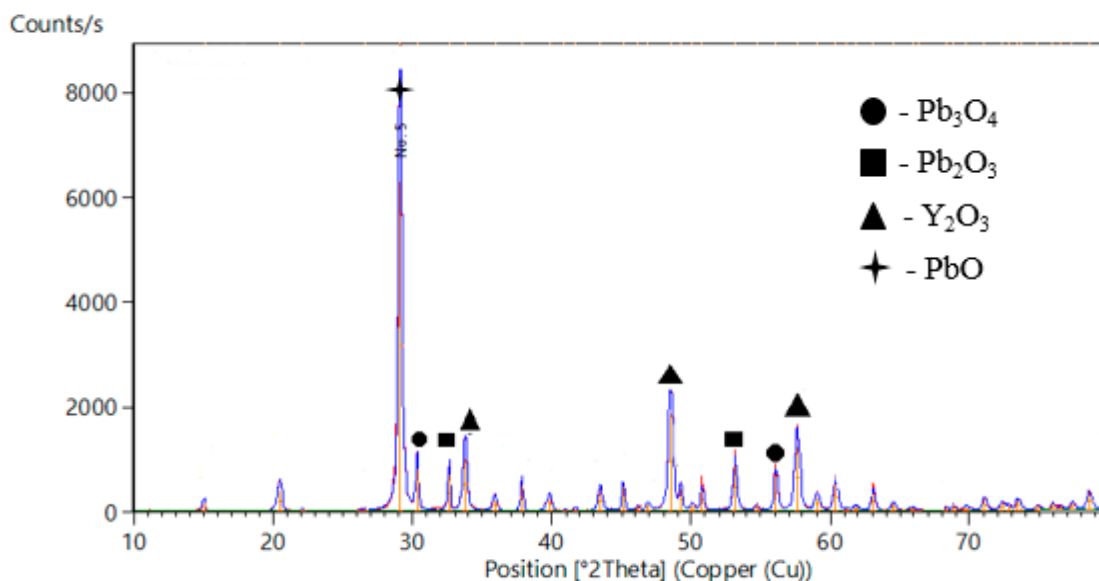
Толщину образовавшихся пленок определяли методом лазерной эллипсометрии на установке ЛЭФ – 754 ( $\pm 2$  нм). Исследование элементного и химического состава пленок проводили на установке JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker и ИК-фурье спектрометра Vertex 70 соответственно. Удельное поверхностное сопротивление полученных тонких пленок исследовали методом Ван дер Пау на установке ЦИУС-4. Измерение удельного поверхностного сопротивления образцов оксидных пленок осуществлялось на воздухе, а также в присутствии исследуемого газа (аммиака) с концентрациями 120, 100 и 80 ppm. При измерении удельного сопротивления влажность воздуха составляла 55 %, измерения проводились в стационарной системе. Величину сенсорного сигнала  $S$  определяли, как отношение сопротивления образцов на воздухе ( $R_B$ ) к сопротивлению образцов в присутствии в атмосфере  $\text{NH}_3$  ( $R_{\text{иг}}$ ):

$$S = R_B / R_{\text{иг}}. \quad (1)$$

## 3. Результаты и их обсуждение

С целью выявления инертности оксидов по отношению друг к другу был определен фазовый состав порошков композиции после термообработки методом рентгенофазового анализа (РФА). Параметры термообработки соответствовали режиму термоокисления фосфида индия. Пример дифрактограммы приведен на рис. 1. Межплоскостные расстояния, полученные в результате анализа данных, сверяли со справочными значениями [20] межплоскостных расстояний оксидов иттрия и свинца, а также с возможными совместными соединениями данных оксидов.

Отсутствие совместных фаз оксидов, а также иных фаз кроме  $\text{Y}_2\text{O}_3$  для оксида иттрия, свидетельствует об его инертности как ко второму оксиду композиции ( $\text{PbO}$ ), так и к собственным окислительно-восстановительным превращениям. Для  $\text{PbO}$  же напротив, при температуре эксперимента (550 °C) имеют место окислительно-восстановительным превращения. Поскольку процесс происходит в токе кислорода, то имеет место частичное образование смешанных оксидов  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .



**Рис. 1.** Дифрактограмма композиции  $(Y_2O_3)_{0,6}+(PbO)_{0,4}$  после отжига при 550 °С в течение 10 мин

Элементный состав тонких пленок, выращенных на поверхности InP, исследовали методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА). Полученные результаты приведены в табл. 1

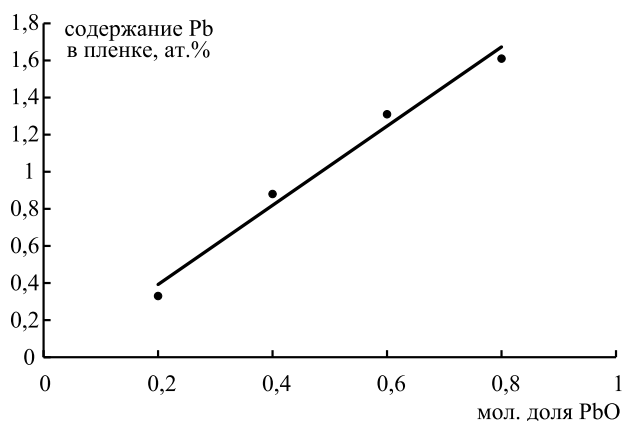
Как следует из полученных данных, основным компонентом пленки является индий, содержание которого практически в 2 раза превышает содержание второго компонента подложки - фосфора. Столь малое содержание фосфора в результирующей тонкой пленке на поверхности InP связано, очевидно, с его частичным испарением в виде пентаоксида, что также наблюдалось в более ранних работах [18, 21]. При этом для обоих этих элементов практически отсутствует зависимость от состава композиции оксидов, под воздействием которой происходило формирование пленки на поверхности полупроводника. В то время как содержание еще одного компонента пленки – свинца – проявляет четко выраженную зависимость от состава композиции. Данная зависимость будет более подробно рас-

смотрена и приведена ниже на рис. 2. Еще один компонент композиции оксидов – оксид иттрия в пленке вообще не обнаружен, что подтверждает его инертность не только ко второму оксиду композиции, но и вообще к процессу термоокисидирования InP. При этом суммарное содержание трех элементов не дает 100 ат. %, что говорит о нахождении в системе еще одного компонента. Поскольку процесс выращивания пленки происходит в токе кислорода, то логично предположить, что именно он является этим недостающим компонентом. И поскольку методом ЛРСМА напрямую установить наличие и количество кислорода невозможно, то его содержание рассчитывалось как недостающее до 100 ат. %. Подобный расчет показал значительное содержание кислорода в пленке (около 50 ат. %), из чего следует вывод, что все остальные компоненты пленки находятся в ней в окисленном состоянии.

По данным, полученных методом ЛРСМА, был построен график зависимости содержания свинца в пленке от состава композиции (рис. 2).

**Таблица 1.** Элементный состав тонких пленок на поверхности InP

Состав композиции	Элементный состав пленок			
	In, ат. %	P, ат. %	Pb, ат. %	O, ат. %
$(PbO)_{0,2}(Y_2O_3)_{0,8}$	32.42	17.54	0.33	49.71
$(PbO)_{0,4}(Y_2O_3)_{0,6}$	34.54	16.87	0.88	47.71
$(PbO)_{0,6}(Y_2O_3)_{0,4}$	30.88	17.33	1.31	50.48
$(PbO)_{0,8}(Y_2O_3)_{0,2}$	31.66	17.55	1.61	49.15



**Рис. 2.** Зависимость содержания хемостимулятора в пленке от его мольной доли в композиции

Как следует из рис. 2 зависимость содержания свинца в пленке имеет практически линейный характер. Подобная зависимость состава пленки от состава композиции, под воздействием которой происходило ее формирования, дает возможность с помощью инертного компонента получать оксидные слои с заданным содержанием хемостимулятора, что может быть полезно в плане управления различными их свойствами, в частности, электрофизическими. Полученный результат аналогичен достигнутому ранее [22] и подтверждает универсальность использования инертного компонента для прецизионного легирования тонких пленок легирующим компонентом.

Для подтверждения нахождения кислорода в пленках на поверхности InP, а также окисленности обнаруженных элементов, полученные образцы были исследованы методом ИКС, результаты представлены в табл. 2.

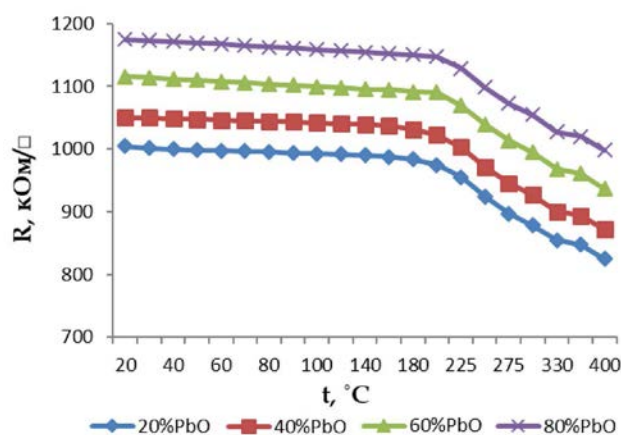
В спектрах образцов можно выделить несколько характерных линий поглощения. Согласно литературным данным [23] частоты 565, 541, 980 см<sup>-1</sup> отвечают образованию In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и InPO<sub>4</sub>. Аналогичные данные были получены при собственном окислении фосфида индия. Однако, помимо этого, в спектрах присутствуют полосы, характерные для используемого оксида-хемостимулятора, а также для пленки, полученной под воздействием композиции с максимальным содержанием PbO – образование фосфата свинца (538 см<sup>-1</sup>). Необходимо отметить полосы поглощения в области 430–440 и 620–630 см<sup>-1</sup>, обусловленные фоном подложки InP. Таким образом, методом ИКС было установлено включение оксида свинца в растущую на поверхности InP пленку и его взаимодействие с компонентами

**Таблица 2.** Результаты ИКС пленок на поверхности InP, полученных под воздействием композиций PbO+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Состав композиции	Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Соединение
(PbO) <sub>0,2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,8</sub>	430. 440. 630	InP
	565. 750	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1025. 1242	In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	720	PbO
(PbO) <sub>0,8</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,2</sub>	430. 440. 620	InP
	500. 541. 980. 1080	InPO <sub>4</sub>
	565. 750	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	720	PbO
	538	Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

подложки. Также подтверждается заключение на основе данных ЛРСМА о включении кислорода в пленку на поверхности InP и окисленности всех остальных ее компонентов, что позволяет ожидать проявление у полученных пленок полупроводниковых свойств.

Температурная зависимость (в интервале 20–400 °С) сопротивления на воздухе образцов, полученных под воздействием композиций PbO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, представлена на рис. 3. Из зависимостей следует четкая корреляция между составом композиции оксид-хемостимулятор + инертный компонент и сопротивлением оксидной пленки на поверхности InP, полученной под ее воздействием. Сопротивление увеличивается по мере увеличения содержания в пленках PbO. С ростом содержания в композиции PbO растет его содержание в пленке, что приводит к боль-



**Рис. 3.** Удельное поверхностное сопротивление образцов на воздухе



шим значениям толщины оксидной пленки и, по всей видимости, и обеспечивает формирование пленок с большими значениями сопротивления. При этом сами пленки являются полупроводниковыми, о чем свидетельствует характер температурной зависимости удельного сопротивления.

Детектируемым газом в данной работе являлся аммиак. Было проведено три серии экспериментов с различными концентрациями аммиака: 120, 100 и 80 ppm. Типичная зависимость сопротивления от температуры представлена на рис. 4 для минимальной из исследованных концентраций.

Полученные данные по поверхностному сопротивлению были использованы для расчета сенсорного сигнала по уравнению (1). Результаты представлены на рис. 5. Все зависимости носят ярко выраженный экстремальный характер. Экстремум, отвечающий максимальному сенсорному сигналу полученных пленок, для всех концентраций отвечает одной и той же температуре – 225 °С. С ростом концентрации величина сенсорного сигнала хоть и не значительно, но закономерно возрастает, что наглядно представлено на рис. 6 в виде изотермического разреза при 225 °С.

В данном интервале концентраций газов наблюдается линейная зависимость. В общем виде рабочий диапазон сенсора представляет собой логарифмическую функцию, однако в нашем случае это прямолинейная возрастающая зависимость, что говорит о том, что рабочий диапазон пленок шире исследуемого интервала.

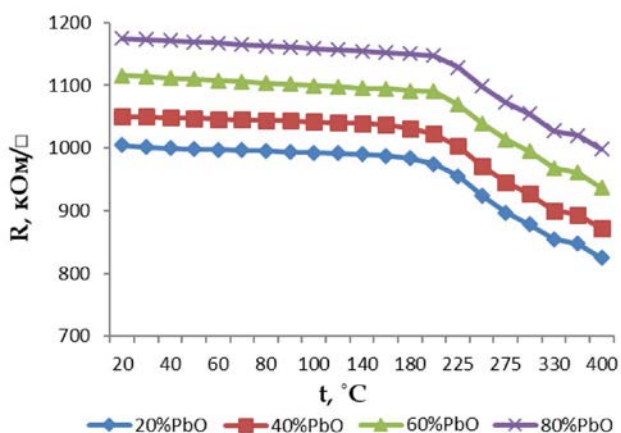


Рис. 4. Удельное поверхностное сопротивление образцов, измеренное в присутствии в атмосфере аммиака с концентрацией 80 ppm

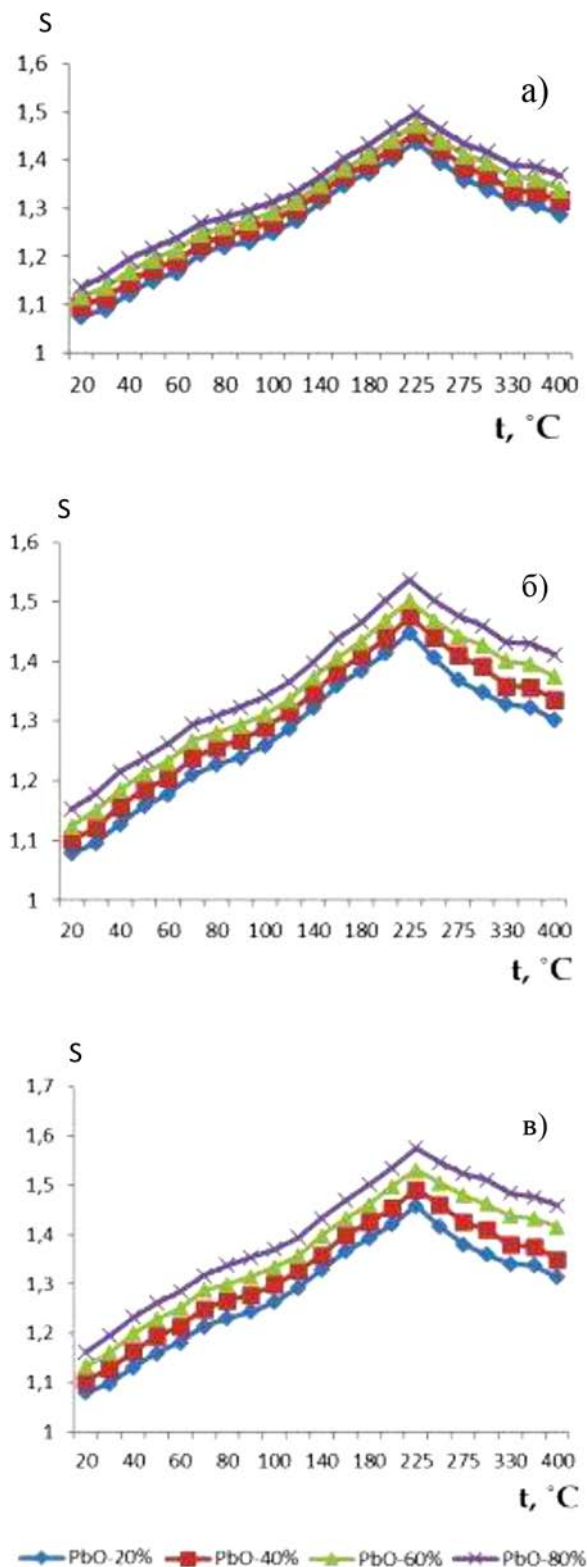


Рис. 5. Температурная зависимость сенсорного сигнала оксидных пленок на поверхности InP в присутствии в атмосфере аммиака с концентрацией: а) – 80 ppm; б) – 100 ppm; в) – 120 ppm

Помимо зависимости сенсорного сигнала пленки от концентрации детектируемого газа из рис. 5 следует его зависимость от условий синтеза, а именно – состава композиции, под действием которой данная пленка была синтезирована. Более наглядно эта зависимость представлена на рис. 7. Была выбрана концентрация 120 ppm и температура 225 °С, при которых величина сенсорного сигнала максимальна.

Из совокупного рассмотрения рис. 2 и 7 можно сделать вывод, что использование композиций оксидов, одним из которых является инертный компонент в качестве хемостимуляторов процесса термоокисидирования InP, позволяет получать пленки с заданным содержанием легирующего компонента (в данном случае свинца), и, как следствие, управлять величиной сенсорного сигнала формируемой на поверхности полупроводника тонкой пленки.

#### 4. Заключение

Были синтезированы тонкие пленки на поверхности InP под воздействием композиций  $PbO + Y_2O_3$ . Сформированные пленки состоят преимущественно из компонентов подложки с включением свинца, находящихся в окисленном состоянии. С помощью метода Ван дер Пау было выявлено наличие газовой чувствительности тонких пленок в присутствии в атмосфере аммиака. Установлена возможность прецизионного легирования растущей на поверхности InP тонкой пленки хемостимулятором, что позволяет получать пленки с заданным значением сенсорного сигнала.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Каттралл Р. В. *Химические сенсоры*. М.: Научный мир; 2000. 144 с.
2. Sproul W. D., Christie D. J., Carter D. C. Control of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*. 2005;491(1-2): 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.05.022>
3. Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано- и оптоэлектронике /

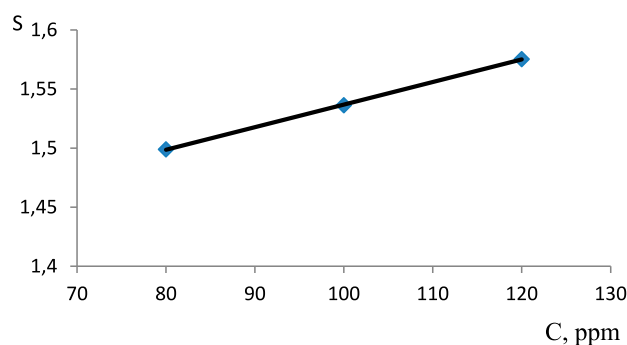


Рис. 6. Зависимость сенсорного сигнала от концентрации аммиака

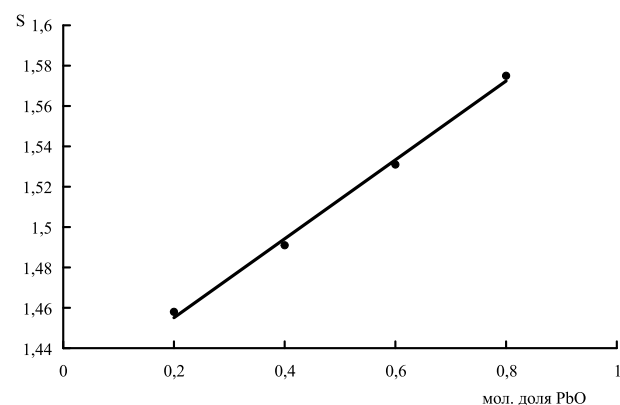


Рис. 7. Зависимость сенсорного сигнала от содержания PbO в композиции  $PbO+Y_2O_3$

под ред. В. А. Мошников, О. А. Александровой. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ»; 2017. 266 с.

4. Карпова С. С., Мошников В. А., Максимов А. И., Мякин С. В., Казанцева Н. Е. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$  и  $ZnFe_2O_4$  на их газочувствительность по отношению к парам этанола. *Физика и техника полупроводников*. 2013;47(8): 1022–1026. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20319524>

5. Rummyantseva M. N., Makeeva E. A., Badalyan S.M., Zhukova A. A., Gas'kov A. M. Nanocrystalline  $SnO_2$  and  $In_2O_3$  as materials for gas sensors: the relationship between microstructure and oxygen chemisorption. *Thin Solid Films*. 2009;518(4): 1283–1288. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.07.201>

6. Rummyantseva M. N., Ivanov V. K., Rudyi Yu. M., Yushchenko V. V., Arbiol J., A. M. Gas'kov A. M. Microstructure and sensing properties of nanocrystalline indium oxide prepared using hydrothermal treatment. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2009;54(2): 163–171. <https://doi.org/10.1134/s0036023609020016>

7. Ohgaki T., Matsuoka R., Watanabe K., Matsumoto K., Adachi Y., Sakaguchi I., Hishita S., Ohashi N., Hanedaa H. Synthesizing  $SnO_2$  thin films and

characterizing sensing performances. *Sensors and Actuators B*. 2010;150(1): 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.07.036>

8. Neria G., Bonavita A., Micalia G., Rizzoa G., Pinnab N. Effect of the chemical composition on the sensing properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  nanoparticles synthesized by a non-aqueous method. *Sensors and Actuators B*. 2008;130(1): 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.141>

9. Singh N., Yan C., Lee P. S. Room temperature CO gas sensing using Zn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  single nanowire field effect transistors. *Sensors and Actuators B*. 2010;150(1): 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.07.051>

10. Zeng Z., Wang K., Zhang Z., Chen J., Zhou W. The detection of  $\text{H}_2\text{S}$  at room temperature by using individual indium oxide nanowire transistors. *Nanotechnology*. 2009;20(4): 045503. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/4/045503>

11. Elouali S., Bloor L. G., Binions R., Parkin I. P., Carmalt C. J., Darr J. A. Gas sensing with nano-indium oxides ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) prepared via continuous hydrothermal flow synthesis. *Langmuir*. 2012;28(3):1879–1885. <https://doi.org/10.1021/la203565h>

12. Huotari J., Lappalainen J., Puustinen J. Gas sensing properties of pulsed laser deposited vanadium oxide thin films with various crystal structures. *Sensors and Actuators B*. 2013;187: 386–394. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.067>

13. Fergus J. W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. *Sensors and Actuators B*. 2007;123(2): 1169–1179. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.051>

14. Frank J., Fleischer M., Meixner H. Gas-sensitive electrical properties of pure and doped semiconducting  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thick films. *Sensors and Actuators B*. 1998;48(1–3): 318–321. <https://doi.org/10.1109/7361.983471>

15. Hoefler U., Frank J., Fleischer M. High temperature  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -gas sensors and  $\text{SnO}_2$ -gas sensors: a comparison. *Sensors and Actuators B*. 2001;78(1–3): 6–11. [https://doi.org/10.1016/s0925-4005\(01\)00784-5](https://doi.org/10.1016/s0925-4005(01)00784-5)

16. Han S. D., Noh M. S., Kim S. Versatile approaches to tune a nanocolumnar structure for optimized electrical properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$  based gas sensor. *Sensors and Actuators B*. 2017;248: 894–901. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.108>

17. Verma M. K., Gupta V. A highly sensitive  $\text{SnO}_2$ - $\text{CuO}$  multilayered sensor structure for detection of  $\text{H}_2\text{S}$  gas. *Sensors and Actuators B*. 2012;166–167: 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.076>

18. Томина Е. В., Миттова И. Я., Сладкопеев Б. В., Кострюков В. Ф., Самсонов А. А., Третяков Н. Н. Термическое оксидирование как способ создания наноразмерных функциональных пленок на полупроводниках  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ : хемостимулирующее воздействие оксидов металлов обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;2(20): 184–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/522>

19. Миттова И. Я. Влияние физико-химической природы хемостимулятора, способа и метода его введения в систему на механизм термооксидирования GaAs и InP. *Неорганические материалы*. 2014;9(50): 948–955. <https://doi.org/10.7868/s0002337x14090097>

20. JCPDC PCPDFWIN: A windows retrieval / Display program for accessing the ICDD PDF – 2 Data base. *International Centre for Diffraction Data*; 1997.

21. Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р., Кострюков В. Ф. *Нелинейные эффекты в процессах активированного окисления GaAs*: монография. Воронеж: ИПЦ ВГУ; 2008. 160 с. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21199148>

22. Миттова И. Я., Кострюков В. Ф., Сладкопеев Б. В. Способ прецизионного легирования тонких пленок на поверхности InP: *Патент № 2632261 РФ*. Заявл. 17.12.2015. Опубл. 03.10.2017. Бюл. №28.

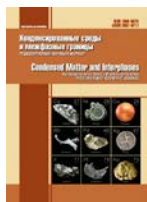
23. Накамото К. *Инфракрасные спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир; 1991. 441 с.

### Информация об авторах

*Кострюков Виктор Федорович*, д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [vc@chem.vsu.ru](mailto:vc@chem.vsu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5753-5653>.

*Балашева Дарья Степановна*, студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [balasheva.98@mail.ru](mailto:balasheva.98@mail.ru).

*Паршина Анна Сергеевна*, магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [anuyta\\_parshina@mail.ru](mailto:anuyta_parshina@mail.ru).



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.611.44+544.163;548.4;620.186

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3533>

**Структура и химический состав межзеренных границ  
в магнитном полупроводнике GaSb<Mn>**

**В. П. Саныгин, О. Н. Пашкова, А. Д. Изотов**✉

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,  
Ленинский проспект, 31, Москва 119991, Российская Федерация*

**Аннотация**

Исследованы структура и химический состав межзеренных границ в магнитном полупроводнике GaSb<Mn>. Установлено, что закалка расплава GaSb с 2 % Mn приводит к образованию текстурированного поликристалла (111). Границы зерен текстуры образованы расщепленными 60-градусными дислокациями с линиями дислокаций <110>. Микровключения на основе ферромагнитного соединения MnSb расположены на дефектах упаковки расщепленных дислокаций. Химические составы микровключений отличаются друг от друга, однако их средний состав близок к Mn<sub>1.1</sub>Sb. Синтезированный GaSb<Mn> является магнитомягким ферромагнетиком с коэрцитивной силой 10 Э, а магнитное состояние материала приближается к суперпарамагнитному.

**Ключевые слова:** магнитные полупроводники, антимонид галлия, дефекты кристаллической решетки, магнитные кластеры

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН.

**Для цитирования:** Саныгин В. П., Пашкова О. Н., Изотов А. Д. Структура и химический состав межзеренных границ в магнитном полупроводнике GaSb<Mn>. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 413–420. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3533>

**For citation:** Sanygin V. P., Pashkova O. N., Izotov A. D. Structure and chemical composition of grain boundaries in the magnetic semiconductor GaSb<Mn>. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 413–420. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3533>

✉ Изотов Александр Дмитриевич, e-mail: [izotov@igic.ras.ru](mailto:izotov@igic.ras.ru)

© Саныгин В. П., Пашкова О. Н., Изотов А. Д., 2021.



## 1. Введение

Для устройств спинтроники необходимы материалы, одновременно обладающие магнитными и полупроводниковыми свойствами и при этом технологически совместимые с обычными полупроводниковыми устройствами. В этом направлении в недавнем прошлом велся активный поиск новых магнитных полупроводников в виде твердых растворов марганца в соединениях III-V - разбавленных магнитных полупроводников (РМП) [1].

Однако, несмотря на использование современных технологий высокого уровня, таких как молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), лазерное облучение, ионная имплантация и других, не удалось преодолеть низкий предел растворимости марганца, поскольку по результатам исследований при комнатных температурах и выше ферромагнетизм в соединениях  $A^{III}B^V$  обусловлен образованием микровключений на основе магнитных соединений Mn-V [2–16].

Вместе с тем кластерные магнитные полупроводники имеют определенные преимущества перед разбавленными магнитными полупроводниками. Такие материалы имеют практическое значение благодаря возможности управлять их магнитными свойствами путем варьирования состава, размера и концентрации образующихся магнитных микровключений, не прибегая к использованию дорогостоящих высоких технологий.

Влияние быстрой кристаллизации расплава на состав, структуру и свойства антимонида галлия, легированного Mn, требует всестороннего изучения. В работе приведены результаты исследований структуры и химического состава межзеренных границ GaSb<Mn>, полученного закалкой его расплава.

## 2. Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для получения объемных образцов GaSb с 2 % Mn использовали монокристаллический антимонид галлия марки ГСД и чистый Mn (99.99 %). Образцы были приготовлены путем плавления смеси в вакуумированной кварцевой ампуле при  $T = 1200$  К, выдержке при этой температуре в течение 24 ч и закалке сплава в воду со льдом при вертикальном положении ампулы.

Идентификацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА), который выполняли в ЦКП ИОНХ РАН на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE ( $CuK_{\alpha}$ -излучение).

Измеряемый интервал углов  $2\theta$  от  $10^{\circ}$  до  $80^{\circ}$ , шаг сканирования  $\Delta 2\theta = 0.014^{\circ}$ . Последующую обработку рентгенограмм проводили с использованием базы порошковых дифрактометрических данных ICDD PDF-2.

Исследование поверхности шлифа осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофотографии и химический состав отдельных фаз на уровне микроструктуры были получены с помощью растрового электронного микроскопа в ЦКП ИОНХ РАН на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40, оборудованной анализатором Oxford Instruments X-Max.

Магнитные свойства образцов GaSb(2 % Mn) проводили при  $T = 4$  К и  $T = 300$  К в магнитном поле до  $H = 50$  кЭ на автоматизированном комплексе PPMS-9 (Quantum Design). Абсолютная чувствительность при измерении ДС-намагниченности  $\pm 2.5 \cdot 10^{-5}$  Гс см<sup>3</sup>.

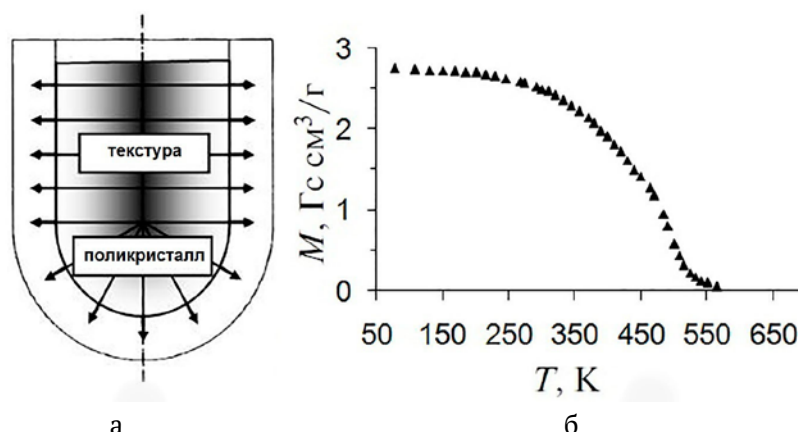
## 3. Результаты и их обсуждение

В работе [16] высказана идея использования дислокаций в полупроводниковых средах, легированных магнитными примесями, в качестве линейно протяженных магнитных цепей, ориентированных в одних и тех же кристаллографических направлениях. Подтолкнули к формулированию концепции примесного дислокационного магнетизма работы с 3D-изображениями реального процесса сегрегации атомов примеси на дислокациях внутри кристалла по формированию облака Коттрелла в целом [17] и по разбиению облака на сфероиды [18].

Было показано, что сегрегация примеси на дислокациях диффузией внутри кристалла происходит не менее интенсивно, чем при их декорировании атомами на поверхности. Это наблюдение инициировало серию экспериментов по легированию полупроводниковых соединений III-V *d*-элементом марганцем.

В частности, были исследованы образцы полупроводникового соединения GaSb, легированного 2 ат. % Mn.

Генерацию одинаково направленных дислокаций вызывали закалкой расплава при разнице в коэффициентах линейного теплового расширения GaSb ( $\alpha \approx 6.7 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> [19]) и кварца ( $\alpha \approx 0.5 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> [20]) и отводом тепла в радиальных направлениях от цилиндрической части ампулы с расплавом при закалке в вертикальном положении (рис. 1а). По данным температурной зависимости намагниченности образцы явля-



**Рис. 1.** Схема вертикально расположенной при закалке ампулы с расплавом (а) и температурная зависимость удельной намагниченности образца GaSb + 2 % Mn (б)

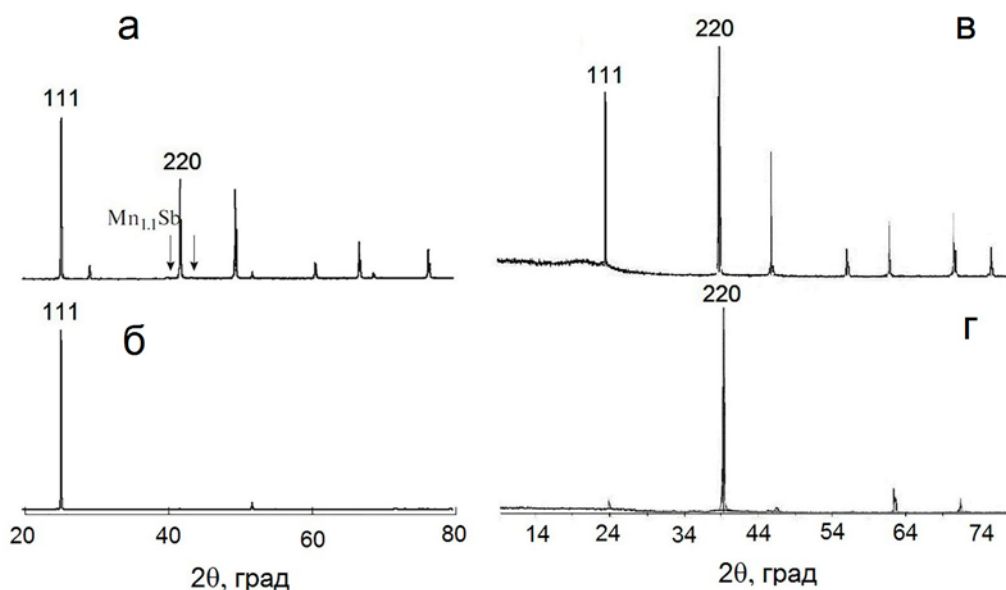
лись ферромагнетиками с температурой Кюри  $T_c = \sim 560$  К (рис. 1б).

На рис. 2а приведена дифрактограмма порошка синтезированного GaSb<Mn>, где наряду с рефлексами поликристаллического GaSb присутствуют рефлексы ферромагнитного соединения  $Mn_{1.1}Sb$  с температурой Кюри, согласующейся с данными магнитных свойств образца (рис. 1б).

Для дальнейшего изучения структурных свойств материала из его слитка был изготовлен поперечный металлографический шлиф, дифрактограмма которого приведена на рис. 2б. Видно, что поперечный металлографический шлиф GaSb<Mn> является текстурой и, следовательно, состоит из блоков, разделенных малоугловыми границами из зернообразующих дислокаций.

Ось текстуры (111) говорит о том, что зернообразующие дислокации являются 60-градусными краевыми дислокациями с плоскостью скольжения (111) и линией дислокации <110>, что противоречит общепринятым представлениям о том, что структура сфалерита образована дислокациями Ломера с плоскостями легко скалывания (110).

Для проверки участия дислокаций Ломера в образовании текстуры был синтезирован закалкой расплава образец другого соединения группы III-V – InSb. Дифрактограмма порошка образца InSb приведена на рис. 2в, согласно которому, как и в случае GaSb, она содержит рефлексы InSb с кристаллической структурой сфалерита. Однако дифрактограмма поперечного



**Рис. 2.** Дифрактограммы порошка (а) и металлографического шлифа (б) GaSb, легированного Mn; порошка (в) и металлографического шлифа (г), нелегированного InSb



кристаллографического шлифа, изготовленного из InSb, соответствует текстуре с плоскостями легкого скалывания (110), что согласуется с общепринятыми представлениями.

Таким образом, было установлено, что при закалке расплава введение примеси кардинально влияет на ориентацию получаемого слитка полупроводникового соединения группы III-V. Поясним возникшую ситуацию на примере образования сидячей дислокации Ломера.

На рис. 3а дано изображений простой краевой 60-градусной дислокации, наиболее свойственной кристаллической структуре сфалерита. Для такой дислокации характерно наличие плоскости скольжения (111) линии дислокации вдоль кристаллографического направления  $\langle 110 \rangle$ , семейство которых в структуре сфалерита показано на рис. 3б.

Согласно [21, 22], образование сидячей дислокации Ломера является сложным процессом,

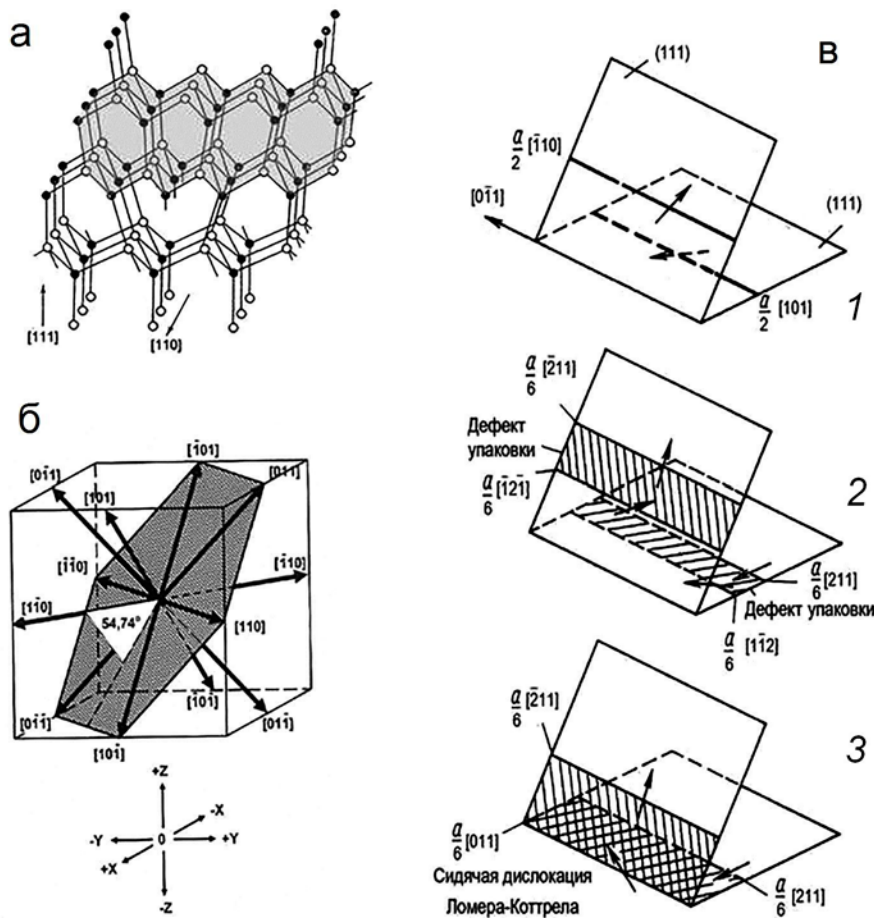
состоящим из следующих явлений или состояний материала:

1 – образование 60-градусных дислокаций в пересекающихся кристаллографических плоскостях;

2 – их расщепление на 30- и 90-градусные дислокации, соединенные слоем дефектов упаковки, и движение двух дефектов упаковки до встречи на линии пересечения плоскостей (рис. 3б);

3 – образование сидячей дислокации (рис. 3в).

Вероятность последовательного и полного выполнения всех актов процесса образования сидячей дислокации достаточно велика при их возникновении в чистых полупроводниках со структурой сфалерита. Однако с добавлением примеси в кристалл существенную роль начинают играть области гидростатического сжатия и расширения вокруг лишней полуплоскости краевой дислокации. На рис. 3а область гидростатического сжатия оттенена. Атомы примеси интенсивно диффундируют к областям возника-



**Рис. 3.** Краевая дислокация и сидячая дислокация Ломера: а – начальная 60-градусная дислокация GaSb с затененной областью гидростатического сжатия и линией дислокации [110]; б – семейство направлений [110] в структуре сфалерита; в – схема образования сидячей дислокации Ломера

ющих напряжений, сегрегируют вокруг лишней полуплоскости, «пришливливают» дислокации к кристаллической решетке материала и лишают их какого-либо движения.

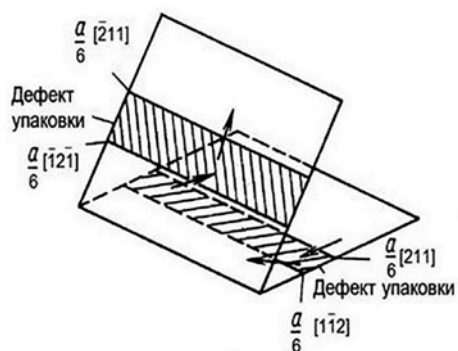
Если скорость диффузии больше скорости образования сидячих дислокаций, то образование последних не наступает. Очевидно, такое явление и наблюдается в случае легирования GaSb марганцем. Из двух вариантов торможения дислокаций способ торможения сегрегацией примеси является основным и, в результате, 3-й этап образования сидячих дислокаций просто не наступает.

На рис. 4а приведена схема, а на рис. 4б – результат наблюдения методом СЭМ расщепленных дислокаций на поверхности GaSb, легированного Mn.

Расщеплённая дислокация имеет вид ленты дефекта упаковки, окаймлённой частичными дислокациями. Натяжение дефекта упаковки стремится стянуть частичные дислокации вместе, оказывая давление на микропримеси, расположенные между ними (рис. 4б), и лимитируют их размеры.

Сама лента дефекта упаковки является двухмерной прослойкой кристалла, в которой нарушено правильное чередование атомных плотноупакованных слоев ГЦК решетки с образованием тонкой прослойки гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуры. При этом расщепленная дислокация может состоять из трех, четырех и т. д. частичных дислокаций и, соответственно, из двух, трех и т. д. полосок дефектов упаковки и представлять собой чередующиеся участки ГЦК и ГПУ решеток.

Для определения химического состава межзеренных границ в GaSb<Mn> был исследован химический состав микровключений на зернообразующих дислокациях методом электронно-зондового микроанализа. Поскольку область возбуждения рентгеновского излучения электронным зондом составляет величину порядка 1 мкм, исследовали включения размером порядка микрометра, разделенные и окруженные относительно гладкой поверхностью полупроводника (рис. 5а). Точность определения химического состава, по нашим оценкам, составляла ±2 ат. %.

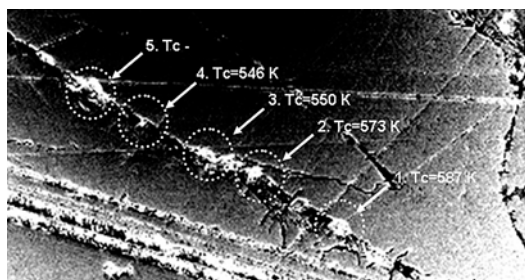


а

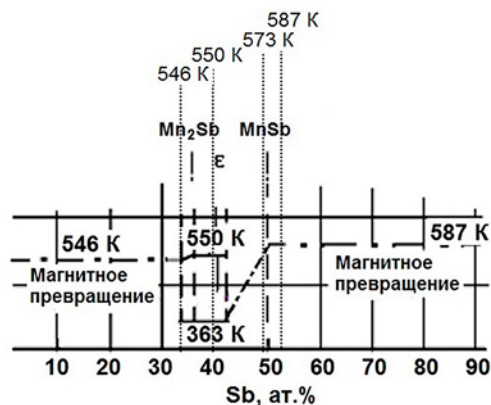


б

**Рис. 4.** Схема (а) и наблюдение методом СЭМ (б) расщепленных дислокаций на поверхности GaSb, легированного марганцем



а



б

**Рис. 5.** Выходы дислокаций на поверхность GaSb, легированного Mn (а), и их составы на линиях магнитных превращений диаграммы состояния Mn-Sb (б)

Данные по химическому составу микровключений были нанесены на линию составов диаграммы состояния Mn–Sb [23] (рис. 5б). Была проведена фазовая идентификация микровключений и определены тип магнетизма и температура Кюри каждого из них. Как следует из рис. 5б, химические составы микровключений отличаются друг от друга, однако их средний состав близок к  $Mn_{1,1}Sb$ . Различие составов является результатом непостоянства скорости остывания при направленной кристаллизации расплава от поверхности к центру слитка (на рис. 1а этот процесс обозначен плавным изменением контраста расплава).

По результатам измерений температурной зависимости намагниченности текстуры GaSb<Mn> при  $T \approx 300$  К охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC) становятся равными друг другу. Это означает, что выше комнатной температуры ферромагнитное состояние переходит в суперпарамагнитное, а  $T \approx 300$  К является критической температурой блокировки ферромагнитного состояния текстуры.

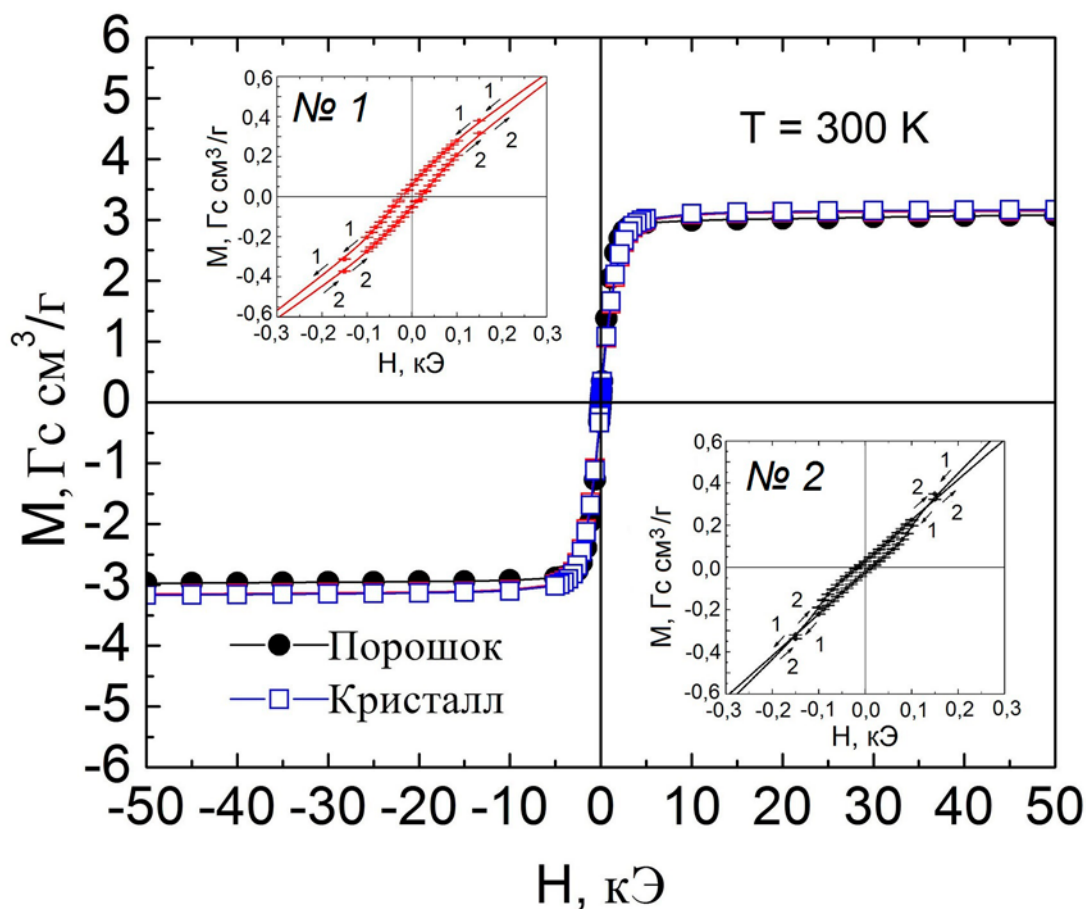
Метод Бина–Ливингстона [24] позволяет связать константу магнитной кристаллографической анизотропии и критическую температуру с размером однодоменных микровключений в диамагнитной матрице GaSb.

Если предположить, что магнитные кластеры имеют сферическую форму, то максимальный радиус блокируемых эффективных кластеров имеет размер порядка 180–200 нм.

Таким образом, расчетный максимальный эффективный размер блокируемых кластеров  $r \approx 200$  нм близок к микронным размерам магнитных включений на дислокациях (рис. 4б).

Измерение магнитных свойств показало, что при температуре  $T = 300$  К образец GaSb<Mn> еще сохраняет свойства ферромагнетика с коэрцитивной силой магнитомягкого материала  $H_c \approx 10$  Э (рис. 6).

При этом линии дислокаций, легированные магнитными примесями, в диамагнитной полупроводниковой матрице являются искусственно наведенными осями легкого намагничивания. Магнитные моменты однодоменных ча-



**Рис. 6.** Полевые зависимости намагниченности кристалла и порошка GaSb, легированного Mn. На вставках: № 1 – участок петли гистерезиса кристалла, № 2 – участок петли гистерезиса порошка

стиц могут располагаться либо вдоль направлений типа  $\langle 110 \rangle$ , либо  $\langle -1-10 \rangle$  в зависимости от направления внешнего магнитного поля  $+H$  или  $-H$ . (рис. 3б).

Характерным признаком суперпарамагнетизма является слияние кривых размагничивания и намагничивания в одну кривую - гистерезис исчезает. В этой связи интересно сравнение кривых размагничивания и намагничивания текстуры и его порошка в окрестности нулевого магнитного поля. Если текстура сохраняет свойства ферромагнетика (вставка № 1, рис. 6), то в случае его порошка (вставка № 2, рис. 6) в точках магнитной напряженности  $H = \pm 0.15$  кЭ кривые размагничивания и намагничивания меняются местами. При этом в интервале значений магнитной напряженности  $-0.15 - +0.15$  кЭ обе кривые с точностью погрешности определения сливаются воедино, образуя участок суперпарамагнитной кривой.

#### 4. Заключение

Были получены образцы полупроводникового соединения GaSb с 2 ат. % Mn.

Методом РФА показано, что основным источником ферромагнетизма в полученных образцах является фаза  $Mn_{1-x}Sb_x$  с температурой Кюри  $T_C = \sim 560$  К. Определена принципиальная важность геометрии отвода тепла в процессе кристаллизации расплава, объяснено образование текстуры  $\langle 111 \rangle$  в соединении GaSb, имеющим кристаллическую структуру сфалерита. Установлено, что зернообразующими дислокациями являются расщепленные краевые дислокации.

Методом СЭМ определены химические составы микровключений на дефектах упаковки расщепленных дислокаций, произведена их фазовая идентификация, определены типы магнетизма и температура Кюри.

Магнитные измерения позволили установить, что в результате закалки объемных образцов GaSb<Mn> формируется магнитомягкий материал и показана возможность перехода материала из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных

отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Ivanov V. A., Aminov T. G., Novotortsev V. M., Kalinnikov V. T. Spintronics and spintronics materials. *Russian Chemical Bulletin*. 2004;53(11): 2357-2405. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0135-5>
2. Pulzara-Mora C., Pulzara-Mora A., Forero-Pico A., Ayerbe-Samaca M., Marques-Marchan J., Asenjo A., Nemes, N. M., Arenas D., Saez Puche R. Structural, morphological and magnetic properties of GaSbMn/Si(111) thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2020;705: 137971. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137971>
3. Dmitriev A. I., Kochura A. V., Kuz'menko A. P., Parshina L. S., Novodvorskiy O. A., Khranova O. D., Kochura E. P., Vasil'ev A. L., Aronzon B. A. Heat-treatment induced magnetic anisotropy of GaMnSb films. *Physics of the Solid State*. 2019;61(4): 523–529. <https://doi.org/10.1134/S1063783419040073>
4. Doria-Andrade J., Pulzara-Mora C., Bernal-Correa R., Rosales-Rivera A., Pulzara-Mora A. Segregation of Mn into GaAsMn thin films prepared by magnetron sputtering. *Materia-Rio De Janeiro*. 2020;25(4): E-12884. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620200004.1184>
5. Yokoyama M., Ogawa T., Nazmul A. M., Tanaka M. Large magnetoresistance ( $> 600\%$ ) of a GaAs : MnAs granular thin film at room temperature *Journal of Applied Physics*. 2006;99(8): 08D502. <https://doi.org/10.1063/1.2151817>
6. Rednic L., Deac I. G., Dorolti E., Coldea M., Rednic V., Neumann M. Magnetic cluster development in  $In_{1-x}Mn_xSb$  semiconductor alloys. *Open Physics*. 2010;8(4): 620–627. <https://doi.org/10.2478/s11534-009-0140-7>
7. Tran L., Hatami F., Masselink W. T., Herfort J., Trampert A. Distribution of Mn in ferromagnetic (In,Mn)Sb films grown on (0 0 1) GaAs using MBE. *Journal of Crystal Growth*. 2011;323(1): SI 340–343 (Special Issue). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.127>
8. Overberg M. E., Gila B. P., Thaler G. T., Abernathy C. R., Pearton S. J., Theodoropoulou N. A. et. al. Room temperature magnetism in GaMnP produced by both ion implantation and molecular-beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 2002;20(3): 969–973. <https://doi.org/10.1116/1.1477424>
9. Sobolev N. A., Oliveira M. A., Rubinger R. M., Neves A. J., Carmo M. C., Lesnikov V.P., Podolskii V. V., Danilov Y. A., Demidov E. S., Kakazei G. N. Ferromagnetic resonance and Hall effect characterization of GaMnSb layers. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2007;20(6): 399–403. <https://doi.org/10.1007/s10948-007-0243-6>

10. Hartmann Th., Lampalzer M., Klar P. J., Stolz W., Heimbrodt W., von Nidda H. A. K., Loidl A., Svistov L. Ferromagnetic resonance studies of (Ga,Mn)As with MnAs clusters. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2002;13(2-4): 572–576. [https://doi.org/10.1016/s1386-9477\(02\)00180-7](https://doi.org/10.1016/s1386-9477(02)00180-7)
11. Chen C., Chen N., Liu L., Li Y., Wu J. Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb grown on GaSb substrate by liquid phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*. 2004;260(1-2): 50–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.08.022>
12. Yoshizawa H., Toyota H., Nakamura S., Yamazaki M., Uchitomi N. Structural and ferromagnetic properties of InMnAs thin films including MnAs nanoclusters grown on InP substrates. *Thin Solid Films*. 2017;622: 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.020>
13. Novak J., Dujavova A., Vavra I., Hasenoehrl S., Reiffers M. Magnetic properties of InMnAs nanodots prepared by MOVPE. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013;327: 20–23. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.09.041>
14. Liu J. D., Hanson M. P., Peters J. A., Wessels B. W. Magnetism and Mn Clustering in (In,Mn)Sb magnetic semiconductors. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015;7(43): 24159–24167. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07471>
15. Yakovleva E. I., Oveshnikov L. N., Kochura A. V., Lisunov K. G., Lahderanta E., Aronzon B. A. Anomalous Hall effect in the In<sub>1-x</sub>Mn<sub>(x)</sub>Sb dilute magnetic semiconductor with MnSb inclusions. *JETP Letters*. 2015;101(2): 130–135. <https://doi.org/10.1134/s0021364015020149>
16. Sanygin V. P., Tishchenko E. A., Shi D. H., Izotov A. D. Concept of impurity-dislocation magnetism in III-V compound semiconductors. *Inorganic Materials*. 2013;49(1): 6–13. <https://doi.org/10.1134/s0020168513010147>
17. Blavette D., Cadel E., Fraczkiewicz A., Menand A. Three-dimensional atomic-scale imaging of impurity to line defects. *Science*. 1999;286(5448): 2317–2319. <https://doi.org/10.1126/science.286.5448.2317>
18. Нечаев Ю. С. Физические комплексные проблемы старения, охрупчивания и разрушения металлических материалов водородной энергетики и магистральных газопроводов. *Успехи физических наук*. 2008;178(7): 709–726. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11452089>
19. Стрельченко С. С., Лебедев В. В. *Соединения А<sup>3</sup>В<sup>5</sup>*. М.: Металлургия; 1984. 144 с.
20. *Физические величины*. Справочник под редакцией Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. М.: Энергоатомиздат; 1991. 1232 с.
21. Осипьян Ю. А. *Электронные свойства дислокаций в полупроводниках*. М.: Эдиториал УРСС. 2000. 314 с.
22. Халл Д. *Введение в дислокации* / Пер. с англ. В. С. Хаймович. М.: Атомиздат; 1968. 280 с.
23. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*: Справочник: В 3 т. Кн. 1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение; 2001. 872 с.
24. Bean C. P., Livingston J. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics* 1959;30: S120. <https://doi.org/10.1063/1.2185850>

### Информация об авторах

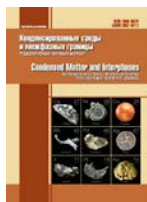
*Саныгин Владимир Петрович*, к. х. н., с. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: sanygin@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1261-6895>.

*Пашкова Ольга Николаевна*, к. х. н., с. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: olg-pashkova@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2102-1025>.

*Изотов Александр Дмитриевич*, д. х. н., член-корреспондент РАН, гл. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: izotov@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4639-3415>.

Поступила в редакцию 14.04.2021; одобрена после рецензирования 30.04.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.





## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.311.571.683.1.776.21+548.736

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3527>

## Двойные молибдаты серебра и одновалентных металлов

Т. С. Спиридонова<sup>1✉</sup>, С. Ф. Солодовников<sup>2</sup>, Ю. М. Кадырова<sup>1,3</sup>, З. А. Солодовникова<sup>2</sup>,  
А. А. Савина<sup>1,4</sup>, Е. Г. Хайкина<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН,  
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия, Российская Федерация

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,  
проспект Академика Лаврентьева 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация

<sup>3</sup>Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова,  
ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ 670000, Республика Бурятия, Российская Федерация

<sup>4</sup>Сколковский институт науки и технологий,  
Большой бульвар д. 30, стр.1, Москва 121205, Российская Федерация

### Аннотация

Рентгенографически изучена система  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$ , установлено образование нового двойного молибдата  $\text{CsAg}_3(\text{MoO}_4)_2$ , получены кристаллы этого соединения и определено его строение. Установлена принадлежность  $\text{CsAg}_3(\text{MoO}_4)_2$  (пр. гр.  $P\bar{3}$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 5.9718(5)$ ,  $c = 7.6451(3)$  Å,  $R = 0.0149$ ) к структурному типу  $\text{Ag}_2\text{BaMn}(\text{VO}_4)_2$ . Основу структуры составляют глазеритоподобные слои из связанных кислородными вершинами чередующихся  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров и  $\text{AgO}_6$ -октаэдров, которые соединены в единый трехмерный каркас  $\text{Ag}_2\text{O}_4$ -тетраэдрами. Необычная черта окружения атома  $\text{Ag}2$  – расположение почти в центре кислородной грани  $\text{Ag}_2\text{O}_4$ -тетраэдра. Атомы цезия находятся в кубооктаэдрической координации (КЧ = 12).

Определены структуры полученного нами ранее двойного молибдата рубидия-серебра и кристалла из области твердого раствора на основе гексагональной модификации  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4$ , которые принадлежат к типу глазерита  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ). По данным РСА оба кристалла имеют нестехиометрические составы  $\text{Rb}_{2.81}\text{Ag}_{1.19}(\text{MoO}_4)_2$  ( $a = 6.1541(2)$ ,  $c = 7.9267(5)$  Å,  $R = 0.0263$ ) и  $\text{Tl}_{3.14}\text{Ag}_{0.86}(\text{MoO}_4)_2$  ( $a = 6.0977(3)$ ,  $c = 7.8600(7)$  Å,  $R = 0.0174$ ), причем в случае рубидиевой фазы впервые в молибдатах выявлено расщепление позиции  $\text{Rb}/\text{Ag}$ . Основу обеих структур составляют слои из связанных кислородными вершинами чередующихся  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров и  $\text{AgO}_6$ - или  $(\text{Ag}, \text{Tl})\text{O}_6$ -октаэдров. Координационные числа рубидия и таллия равны 12 и 10.

**Ключевые слова:** двойные молибдаты, серебро, одновалентные металлы, бинарные системы, рентгенография, структура, глазерит

**Благодарности:** авторы благодарят к. х. н. Ирину А. Продан (Гудкову) и Оксану А. Гуляеву за съемку и обработку рентгенодифракционных данных кристаллов на автодифрактометре Bruker X8 Apex CCD. Работа выполнена в рамках государственных заданий Байкальского института природопользования СО РАН (проект № 0273-2021-0008) и Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (проект № 121031700313-8).

**Для цитирования:** Спиридонова Т. С., Солодовников С. Ф., Кадырова Ю. М., Солодовникова З. А., Савина А. А., Хайкина Е. Г. Двойные молибдаты серебра и одновалентных металлов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 421–431. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3527>

**For citation:** Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Kadyrova Yu. M., Solodovnikova Z. A., Savina A. A., Khaikina E. G. Double molybdates of silver and monovalent metals. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 421–431. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3527>

✉ Спиридонова Татьяна Сергеевна, e-mail: spiridonova-25@mail.ru

© Спиридонова Т. С., Солодовников С. Ф., Кадырова Ю. М., Солодовникова З. А., Савина А. А., Хайкина Е. Г., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.



## 1. Введение

Двойные молибдаты щелочных элементов с двух- и трехвалентными металлами хорошо известны как перспективные люминофоры [1–6], сегнетоэлектрики и сегнетоэластики [7–9], твердые электролиты [10–13], электродные [14–19], лазерные [20–24] и другие материалы. Заметное место в ряду двойных молибдатов занимают также фазы, формирующиеся в системах  $M_2MoO_4 - M'_2MoO_4$  ( $M, M'$  – щелочные элементы). Наибольшее число публикаций посвящено системам  $M_2MoO_4 - Li_2MoO_4$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) и образующимся в них двойным молибдатам  $MLiMoO_4$ . Соединения плавятся конгруэнтно, обладают развитым полиморфизмом, сегнетоэлектрическими и сегнетоэластическими свойствами [25–32]. По результатам изучения системы  $Na_2MoO_4 - Li_2MoO_4$  методами визуальной политермии, дифференциально-термического и рентгенофазового анализа в [25, 33, 34] сделан вывод о существовании в ней фаз составов 3:1 и 6:1, однако оба эти соединения не были выделены и охарактеризованы. В системах  $M_2MoO_4 - Na_2MoO_4$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) найдены двойные молибдаты  $M_{2-x}Na_xMoO_4$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) [33, 35–39], кристаллизующиеся в структурном типе глазерита  $K_3Na(SO_4)_2$  [40]. В отличие от стехиометрического  $Cs_3Na(MoO_4)_2$  [39] в системах  $M_2MoO_4 - Na_2MoO_4$  ( $M = K, Rb$ ) фазы типа глазерита имеют верхние температурные границы устойчивости и заметные области гомогенности:  $K_{2-x}Na_xMoO_4$  ( $0.40 \leq x \leq 1.0$ ) [36] и  $Rb_{2-x}Na_xMoO_4$  ( $0.50 \leq x \leq 0.67$ ) [37]. В системе  $Rb_2MoO_4 - Na_2MoO_4$  обнаружено также соединение  $RbNa_3(MoO_4)_2$ , неустойчивое при комнатной температуре [37].

Сведения о двойных молибдатах серебра и одновалентных металлов до недавнего времени отсутствовали, хотя предпринимались исследования соответствующих бинарных систем. Так, по данным [41, 42] в системе  $Ag_2MoO_4 - Li_2MoO_4$  промежуточные фазы не образуются, а на основании результатов визуально-политермического анализа системы  $Ag_2MoO_4 - Na_2MoO_4$  авторами [43] сделан вывод о формировании непрерывного ряда твердых растворов с минимумом. Об образовании неограниченных твердых растворов со структурой шпинели свидетельствуют и результаты рентгенографического исследования второй системы [44]. Один из составов этого твердого раствора ( $NaAgMoO_4$ ) изучен в [45, 46]. Образование граничных твердых растворов зафиксировано в системе  $Ag_2MoO_4 - Tl_2MoO_4$  [47, 48].

Первый двойной молибдат серебра и щелочного металла получен нами при изучении системы  $Ag_2MoO_4 - Rb_2MoO_4$ . Соединение  $Rb_3Ag(MoO_4)_2$  плавится при 435 °С и принадлежит к структурному типу глазерита [49]. Позже в аналогичной калиевой системе нами получен гексагональный двойной молибдат  $K_{7-x}Ag_{1+x}(MoO_4)_4$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) [50], который кристаллизуется в собственном структурном типе и при 334 °С претерпевает обратимый фазовый переход I рода из ацентричной формы (пр. гр.  $P6_3mc$ ) в centrosymmetric.

В настоящей работе изучена система  $Ag_2MoO_4 - Cs_2MoO_4$  и определено кристаллическое строение образующегося в ней соединения. Кроме того, уточнена структура двойного молибдата рубидия и серебра, а также проведен рентгеноструктурный анализ одного из членов твердого раствора на основе высокотемпературной формы молибдата таллия [51], формирующегося в системе  $Ag_2MoO_4 - Tl_2MoO_4$ .

## 2. Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали выпускаемые промышленностью реактивы  $AgNO_3$ ,  $TlNO_3$  квалификации «ч.д.а.»,  $MoO_3$  – «х.ч.»,  $Cs_2CO_3$  – «ос.ч.».  $M_2MoO_4$  ( $M = Ag, Tl$ ) получали прокаливанием стехиометрических количеств  $MNO_3$  и  $MoO_3$ , постепенно повышая температуру от 300–350 до 450 °С (в случае серебра) и до 500 °С (в случае таллия) в течение 50 ч. Молибдат цезия синтезировали по реакции  $Cs_2CO_3 + MoO_3 = Cs_2MoO_4 + CO_2$ . Отжиг осуществляли в течение 80 ч при 450–550 °С. Термические и кристаллографические характеристики полученных соединений соответствовали литературным данным.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на автоматическом порошковом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker ( $\lambda CuK_\alpha$ , вторичный монохроматор, шаг сканирования  $2\theta = 0.02076^\circ$ ).

Массивы экспериментальных данных для проведения монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА) получены при комнатной температуре на автодифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с двумерным CCD детектором ( $MoK_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\varphi$ -сканирование с интервалом сканирования  $0.5^\circ$ ) в полусфере обратного пространства. Расчеты по расшифровке и уточнению структуры выполнялись с помощью комплекса программ SHELX-97 [52].

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Система $Cs_2MoO_4-Ag_2MoO_4$ и кристаллическая структура $CsAg_3(MoO_4)_2$

Система  $Cs_2MoO_4-Ag_2MoO_4$  рентгенографически изучена в субсолидусной области во всем концентрационном диапазоне через 5–10 (в отдельных случаях – через 2.5) мол. %. Установлено образование промежуточного соединения состава  $CsAg_3(MoO_4)_2$  (состав определен при расшифровке структуры монокристалла). По данным РФА образование этого соединения начинается при 300 °С, однако получить однофазный образец  $CsAg_3(MoO_4)_2$  не удалось. Увеличение продолжительности отжига реакционных смесей (до 500 ч), расширение температурного диапазона (вплоть до предельных субсолидусных температур), а также использование в качестве исходных компонентов вместо средних молибдатов серебра и цезия стехиометрических смесей  $AgNO_3$ ,  $Cs_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  или  $Ag_2MoO_4$ ,  $Cs_2CO_3$ ,  $MoO_3$  не привели к положительному результату.

Пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа монокристаллы  $CsAg_3(MoO_4)_2$  получены спонтанной кристаллизацией расплава спеченного образца соединения, который был нагрет до 470 °С, выдержан при этой тем-

пературе 30 мин и охлажден со скоростью 4 °/ч до 200 °С (далее – в режиме остывающей печи). Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты базисных атомов и межатомные расстояния – в табл. 2 и 3.

Структура  $CsAg_3(MoO_4)_2$  расшифрована в рамках тригональной пр. гр.  $P\bar{3}$  и найдена изоструктурной  $Ag_2BaMn(VO_4)_2$  [53]. Атомы Мо и 2/3 атомов серебра (позиция Ag2) координированы тетраэдрически с расстояниями Мо–О 1.743(4)–1.776(2) Å, Ag2–О 2.314(2)–2.499(4) Å. Необычной чертой окружения атома Ag2 является его расположение почти в центре кислородной грани  $Ag_2O_4$ -тетраэдра (рис. 1), что встречается также в структуре  $K_{6.68}Ag_{1.32}(MoO_4)_4$  [50]. Оставшаяся треть атомов серебра Ag1 располагается в октаэдрах с равными длинами связей Ag1–О 2.446(2) Å. Основу структуры составляют глазеритоподобные слои из связанных кислородными вершинами чередующихся  $MoO_4$ -тетраэдров и  $Ag_1O_6$ -октаэдров, которые соединены между собой в единый трехмерный каркас  $Ag_2O_4$ -тетраэдрами (рис. 1). Отрицательный заряд каркаса компенсирован катионами цезия в кубооктаэдрической координации (КЧ = 12); расстояния Cs–О 3.182(7)–3.451(1) Å.

Таблица 1. Данные рентгеноструктурного анализа  $CsAg_3(MoO_4)_2$

Формула	$CsAg_3(MoO_4)_2$
Формульный вес (г/моль)	776.40
Сингония	Тригональная
Пространственная группа	$P\bar{3}$
Параметры элементарной ячейки	$a = 5.9718(5) \text{ \AA}, c = 7.6451(3) \text{ \AA}$
$V (\text{Å}^3) / Z$	236.115(12) / 1
$d(\text{выч}), \text{ г/см}^3$	5.460
Размеры кристалла, $\text{мм}^3$	$0.15 \times 0.06 \times 0.06$
$\mu(\text{MoK}\alpha), \text{ мм}^{-1}$	12.502
Пределы углов отражения $\theta$ , град	5.328 – 61.126
Индексы Миллера	$-8 \leq h \leq 8, -7 \leq k \leq 8, -10 \leq l \leq 10$
Измеренные / независимые отражения	3234 / 490 [ $R_{\text{int}} = 0.0265$ ]
Число переменных / ограничений	24 / 0
Добротность подгонки (GOF)	1.158
Коэффициент экстинкции	0.0087(6)
Финальные факторы недоверности:	
$R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0149
$wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0349
$R(F)$ для всех отражений	0.0158
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.0353
Экстремумы остаточной электронной плотности, $e / \text{Å}^3$	0.81/–1.15

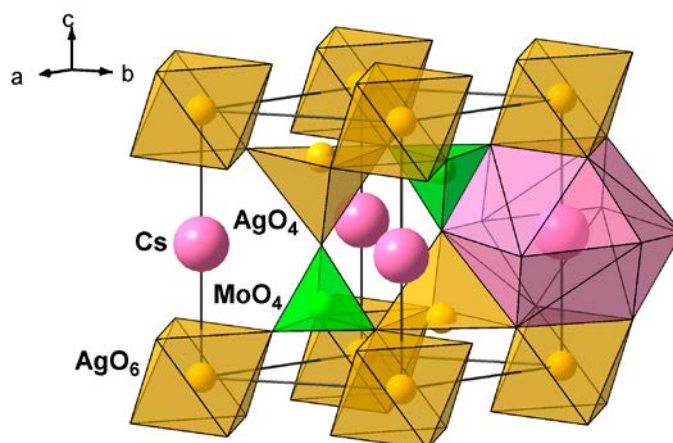
**Таблица 2.** Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов в структуре  $\text{CsAg}_5(\text{MoO}_4)_2$ 

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}(\text{Å}^2)^*$
Mo	0.6667	0.3333	0.25304(5)	0.01327(11)
Ag1	0	0	0	0.02048(11)
Ag2	0.3333	0.6667	0.19216	0.02805(13)
Cs	0	0	0.5	0.02047(12)
O1	0.6667	0.3333	0.4810(5)	0.0306(9)
O2	0.7014(4)	0.631(4)	0.1792(3)	0.0242(4)

$$* U_{\text{eq}} = 4(U_{11} + U_{22} + 0.75U_{33} - U_{12}) / 9.$$

**Таблица 3.** Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $\text{CsAg}_5(\text{MoO}_4)_2$ 

Mo-тетраэдр		Ag1-октаэдр	
Mo1–O1	1.743(4)	Ag1–O2	2.446(2) × 6
–O2	1.776(2) × 3		
<Mo1–O>	1.768		
Cs-полиэдр		Ag2-тетраэдр	
Cs–O2'	3.181(2) × 6	Ag2–O2	2.314(2) × 3
–O1	3.4509(2) × 6	–O1	2.499(4)
<Cs–O>	3.316	<Ag2–O>	2.360


**Рис. 1.** Кристаллическая структура  $\text{CsAg}_5(\text{MoO}_4)_2$ 

### 3.2. Кристаллическая структура

#### $\text{Rb}_{2.81}\text{Ag}_{1.19}(\text{MoO}_4)_2$

Как показано нами в [49],  $\text{Rb}_3\text{Ag}(\text{MoO}_4)_2$  является единственным промежуточным соединением системы  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4 - \text{Ag}_2\text{MoO}_4$ . Однофазный образец двойного молибдата рубидия-серебра синтезирован отжигом стехиометрической смеси  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  при 380 °С в течение 100 ч, спонтанной кристаллизацией из расплава получены пригодные для рентгеноструктурных исследований кристаллы. Предварительные результаты PCA ранее были нами опубликованы в [49]. В настоящей работе уточнены состав кристалла –  $\text{Rb}_{2.81}\text{Ag}_{1.19}(\text{MoO}_4)_2$  и его строение (табл. 4–6).

Отметим, что методом твердофазных реакций синтезировать однофазный образец указанного выше состава не удалось. После отжига реакционных смесей средних молибдатов серебра и рубидия даже при предельных субсолидусных температурах однофазными были лишь препараты  $\text{Rb}_{3-x}\text{Ag}_{1+x}(\text{MoO}_4)_2$  с  $0 \leq x \leq 0.10$ . По-видимому, найденный состав кристалла является предельным по содержанию серебра и может быть получен только из расплава.

В структуре  $\text{Rb}_{2.81}\text{Ag}_{1.19}(\text{MoO}_4)_2$  (пр. гр.  $P\bar{3}m1$ ) типа глазерита  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  [40] атомы молибдена имеют тетраэдрическую кислородную координацию с расстояниями Mo–O 1.730(6)–1.773(3) Å.

**Таблица 4.** Данные рентгеноструктурного анализа  $Rb_{2.81}Ag_{1.19}(MoO_4)_2$  и  $Tl_{3.14}Ag_{0.86}(MoO_4)_2$

Формула	$Rb_{2.81}Ag_{1.19}(MoO_4)_2$	$Tl_{3.14}Ag_{0.86}(MoO_4)_2$
Формульный вес (г/моль)	688.42	1054.37
Сингония	Тригональная	Тригональная
Пространственная группа	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}m1$
Параметры элементарной ячейки	$a = 6.1541(2) \text{ \AA}$ $c = 7.9267(5) \text{ \AA}$	$a = 6.0977(3) \text{ \AA}$ $c = 7.8600(7) \text{ \AA}$
$V(\text{Å}^3) / Z$	259.99(2) / 1	253.10(3) / 1
$d(\text{выч}), \text{ г/см}^3$	4.397	6.918
Размеры кристалла, $\text{мм}^3$	$0.13 \times 0.10 \times 0.02$	$0.09 \times 0.09 \times 0.05$
$\mu(\text{MoK}_\alpha), \text{ мм}^{-1}$	3.645	53.840
Пределы углов отражения $\theta$ , град	2.26–28.83	2.09–30.50
Индексы Миллера	$-10 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 7,$ $-13 \leq l \leq 9$	$-5 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 6,$ $-11 \leq l \leq 10$
Измеренные / независимые отражения	2370 / 504 [ $R_{\text{int}} = 0.0299$ ]	2306 / 330 [ $R_{\text{int}} = 0.0314$ ]
Число переменных / ограничений	25 / 0	22 / 0
Добротность подгонки (GOF)	1.271	1.087
Коэффициент экстинкции	0.0016(3)	0.0035(4)
Финальные факторы недостоверности:		
$R(F)$ для $I > 2\sigma(1)$	0.0263	0.0174
$wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(1)$	0.0625	0.0419
$R(F)$ для всех отражений	0.0272	0.0189
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.0627	0.0425
Экстремумы остаточной электронной плотности, $e / \text{Å}^3$	1.00 / -1.21	0.87 / -0.87

**Таблица 5.** Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов в структуре  $Rb_{2.81}Ag_{1.19}(MoO_4)_2$

Атом	Заселенность	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}(\text{Å}^2)^*$
Mo	1	0.6667	0.3333	0.25304(5)	0.0149(2)
Ag1	1	0	0	0	0.0221(2)
Ag2	0.10(1)	0.3333	0.6667	0.179(5)	0.047(7)
Rb1	0.90(1)	0.3333	0.6667	0.1580(3)	0.0205(4)
Rb2	1	0	0	0.5	0.0296(3)
O1	1	0.6667	0.3333	0.4810(5)	0.055(2)
O2	1	0.7014(4)	0.631(4)	0.1792(3)	0.0321(7)

$$*U_{\text{eq}} = 4(U_{11} + U_{22} + 0.75U_{33} - U_{12}) / 9.$$

**Таблица 6.** Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $Rb_{2.81}Ag_{1.19}(MoO_4)_2$

Mo-тетраэдр		Rb1-полиэдр	
Mo–O1	1.730(6)	Rb1–O1	2.705(7)
–O2	1.773(3) × 3	–O2	3.0990(5) × 6
		–O2'	3.296(4) × 3
<Mo–O>	1.762	<Rb1–O>	3.119
Ag1-октаэдр		Rb2-полиэдр	
Ag1–O2	2.483(3) × 6	Rb2–O2	3.033(4) × 6
		–O1	3.5531(1) × 6
Ag2-полиэдр		<Rb2–O>	3.293
Ag2–O1	2.54(4)		
–O2	3.085(2) × 6		
<Ag2–O>	3.007		

Атомы Ag1 располагаются в октаэдрах с равными длинами связей Ag–O 2.483(3) Å. Основу структуры составляют слои из связанных кислородными вершинами чередующихся MoO<sub>4</sub>-тетраэдров и Ag<sub>1</sub>O<sub>6</sub>-октаэдров (рис. 2). Отрицательный заряд слоев компенсирован катионами рубидия двух сортов (КЧ = 12 и 10); общий интервал расстояний Rb–O 2.706(7)–3.553(1) Å. Найдено, что вблизи позиции Rb1 с КЧ = 10 располагается дополнительная позиция серебра Ag2 (расстояние Rb1–Ag2 0.17(4) Å), частично замещающего рубидий в Rb1, длины связей Ag2–O 2.54(4)–3.085(2) Å (КЧ = 7).

Расщепление позиции Rb/Ag в молибдатах выявлено впервые. В вольфраматах оно обнаружено ранее в структуре Ag<sub>3+x</sub>Rb<sub>9-x</sub>Sc<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>9</sub> ( $x \approx 0.11$ ) [54], а похожее расщепление позиции K/Ag найдено нами в структуре Ag<sub>1.32</sub>K<sub>6.68</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> [50]. Такое разупорядочение и расщепление позиций крупных щелочных катионов встречается редко. Примерами служат рубидийсодержащие дефектные пирохлоры RbNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F [55], RbAl<sub>0.33</sub>W<sub>1.67</sub>O<sub>6</sub> [56], сегнетоэлектрические твердые электролиты RbTiOAsO<sub>4</sub> [57] и RbSbOGeO<sub>4</sub> [58] типа KTiOPO<sub>4</sub>. Как правило, это рассматривают как способность структуры к потенциальной ионной проводимости и/или сегнетоэлектричеству [59]. Действительно, некоторые рубидийсодержащие дефектные пирохлоры и многие представители семейства KTiOPO<sub>4</sub> представляют собой яркие примеры фаз, обладающих свойствами [58, 60]. Эта тенденция подтверждается и тем, что изученный нами Ag<sub>3+x</sub>Rb<sub>9-x</sub>Sc<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>9</sub>

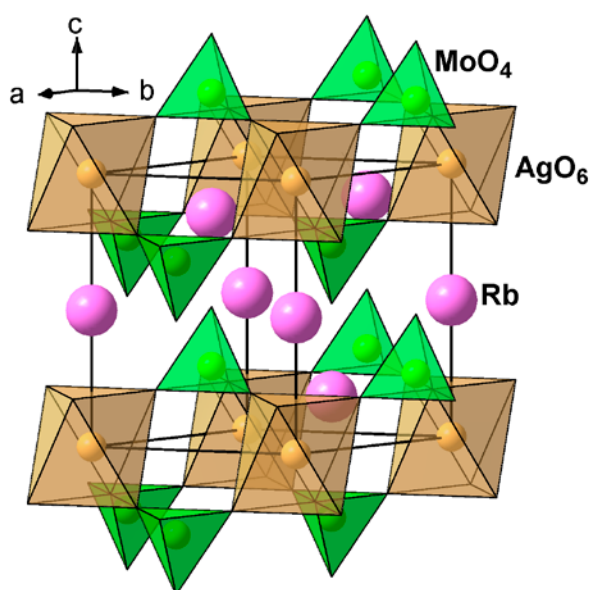


Рис. 2. Общий вид структуры Rb<sub>2.81</sub>Ag<sub>1.19</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

( $x \approx 0.11$ ), вероятно, обладает рубидий-ионной проводимостью [54], а нестехиометрические фазы типа глазерита также могут быть твердыми электролитами [61].

### 3.3. Кристаллическая структура

#### Tl<sub>3.14</sub>Ag<sub>0.86</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Согласно [47, 48], в системе Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> образуются граничные твердые растворы, в том числе, на основе высокотемпературной гексагональной формы α-Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> типа глазерита K<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [51]. Спонтанной кристаллизацией из расплава образца состава Tl<sub>3</sub>Ag(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, синтезированного методом твердофазных реакций из стехиометрической смеси средних молибдатов, нами получены пригодные для рентгеноструктурных исследований кристаллы из области указанного твердого раствора и уточнено их кристаллическое строение.

Состав изученного кристалла Tl<sub>3.14</sub>Ag<sub>0.86</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (пр. гр. *P3̄m1*) типа глазерита определен путем уточнения заселенностей позиций катионов таллия и серебра, которое показало, что в пределах ошибки заполнения позиций таллия равно 100 %, тогда как в позиции серебра есть примесь таллия. Корректность такой модели подтверждена снижением R-фактора от 0.0235 до 0.0174, а найденный состав кристалла оказался в пределах области твердого раствора на основе α-Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Результаты уточнения структуры приведены в табл. 4, а координаты базисных атомов и межатомные расстояния – в табл. 7 и 8.

В общих чертах структура Tl<sub>3.14</sub>Ag<sub>0.86</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> повторяет описанное выше строение изоструктурного Rb<sub>2.81</sub>Ag<sub>1.19</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (рис. 2). Атомы молибдена координированы тетраэдрически с расстояниями Mo–O 1.760(6)–1.765(3) Å, а атом (Ag, Tl) имеет октаэдрическую координацию с равными длинами связей (Ag, Tl)–O 2.535(4) Å, что больше расстояния Ag1–O 2.483(3) Å в Rb<sub>2.81</sub>Ag<sub>1.19</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (см. выше) и существенно меньше соответствующего расстояния Tl1–O 2.769(10) Å в структуре α-Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> [51]. Атомы таллия двух сортов с КЧ = 12 и 10 имеют общий интервал расстояний Tl–O 2.495(7)–3.5243(4) Å, что близко к длинам соответствующих связей Tl–O 2.467(16)–3.682(16) Å в α-Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> [51].

### 4. Выводы

Рентгенографически изучена субсолидусная область системы Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, выявлено соединение состава CsAg<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, кристаллизующееся в структурном типе Ag<sub>2</sub>VaMn(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (пр. гр. *P3̄*, Z = 1) и определена его структура.

**Таблица 7.** Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов в структуре  $Tl_{3.14}Ag_{0.86}(MoO_4)_2$

Атом	Заселенность	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq} (\text{Å}^2)^*$
Mo	1	0.6667	0.3333	0.29677(10)	0.0195(2)
(Ag, Tl)	0.877(5)Ag+0.123Tl	0	0	0	0.0282(3)
Tl1	1	0.3333	0.6667	0.16186(4)	0.0328(2)
Tl2	1	0	0	0.5	0.0316(2)
O1	1	0.6667	0.3333	0.5207(10)	0.062(3)
O2	1	0.8232(4)	0.6464(7)	0.2181(6)	0.0399(10)

$$*U_{eq} = 4(U_{11} + U_{22} + 0.75U_{33} - U_{12}) / 9.$$

**Таблица 8.** Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $Tl_{3.14}Ag_{0.86}(MoO_4)_2$

Мо-тетраэдр		Tl1-полиэдр	
Mo–O1	1.760(8)	Tl1–O1	2.495(7)
–O2	1.765(4) × 3	–O2	3.0825(7) × 6
		–O2'	3.413(4) × 3
<Mo–O>	1.764	<Tl1–O>	3.123
(Ag, Tl)-октаэдр		Tl2-полиэдр	
(Ag, Tl)–O2	2.535(4) × 6	Tl2–O2	2.898(4) × 6
		–O1	3.5243(4) × 6
		<Tl2–O>	3.211

Определены структура и состав двойного молибдата рубидия и серебра, а также проведен рентгеноструктурный анализ одного из членов твердого раствора на основе высокотемпературной формы молибдата таллия, формирующегося в системе  $Ag_2MoO_4-Tl_2MoO_4$ . Подтверждена принадлежность  $Rb_{2.81}Ag_{1.19}(MoO_4)_2$  и  $Tl_{3.14}Ag_{0.86}(MoO_4)_2$  (составы кристаллов определены в ходе PCA) к структурному типу глазерита. В случае рубидиевой фазы впервые в молибдатах выявлено расщепление позиции Rb/Ag. Такое явление обычно свидетельствует о способности структуры к потенциальной ионной проводимости и/или сегнетоэлектричеству.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Fan W., He Y., Long L., Gao Y., Liu F., Liu J. Multiplexed excitations  $KGd_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$  red-emitting phosphors with highly  $Eu^{3+}$  doping for white LED application. *Journal of Materials Science: Materials in*

*Electronics*. 2021;32(5): 6239–6248. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05339-1>

2. Wang Y., Song M., Xiao L., Li Q. Upconversion luminescence of  $Eu^{3+}$  and  $Sm^{3+}$  single-doped  $NaYF_4$  and  $NaY(MoO_4)_2$ . *Journal of Luminescence*. 2021;238: 118203. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118203>

3. Morozov V. A., Lazoryak B. I., Shmurak S. Z., Kiselev A. P., Lebedev O. I., Gauquelin N., Verbeeck J., Hadermann J., Van Tendeloo G. Influence of the structure on the properties of  $Na_xEu_y(MoO_4)_z$  red phosphors. *Chemistry of Materials*. 2014;26(10): 3238–3248. <https://doi.org/10.1021/cm500966g>

4. Guo C., Gao F., Xu Y., Liang L., Shi F.G., Yan B. Efficient red phosphors  $Na_xLn(MoO_4)_4: Eu^{3+}$  ( $Ln = La, Gd$  and  $Y$ ) for white LEDs. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009;42(9): 095407. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/9/095407>

5. Zhao C., Yin X., Huang F., Hang Y. Synthesis and photoluminescence properties of the high-brightness  $Eu^{3+}$ -doped  $M_2Gd_4(MoO_4)_7$  ( $M = Li, Na$ ) red phosphors. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011;184(12): 3190–3194. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.09.025>

6. Pandey I. R., Karki S., Daniel D. J., Kim H. J., Kim Y. D., Lee M. H., Pavlyuk A. A., Trifonov V. A. Crystal growth, optical, luminescence and scintillation characterization of  $Li_2Zn_2(MoO_4)_3$  crystal. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;860: 158510. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158510>

7. Isupov V. A. Binary molybdates and tungstates of mono and trivalent elements as possible ferroelas-



- tics and ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 2005;321(1): 63–90. <https://doi.org/10.1080/00150190500259699>
8. Isupov V. A. Ferroelectric and ferroelastic phase transitions in molybdates and tungstates of monovalent and bivalent elements. *Ferroelectrics*. 2005;322(1): 83–114. <https://doi.org/10.1080/00150190500315574>
9. Tsyrenova G. D., Pavlova E. T., Solodovnikov S. F., Popova N. N., Kardash T. Yu., Stefanovich S. Yu., Gudkova I. A., Solodovnikova Z. A., Lazoryak B. I. New ferroelastic  $K_2Sr(MoO_4)_2$ : synthesis, phase transitions, crystal and domain structures, ionic conductivity. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016;237: 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.011>
10. Savina A. A., Solodovnikov S. F., Basovich O. M., Solodovnikova Z. A., Belov D. A., Pokholok K. V., Gudkova I. A., Stefanovich S. Yu., Lazoryak B. I., Khaikina E. G. New double molybdate  $Na_9Fe(MoO_4)_6$ : synthesis, structure, properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2013;205: 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.007>
11. Savina A. A., Morozov V. A., Buzlukov A. L., Arapova I. Yu., Stefanovich S. Yu., Baklanova Ya. V., Denisova T. A., Medvedeva N. I., Bardet M., Hadermann J., Lazoryak B. I., Khaikina E. G. New solid electrolyte  $Na_9Al(MoO_4)_6$ : structure and  $Na^+$  ion conductivity. *Chemistry of Materials*. 2017;29(20): 8901–8913. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03989>
12. Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Zolotova E. S., Yudin V. N., Gulyaeva O. A., Tushinova Y. L., Kuchumov B. M. Nonstoichiometry in the systems  $Na_2MoO_4-MMoO_4$  ( $M = Co, Cd$ ), crystal structures of  $Na_{3.36}Co_{1.32}(MoO_4)_3$ ,  $Na_{3.13}Mn_{1.43}(MoO_4)_3$  and  $Na_{3.72}Cd_{1.14}(MoO_4)_3$ , crystal chemistry, compositions and ionic conductivity of alluaudite-type double molybdates and tungstates. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017;253: 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.031>
13. Medvedeva N. I., Buzlukov A. L., Skachkov A. V., Savina A. A., Morozov V. A., Baklanova Ya. V., Animitsa I. E., Khaikina E. G., Denisova T. A., Solodovnikov S. F. Mechanism of sodium-ion diffusion in alluaudite-type  $Na_5Sc(MoO_4)_4$  from NMR experiment and ab initio calculations. *Journal of Physical Chemistry C*. 2019;123(8): 4729. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11654>
14. Chen S., Duan H., Zhou Z., Fan Q., Zhao Y., Dong Y. Lithiated bimetallic oxide,  $Li_3Fe(MoO_4)_3$ , as a high-performance anode material for lithium-ion batteries and its multielectron reaction mechanism. *Journal of Power Sources*. 2020;476: 228656. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228656>
15. Tamboli A. M., Tamboli M. S., Praveen C. S., Dwivedi P. K., Karbhal I., Gosavi S. W., Shelke M. V., Kale B. B. Architecture of  $NaFe(MoO_4)_2$  as a novel anode material for rechargeable lithium and sodium ion batteries. *Applied Surface Science*. 2021;559: 149903. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149903>
16. Wang L., He Y., Mu Y., Wu B., Liu M., Zhao Y., Lai X., Bi J., Gao D. Sol-gel driving  $LiFe(MoO_4)_2$  microcrystals: high capacity and superior cycling stability for anode material in lithium ion batteries. *Electronic Materials Letters*. 2019;15(2): 186–191. <https://doi.org/10.1007/s13391-018-00115-6>
17. Mikhailova D., Sarapulova A., Voss A., Thomas A., Oswald S., Gruner W., Trots D. M., Bramnik N. N., Ehrenberg H.  $Li_3V(MoO_4)_3$ : A new material for both Li extraction and insertion. *Chemistry of Materials*. 2010;22(10): 3165–3173. <https://doi.org/10.1021/cm100213a>
18. Begam K. M., Prabaharan S. R. S. Improved cycling performance of nano-composite  $Li_2Ni_2(MoO_4)_3$  as a lithium battery cathode material. *Journal of Power Sources*. 2006;159(1): 319–322. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.133>
19. Serdtsev A. V., Medvedeva N. I. Ab initio insights into Na-ion diffusion and intercalation mechanism in alluaudite  $Na_2Mn_2(MoO_4)_3$  as cathode material for sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;808: 151667. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151667>
20. Voron'ko Yu. K., Zharikov E. V., Lis D. A., Popov A. V., Smirnov V. A., Subbotin K. A., Khromov M. N., Voronov V. V. Growth and spectroscopic studies of  $NaLa(MoO_4)_2:Tm^{3+}$  crystals: a new promising laser material. *Optics and Spectroscopy*. 2008;105(4): 538–546. <https://doi.org/10.1134/S0030400X08100081>
21. Gao S., Zhu Z., Wang Y., You Z., Li J., Wang H., Tu C. Growth and spectroscopic investigations of a new laser crystal  $Yb^{3+}$ -doped  $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$ . *Optical Materials*. 2013;36(2): 505–508. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.10.018>
22. Loiko P., Pavlyuk A., Slimi S., Solé R.M., Salem E.B., Dunina E., Kornienko A., Camy P., Griebner U., Petrov V., Díaz F., Aguiló M., Mateos X. Growth, spectroscopy and laser operation of monoclinic  $Nd:Cs-Gd(MoO_4)_2$  crystal with a layered structure. *Journal of Luminescence*. 2021;231: 117793. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117793>
23. Iparraguirre I., Balda R., Voda M., Al-Saleh M., Fernandez J. Infrared-to-visible upconversion in  $K_5Nd(MoO_4)_4$  stoichiometric laser crystal. *Journal of the Optical Society of America B*. 2002;19(12): 2911–2920. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.19.002911>
24. Voron'ko Y. K., Subbotin K. A., Shukshin V. E., Lis D. A., Ushakov S. N., Popov A., Zharikov E. V. Growth and spectroscopic investigations of  $Yb^{3+}$ -doped  $NaGd(MoO_4)_2$  and  $NaLa(MoO_4)_2$ : new promising laser crystals. *Optical Materials*. 2006;29(2–3): 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.09.004>
25. Hoermann F. Beitrag zur Kenntnis der Molybdate und Wolframate. Die binären Systeme:  $Li_2MoO_4-MoO_3$ ,  $Na_2MoO_4-MoO_3$ ,  $K_2MoO_4-MoO_3$ ,  $Li_2WO_4-WO_3$ ,  $Na_2WO_4-WO_3$ ,  $K_2WO_4-WO_3$ ,  $Li_2MoO_4-Na_2MoO_4$ ,

- $\text{Li}_2\text{WO}_4$ – $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{K}_2\text{MoO}_4$ . *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1929;177(1): 145–186. <https://doi.org/10.1002/zaac.19291770117>
26. Бергман А. Г., Кислова А. И., Коробка Е. И. Исследование двойной взаимной системы диагонально-поясного типа из сульфатов и молибдатов лития и калия. *Журнал общей химии*. 1954;24(5): 1127–1135.
27. Самусева Р. Г., Бобкова М. В., Плющев В. Е. Системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . *Журнал неорганической химии*. 1969;14(11): 3140–3142.
28. Клевцова Р. Ф., Клевцов П. В., Александров К. С. Синтез и кристаллическая структура  $\text{CsLiMoO}_4$ . *Доклады АН СССР*. 1980;255(6): 1379–1382. Режим доступа: <http://www.mathnet.ru/links/615f6831862802e4f119568c63999bbe/dan44135.pdf>
29. Okada K., Ossaka J. Crystal data and phase transitions of  $\text{KLiWO}_4$  and  $\text{KLiMoO}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1981;37(3): 325–327. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90494-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90494-1)
30. Aleksandrov K. S., Anistratov A. T., Melnikova S. V., Klevtsova P. F. Ferroelectricity in caesium lithium molybdate  $\text{CsLiMoO}_4$  and related crystals  $\text{CsLiWO}_4$  and  $\text{RbLiMoO}_4$ . *Ferroelectrics*. 1981;36(1): 399–402. <https://doi.org/10.1080/00150198108218138>
31. Круглик А. И., Клевцова Р. Ф., Александров К. С. Кристаллическая структура нового сегнетоэлектрика  $\text{RbLiMoO}_4$ . *Доклады АН СССР*. 1983;271(6): 1388–1391. Режим доступа: <http://www.mathnet.ru/links/b19a6f8fab3efdda809632d278dc8cb9/dan46252.pdf>
32. Мельникова С. В., Воронов В. Н., Клевцов П. В. Фазовые переходы в  $\text{RbLiMoO}_4$ . *Кристаллография*. 1986;31(2): 402–404.
33. Ding Y., Hou N., Chen N., Xia Y. Phase diagrams of  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{K}_2\text{MoO}_4$  systems. *Rare metals*. 2006;25(4): 316–320. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(06\)60060-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(06)60060-0)
34. Бергман А. Г., Коробка Е. И. Диаграмма плавкости тройной взаимной системы из сульфатов и молибдатов лития и натрия. *Журнал неорганической химии*. 1959;4(1): 110–116.
35. Fabry J., Petricek V., Vanek P., Cisarova I. Phase transition in  $\text{K}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$  and determination of the twinned structures of  $\text{K}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{K}_{2.5}\text{Na}_{1.5}(\text{MoO}_4)_2$  at room temperature. *Acta Crystallographica Section B*. 1997;53(4): 596–603. <https://doi.org/10.1107/s0108768197002164>
36. Gulyaeva O. A., Solodovnikova Z. A., Solodovnikov S. F., Yudin V. N., Zolotova E. S., Komarov V. Yu. Subsolidus phase relations and structures of solid solutions in the systems  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{M}\text{MoO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Zn}$ ). *Journal of Solid State Chemistry*. 2019;272: 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.010>
37. Мохосоев М. В., Хальбаева К. М., Хайкина Е. Г., Огурцов А. М. Двойные молибдаты натрия-рубидия. *Журнал неорганической химии*. 1990;35(8): 2126–2129. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22232925>
38. Bai C., Lei C., Pan S., Wang Y., Yang Z., Han S., Yu H., Yang Y., Zhang F. Syntheses, structures and characterizations of  $\text{Rb}_3\text{Na}(\text{MO}_4)_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) crystals. *Solid State Science*. 2014;33: 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.04.011>
39. Zolotova E. S., Solodovnikova Z. A., Yudin V. N., Solodovnikov S. F., Khaikina E. G., Basovich O. M., Korolkov I. V., Filatova I. Yu. Phase relations in the  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{ZnMoO}_4$  systems, crystal structures of  $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 2016;233: 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.10.008>
40. Okada K., Ossaka J. Structures of potassium sodium sulphate and tripotassium sodium disulphate. *Acta Crystallographica Section B*. 1980;36(4): 919–921. <https://doi.org/10.1107/S0567740880004852>
41. Беляев И. Н., Дорошенко С. С. Исследование взаимодействия сульфатов и молибдатов лития и серебра в расплавах. *Журнал неорганической химии*. 1956;26(7): 1816–1820.
42. Хальбаева К. М., Хайкина Е. Г., Басович О. М. Фазовые равновесия в системах с участием молибдатов лития, серебра (натрия), висмута. *Журнал неорганической химии*. 2005; 50(8): 1380–1382.
43. Беляев И. Н., Дорошенко А. К. Обменное разложение во взаимной системе из сульфатов и молибдатов натрия и серебра в расплавах. *Журнал общей химии*. 1954;24: 427–432.
44. Zhou D., Li J., Pang L. X., Wang D. W., Reaney I. M. Novel water insoluble  $(\text{Na}_x\text{Ag}_{2-x})\text{MoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) microwave dielectric ceramics with spinel structure sintered at 410 degrees. *Journal of Materials Chemistry. C*. 2017;5(24): 6086–6091. <https://doi.org/10.1039/c7tc01718a>
45. Rulmont A., Tarte P., Fomakoye G., Fransolet A. M., Choisnet J. The disordered spinel  $\text{NaAgMoO}_4$  and its high-temperature, ordered orthorhombic polymorph. *Journal of Solid State Chemistry*. 1988;76(1): 18–25. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90188-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90188-0)
46. Zhou D., Pang L. X., Qi Z. M., Jin B. B., Yao X. Novel ultra-low temperature co-fired microwave dielectric ceramic at 400 degrees and its chemical compatibility with base metal. *Scientific Reports*. 2014;4(1): 5980. <https://doi.org/10.1038/srep05980>
47. Архинчеева С. И., Базарова Ж. Г., Мункуева С. Д. Твердофазное взаимодействие молибдатов (вольфраматов) таллия и серебра. *Вестник БГУ. Химия*. 2004;1: 43–47.
48. Гроссман В. Г., Базарова Ж. Г., Базаров Б. Г. Фазообразование в системах  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  и

$Tl_2WO_4-Ag_2WO_4$ . *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2018;8(3): 142–147. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-3-142-147>

49. Кадырова Ю. М., Солодовников С. Ф., Солодовникова З. А., Басович О. М., Спиридонова Т. С., Хайкина Е. Г. Новый двойной молибдат серебра-рубидия. *Вестник БГУ*. 2015;(3): С. 21–25.

50. Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Savina A. A., Solodovnikova Z. A., Stefanovich S. Yu., Lazoryak B. I., Korolov I. V., Khaikina E. G. Synthesis, crystal structures and properties of the new compounds  $K_{7-x}Ag_{1+x}(XO_4)_4$  ( $X = Mo, W$ ). *Acta Crystallographica Section C*. 2017;73(12): 1071–1077. <https://doi.org/10.1107/s2053229617015674>

51. Friese K., Madariaga G., Brezowski T.  $Tl_2MoO_4$  at 350 K. *Acta Crystallographica Section C*. 1999;55(11): 1753–1755. <https://doi.org/10.1107/S0108270199008616>

52. Sheldrick G. M. SHELX97, Release 97-2. – Göttingen, Germany: Univ. of Göttingen, 1997.

53. Rettich R., Müller-Buschbaum Hk., Zur Kristallchemie der Silber-Mangan-Oxovanadate  $Ag_2BaMnV_2O_8$  und  $(AgCa_x)Mn_2(VO_4)_2$ . *Zeitschrift für Naturforschung*. 1998;53b: 291–295. Available at: [https://zfn.mpg.de/data/Reihe\\_B/53/ZNB-1998-53b-0291.pdf](https://zfn.mpg.de/data/Reihe_B/53/ZNB-1998-53b-0291.pdf)

54. Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Savina A. A., Kadyrova Yu. M., Solodovnikova Z. A., Yudin V. N., Stefanovich S. Yu., Kotova I. Yu., Khaikina E. G., Komarov V. Yu.  $Rb_{9-x}Ag_{3+x}Sc_2(WO_4)_9$ : a new glaserite-related structure type, rubidium disorder, ionic conductivity. *Acta Crystallographica Section B*. 2020;76(1): 28–37. <https://doi.org/10.1107/S2052520619015270>

55. Fourquet J. L., Jacoboni C., de Pape R. Les pyrochlores  $A'_2X_6$ : mise en evidence de l'occupation par le cation  $A'$  de nouvelles positions cristallographiques dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . *Materials Research Bulletin*. 1973;8(4): 393–404. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(73\)90043-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90043-3)

56. Thorogood G. J., Kennedy B. J., Peterson V. K., Elcombe M. M., Kearley G. J., Hanna J. V., Luca V. Anomalous lattice parameter increase in alkali earth aluminium substituted tungsten defect pyrochlores. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009;182(3): 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.11.014>

57. Streltsov V. A., Nordborg J., Albertsson J. Synchrotron X-ray analysis of  $RbTiOAsO_4$ . *Acta Crystallographica Section B*. 2000;56(5): 785–792. <https://doi.org/10.1107/S0108768100006285>

58. Belokoneva E. L., Knight K. S., David W. I. F., Mill B. V. Structural phase transitions in germanate analogues of  $KTiOPO_4$  investigated by high-resolution neutron powder diffraction. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1997;9(19): 3833–3851. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/19/005>

59. Калинин В. Б., Голубев А. М. Расщепление катионных позиций в структурах кристаллов с особыми электрофизическими свойствами. *Кристаллография*. 1990;35(6): 1472–1478.

60. Астафьев А. В., Босенко А. А., Воронкова В. И., Крашенинникова М. А., Стефанович С. Ю., Яновский В. К. Диэлектрические, оптические свойства и ионная проводимость кристаллов  $TlNbWO_6$  и  $RbNbWO_6$ . *Кристаллография*. 1986;31(5): 968–973.

61. Serdtsev A. V., Suetin D. V., Solodovnikov S. F., Gulyaeva O. A., Medvedeva N. I. Electronic structure and sodium-ion diffusion in glaserite-type  $A_{3-x}Na_{1+x}(MoO_4)_2$  ( $A = Cs, K$ ) studied with first-principles calculations. *Solid State Ionics*. 2020;357: 115484. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115484>

### Информация об авторах

*Спиридонова Татьяна Сергеевна*, к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: spiridonova-25@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7498-5103>.

*Солодовников Сергей Фёдорович*, д. х. н., профессор, в. н. с. лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН), Новосибирск, Российская Федерация; e-mail: solod@niic.nsc.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8602-5388>.

*Кадырова Юлия Монировна*, к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН) и старший преподаватель кафедры общей и аналитической химии химического факультета Бурятского государственного университета имени Доржи Банзарова (БГУ), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: yliychem@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0106-8096>.

*Солодовникова Зоя Александровна*, к. х. н., н. с. лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН), Новосибирск, Российская Федерация; e-mail: zoza@niic.nsc.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5335-5567>.

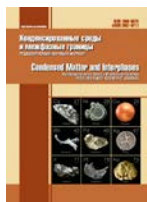
*Савина Александра Александровна*, к. х. н., с. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация и н. с. Сколковского института науки и технологий, Москва, Российская Федерация; e-mail: a.savina@skoltech.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7108-8535>.

*Хайкина Елена Григорьевна*, д. х. н., профессор, г. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского

института природопользования СО РАН (БИП СО РАН) и профессор кафедры неорганической и органической химии химического факультета Бурятского государственного университета имени

Доржи Банзарова (БГУ), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: egkha@mail.ru. ORCID iD: : <https://orcid.org/0000-0003-2482-9297>.

*Поступила в редакцию 20.06.2021; одобрена после рецензирования 28.06.2021; принята к публикации 15.07.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 542.943:546.881-31

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3534>

## Активация роста пленок на фосфиде индия импульсной фотонной обработкой

Е. В. Томина<sup>1,2✉</sup>, Б. В. Сладкопцев<sup>2</sup>, Д. В. Сериков<sup>3</sup>, И. Я. Миттова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова, ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>3</sup>Воронежский государственный технический университет, Московский пр.-т, 14, г. Воронеж, 394026, Российская Федерация

### Аннотация

Фотонная активация различных физико-химических процессов излучением мощных импульсных ксеноновых ламп (диапазон излучения 0.2-1.2 мкм) - одно из перспективных направлений материаловедческих исследований. Целью работы являлось установление влияния предокислительной импульсной фотонной обработки на процесс термоокислирования фосфида индия с наноразмерным слоем  $V_2O_5$  на поверхности, состав и морфологию сформированных пленок.

Выявлен оптимальный режим предокислительной импульсной фотонной обработки магнетронно сформированных гетероструктур  $V_2O_5/InP$  с плотностью облучения 15 Дж/см<sup>2</sup>. Методами лазерной и спектральной эллипсометрии установлено, что фотонная активация  $V_2O_5/InP$  перед термоокислированием способствует увеличению практически в 2 раза толщины формируемых пленок. Данные рентгенофазового анализа подтверждают интенсификацию процесса фосфатообразования. Методом атомно-силовой микроскопии выявлены морфологические характеристики пленок.

Предокислительная импульсная фотонная обработка с оптимальной плотностью облучения 15 Дж/см<sup>2</sup> активирует термическое окислирование гетероструктур  $V_2O_5/InP$ , что связывается с возникновением новых активных центров и ускорением перестройки химических связей в промежуточных комплексах катализатора  $V_2O_5$  с компонентами полупроводника.

**Ключевые слова:** фосфид индия, оксид ванадия (V), тонкие плёнки, термическое окислирование, импульсная фотонная обработка

**Благодарности:** результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>. Исследование выполнено при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-11062 мк. Авторы выражают благодарность академику РАН В. М. Иевлеву за предоставление возможности и содействие в осуществлении импульсной фотонной обработки образцов.

**Для цитирования:** Томина Е. В., Сладкопцев Б. В., Сериков Д. В., Миттова И. Я., Активация роста пленок на фосфиде индия импульсной фотонной обработкой. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 432–439. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3534>

**For citation:** Tomina E. V., Sladkoptsev B. V., Serikov D. V., Mittova I. Ya. Activation of film growth on indium phosphide by pulsed photon treatment. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 432–439. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3534>

✉ Томина Елена Викторовна, e-mail: [tomina-e-v@yandex.ru](mailto:tomina-e-v@yandex.ru)

© Томина Е. В., Сладкопцев Б. В., Сериков Д. В., Миттова И. Я. 2021



## 1. Введение

Оксидирование бинарных полупроводников  $A^{III}B^V$  имеет огромное значение в различных технологических контекстах, таких как создание оптоэлектронных устройств, солнечных элементов просветляющих покрытий и т.д. [1–5]. Термооксидирование InP может найти широкое применение в разработках дешевых и высокоэффективных фотопреобразователей естественного и линейно поляризованного излучения [6], открывает новые подходы к формированию МОП-структур на основе этого полупроводника [7].

Оксиды *d*-металлов являются эффективными хемостимуляторами термического оксидирования полупроводников класса  $A^{III}B^V$  [8, 9]. Из них наиболее перспективен оксид ванадия (V), поскольку, будучи нанесенным на поверхность полупроводника даже в малом количестве, – в виде наноразмерных островков – обеспечивает каталитический механизм термооксидирования фосфида индия [10].

Активация физико-химических процессов облучением электронами, ионами и светом широко используется для модификации приповерхностных слоев материалов. Одно из перспективных направлений – импульсная фотонная обработка (ИФО) излучением мощных импульсных ксеноновых ламп (диапазон излучения 0.2–1.2 мкм) [11].

Целью работы являлось установление влияния преокислительной ИФО на процесс термооксидирования фосфида индия с наноразмерным слоем  $V_2O_5$  на поверхности, состав и морфологию сформированных пленок.

## 2. Экспериментальная часть

В работе были использованы монокристаллические пластины фосфида индия (100), ФИЭ-1А, легированного оловом с концентрацией основных носителей заряда не менее  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Подложки предварительно обрабатывались в смеси  $H_2SO_4$  (92.80 %) :  $H_2O_2$  (56%) :  $H_2O = 2 : 1 : 1$  в течение 10 мин, затем промывались дистиллированной водой. Наноразмерные слои оксидохемостимулятора  $V_2O_5$  (~30 нм) на поверхность InP наносили методом магнетронного распыления (вакуумная установка ионного распыления Covar II). Процесс создания гетероструктур осуществлялся в камере, вакуумированной до давления  $2 \cdot 10^{-5}$  мм.рт.ст. В качестве исходного материала-мишени выступал металлический ванадий с чистотой 99.99 %, а в качестве источника ионов – газы  $O_2 + Ar$  с чистотой 99.99 %.

Процесс термооксидирования (ТО) гетероструктур на основе InP проводили в печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500 при температуре 530 °С в течение 1–60 минут. Температурную регулировку обеспечивал блок ТРМ–10 с точностью  $\pm 1$  °С. Оксидирование проводили в потоке кислорода (объемная скорость потока 30 л/ч, линейная – 10 см/мин). В качестве эталона сравнения использовали фосфид индия, оксидированный без хемостимулятора в том же режиме.

Импульсную фотонную обработку образцов проводили на модернизированной установке УОЛП-1М, предназначенной для импульсного фотонного отжига полупроводниковых материалов. Нагрев осуществляли излучением трех газоразрядных ксеноновых ламп ИНП 16/250. Дозу излучения за один цикл обработки определяли временем отжига, которое регулировали в пределах 0.02–20 с, что соответствует 2–2000 единичных импульсов. Дозу излучения варьировали от 15 до 120 Дж/см<sup>2</sup>.

Для определения толщин плёнок сформированных гетероструктур и пленок после ТО (ИФО) использовались методы лазерной эллипсометрии (ЛЭ, ЛЭФ-754) и спектральной эллипсометрии (СЭ, «Эллипс-1891»).

Для характеристики сформированных гетероструктур и тонких пленок на поверхности полупроводника использовался комплекс инструментальных методов: рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр ARL X'TRA,  $CuK_{\alpha 1}$  с  $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ ); инфракрасная спектроскопия (ИКС, ИК-фурье спектрометр Vertex 70); атомно-силовая микроскопия (АСМ, сканирующий микроскоп Solver P47 Pro (NT-MDT) с кантилвером HA\_NC Etalon); сканирующая туннельная микроскопия (СТМ, лабораторный нанотехнологический комплекс «Умка», разработанный на базе усовершенствованного сканирующего туннельного микроскопа модели «Умка-02-U»).

## 3. Результаты и обсуждение

В ряде работ [12–15] выявлено, что активирующий эффект ИФО проявляется в ускорении процессов диффузии, синтеза тонких пленок соединений, рекристаллизации; в снижении температурных порогов фазообразования, в повышении дисперсности синтезируемых структур, в образовании метастабильных фаз, в нанокристаллизации аморфных металлических сплавов, приводящей к увеличению микротвердости при сохранении пластичности.

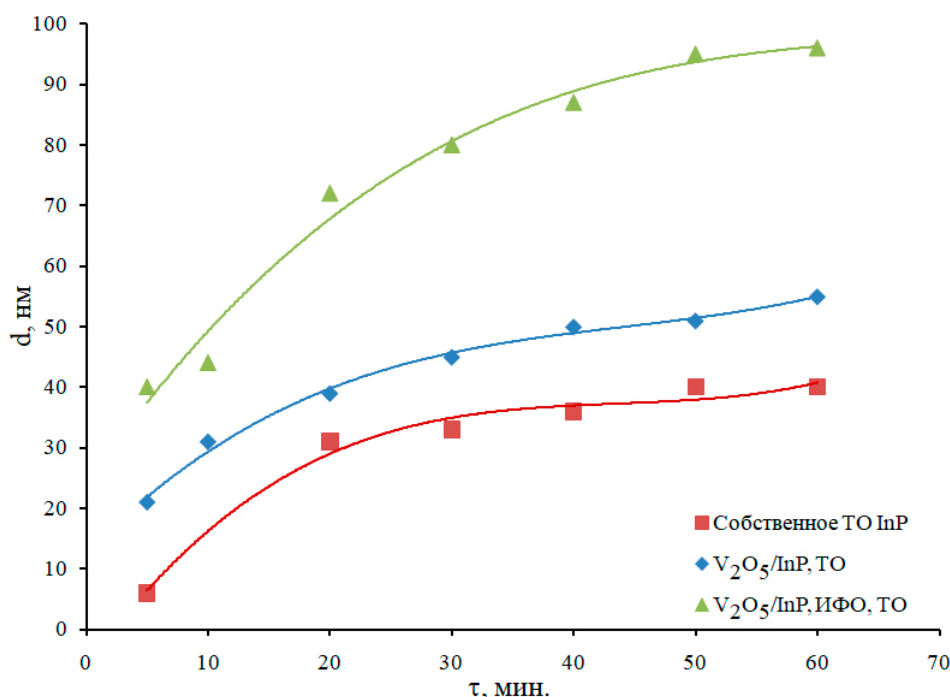


С целью выбора оптимального режима ИФО гетероструктур  $V_2O_5/InP$  была подготовлена партия образцов, импульсная фотонная обработка которых осуществлялась при различных плотностях облучения 15, 30, 50, 60 и 90 Дж/см<sup>2</sup>. В процессе оптимизации воздействия ИФО было установлено, что использование режимов с дозой облучения более 50 Дж/см<sup>2</sup> приводит к деградации поверхности гетероструктуры вплоть до её полного разрушения. Выяснилось, что оптимальной для целей данной работы можно считать плотность облучения 15 Дж/см<sup>2</sup>, когда имеет место наиболее интенсивный рост пленки без деградации гетероструктуры.

На рис. 1 и в табл. 1 представлены значения толщин пленок, сформированных термическим оксидированием фосфида индия (собственное оксидирование, эталон), термооксидированием гетероструктуры  $V_2O_5/InP$  без ИФО и с предокислительной импульсной фотонной обработкой в оптимальном режиме.

Применение модели Коши при интерпретации данных спектральной эллипсометрии подтверждается хорошей сходимостью (особенно в области длин волн более 500 нм) расчетных и экспериментальных спектров эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$  (рис. 2).

Ранее нами установлено [8, 16], что термооксидирование InP с магнетронно нанесенным



**Рис. 1.** Кинетические кривые собственного термооксидирования InP и гетероструктур  $V_2O_5/InP$ , без ИФО и прошедших ИФО в течение 0.2 с. Температура оксидирования 530 °С

**Таблица 1.** Толщины пленок, сформированных термооксидированием InP (эталон) и гетероструктур  $V_2O_5/InP$  без и с предокислительной ИФО. Температура оксидирования 530 °С

Время оксидирования, мин	Толщина пленок $d$ , нм		
	Собственное ТО InP	$V_2O_5/InP$ , ТО при 530 °С, без ИФО	$V_2O_5/InP$ , ИФО 15 Дж/см <sup>2</sup> и ТО при 530 °С
5	6	20	39
10	25	32	44
20	31	39	72
30	33	44	80
40	36	49	86
50	39	50	94
60	39	52	96

наноразмерным слоем  $V_2O_5$  (25 нм) осуществляется по каталитическому механизму за счет циклической регенерации  $V_2O_5$  (переход ванадия из степени окисления +5 ( $V_2O_5$ ) в +4 ( $VO_2$ ) и обратно). Нами предлагается следующая «фазовая» эволюция магнетронно сформированных гетероструктур  $V_2O_5/InP$  в процессе их термоокисления (рис. 3).

На начальном этапе окисления в результате хемостимулирующего воздействия  $V_2O_5$ , протекающего по каталитическому типу, происходит резкое нарастание концентраций

оксидов  $In_2O_3$  и  $P_2O_5$ . В отличие от оксидов-транзисторов (например, NiO), расходующихся в процессе окисления, для  $V_2O_5$  на протяжении всего процесса осуществляется циклическая регенерация  $V_2O_5$ . Этот переход согласно [17] быстро и с малыми энергетическими затратами реализуется через промежуточные оксиды ванадия  $V_3O_7$ ,  $V_4O_9$ , идентифицированные в формирующихся пленках методом РФА. Таким образом, хемостимулирующее воздействие пентаоксида ванадия, заключающееся в интенсивном окислении компонентов полупроводника по ката-

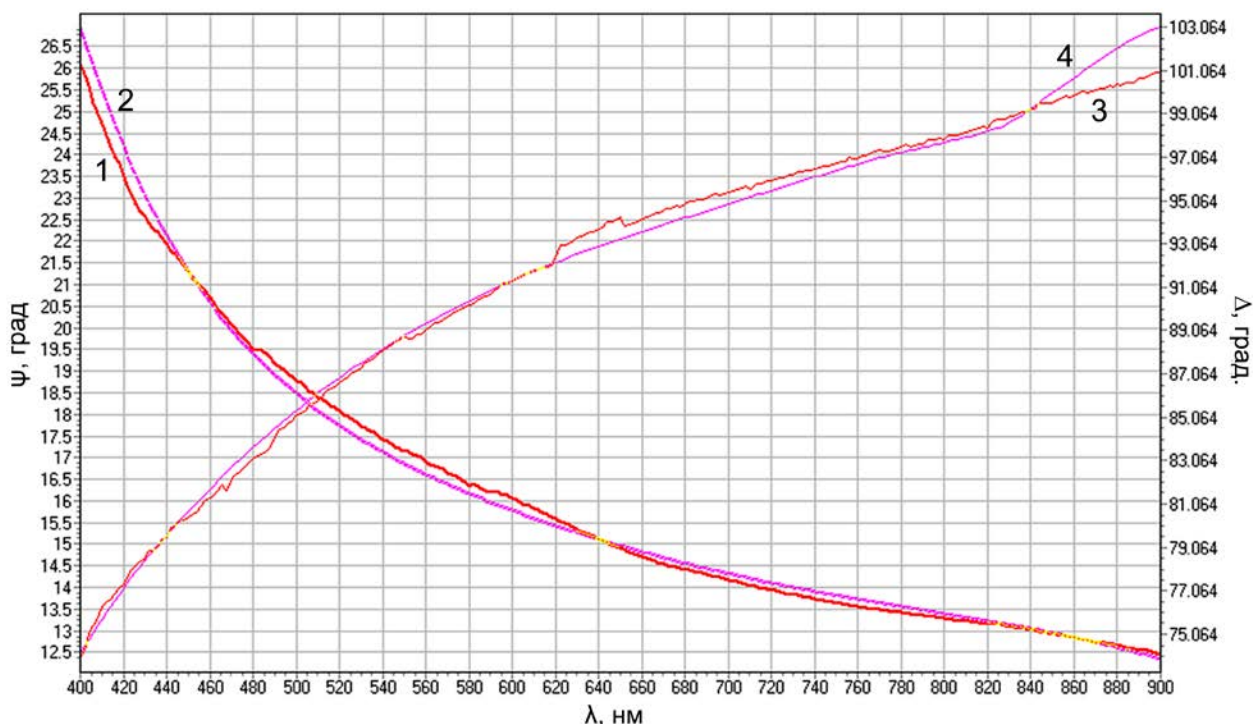


Рис. 2. Спектры эллипсометрических параметров  $\psi$  (1, 2) и  $\Delta$  (3, 4) для образца  $V_2O_5/InP$  после предварительной ИФО в режиме 15 Дж/см<sup>2</sup> и ТО в режиме 530 °С, 60 мин (1, 3 – измеренные, 2, 4 – рассчитанные по модели Коши)

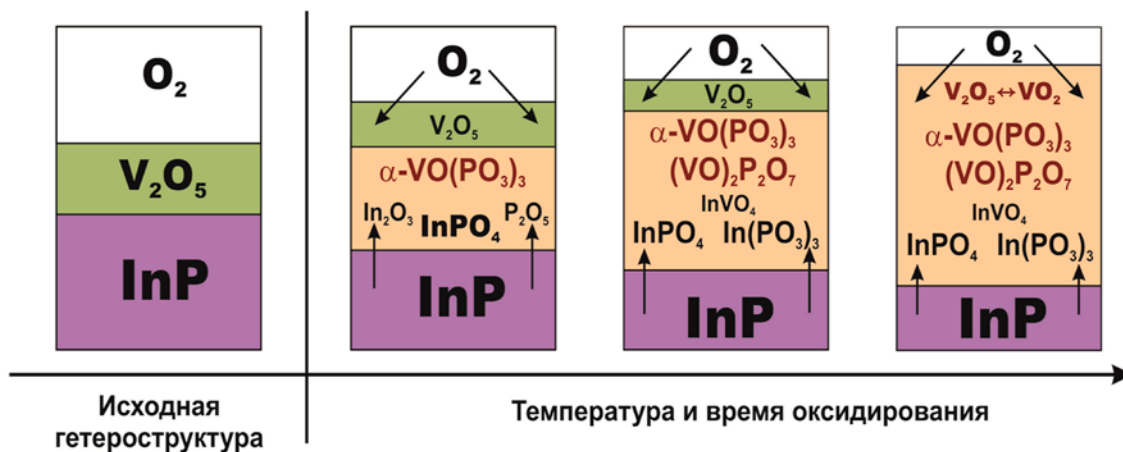


Рис. 3. Схема эволюции гетероструктур  $V_2O_5/InP$  в процессе термического окисливания

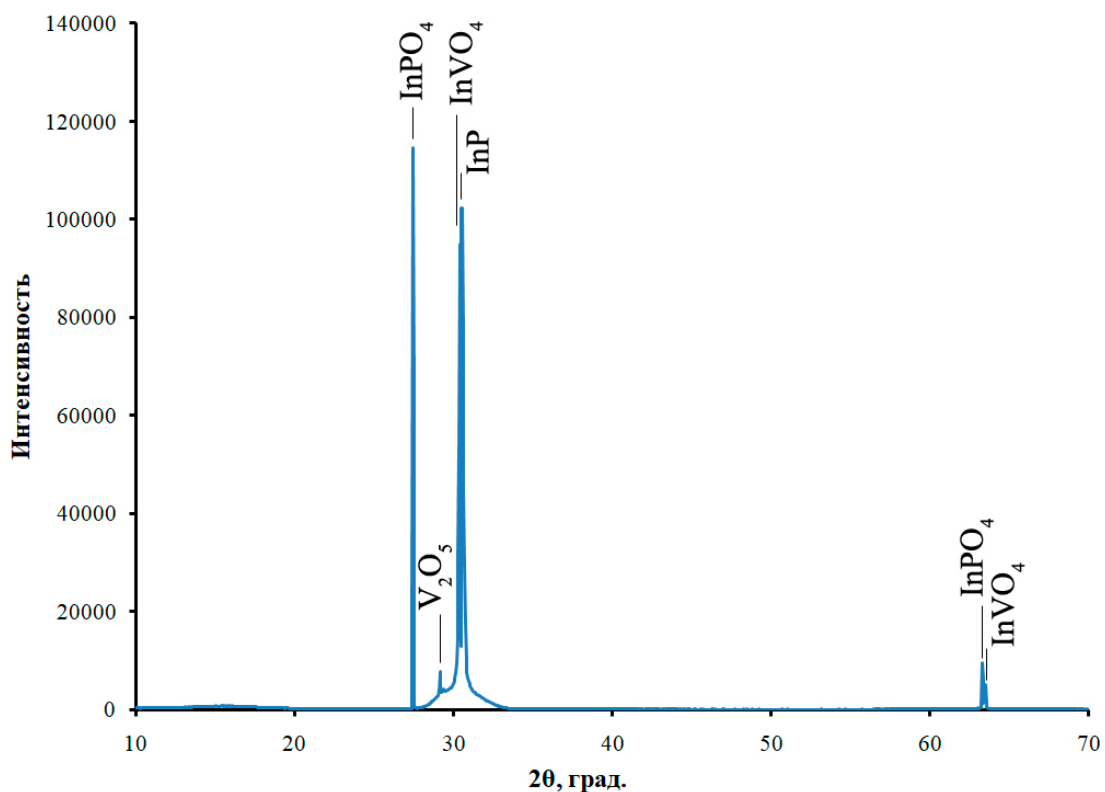
литическому типу, сохраняется на протяжении всего процесса термоокисидирования. Быстрое нарастание концентрации оксидов  $A^{III}$  и  $B^V$  приводит к интенсивному развитию вторичных взаимодействий в системе с образованием фосфата индия, ярко выраженных вследствие большой кислотно-основной разницы между оксидами  $A_2O_3$  и  $B_2O_5$ . В силу химической природы оксида ванадия (V), учитывая изоструктурность ванадат-ионов с фосфат-ионами, ванадий в виде ванадата включается в формирующийся фосфатный (в виде  $InVO_4$ ) каркас пленок. За счет электронной конфигурации V и ковалентного типа химических связей ванадия с кислородом, в пленках на фосфиде индия металл присутствует и в виде фосфатов ванадила  $VO(PO_3)_3$  и  $(VO)_2P_2O_7$ , что объясняется выраженной кислотностью оксида фосфора.

Согласно [17–19] стадийный окислительно-восстановительный механизм каталитического окисления при высоких температурах характерен для большинства реакций, где в качестве катализаторов выступают оксиды переходных металлов, поскольку скорости восстановления и реокисления катализатора достаточно велики. При других условиях катализа, например, при изменении температуры, возможен переход от стадийного к ассоциативному механизму, когда происходит одновременное взаимодействие кислорода и окисляемого реагента [17, 19]. Установленное методами РФА и ИКС одновременное наличие в формирующихся в процессе окисидирования гетероструктур  $V_2O_5/InP$  пленках оксидов ванадия в степени окисления +5 и +4 является аргументом в пользу стадийного механизма окисидирования. Однако согласно классическим представлениям [20] каталитические реакции, при протекании которых образованию активированного комплекса предшествует разрыв связей в исходном реагенте (диссоциативный механизм), обладают высокими значениями энергии активации, хотя и меньшими по сравнению с некаталитической реакцией. Низкие значения энергии активации характерны для каталитических реакций, протекающих через активированный комплекс, включающий одновременно частицы обоих реагентов и активный центр катализатора (синхронный механизм). Для гетероструктур  $V_2O_5/InP$  жесткий метод создания (магнетронное распыление, электровзрыв проводника) «навязывает» формирование интерфейсных промежуточных комплексов катализатора  $V_2O_5$  с компонентами

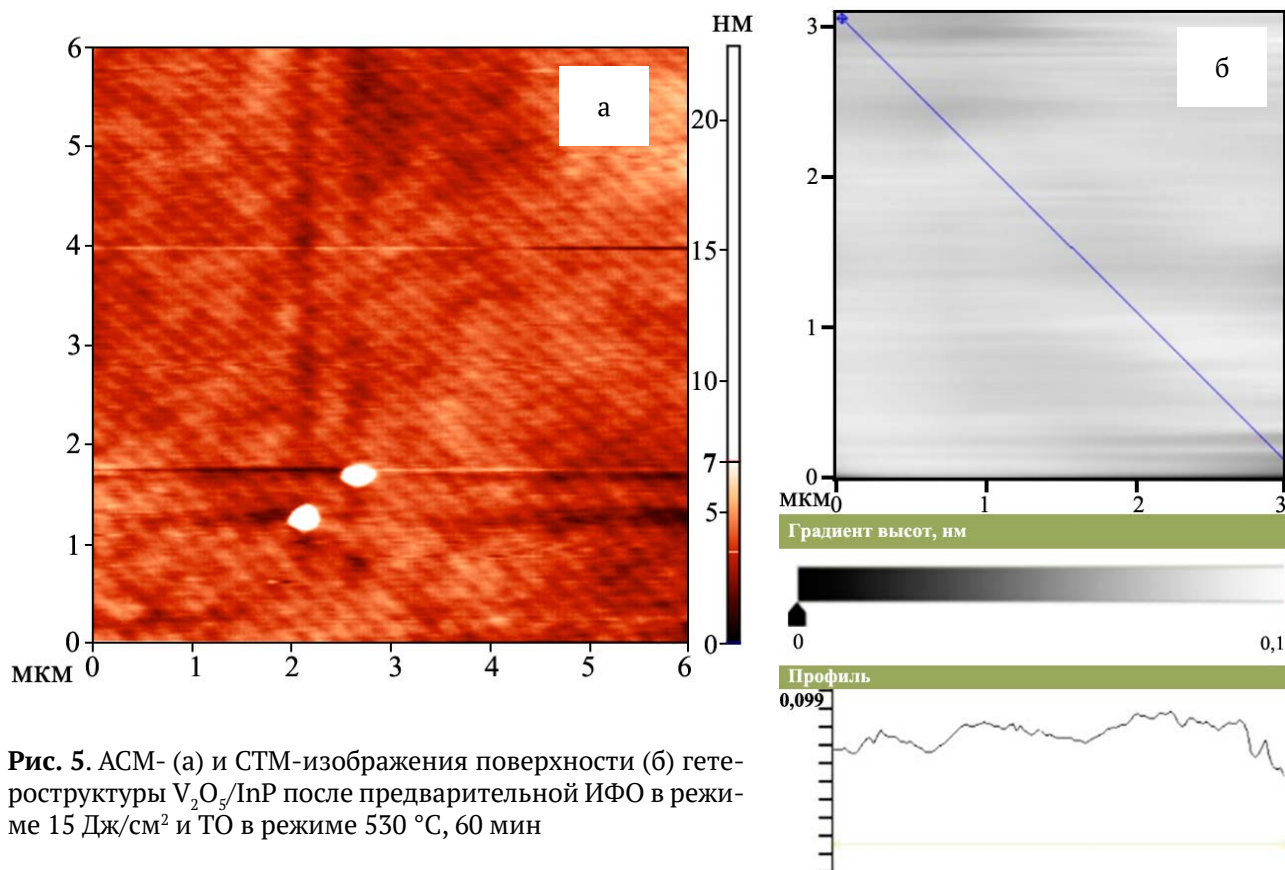
полупроводника уже в процессе синтеза, то есть ослабление связи In-P и начало формирования связей In-O и P-O осуществляются одновременно. С учетом низких значений ЭЭА процесса термоокисидирования  $V_2O_5/InP$ , неклассических объектов исследования (твердые реагент и катализатор, наноразмерное состояние катализатора) можно говорить о трансформации этих промежуточных комплексов по механизму ассоциативного замещения активированными формами кислорода.

Предокислительная ИФО гетероструктур  $V_2O_5/InP$  практически в 2 раза увеличивает толщину формируемых при термоокисидировании пленок. Согласно [21] активация ИФО различных физико-химических процессов осуществляется преимущественно за счет превышения некоторой критической скорости нагрева и атермических процессов, инициируемых взаимодействием светового потока с веществом. Эффект импульсной фотонной активации процесса термоокисидирования может быть вызван увеличением количества активных центров, на которых формируются интерфейсные промежуточные комплексы катализатора  $V_2O_5$  с компонентами полупроводника, причем, возможно, иной химической природы. Кроме того, значительное энергетическое воздействие на гетероструктуру существенно облегчает перестройку химических связей в промежуточных комплексах при окисидировании и ускоряет образование оксидов индия и фосфора, а, следовательно, и разнообразных фосфатов. Данные РФА пленки, сформированной термоокисидированием гетероструктуры  $V_2O_5/InP$  с предварительной ИФО ( $E = 15 \text{ Дж/см}^2$ ), свидетельствуют о формировании ярко выраженного фосфатно-ванадатного каркаса в процессе окисидирования (рис. 4).

Предокислительная ИФО гетероструктур  $V_2O_5/InP$  влияет на морфологические характеристики сформированных термическим окисидированием пленок. Так, поверхность пленки, синтезированной окисидированием  $V_2O_5/InP$  в режиме  $530 \text{ }^\circ\text{C}$ , 60 мин с предварительной ИФО ( $E = 15 \text{ Дж/см}^2$ ) является гладкой, без выраженной зернистой структуры (рис. 5а). Перепад высоты рельефа не превышает 7 нм, среднеарифметическая шероховатость  $S_a$  составляет 0.4 нм, среднеквадратичная  $S_q - 0.6 \text{ нм}$ . Высокую гладкость этих пленок подтверждают и данные СТМ (рис. 5б). Градиент высот не превышает 10 нм.



**Рис. 4.** Дифрактограмма образца  $V_2O_5/InP$ , прошедшего предварительную ИФО в режиме  $15 \text{ Дж/см}^2$  и последующую ТО в режиме  $530 \text{ }^\circ\text{C}$ , 60 мин



**Рис. 5.** АСМ- (а) и СТМ-изображения поверхности (б) гетероструктуры  $V_2O_5/InP$  после предварительной ИФО в режиме  $15 \text{ Дж/см}^2$  и ТО в режиме  $530 \text{ }^\circ\text{C}$ , 60 мин

#### 4. Заключение

Предокислительная ИФО с оптимальной плотностью облучения 15 Дж/см<sup>2</sup> активирует термическое оксидирование гетероструктур V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/InP, приводя к увеличению толщины формируемых пленок практически в два раза. Эффект ИФО связывается с возникновением новых активных центров, на которых формируются промежуточные комплексы катализатора V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с компонентами полупроводника и ускорением трансформации химических связей в этих комплексах с образованием оксидов индия и фосфора. Предварительная ИФО способствует росту пленок с гладкой поверхностью, среднеарифметическая шероховатость S<sub>a</sub> составляет 0.4 нм.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Чистохин И. Б., Журавлев К. С. СВЧ-фотодетекторы для аналоговой оптоволоконной связи. *Успехи прикладной физики*. 2015;3(1): 85–94. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22968188>
2. Sheng S. Li. *Semiconductor physical electronics*. New York: Springer-Verlag; 2006. 708 p. <https://doi.org/10.1007/0-387-37766-2>
3. Arbiol J., Xiong Q. *Semiconductor nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications*. Elsevier Ltd.; 2015. 554 p.
4. Ahmad S. R., Cartwright M. *Laser ignition of energetic materials*. John Wiley & Sons Ltd; 2015. 425 p.
5. Ünlü H., Horing N. J. M., Dabowski J. *Low-dimensional and nanostructured materials and devices*. Springer Science LCC; 2015. 674 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25340-4>
6. Николаев Ю. А., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Теруков Е. И. Фоточувствительность гетеропереходов, полученных термическим окислением InP. *Письма в ЖТФ*. 2007;33(7): 87–94. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20326195>
7. Исаков Д. С., Коробов П. П., Хабибуллин И. М., Валюхов Д. П. Исследование взаимодействия кислорода с поверхностью (110) A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>. *Вестник Северо-Кавказского федерального университета*. 2010;(2): 40–45. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15004240>
8. Томина Е. В., Миттова И. Я., Сладкопцевцев Б. В., Кострюков В. Ф., Самсонов А. А., Третяков Н. Н. Термическое оксидирование как способ создания наноразмерных функциональных пленок на полупроводниках A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>: хемостимулирующее воздействие оксидов металлов: обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(2): 184–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/522>
9. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А., Хорохордина А. О. Твердофазные процессы при термическом окислении GaAs с поверхностью, модифицированной ванадием. *Неорганические материалы*. 2004;40(5): 519–523. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17656919>
10. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А., Сладкопцевцев Б. В. Синтез и каталитические свойства nanoостровков V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, полученных электровзрывным методом на поверхности кристаллов InP. *Неорганические материалы*. 2010;46(4): 441–446. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13724729>
11. Иевлев В. М., Тураева Т. Л., Латышев А. Н., Синельников А. А., Селиванов В. Н. Влияние фотонного облучения на процесс рекристаллизации тонких металлических плёнок. *Физика металлов и металловедение*. 2007;103(1): 61–66. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9446619>
12. Иевлев В. М., Ильин В. С., Куцев С. Б., Солдатенко С. А., Лукин А. Н., Белоногов Е. К. Синтез наноструктурированных пленок SiC при импульсной фотонной обработке Si в углеродсодержащей среде. *Поверхность. Рентгеновская, синхротронная и нейтронная исследования*. 2009;(10): 48–53. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12902276>
13. Иевлев В. М., Канныкин С. В., Куцев С. Б., Синельников А. А., Солдатенко С. А. Синтез пленок рутила, активируемый фотонной обработкой. *Физика и химия обработки материалов*. 2011;(4): 5–9. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16757064>
14. Вавилова В. В., Иевлев В. М., Калинин Ю. Е., Куцев С. Б., Даринский Б. М., Палий Н. А., Показаньева С. А., Юдин Л. Ю. Действие импульсного фотонного облучения на образование нанокристаллической структуры в аморфных сплавах Fe-P-Nb. *Металлы*. 2011;(3): 85–92. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17269163>
15. Герасименко Ю. В., Логачева В. А., Бабушкина Е. В., Ховив А. М. Структура и оптические свойства пленок диоксида титана, легированных лантаном. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010;12(4): 348–354. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/1132/1214>
16. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А., Сладкопцевцев Б. В. Каталитическое действие вана-

дия и его оксида (V) в процессах оксидирования полупроводников  $A^{III}B^V$ . *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012;3(2): 116–138. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17881315>

17. Крылов О. В. *Гетерогенный катализ*. М.: Академкнига; 2004. 679 с.

18. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. *Химия каталитических процессов*. М.: Мир; 1981. 551 с.

19. Крылов О. В., Киселев В. Ф. *Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах*. М.: Химия; 1981. 286 с.

20. *Физическая химия*: в 2-х кн. / под ред. К. С. Краснова. – Кн. 1: Строение вещества. Термодинамика. М.: Высш. шк.; 2001. 318 с.

21. John T. Yates Jr. Photochemistry on  $TiO_2$ : Mechanisms behind the surface chemistry. *Surface Science*. 2009;603(10): 1605–1612. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.11.052>

### Информация об авторах

Томина Елена Викторовна, д. х. н., доцент, зав. кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозо-

ва, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>.

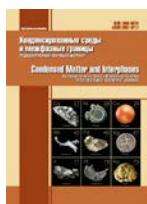
Сладкопевцев Борис Владимирович, к. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0372-1941>.

Дмитрий Владимирович Сериков, инженер-исследователь кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dmitriy.tut@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0464-3500>.

Миттова Ирина Яковлевна, д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6919-1683>.

Поступила в редакцию 06.06.2021; одобрена после рецензирования 25.06.2021; принята к публикации 15.07.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.





## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 611.315.594

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3535>

## Интегральный признак и классификации пористого кремния

А. М. Хорт✉, А. Г. Яковенко, Ю. В. Сыров

МИРЭА-Российский технологический университет. Физико-технологический институт,  
Проспект Вернадского, 78, Москва 119454, Российская Федерация

### Аннотация

Пористый кремний является в настоящее время одним из наиболее изучаемых материалов, находящим применение как в классических для кремния областях – электронике и оптоэлектронике, так и в совершенно нетрадиционных, таких как катализ, энергетика, биология, медицина. Столь широкие возможности данного материала раскрываются благодаря тому, что его структура кардинально различается в зависимости от свойств исходного кремния и методов получения пористых фаз. Применение любого материала неизбежно ведёт к необходимости классификации различных его форм. Целью статьи является поиск наиболее значимого параметра, который может быть положен в основу классификации пористого кремния.

Исторически сложилось так, что для классификации пористого кремния стала применяться принятая в IUPAC терминология, основанная на размере пор. Авторитет IUPAC сформировал у многих исследователей отношение к данной терминологии как наиболее успешной и важной, а радиальный размер пор стал зачастую рассматриваться как некоторый главный параметр, интегрирующий в себе важнейшие свойства пористого кремния. Между тем, уникальные свойства и практическое применение пористого кремния основаны на его развитой внутренней поверхности. В научной литературе для определения этой величины часто используется несложный в практической реализации метод азотной порометрии.

Наиболее пригодным интегральным параметром для классификации пористого кремния независимо от его структуры и морфологии является полная удельная внутренняя поверхность ( $\text{см}^{-1}$ ), которая относительно легко может быть установлена экспериментально и имеет принципиальное значение практически для всех применений пористого кремния. Использование данной величины не исключает применение других параметров для более детальной классификации.

**Ключевые слова:** пористый кремний, классификация, радиальный размер пор, азотная порометрия, полная удельная внутренняя поверхность

**Для цитирования:** Хорт А. М., Яковенко А. Г., Сыров Ю. В. Интегральный признак и классификации пористого кремния. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 440–444. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3535>

**For citation:** Khort A. M., Yakovenko A. G., Syrov Yu. V. Integral feature and classification of porous silicon. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 440–444. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3535>

✉ Хорт Андрей Михайлович, e-mail: poristsil@yandex.ru

© Хорт А. М., Яковенко А. Г., Сыров Ю. В., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Достаточно большое число публикаций, связанных с исследованием пористого кремния (ПК), отражает тот повышенный интерес, который проявляется к этому материалу. Спектр практического использования ПК потенциально достаточно широк: от электроники, оптоэлектроники и литий-ионных батарей до медицины [1, 6]. При этом свойства самого материала в первом приближении определяются такими параметрами пористых слоёв как радиальные и осевые размеры пор, межпоровые расстояния и связанная с ними плотность распределения пор.

В настоящее время в научной литературе для характеристики слоёв ПК того или иного функционального назначения оперируют такими параметрами как пористость, длина волны излучения люминесценции, радиальный размер пор и некоторые другие. Каждый из таких параметров, безусловно, характеризует материал с позиций, определяющих лишь его функциональное предназначение. При этом пористость, часто фигурирует как «интегральный» параметр ПК, являющийся определяющим для свойств данного материала. Однако данный параметр, существенный для большинства пористых материалов, для пористого кремния таковым не является. Он отражает лишь соотношение между объемом вытравленного кремния и полным объемом кремния, подвергнутого травлению, и фактически не связан с основными свойствами материала. Данный параметр вообще скорее применим к макросистемам и несёт определенную функциональную информацию в случае описания плотности, отчасти удельной тепло- и электропроводности, механических свойств и т. д. Для микро-, а тем более для наноразмерных систем, данный параметр практически мало информативен. В то же время такие параметры как радиальные размеры пор, плотность их распределения и направление роста важны сами по себе, однако характеризуют скорее тип слоёв ПК, представляющий собой отдельные колодцеобразные поры, и практически никак не характеризуют слои ПК других типов. Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) в качестве «классификационного признака» ПК принял размерный фактор, и поры классифицированы по их размеру (микро- ( $d < 2$  нм), мезо- ( $d = 20 \div 50$  нм) и макро- ( $d > 50$  нм) поры) [7, 8]. На наш взгляд, эта классификация, безусловно, полезна с точки зрения экспресс-классификации ПК и широко используется в научной лите-

ратуре, но фактически затрагивает только его колодцеобразную структуру и лежащий в её основе классификационный параметр – радиальный размер пор. Такое положение никак не затрагивает такие важнейшие параметры слоёв ПК как плотность распределения пор, толщина слоя, направление роста пор и ряд других параметров. Это не позволяет определять общие интегральные свойства слоёв ПК и делать выводы о возможности их функционального применения. Фактически можно констатировать, что на данный момент практически отсутствует какой-либо интегральный признак, характеризующий все, или хотя бы большинство, типов слоёв ПК.

## 2. Анализ параметров, используемых в работах по пористому кремнию

Структура слоёв ПК достаточно разнообразна [9] и зависит как от условий их получения (продолжительности травления и плотности тока, состава травителя и т. д.), так и от параметров исходного кремния (тип проводимости, вид и концентрация примеси, кристаллографическая ориентация исходной пластины кремния и т. д.). Эти параметры определяют места зарождения пор, влияют на их развитие, а также образование слоёв с различной морфологией в виде, например, отдельных колодцеобразных пор, кораллоподобных нитей, столбиков и других аналогичных образований. Учитывая вышесказанное, нам представляется целесообразным и важным выбрать какой-то интегральный параметр, характеризующий ПК, который бы отражал особенность практически всех образующихся слоёв и мало зависел бы от их индивидуальной структуры и морфологии.

Слои ПК любой модификации характеризуются сильно развитой поверхностью образующихся наноструктурированных слоёв, которые в большинстве случаев обуславливают практическую значимость ПК в подавляющем большинстве областей функционального применения ПК (адсорбция, медицина, энергетика и т. д.). При этом следует учитывать, что образующаяся в ходе электрохимического травления кремния поверхность, содержит различные атомные группировки типа Si-H<sub>n</sub>, Si-OH, Si-O-Si и т. д. [10], которые способны участвовать в различных физико-химических процессах, определяющих функциональные свойства материала.

Таким образом, исходя из вышесказанного, мы считаем, что интегральным параметром является полная удельная внутренняя поверхность

ПК, способная характеризовать различный полученный материал без детализации его структурной индивидуальности. Способы характеристики пористых объектов подробно рассмотрены в [11]. Полная удельная внутренняя поверхность довольно часто используется при описании различных пористых материалов. Однако в работах, связанных с пористым кремнием, данный параметр практически не используется. Возможно, это связано с некоторой большей трудоемкостью при его определении, и авторы работ считают, что данный параметр может быть полностью заменен пористостью. В то же время, как уже было сказано выше, очень многие свойства пористого кремния зависят от поведения поверхности пор, и как нам кажется, предлагаемый нами параметр – удельная внутренняя поверхность, более полно отражает свойства пористого кремния. Данный параметр, безусловно, зависит от радиального и осевого размера пор и плотности их распределения, так как включает в себя ту часть общей внутренней поверхности ПК, которая приходится на эти образования. Это позволяет, в отличие от классификационного признака IUPAC, характеризовать ПК не частным параметром (радиальным размером пор), а параметром, отражающим важнейшее для применения данного материала свойство, имеющее определенное числовое значение даже в том случае, когда в слое ПК одновременно встречаются поры всех диапазонов размеров, входящих в классификацию IUPAC.

Целесообразность введения параметра полная удельная внутренняя поверхность для характеристики ПК обусловлена и тем, что в наноразмерных образованиях значительная часть атомов находится на поверхности частиц и участвует в реализации поверхностных явлений. В табл. 1 приведены данные изменения доли поверхностных атомов в зависимости от числа атомов в объеме [12].

**Таблица 1.** Зависимость доли поверхностных атомов от числа атомов в объеме частиц [12]

Число атомов в объеме, см <sup>-3</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>
Доля поверхностных атомов, %	4	9	19	40	86

С уменьшением числа атомов в объеме (т. е. уменьшением размера частицы) с 10<sup>6</sup> до 10<sup>2</sup> доля поверхностных атомов возрастает до 86 %. Число атомов в объеме 10<sup>4</sup> соответствует примерно нижнему размеру наночастицы (2 нм). Имен-

но это состояние определяет дополнительный избыток поверхностной энергии, так называемый размерный эффект, характерный для нанобразований.

Предложенный классификационный параметр представляет собой отношение полной внутренней поверхности ПК к объему материала, подвергнутого травлению, и имеет размерность обратной длины (см<sup>-1</sup>). Определение общей площади, образованной травлением поверхности, может быть осуществлено стандартным методом азотной порометрии, а объем с учетом плотности вычисляется через вес кремния после травления, который может быть определен обычным гравиметрическим методом - взвешиванием.

Следует отметить, что целесообразность использования предложенного параметра обусловлена не только возможностью характеризовать ПК в различных областях применения, например, в области энергетики, сенсорики, оптоэлектроники, медицины, фармации и биологии, но также классифицировать и характеризовать получаемые на основе ПК наночастицы. В практической значимости использования предложенного классификационного параметра можно убедиться на основе анализа научной литературы, где наряду с классификацией по IUPAC прямо либо косвенно применяются параметры, связанные с полной удельной внутренней поверхностью ПК [13–30].

Данный параметр целесообразно использовать для классификации ПК по его численным значениям, определяющих области наибольшей эффективности применения данного материала. Такая классификация может включать в себя, например, область проявления квантово-размерного эффекта (оптоэлектроника), область, определенная величиной удельной поверхности, зависящей от линейных размеров пор или плотности их распределения (сенсорика, медицина) и т. д.

### 3. Выводы

Введение нового классификационного признака – полной удельной внутренней поверхности слоев ПК – в качестве интегрального признака позволит более полно определять особенности и свойства различных слоев ПК. Некоторая большая сложность в его определении по сравнению с описанными выше традиционными параметрами компенсируется более полной информативностью и делает более предпочтительным по сравнению с другими признаками.

Использование данной величины не исключает применение других параметров для более детальной классификации.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Canham L. (ed.). *Handbook of porous silicon*. Springer International Publishing Switzerland, 2014. 1024 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-05744-6>
2. Ищенко А. А., Фетисов Г. В., Асланов П. А. *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы использования и контроля*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. 648 с. Режим доступа: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=457660>
3. Jia H., Li X., Song J. et al. Hierarchical porous silicon structures with extraordinary mechanical strength as high-performance lithium-ion battery anodes. *Nature Communications*. 2020;11(1): 1474. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15217-9>
4. Collins J., de Souza J. P., Hopstaken M., Ott J. A., Bedell S. W., Sadana D. K. Diffusion-controlled porous crystalline silicon lithium metal batteries. *iScience*. 2020;23(10): 101586. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101586>
5. Paczesny J., Richter L., Hołyst R. Recent progress in the detection of bacteria using bacteriophages. A Review. *Viruses*. 2020;12(8): 845. <https://doi.org/10.3390/v12080845>
6. Gongalsky M. B., Sviridov A. P., Bezsudnova Y. I., Osminkina L. A. Biodegradation model of porous silicon nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2020;190: 110946. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110946>
7. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. *Pure and Applied Chemistry*. 1979;51(1): 1–41. <https://doi.org/10.1351/pac197951010001>
8. *Compendium of chemical terminology gold book*. International union of pure and applied chemistry. Version 2.3.3 2014-02-24. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Режим доступа: <https://gold-book.iupac.org/files/pdf/goldbook.pdf>
9. Юзова В. А., Левицкий А. А., Харлашин П. А. Развитие технологии получения и исследования пористого кремния. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: техника и технология*. 2011;1(4): 92–1124. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15610067>
10. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Середин П. В., Спивак Ю. М., Мошников В. А. Исследование электронного строения и химического состава пористого кремния, полученного на подложках n- и p-типа, методами XANES и ИК-спектроскопии. *Физика и техника полупроводников*. 2011;45(9): 1226–1235. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20318955>
11. Фандеев В. П., Самохина К. С. Методы исследования пористых структур. *Интернет-журнал «Науковедение»*. 2015;7(4). Режим доступа: <http://naukovedenie.ru/PDF/34TVN415.pdf>
12. Зимон А. Д. *Карлики. Наночастицы в популярном изложении*. М.: Научный мир, 2012. 160 с.
13. Жарова Ю. А., Федулова Г. В., Астрова Е. В., Балдычева А. В., Толмачев В. А., Перова Т. С. Технология получения гетеропереходов в решетке двумерного фотонного кристалла на основе макropористого кремния. *Физика и техника полупроводников*. 2011;45(8): 1136–1143. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20318915>
14. Кашкаров В. М., Леньшин А. С., Середин П. В., Агапов Б. Л., Ципенюк В. Н. Химическая модификация поверхности пористого и профилированного кремния в растворе акриловой кислоты. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2012;9(9): 80–86. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17868348>
15. Amdouni S., Rahmani M., Zaïbi M.-A., Oueslati M. Enhancement of porous silicon photoluminescence by electroless deposition of nickel. *Journal of Luminescence*. 2015;157: 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.041>
16. Santos H. A., Bimbo L. M., Lehto V. P., Airaksinen A. J., Salonen J., Hirvonen J. Multifunctional porous silicon for therapeutic drug delivery and imaging. *Current Drug Discovery Technologies*. 2011;8(3): 228–249. <https://doi.org/10.2174/157016311796799053>
17. Leshin A. S., Seredin P. V., Agapov B. L., Minakov D. A., Kashkarov V. M. Preparation and degradation of the optical properties of nano-, meso-, and macroporous silicon. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015;30(2): 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.09.040>
18. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Турищев С. Ю., Смирнов М. С., Домашевская Э. П. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния. *Журнал технической физики*. 2012;82(2): 150–152. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20325488>
19. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Нестеров Д. Н., Колтыгина К. Г., Паринаева Е. В., Коюда Д. А., Schleusener A, Sivakov V., Домашевская Э. П. Электронное строение массивов нитевидного кремния,

сформированного методом MAWCE. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(1): 130–141. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25946634>

20. Травкин П. Г., Воронцова Н. В., Высоцкий С. А., Леньшин А. С., Спивак Ю. М., Мошников В. А. И. Исследование закономерностей формирования структуры пористого кремния при многостадийных режимах электрохимического травления. *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. 2011;4: 3-8. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16313017>

21. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Турищев С. Ю., Смирнов М. С., Домашевская Э. П. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния. *Письма в Журнал технической физики*. 2011;37(17): 1–8. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20327638>

22. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Середин П. В., Минаков Д. А., Агапов Б. Л., Кузнецова М. А., Мошников В. А., Домашевская Э. П. Исследования морфологических особенностей роста и оптических характеристик многослойных образцов пористого кремния, выращенных на подложках n-типа с эпитаксиально нанесенным p+-слоем. *Физика и техника полупроводников*. 2012;46(8): 1101–1107. Режим доступа: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/7778>

23. Хенкин М. В., Емельянов А. В., Казанский А. Г., Форш П. А., Кашкаров П. К., Теруков Е. И., Орехов Д. Л., Роса i Sabarrocas P. Влияние условий получения пленок полиморфного кремния на их структурные, электрические и оптические свойства. *Физика и техника полупроводников*. 2013;47(9): 1283–1286. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20319568>

24. Леньшин А. С., Мараева. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азота. *Известия государственного электротехнического университета «ЛЭТИ»*. Сер. Физика твердого тела и электроника. 2011;6: 9-16. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16403450> <https://izv.etu.ru/assets/files/izv-etu-6-2011.pdf>

25. Карнаухов А. П. *Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов*. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с. <https://www.booksite.ru/localtxt/kar/nau/hov/text.pdf>

26. Левицкий В. С., Леньшин А. С., Максимов А. И., Мараева Е. В., Мошников В. А. Особенности формирования пористых структур на основе диоксида кремния и оксидов металлов золь-гель методами. *Известия ВУЗов. Материалы электронной техники*. 2012;4: 48–54. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2012-4-48-53>

27. Arroyo-Hernández M., Martín-Palma R. J., Torres-Costa V., Martínez Duar J. M. Porous silicon optical filters for biosensing applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006;352(23-25): 2457-2460. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.075>

28. Тутов Е. А., Павленко М. Н., Тутов Е. Е., Протасова И. В., Бормонтов Е. Н. Равновесные и неравновесные процессы на пористом кремнии. *Письма в журнал технической физики*. 2006;32(13): 6-11. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20338593>

29. Sviridov A. P., Andreev V. G., Ivanova E. M., Osminkina L. A., Tamarov K. P., Timoshenko V. Y. Porous silicon nanoparticles as sensitizers for ultrasonic hyperthermia. *Applied Physics Letters*, 2013;103(19), 193110. <https://doi.org/10.1063/1.4829148>

30. Котковский Г. Е., Кузицин Ю. А., Мартынов И. Л., Набиев И. Р., Чистяков А. А. Фотофизические свойства пористого кремния и его применение в технике и биомедицине. *Ядерная физика и инжиниринг*. 2013;4(2): 174–192. DOI: <https://doi.org/10.1134/s2079562913020073>

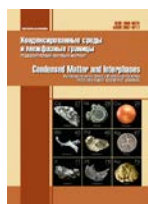
### Информация об авторах

*Хорт Андрей Михайлович*, к. х. н., доцент, кафедры физики и химии материалов имени Б. А. Догадкина, МИРЭА – Российский технологический университет, Физико-технологический институт, Москва, Российская Федерация; e-mail: [poristsil@yandex.ru](mailto:poristsil@yandex.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8931-1793>.

*Яковенко Анатолий Георгиевич*, д. т. н., профессор, профессор кафедры физики и химии материалов имени Б. А. Догадкина, МИРЭА – Российский технологический университет, Физико-технологический институт, Москва, Российская Федерация; e-mail: [anavenko@yandex.ru](mailto:anavenko@yandex.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9152-6566>.

*Сыров Юрий Вячеславович*, к. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры физики и химии материалов имени Б. А. Догадкина, МИРЭА – Российский технологический университет, Физико-технологический институт, Москва, Российская Федерация; e-mail: [yvsyrov@yandex.ru](mailto:yvsyrov@yandex.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2226-5790>.

*Поступила в редакцию 09.06.2021; одобрена после рецензирования 08.07.2021; принята к публикации 15.08.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.*



# Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy  
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Аннотации на английском языке

### Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3524>

## Nanoscale semiconductor and dielectric films and magnetic nanocrystals - new directions of development of the scientific school of Ya. A. Ugai “Solid state chemistry and semiconductors” Review

I. Ya. Mittova<sup>1</sup>, B. V. Sladkopevtsev<sup>1</sup>, V. O. Mittova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko

12 Studencheskaya Street, Voronezh 394036, Russian Federation

### Abstract

New directions of development of the scientific school of Yakov Aleksandrovich Ugai “Solid state chemistry and semiconductors” were considered for the direction “Study of semiconductors and nanostructured functional films based on them”, supervised by I. Ya. Mittova. The study of students and followers of the scientific school of Ya. A. Ugai cover materials science topics in the field of solid-state chemistry and inorganic and physical chemistry. At the present stage of research, the emphasis is being placed precisely on nanoscale objects, since in these objects the main mechanisms of modern solid-state chemistry are most clearly revealed: the methods of synthesis - composition - structure (degree of dispersion) - properties. Under the guidance of Professor I. Ya. Mittova DSc (Chem.), research in two key areas is conducted: “Nanoscale semiconductor and dielectric films” and “Doped and undoped nanocrystalline ferrites”. In the first area, the problem of creating high-quality semiconductor and dielectric nanoscale films on A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> by the effect reasonably selected chemostimulators on the process of thermal oxidation of semiconductors and/or directed modification of the composition and properties of the films. They present the specific results achieved to date, reflecting the positive effect of chemostimulators and modifiers on the rate of formation of dielectric and semiconductor films of the nanoscale thickness range and their functional characteristics, which are promising for practical applications.

Nanomaterials based on yttrium and lanthanum orthoferrites with a perovskite structure have unique magnetic, optical, and catalytic properties. The use of various approaches to their synthesis and doping allowing to control the structure and properties in a wide range. In the field of magnetic nanocrystals under the supervision of Prof. I. Ya. Mittova studies of the effect of a doping impurity on the composition, structure, and properties of nanoparticles of yttrium and lanthanum orthoferrites by replacing the Y(La)<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> cations are carried out. In the Socialist Republic of Vietnam one of the talented students of Prof. I. Ya. Mittova, Nguyen Anh Tien, performs studies in this area. To date, new methods for the synthesis of nanocrystals of doped and undoped ferrites, including ferrites of neodymium, praseodymium, holmium, etc. have been developed.

**Keywords:** Semiconductors, Dielectrics, Magnetic nanocrystals, Ferrites, Nanoscale films, Nanocrystals

**Acknowledgements:** the authors are grateful to Full Member of the Russian Academy of Sciences V. M. Ievlev for providing the opportunity for further creative development of research within the framework of the scientific school, for their support and assistance.

**For citation:** Mittova I. Ya., Sladkopevtsev B. V., Mittova V. O. Nanoscale semiconductor and dielectric films and magnetic nanocrystals - new directions of development of the scientific school of Ya. A. Ugai “Solid state chemistry and semiconductors”. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 309–336. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3524>

**Для цитирования:** Миттова И. Я., Сладкопепцев Б. В., Миттова В. О. Наноразмерные полупроводниковые и диэлектрические пленки и магнитные нанокристаллы – новые направления развития научной школы Я. А. Угая «Химия твердого тела и полупроводников». *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 309–336. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3524>

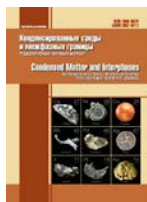
✉ Irina Ya. Mittova, e-mail: [imittova@mail.ru](mailto:imittova@mail.ru)

© Mittova I. Ya., Sladkopevtsev B. V., Mittova V. O., 2021



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.





## Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3525>

## Interaction of metal sulphides in films deposited from solutions of thiourea coordination compounds. Review

V. N. Semenov✉, A. V. Naumov

Voronezh State University

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

### Abstract

Metal sulphides are highly important for the technology of semiconductor film materials. The potential of these compounds has not been exhausted yet when it comes to creating optoelectronic devices, solar cells, and luminescent devices based on them. The goal of this work was to determine the nature of interaction of sulphides in polycrystalline layers of  $\text{CdS}-\text{Me}_m\text{S}_n$ , where Me are metals of groups I–VII of the periodic table. Cadmium sulphide was chosen as the common component of all studied systems due to the great photoelectric and luminescent properties of this well-studied material.

It was shown that using aerosol spray pyrolysis of the solutions of thiourea complexes, we can obtain solid solutions and chemical compounds of  $\text{CdS}-\text{Me}_m\text{S}_n$  at temperatures not exceeding 500 °C. The main electric, optical, and luminescent properties of the layers were described.

It was established that the use of aerosol spray pyrolysis of the solutions of thiourea coordination compounds allows significantly expanding the areas of solubility during the formation of solid sulphide solutions. The specific character of solid-phase interaction and nonequilibrium of the processes occurring during the deposition of layers allow avoiding structural incompatibility of the components expressed in the form of typical factors, such as the non-uniformity of crystal structure, differences in the chemical nature of the components, and discrepancies in sizes of substituting/penetrating atoms.

Under such conditions of deposition of films (the lower threshold of deposition temperatures is determined by the temperature of decomposition of the most thermally stable thiourea coordination compound and does not exceed 250 °C), the solid-phase interactions of most sulphides cannot be achieved. Therefore, the interaction occurs at the moment of thermal destruction of complex compounds due to the emerging valence opportunities of their structural fragments.

**Keywords:** Metal sulphides, Thiocarbamide coordination compounds, Polycrystalline films, Aerosol spray pyrolysis, Solid-phase interaction

**For citation:** Semenov V. N., Naumov A. V. Interaction of metal sulphides in films deposited from solutions of thiourea coordination compounds. Review. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 337–352. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3525>

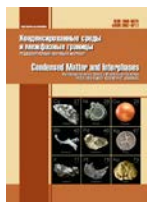
**Для цитирования:** Семенов В. Н., Наумов А. В. Взаимодействие сульфидов металлов в пленках, осажденных из растворов тиомочевинных координационных соединений. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 337–352. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3525>

✉ Viktor N. Semenov, e-mail: [deanery@chem.vsu.ru](mailto:deanery@chem.vsu.ru)

© Semenov V. N., Naumov A. V., 2021



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.



# Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy  
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3526>

## The development of methods for the research and synthesis of solid phases by the scientific school of Ya. A Ugai. Review

G. V. Semenova✉, A. Yu. Zavrazhnov

Voronezh State University,  
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

### Abstract

The scientific school founded by Yakov A. Ugai has existed at Voronezh State University for over fifty years. One of its focus areas has been the development of physics and chemistry for obtaining solid phases in systems with volatile components. This determined the necessity to develop methods for the investigation of vapour pressure (tensimetric methods). This article only focuses on some of the works by the VSU staff dedicated to the study and construction of  $P$ - $T$ - $x$  diagrams. This review analyses phase equilibria and the nature of the intermediate phases in the  $A^{IV} - B^V$ ,  $A^{IV} - B^V - C^V$ , and  $A^{III} - B^{VI}$  systems. Owing to the special nature of the cation-cation and anion-anion bonds, these compounds have highly specific properties that make them promising materials (2D materials in particular). The article presents an overview of works devoted to the construction of  $P$ - $T$ - $x$  diagrams and the investigation of defect formation processes in binary and ternary systems based on  $A^{IV}B^V$  compounds. It should be emphasised that the known techniques needed updating due to the high values of vapour pressure. This allowed conducting experiments at pressures of about 35-40 atmospheres. The study of the  $A^{III} - B^{VI}$  systems, on the contrary, is complicated by low values of vapour pressure over indium and gallium chalcogenides and the complex composition of the vapour. For such systems the auxiliary component method was developed. The possibilities of its application are wide and are not limited to  $A^{III}B^{VI}$  compounds. A new method for nonstoichiometry regulation was developed and applied using non-destructive selective chemical transport reactions (i.e. with the participation of an auxiliary component). This method is based on the introduction or removal of one of the sample components by means of a selective chemical transport reaction. In conclusion, the development of methods for the research and synthesis of intermediate phases with variable compositions (properties) was analysed based on the example of the discussed systems.

**Keywords:** Phase equilibria, Tensimetric methods,  $A^{IV}B^V$  compounds, Indium and gallium chalcogenides, Phase diagrams

**For citation:** G. V. Semenova, A. Yu. Zavrazhnov The development of methods for the research and synthesis of solid phases by the scientific school of Ya. A Ugai. Review. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 353–373. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3526>

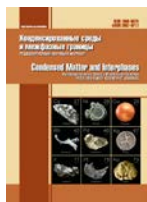
**Для цитирования:** Семенова Г. В., Завражнов А. Ю. Развитие методов исследования и синтеза твердых фаз в научной школе Я. А. Угая. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 353–373. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3526>

✉ Galina V. Semenova, e-mail: [semenova@chem.vsu.ru](mailto:semenova@chem.vsu.ru)

© G. V. Semenova, A. Yu. Zavrazhnov, 2021



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.



## Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3528>

## Technological features of the method of liquid-phase epitaxy when growing InP/GaInAsP heterostructures

M. G. Vasil'ev<sup>✉</sup>, A. M. Vasil'ev, A. D. Izotov<sup>✉</sup>, Yu. O. Kostin, A. A. Shelyakin

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
31 Leninsky prospect, Moscow 119991, Russian Federation*

### Abstract

Semiconductor devices of quantum electronics based on InP/GaInAsP heterostructures require the creation of non-defective chips for emitting devices and photodetectors. The production of such chips is impossible without a thorough technological study of the growth processes of epitaxial structures. One of the important problems in relation to the growth of such structures is the growth defects associated with the process of dissociation of indium phosphide on the surface during their growth. The aim of the work was the investigation of the process and mechanism of destruction (dissociation) of the surface of indium phosphide substrates in the range of growth temperatures of structures, as well as the study of methods and techniques that allow minimize the process of dissociation of surface of indium phosphide.

The work provides studies of the growth processes of InP/GaInAsP heterostructures, from the liquid phase, taking into account the degradation processes of the growth surface and the mechanisms for the formation of dissociation defects. The schemes of the dissociation process of the InP on the surface of the substrate and the formation of the defective surface of the substrate were analysed. At the same time, technological methods allowing to minimize the dissociation of the surface compound during the process of liquid-phase epitaxy were shown. The original design of a graphite cassette allowing to minimize the dissociation of the indium phosphide substrate in the process of liquid-phase epitaxy was proposed.

**Keywords:** Heterostructures, Growth defects, Laser diodes, Indium phosphide, Buried heterostructures, Channel in the substrate

**Acknowledgements:** the work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russia as part of the state assignment of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences.

**For citation:** Vasil'ev M. G., Vasil'ev A. M., Izotov A. D., Kostin Yu. O., Shelyakin A. A. Technological features of the method of liquid-phase epitaxy when growing InP/GaInAsP heterostructures. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021; 23 (3): 374–379. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3528>

Для цитирования: Васильев М. Г., Васильев А. М., Изотов А. Д., Костин Ю. О., Шелякин А. А. Технологические особенности метода жидкофазной эпитаксии при выращивании гетероструктур InP/GaInAsP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 374–379. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3528>

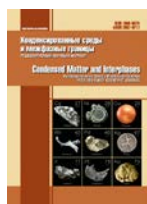
✉ Mikhail G. Vasil'ev, e-mail: [mgvas@igic.ras.ru](mailto:mgvas@igic.ras.ru)

✉ Alexander D. Izotov, e-mail: [izotov@igic.ras.ru](mailto:izotov@igic.ras.ru)

© Vasiliev M. G., Vasiliev A.M., Izotov A.D., Kostin Yu. O., Shelyakin A.A., 2021.



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.



# Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy  
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3529>

## A 3D computer model of the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> T-x-y diagram at temperatures above 1300 °C

V. P. Vorob'eva, A. E. Zelenaya✉, V. I. Lutsyk, M. V. Lamueva

*Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
6 Sakhianova ul., Ulan-Ude 670047, Russian Federation*

### Abstract

The research analyses the controversies surrounding the technique for the formation of a CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary system and the nature of melting of compounds in it, i.e. whether the 12:7 compound is technically possible and whether the 1:1 and 1:2 compounds are congruently or incongruently melting compounds. It also discusses whether in the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary system the following compounds can be formed: a 3:1:1 compound alone or, in addition to it, two more compounds of 1:2:8 and 2:2:14. A 3D model of the T-x-y diagram was created for the most common version, with six binary and three ternary compounds. Its high-temperature portion (above 1300°C) consisted of 234 surfaces and 85 phase regions. Ternary compounds were formed as a result of three peritectic reactions. Besides them, six quasi-peritectic and three eutectic invariant reactions occurred in the system with the participation of the melt. The principle of construction for a three-dimensional model involved a gradual transition from a phase reaction scheme (which is transformed into a scheme of uni- and invariant states) presented in a tabulated and then in a graphical form (a template of ruled surfaces and isothermal planes corresponding to invariant reactions) to a T-x-y diagram prototype (graphic images of all liquidus, solidus, and solvus surfaces). The design was concluded with the transformation of the prototype into a 3D model of the real system after the input of the base points coordinates (concentrations and temperatures) and the adjustment of curvatures of lines and surfaces. The finished model provides a wide range of possibilities for the visualisation of the phase diagram, including the construction of any arbitrarily assigned isothermal sections and isopleths. The 3D model was designed with the help of the author's software PD Designer (Phase Diagram Designer). To assess the quality of the 3D model, two versions of an isothermal section at 1840 °C were compared: model section and a fragment of an experimental section near Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Keywords:** Phase diagram, Computer simulation, Oxides of calcium, magnesium, and aluminium

**Acknowledgements:** The work was carried out in accordance with the state assignment of the Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Science for 2017-2020 (project No. 0336-2019-0008) and was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 19-38-90035).

**For citation:** V. P. Vorob'eva, A. E. Zelenaya, V. I. Lutsyk, M. V. Lamueva. A 3D computer model of the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> T-x-y diagram at temperatures above 1300 °C. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 380–386. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3529>

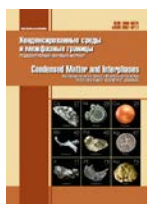
**Для цитирования:** Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И., Ламуева М. В. 3D компьютерная модель T-x-y диаграммы CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах выше 1300 °C. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 380–386. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3529>

✉ Anna E. Zelenaya, e-mail: zel\_ann@mail.ru

© V. P. Vorob'eva, A. E. Zelenaya, V. I. Lutsyk, M. V. Lamueva, 2021



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.



## Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3530>

## Synthesis of bulk crystals and thin films of the ferromagnetic MnSb

M. Jaloliddinzoda<sup>✉1</sup>, S. F. Marenkin<sup>1,2</sup>, A. I. Ril'<sup>2</sup>, M. G. Vasil'ev<sup>2</sup>, A. D. Izotov<sup>2</sup>, D. E. Korokin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National University of Science and Technology MISIS,  
4 Leninskiy prospekt, Moscow 119049, Russian Federation

<sup>2</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
31 Leninskiy prospekt, Moscow 119991, Russian Federation

### Abstract

High-temperature ferromagnets are widely used on a practical level. Based on them, magnetic memory for computers and various types of magnetic field sensors are created. Therefore, bulk ingots and thin-film samples of ferromagnet manganese antimonide (MnSb) with a high Curie point are of great interest, both from the practical and fundamental sides. Manganese antimonide films are obtained in hybrid structures using molecular-beam epitaxy. The thickness of the films does not exceed tens of nanometers. Despite their high sensitivity to magnetic fields, their small thickness prevents them from being used as magnetic field sensors. The aim of this work was to synthesise thick bulk ingots of manganese antimonide crystals and films with a thickness of ~ 400 nm on siall and silicon substrates.

MnSb crystals were synthesised using the vacuum-ampoule method and identified using XRD, DTA, and microstructural analysis. The results of studies of bulk samples indicated the presence of an insignificant amount of antimony in addition to the MnSb phase. According to the DTA thermogram of the MnSb alloy, a small endothermic effect was observed at 572 °C, which corresponds to the melting of the eutectic on the part of antimony in the Mn-Sb system. Such composition, according to previous studies, guaranteed the production of manganese antimonide with the maximum Curie temperature. A study of the magnetic properties showed that the synthesised MnSb crystals were a soft ferromagnet with the Curie point ~ 587 K. Thin MnSb films were obtained by an original method using separate sequential deposition in a high vacuum of the Mn and Sb metals with their subsequent annealing. To optimise the process of obtaining films with stoichiometric composition, the dependences of the thickness of metal films on the parameters of the deposition process were calculated.

The temperature range of annealing at which the metals interact with the formation of ferromagnetic MnSb films was established, the films were identified, and their electrical and magnetic properties were measured.

**Keywords:** High-temperature soft ferromagnets, XRD, DTA, Thin films, Microstructure analysis, Manganese antimonide (MnSb)

**Acknowledgments:** the work was supported by the Russian Science Foundation as part of the project No. 21-73-20220. The authors are grateful to the Centre for Collective Use of Physical Research Methods of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences.

**For citation:** Jaloliddinzoda M., Marenkin S. F., Ril' A. I., Vasil'ev M. G., Izotov A. D. Synthesis of bulk crystals and thin films of the ferromagnetic MnSb. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 387–395. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3530>

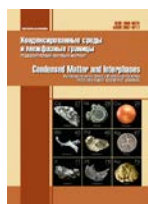
Для цитирования: Джалолиддинзода М., Маренкин С. Ф., Риль А. И., Васильев М. Г., Изотов А. Д., Коркин Д. Е. Синтез объемных кристаллов и тонких пленок ферромагнетика MnSb. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 387–395. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3530>

✉ Jaloliddinzoda Muhammadyusuf, e-mail: [muhammad.9095@mail.ru](mailto:muhammad.9095@mail.ru)

© Jaloliddinzoda M., Marenkin S. F., Ril' A. I., Vasil'ev M. G., Izotov A. D., 2021



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.



## Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3531>

## TSF-MOCVD – a novel technique for chemical vapour deposition on oxide thin films and layered heterostructures

A. R. Kaul<sup>1</sup>, R. R. Nygaard<sup>✉1</sup>, V. Yu. Ratovskiy<sup>1</sup>, A. L. Vasiliev<sup>2,3,4</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University,  
1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation

<sup>2</sup>National Research Center “Kurchatov University”,  
1 pl. Akademika Kurchatova, Moscow 123182, Russian Federation

<sup>3</sup>Shubnikov Crystallography Institute of the Russian Academy of Sciences,  
59 Leninskiy prospect, Moscow 119333, Russian Federation

<sup>4</sup>Moscow Institute of Physics and Technology,  
9 Institutskiy Pereulok, Moscow Region, Dolgoprudny, 141701, Russian Federation

### Abstract

A new principle for supplying volatile precursors to MOCVD gas-phase chemical deposition systems is proposed, based on a two-stage evaporation of an organic solution of precursors from a soaked cotton thread, which passes sequentially through the zones of evaporation of the solvent and precursors. The technological capabilities of TSF-MOCVD (Thread-Solution Feed MOCVD) are demonstrated based on examples of obtaining thin epitaxial films of CeO<sub>2</sub>, h-LuFeO<sub>3</sub> and thin-film heterostructures β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h-LuFeO<sub>3</sub>. The results of studying the obtained films by X-ray diffraction, energy dispersive X-ray analysis, and high- and low-resolution transmission microscopy are presented. Using the TSF module, one can finely vary the crystallisation conditions, obtaining coatings of the required degree of crystallinity, as evidenced by the obtained dependences of the integral width of the h-LuFeO<sub>3</sub> reflection on the film growth rate. Based on the TEM and XRD data, it was concluded that β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grows epitaxially over the h-LuFeO<sub>3</sub> layer. Thus, using TSF-MOCVD, one can flexibly change the composition of layered heterostructures and obtain highly crystalline epitaxial films with a clear interface in a continuous deposition process.

**Keywords:** Thread-solution feed, TSF, MOCVD, Epitaxy, Thin films, Heterostructures

**Acknowledgements:** the work was carried out within the framework of project No 19-33-90289 supported by Russian Foundation for Basic Research.

**For citation:** Kaul A. R., Nygaard R. R., Ratovskiy V. Yu., Vasiliev A. L. TSF-MOCVD – a novel technique for chemical vapour deposition on oxide thin films and layered heterostructures. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 396–405. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3531>

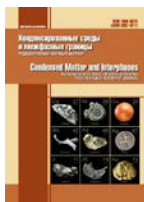
Для цитирования: Кауль А. Р., Нигаард Р. Р., Ратовский В. Ю., Васильев А. Л. TSF-MOCVD – новый способ осаждения оксидных тонких пленок и слоистых гетероструктур из газовой фазы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 396–405. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3531>

✉ Roy Nygaard, e-mail: [rnygaard@mail.ru](mailto:rnygaard@mail.ru)

© Kaul A. R., Nygaard R. R., Ratovskiy V. Yu., Vasiliev A. L., 2021







## Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannyye Sredy i Mezhfaznye Granitsy  
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

### Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3532>

### Creation of thin films on the surface of InP with a controlled gas-sensitive signal under the influence of PbO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compositions

V. F. Kostryukov<sup>✉</sup>, D. S. Balasheva, A. S. Parshina

Voronezh State University,  
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

#### Abstract

Thin-film objects with a reproducible temperature dependence of the resistance, thermally stable, and easy to obtain can be used as the sensitive elements in semiconductor gas sensors. The aim of this study was to create thin films on the InP surface under the influence of an oxide chemostimulator + inert component (PbO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively) compositions and to determine their gas-sensitive properties and their dependence on the formula of the composition.

Thin films were synthesised on the InP surface by the method of chemically stimulated thermal oxidation under the influence of various PbO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compositions. The thickness of the formed films, their elemental and chemical composition were determined (by laser ellipsometry, X-ray phase analysis, and infra-red spectroscopy). A number of experiments were carried out to establish the gas-sensitive properties of the obtained films with respect to ammonia with concentrations of 120, 100, and 80 ppm.

By chemically stimulated thermal oxidation, we obtained thin films with semiconductor properties on the InP surface. It was determined that the samples had n-type conductivity. A gas-sensitive response was detected in the presence of ammonia in the atmosphere. The ability to create thin films with a predetermined value of sensory response was demonstrated.

**Keywords:** Semiconductors, Indium phosphide, Thin films, Gas sensitivity, Thermal oxidation

**Acknowledgements:** the results of the research were obtained using the equipment of the Centre for the Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>

**For citation:** Kostryukov V. F., Balasheva D. S., Parshina A. S. Creation of thin films on the surface of InP with a controlled gas-sensitive signal under the influence of PbO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compositions. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 406–412. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3532>

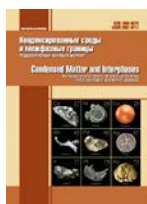
**Для цитирования:** Кострюков В. Ф., Балашева Д. С., Паршина А. С. Создание на поверхности InP тонких пленок с контролируемым значением газочувствительного сигнала под воздействием композиций PbO + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 406–412. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3532>

✉ Victor F. Kostryukov, e-mail: [vc@chem.vsu.ru](mailto:vc@chem.vsu.ru)

© Kostryukov V. F., Balasheva D. S., Parshina A. S., 2011



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.



## Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3533>

## Structure and chemical composition of grain boundaries in the magnetic semiconductor GaSb<Mn>

V. P. Sanygin, O. N. Pashkova, A. D. Izotov✉

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
31 Leninsky prospekt, Moscow 119991, Russian Federation*

### Abstract

The structure and chemical composition of grain boundaries in GaSb<Mn> magnetic semiconductors have been investigated. We determined that quenching of the GaSb melt with 2% Mn results in the formation of a textured polycrystal (111). The grain boundaries of the texture are formed by split 60 degree dislocations with <110> dislocation lines. Microinclusions based on the ferromagnetic compound MnSb are located on the stacking faults of split dislocations. The chemical compositions of microinclusions differ, but their average composition is close to Mn<sub>1.1</sub>Sb. The synthesized GaSb<Mn> is a soft ferromagnet with a coercive force of 10 Oe and a magnetic state approaching superparamagnetic.

**Keywords:** Magnetic semiconductors, Gallium antimonide, Crystal lattice defects, Magnetic clusters

**Acknowledgements:** The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the state order to Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences. The authors are grateful to the Centre for Collective Use of Physical Research Methods of IGIC RAS.

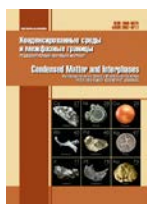
**For citation:** Sanygin V. P., Pashkova O. N., Izotov A. D. Structure and chemical composition of grain boundaries in the magnetic semiconductor GaSb<Mn>. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 413–420. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3533>

**Для цитирования:** Саньгин В. П., Пашкова О. Н., Изотов А. Д. Структура и химический состав межзеренных границ в магнитном полупроводнике GaSb<Mn>. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 413–420. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3533>

✉ Alexander D. Izotov, e-mail: [izotov@igic.ras.ru](mailto:izotov@igic.ras.ru)

© Sanygin V. P., Pashkova O. N., Izotov A. D., 2021





# Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannyye Sredy i Mezhfaznye Granitsy  
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3527>

## Double molybdates of silver and monovalent metals

T. S. Spiridonova<sup>1✉</sup>, S. F. Solodovnikov<sup>2</sup>, Yu. M. Kadyrova<sup>1,3</sup>, Z. A. Solodovnikova<sup>2</sup>,  
A. A. Savina<sup>1,4</sup>, E. G. Khaikina<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
6 ulitsa Sakhyanovoy, Ulan-Ude, Republic of Buryatia 670047, Russian Federation

<sup>2</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
3 Akademika Lavrentieva prospekt, Novosibirsk 630090, Russian Federation

<sup>3</sup>Banzarov Buryat State University,  
24a ulitsa Smolina, Ulan-Ude, Republic of Buryatia 670000, Russian Federation

<sup>4</sup>Skolkovo Institute of Science and Technology,  
30, bld. 1 Bolshoy Boulevard, Moscow 121205, Russian Federation

### Abstract

The  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$  system was studied by powder X-ray diffraction, the formation of a new double molybdate  $\text{CsAg}_5(\text{MoO}_4)_2$  was established, its single crystals were obtained, and its structure was determined.  $\text{CsAg}_5(\text{MoO}_4)_2$  (sp. gr.  $P\bar{3}$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 5.9718(5)$ ,  $c = 7.6451(3)$  Å,  $R = 0.0149$ ) was found to have the structure type of  $\text{Ag}_2\text{BaMn}(\text{VO}_4)_2$ . The structure is based on glaserite-like layers of alternating  $\text{MoO}_4$  tetrahedra and  $\text{Ag}1\text{O}_6$  octahedra linked by oxygen vertices, which are connected into a whole 3D framework by  $\text{Ag}2\text{O}_4$  tetrahedra. An unusual feature of the Ag2 atom environment is its location almost in the centre of an oxygen face of the  $\text{Ag}2\text{O}_4$  tetrahedron. Caesium atoms are in cuboctahedral coordination (CN = 12).

We determined the structures of the double molybdate of rubidium and silver obtained by us previously and a crystal from the solid solution based on the hexagonal modification of  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4$ , which both are isostructural to glaserite  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  (sp. gr.  $P\bar{3}m1$ ). According to X-ray structural analysis data, both crystals have nonstoichiometric compositions  $\text{Rb}_{2.81}\text{Ag}_{1.19}(\text{MoO}_4)_2$  ( $a = 6.1541(2)$ ,  $c = 7.9267(5)$  Å,  $R = 0.0263$ ) and  $\text{Tl}_{3.14}\text{Ag}_{0.86}(\text{MoO}_4)_2$  ( $a = 6.0977(3)$ ,  $c = 7.8600(7)$  Å,  $R = 0.0174$ ). In the case of the rubidium compound, the splitting of the Rb/Ag position was revealed for the first time among molybdates. Both structures are based on layers of alternating  $\text{MoO}_4$  tetrahedra and  $\text{AgO}_6$  or  $(\text{Ag}, \text{Tl})\text{O}_6$  octahedra linked by oxygen vertices. The coordination numbers of rubidium and thallium are 12 and 10.

**Keywords:** Double molybdates, Silver, Monovalent metals, Binary systems, X-ray diffraction study, Structure, Glaserite

**Acknowledgements:** the authors are grateful to PhD Irina A. Prodan (Gudkova) and Ms Oksana A. Gulyaeva for recording and processing the X-ray diffraction data of the crystals on a Bruker X8 Apex CCD automated diffractometer. This research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, projects No. 0273-2021-0008 (Baikal Institute of Nature Management, SB RAS), and No. 121031700313-8 (Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS).

**For citation:** Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Kadyrova Yu. M., Solodovnikova Z. A., Savina A. A., Khaikina E. G. Double molybdates of silver and monovalent metals. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 421–431. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3527>

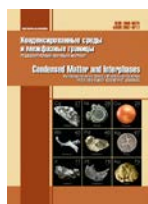
**Для цитирования:** Спиридонова Т. С., Солодовников С. Ф., Кадырова Ю. М., Солодовникова З. А., Савина А. А., Хайкина Е. Г. Двойные молибдаты серебра и одновалентных металлов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 421–431. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3527>

✉ Tatyana S. Spiridonova, e-mail: spiridonova-25@mail.ru

© Spiridonova T.S., Solodovnikov S.F., Kadyrova Yu. M., Solodovnikova Z. A., Savina A.A., Khaikina E. G., 2021



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.



## Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3534>

## Activation of film growth on indium phosphide by pulsed photon treatment

E. V. Tomina<sup>1,2</sup>✉, B. V. Sladkopevtsev<sup>2</sup>, D. V. Serikov<sup>3</sup>, I. Ya. Mittova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Morozov Voronezh State Forest Engineering University,  
8 Timiryazeva ul., Voronezh 394087, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State University,  
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

<sup>3</sup>Voronezh State Technical University,  
14 Moskovsky prosp., Voronezh 394026, Russian Federation

### Abstract

Photon activation of various physicochemical processes by the radiation of powerful pulsed xenon lamps (radiation range of 0.2–1.2  $\mu\text{m}$ ) is one of the promising areas of material science. The aim of this study was to determine the effect of pre-oxidative pulsed photon treatment on the process of thermal oxidation of indium phosphide with a nanosized layer of  $\text{V}_2\text{O}_5$  on the surface, as well as its effect on the composition and morphology of the formed films.

We determined the optimal mode of pre-oxidative pulsed photon treatment of magnetron-formed  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$  heterostructures with a radiation density of 15  $\text{J}/\text{cm}^2$ . By laser and spectral ellipsometry methods, photon activation of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$  before thermal oxidation was found to increase the thickness of the formed films practically twofold. X-ray diffraction analysis confirms the intensification of the phosphate formation process. The morphological characteristics of the films were determined by atomic force microscopy.

Pre-oxidative pulsed photon treatment with an optimal radiation density of 15  $\text{J}/\text{cm}^2$  activates the thermal oxidation of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$  heterostructures. It is associated with the formation of new active centres and accelerated rearrangement of chemical bonds in the intermediate complexes of the  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalyst with semiconductor components.

**Keywords:** Indium phosphide, Vanadium (V) oxide, Thermal oxidation, Pulsed photon treatment

**Acknowledgements:** Some of the research results were obtained using the equipment of Shared Scientific Equipment Centre of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>. The study was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 18-29-11062 mk. The authors are grateful to V. M. Ievlev, Full Member of the Russian Academy of Sciences, for the opportunity to carry out pulsed photon treatment of the samples and assistance.

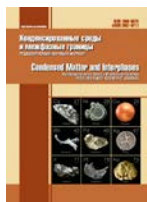
**For citation:** Tomina E. V., Sladkopevtsev B. V., Serikov D. V., Mittova I. Ya., Activation of film growth on indium phosphide by pulsed photon treatment. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 432–439. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3534>

**Для цитирования:** Томина Е. В., Сладкопеевцев Б. В., Сериков Д. В., Миттова И. Я., Активация роста пленок на фосфиде индия импульсной фотонной обработкой. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 432–439. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3534>

✉ Elena V. Tomina, e-mail: [tomina-e-v@yandex.ru](mailto:tomina-e-v@yandex.ru)

© Tomina E. V., Sladkopevtsev B. V., Serikov D. V., Mittova I. Ya. 2021





## Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3535>

## An integral feature of porous silicon and its classification

A. M. Khort<sup>✉</sup>, A. G. Yakovenko, Yu. V. Syrov

MIREA – Russian Technological University, Institute of Physics and Technology,  
78 Prospekt Vernadskogo, Moscow 119454, Russian Federation

### Abstract

Porous silicon is currently one of the most studied materials which is used both in the areas traditional for silicon, such as electronics and optoelectronics, and in completely unconventional ones, such as catalysis, energetics, biology, and medicine. The multiple possibilities of the material are revealed due to the fact that its structure can be radically different depending on the properties of the initial silicon and the methods of obtaining porous phases. The use of any material inevitably leads to the need to classify its various forms. The purpose of the article was to find the most significant parameter that can be used as the basis for the classification of porous silicon.

Historically, the terminology defined by the IUPAC pore size classification has been used to classify porous silicon. Due to the authority of IUPAC, many researchers have considered this terminology to be the most successful and important, and the radial pore size has often been regarded as a main parameter containing the most important properties of porous silicon. Meanwhile, the unique properties and practical application of porous silicon are based on its developed inner surface. The method of nitrogen porosimetry, which is simple in its practical implementation, is often used in scientific literature to determine this value.

The most suitable integral parameter for the classification of porous silicon, regardless of its structure and morphology, is the total specific internal surface ( $\text{cm}^{-1}$ ) that can be relatively easily established experimentally and is of fundamental importance for almost all applications of porous silicon. The use of this value does not exclude the use of other parameters for a more detailed classification.

**Keywords:** Porous silicon, Classification, Radial pore size, Nitrogen porosimetry, Total specific internal surface area

**For citation:** Khort A. M., Yakovenko A. G., Syrov Yu. V. An integral feature of porous silicon and its classification. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 440–444. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3535>

**Для цитирования:** Хорт А. М., Яковенко А. Г., Сыров Ю. В. Интегральный признак и классификации пористого кремния. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 440–444. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3535>

✉ Andrei M. Khort, e-mail: [poristsil@yandex.ru](mailto:poristsil@yandex.ru)  
©Khort A. M., Yakovenko A. G., Syrov Yu. V., 2021



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.