# TAHO- & MIKPOGICIEMHAG

# Том 18. № 6 🔶 2016

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук

Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России, в систему Российского индекса научного цитирования и реферируется в базе данных INSPEC и базе данных RSCI на платформе Web of Science

#### Главный редактор

Мальцев П. П., д.т.н, проф.

#### Зам. гл. редактора

Лучинин В. В., д.т.н, проф. Шур М., д.ф.-м.н., проф. (США)

#### Редакционный совет:

Аристов В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Гапонов С. В., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Каляев И. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Квардаков В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Климов Д. М., д.т.н., проф., акад. РАН Ковальчук М. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Нарайкин О. С., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Никитов С. А., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Рыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН (Япония) Сауров А. Н., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН Редакционная коллегия: Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь) Агеев О. А., д.т.н., проф. Андреев А., к.ф.-м.н., (Великобритания) Андриевский Р. А., д.х.н., проф. Антонов Б. И. Астахов М. В., д.х.н., проф. Быков В. А., д.т.н., проф. Горнев Е. С., д.т.н., проф. Градецкий В. Г., д.т.н., проф. Кальнов В. А., к.т.н. Карякин А. А., д.х.н., проф. Колобов Ю. Р., д.т.н., проф. Кузин А. Ю., д.т.н., проф. Панич А. Е., д.т.н., проф. Петросянц К. О., д.т.н., проф. Петрунин В. Ф., д.ф.-м.н., проф. Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва) Путилов А. В., д.т.н., проф. Телец В. А., д.т.н., проф. Тимошенков С. П., д.т.н., проф. Тодуа П. А., д.т.н., проф. Шубарев В. А., д.т.н., проф. Отв. секретарь Лысенко А. В. Релакция: Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В. Учпелитель: Издательство "Новые технологии"

#### СОДЕРЖАНИЕ \_\_\_\_

Издается с 1999 г.

#### нанотехнологии и зондовая микроскопия

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

#### МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Игнатов И. И., Мосин О. В. Исследование структурно-функциональ-	
ных свойств фуллеренсодержащего минерала шунгита и микрокри-	
сталлического алюмосиликата цеолита методами элементного анали-	
за, ПЭМ, ИК и ДНЭС-спектроскопии	357
Смолин В. К. Пористый кремний: современное состояние и перспек-	
тивы развития	373

#### элементы мнст

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайте журнала (http://microsystems.ru; http://novtex.ru/nmst/) и научной электронной библиотеки (http://elibrary.ru). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 по 2014 г. в разделе "АРХИВ".

#### ПОДПИСКА:

по каталогу Роспечати (индекс 79493); по каталогу "Пресса России" (индекс 27849) в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10) Адрес для переписки: 107076 Москва, Стромынский пер., д. 4 e-mail: nmst@novtex.ru

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2016

INTERDISCIPLINARY, SCIENTIFIC, TECHNIQUE AND PRODUCTION JOURNAL

# Journal of NANOand MICROSYSTEM TECHNIQUE NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEHNIKA

ISSN 1813-8586

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. – CHIEF EDITOR Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. DEPUTY CHIEF EDITOR Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA) – DEPUTY CHIEF EDITOR

#### **Editorial council:**

Aristov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Gaponov S. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Kaljaev I. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Klimov D. M., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS Kovalchuk M. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Kvardakov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Narajkin O. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Nikitov S. A., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Ryzhii V. I. (Japan), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Saurov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS **Editorial board:** Abramov I. I. (Belorussia), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Ageev O. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Andrievskii R. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Antonov B. I. Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Bykov V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Gradetskiy V. G., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kalnov V. A., Cand. Sci. (Tech.) Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Kolobov Ju. R., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kuzin A. U., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrosjants C. O., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrunin V. F., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Pozhela K.(Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.) Putilov A. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Todua P. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

#### Executive secretary:

Lysenko A. V.

#### **Editorial staff:**

Chugunova A. V. Grigorin-Ryabova E. V.

#### Our:

Web: www.microsistems.ru/eng; e-mail: nmst@novtex.ru

#### To subscribe, please contact with:

JSC "MK-Periodica": Tel: +7 (495) 672-7012 Fax: +7 (495) 306-3757 E-mail: import@periodicals.ru The Journal is included in the list of the Higher Attestation Commission of the Russian Federation, in the Russian system of science citation index, INSPEC data base and RSCI data base

**Published since November 1999** 

#### CONTENTS

Vol. 18

No. 6

2016

#### NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

#### MODELLING AND DESIGNING OF MNST

# SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

# MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

**Lysenko I. E., Ezhova O. A.** Research of the Influence of the Suspension Elements on the Natural Frequency of the Design of a Micromechanical Linear Acceleration Sensor . . . . . 389

# Фланотехнологии и зондовая микроскопия Папотесноооду AND Scanning Probe Microscopy

УДК 6-022.532

**И. А. Пронин**<sup>1</sup>, канд. техн. наук, доц., e-mail: pronin i90@mail.ru, **Н. Д. Якушова**<sup>1</sup>, аспирант,

А. А. Карманов<sup>1</sup>, ст. преподаватель, И. Е. Кононова<sup>2</sup>, канд. физ.-мат. наук, доц.,

И. А. Аверин<sup>1</sup>, д-р техн. наук, проф., зав. каф., В. А. Мошников<sup>2, 3</sup>, д-р физ.-мат. наук, проф.

1 Пензенский государственный университет (г. Пенза, Россия)

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина) (г. Санкт-Петербург, Россия)

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (г. Санкт-Петербург, Россия)

## ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-ФРАКТАЛЬНЫХ НАНООБЪЕКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ОПЕРАЦИИ ЗАКАЛКИ ЗОЛЯ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ

Поступила в редакцию 01.02.2016

Установлено, что процессы сильного охлаждения золей ниже температуры замерзания приводят к новому эффекту образования самоорганизованных веретенообразных объектов. В работе разработаны модельные представления особенностей процессов самосборки при закалке золя ниже температуры замерзания, которые адекватно описывают полученные экспериментальные данные.

Ключевые слова: золь-гель-технология, самосборка, самоорганизация, охлаждение золей

Из обзора современного состояния материаловедения вытекает, что наиболее перспективное направление развития технологий получения наносистем с новыми свойствами заключается в поиске принципов управления размерами и характеристиками наноэлементов и развитие способов иерархической сборки из них новых структур [1]. При этом ощущается острая необходимость совершенствования как теоретических основ формирования кристаллических, аморфных и фрактальных нанообъектов, так и экспериментальной базы для их создания и сборки. Наибольший интерес представляют фрактальные наноэлементы и наносистемы на их основе.

Из физико-химических особенностей получения наноматериалов методом золь-гель-технологии [2, 3] наиболее важной является необходимость контроля процесса образования центров нуклеации первоначальных фрактальных агрегатов в процессах роста в золе и их эволюции в наноэлементы за счет агрегации мономеров. Особый интерес представляет разработка технологических режимов для управления такими характеристиками наночастиц, как средний размер, форма и фрактальная размерность.

Как правило, образование фракталов в материаловедении ассоциируется с сильно неравновесными условиями возникновения нанообъектов (и, как следствие, самоорганизованного возникновения развитой фрактальной поверхности, обеспечивающей "сброс" избыточной энергии). Образование фрактальных объектов в золь-гель-процессах происходит в более "мягких" условиях и связано с агрегацией наночастиц и кластеров в результате броуновского движения (траектория частицы в броуновском движении является фрактальной).

Из классических физико-химических положений материаловедения известно [4], что термодинамические и кинетические условия получения и обработки материалов предопределяют состав и свойства.

В связи с этим большой интерес представляет изучение влияния вариации температуры в процессе возникновения, роста и эволюции золь-гельфрактальных агрегатов. При этом изменение температуры будет влиять не только на параметры броуновского движения, но и на степень пересыщения и потерю устойчивости, сопровождающуюся спинодальным распадом и формированием лабиринтной структуры материала [5, 6].

Особый интерес представляет изучение процессов сильного охлаждения золя ниже температуры замерзания. Это приводит к интересному эффекту образования самоорганизованных веретенообразных объектов, по-видимому, впервые описанному в работах [7, 8]. В этих работах методами атомносиловой микроскопии [9] было установлено, что объекты размером 500 нм состоят из более мелких, размер которых не превышает 100 нм (рис. 1, см. четвертую сторону обложки).

Целью данной работы было углубленное исследование особенностей процессов самосборки при закалке золя ниже температуры замерзания.

Тонкие наноструктурированные пленки SiO<sub>2</sub> были получены методом золь-гель-технологии на стеклянных подложках. На первом этапе тетраэтоксисилан растворяли в 1-бутаноле в различных соотношениях в круглодонной колбе с последующим перемешиванием при комнатной температуре в течение 15 мин. На втором этапе в реакционную смесь добавляли раствор соляной кислоты (HCl) в качестве катализатора с последующим перемешиванием в течение 2 мин. После этого происходила заморозка золей до температуры жидкого азота (T = 77, 4 K). Процесс заморозки проводился 40 мин. На следующем этапе проводили нагрев золя до комнатной температуры в естественных условиях при контроле изменения его температуры. При достижении комнатной температуры (T = 300 K) происходило формирование тонких пленок методом центрифугирования (скорость центрифугирования — 4000 об/мин, время — 2 мин).

Окончательное формирование пленок диоксида кремния происходило в процессе отжига при 600 °C в течение 20 мин.

Процесс нагревания золей после заморозки до комнатной температуры был осуществлен двумя



**Рис. 3. Кинетика роста агрегатов при охлаждении золя** Fig. 3. Growth kinetics of the aggregates during sol cooling

путями: быстрым, при котором образец помещали в комнату без теплоизолирующей рубашки, и медленным, при котором образец помещали в рубашку из поролона.

Также был приготовлен контрольный образец золя, который созревал такое же количество времени, что и образец без теплоизолирующей рубашки, но не был подвергнут охлаждению. На его основе методом центрифугирования также была сформирована пленка, которую отжигали в течение 20 мин при 600 °С. На рис. 2 (см. четвертую сторону обложки) представлено изображение морфологии поверхности контрольного образца, полученное с помощью атомно-силового микроскопа.

Полученный результат находится в согласии с современными модельными представлениями о формировании материалов методом золь-гельтехнологии. Поскольку время созревания золя для контрольного образца не превышало 3 ч, то сформированная пленка имеет зернистую структуру, так как получение перколяционных и разветвленных перколяционных структур, а также лабиринтных структур спинодального распада требует большей степени полимеризации и, соответственно, большего времени созревания.

Для модельного анализа процессов роста агрегатов золя, охлажденного до температуры жидкого азота, сделаем ряд приближенных допущений:

 агрегат собирают из кластеров, полученных на первой стадии приготовления при комнатной температуре; на рис. З в области I представлена временная зависимость размера агрегата при различных значениях pH на этапе, предшествующем заморозке золя; эта зависимость получена в рамках модельных представлений, подробно описанных в работе [10] (из опыта следует, что на данном этапе, составляющем 2 мин, размер агрегатов будет составлять единицы-десятки нанометров, в зависимости от кислотности среды);

- заморозка золя происходит практически мгновенно, поэтому можно допустить, что в это время и во время нахождения образцов в жидком азоте не происходит процессов гидролиза и поликонденсации; в этом случае размеры агрегатов, полученных на предыдущем этапе, меняться не будут (область II рис. 3);
- рост самоорганизованного агрегата происходит при переходном процессе нагревания золя от температуры плавления до комнатной (область III рис. 3);
- в ходе процесса нагревания фрактальная размерность агрегатов изменяется от 3 (плотный агрегат, растущий при самых низких температурах) до типичных значений, близких 2,5—2,7 [11]). Также изменения фрактальной размерности могут происходить при иерархической сборке при переходе на новый уровень [12, 13].

Область IV рис. 3 описывает эволюцию золя после достижения комнатной температуры.

Экспериментально установлено, что в процессе нагревания температура золей меняется по экспоненциальному закону, что позволяет описать зависимость изменения фрактальной размерности в виде

$$D(t) = (3 - D_{VS})\mathbf{e}^{-a_h t} + D_{VS},$$
 (1)

где *a<sub>h</sub>* — коэффициент, характеризующий скорость нагревания золя; *t* — время.

Тогда с учетом уравнения (1) и моделей, представленных нами ранее в работе [10], получим окончательное выражение для определения размера самоорганизующегося агрегата  $\bar{d}_S$ :

$$\bar{d}_{S} = \alpha' d^{0} \bar{N}^{((3-D_{VS})\exp(-a_{h}t^{0}) + D_{VS})^{-1}}, \qquad (2)$$

где  $d^0$  — средний размер агрегатов, полученных на первом этапе созревания золя;  $t^0$  — время нагревания золя от температуры плавления до комнатной.

Для сопоставления модельных приближений с экспериментом были проведены исследования фрактальной размерности агрегатов в их центре и на периферии. Подробнее разные методики описаны в работе [14]. Для данных целей была написана универсальная программа, позволяющая рассчитывать фрактальную размерность на основе данных атомно-силовой и растровой электронной



**Рис. 4.** Фрактальная размерность различных областей агрегатов *Fig. 4 Fractal dimension of various areas of the aggregates* 

микроскопии изображений материала методом "периметр — площадь" [15].

По разработанной методике были рассчитаны значения фрактальной размерности самоорганизованных веретенообразных агрегатов в двух областях (рис. 4). Область *1* находилась в центре агрегата, область *2* — на периферии. Результаты расчетов представлены на том же рисунке.

Отметим, что уменьшение значений фрактальной размерности от центра к периферии агрегата типично для многих типов фрактальных агрегатов, полученных при разных условиях. В частности, эволюция агрегатов в процессе отжигов может приводить к исчезновению фрактальности в центре агрегата и образованию плотного конденсированного состояния с порами. Поэтому для предсказательности модельных представлений роста было изготовлено две серии образцов со следующими условиями синтеза:

- серия 1: V<sub>TEOS</sub> = 1,5 мл; V<sub>BUT</sub> = 2,5 мл; pH = 3; время созревания до заморозки — 2 мин; время нагревания — 40 мин (без теплоизолирующей рубашки);
- серия 2: V<sub>TEOS</sub> = 1,5 мл; V<sub>BUT</sub> = 2,5 мл; рН = 3; время созревания до заморозки — 2 мин; время нагревания — 120 мин (с теплоизолирующей рубашкой),

где  $V_{TEOS}$  — объем тетраэтоксисилана;  $V_{BUT}$  — объем 1-бутанола.

Для каждой серии была исследована морфология поверхности всех образцов. В пределах одной серии все образцы имели практически идентичную структуру. На рис. 5 (см. четвертую сторону обложки) представлены типичные ACM-снимки поверхности образцов в двух сериях. Видно, что в обоих случаях крупные самоорганизованные сферические области состоят из частиц размером около 20 нм эллипсоидальной формы с различными ориентациями. При медленном охлаждении кластерные образования значительно крупнее, чем при быстром охлаждении без применения теплоизолирующей рубашки. Этот факт согласуется с предложенными модельными представлениями о процессе и достаточно точно подчиняется уравнению (2).

Таким образом, предложенные модельные представления о формировании покрытий на основе золей, претерпевших заморозку до температуры жидкого азота, адекватно описывают полученные экспериментальные данные. Модельные представления были использованы при разработке газочувствительных структур для сенсорики [16, 17].

Часть работ, связанная с разработкой модельных представлений, выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания ПГУ № 2014/151 (код проекта 117), а также госзадания СПбГЭТУ "ЛЭТИ" № 16.2112.2014/К (проектная часть).

Часть работ, связанная с исследованием структуры образцов, выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00053 мол а.

#### Список литературы

1. Лорд Э. Э., Маккей А. Л., Ранганатан С. Новая геометрия для новых материалов // М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 264 с.

2. Аверин И. А., Игошина С. Е., Карманов А. А., Пронин И. А. Пористые оксидные газочувствительные материалы: получение и свойства. Пенза: Изд. Пензенского государственного университета, 2014. 148 с.

3. Мошников В. А., Таиров Ю. М., Хамова Т. В., Шилова О. А. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов: учеб. пособие. СПб.: Лань, 2013. 294 с.

4. **Ормонт Б. Ф.** Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1982. 528 с.

5. **Pronin I. A., Goryacheva M. V.** Principles of structure formation and synthesis models of produced by the sol-gel method  $SiO_2$ -Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nanocomposites // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 235. P. 835–840.

6. Аверин И. А., Мошников В. А., Пронин И. А. Особенности созревания и спинодального распада самоорганизующихся фрактальных систем // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 5. С. 29—33.

7. Аверин И. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Особенности низкотемпературной самоорганизации золей на основе двухкомпонентных систем на основе SiO<sub>2</sub> — SnO<sub>2</sub> // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 11. С. 27—30.

8. Мошников В. А., Грачева И. Е., Пронин И. А. Исследование материалов на основе диоксида кремния в условиях кинетики самосборки и спинодального распада двух видов // Нанотехника. 2011. № 2. С. 46—54.

9. Мошников В. А., Спивак Ю. М., Алексеев П. А., Пермяков Н. В. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур. Санкт-Петербург, 2014. 144 с.

10. Пронин И. А., Аверин И. А., Димитров Д. Ц., Карманов А. А. Особенности структуробразования и модели синтеза нанокомпозитных материалов состава  $SiO_2$ —  $Me_xO_y$ , полученных с помощью золь-гель-технологии // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 8. С. 3—7.

11. Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Maraeva E. V., Karpova S. S., Alexsandrova O. A., Alekseyev N. I., Kuznetsov V. V., Semenov K. N., Startseva A. V., Sitnikov A. V., Olchowik G., Olchowik J. M. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes // J. Non-Cryst. Solids. 2012. Vol. 358. P. 433–439.

12. **Grachova I. E., Maksimov A. I., Moshnikov V. A.** Analysis of structural features of tin dioxide-based fractal nanocomposites by atomic-force microscopy and X-Ray diffraction // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2009. Vol. 3. N. 5. P. 761–768.

13. Kononova I. E., Moshnikov V. A., Krishtab M. B., Pronin I. A. Fractally aggregated micro- and nanosystems synthesized from sols // Glass Physics and Chemistry. 2014. Vol. 40. N. 2. P. 190–202.

14. **Ponomareva A. A., Moshnikov V. A., Suchaneck G., Maslova O. A., Yuzyuk Y. I.** Effect of thermal annealing on the surface of sol-gel prepared oxide film studied by atomic force microscopy and raman spectroscopy // Glass Physics and Chemistry. 2014. Vol. 40, N. 1. P. 99–105.

15. **Ponomareva A. A., Moshnikov V. A., Suchaneck G.** Microstructural characterization of hierarchical structured surfaces by atomic force microscopy // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. "2nd International Conference on Competitive Materials and Technological Processes, IC-CMTP 2012". 2013. P. 012052.

16. Аверин И. А., Пронин И. А., Карманов А. А., Мошников В. А. Фрактальный анализ поверхности пленок, полученных золь-гель методом. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2015614039 от 3 апреля 2015 г. I. A. Pronin<sup>1</sup>, Ph. D., Associate Professor, N. D. Yakushova<sup>1</sup>, Postgraduate Student,
A. A. Karmanov<sup>1</sup>, Senoir Lecturer, I. E. Kononova<sup>2</sup>, Ph. D., Associate Professor,
I. A. Averin<sup>1</sup>, D. Sc., Professor, Head of Chair, V. A. Moshnikov<sup>2, 3</sup>, D. Sc., Professor,
<sup>1</sup> Penza State University (Penza, Russia)
<sup>2</sup> St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI" named after V. I. Ulyanov (Lenin)
(St. Petersburg, Russia)
<sup>3</sup> St. Petersburg Polytechnical University named after Peter the Great (St. Petersburg, Russia)

# Specific Features of Sol-Gel Fractal Nano-Objects, Obtained by an Additional Operation of Zol Hardening Below the Freezing Temperature

It was established, that the processes of strong cooling of sols below the freezing temperature lead to a new effect of formation of self-organized spindle-shaped objects. The article presents model specific features of the self-assembly processes during hardening of sols at temperature below freezing, which describe adequately the obtained experimental data.

Keywords: sol-gel technology, self-assembly, self-organization, cooling of sols

From a review of the state of materials technology it follows, that a perspective direction of development of the technologies for obtaining of nanosystems with new properties consists in search for the principles of control of the sizes and characteristics of the nano-elements and development of ways of hierarchical assemblage of new structures from them [1]. At that, there is an urgent necessity for improvement of both the theoretical bases of formation of the crystal, amorphous and fractal nano-objects, and of the experimental base for their creation and assemblage. Of the greatest interest are the fractal nano-elements and nanosystems on their basis.

Out of the physical-chemical specific features of obtaining of nanomaterials by means of sol-gel technologies [2, 3] important is the necessity for control of formation of the centers for nucleation of the primary fractal aggregates during their growth in a sol and their evolution into nano-elements due to aggregation of the monomers. Of special interest is development of modes for control of such characteristics of nanoparticles, as average size, form and fractal dimension.

As a rule, formation of the fractals in the materials science is associated with highly unbalanced conditions of occurrence of nano-objects (and self-organized occurrence of a developed fractal surface ensuring "a discharge" of the superfluous energy). Formation of fractals objects in the sol-gel processes proceeds in "softer" conditions and is connected with aggregation of the nanopartides and clusters of the Brownian movement (the particle's trajectory is fractal).

From the classical positions of the materials science it is known [4], that the thermodynamic and kinetic conditions of reception and processing of the materials predetermine their composition and properties. In this connection of big interest is studying of the influence of a temperature variation in the course of occurrence, growth and evolution of the sol-gel fractal aggregates. At that, the temperature change will influence the parameters of the Brownian movement, degree of supersaturation and loss of stability, accompanied by a spinodal decomposition and formation of a labyrinth structure of a material [5, 6].

Of special interest is also studying of a strong cooling of sol at below the freezing temperature. This leads to formation of self-organized spindle-shaped objects, and it is probably established, that the objects of the size of  $\sim$  500 nm consist of smaller objects, the size of which does not exceed 100 nm (fig. 1, see the 4-th side of cover).

The aim of this work was a deep study of the specific features of self-assembly during hardening below the freezing temperature.

Thin nano-structured SiO<sub>2</sub> films were received by the method of sol-gel technology on glass substrates. At the first stage there was dissolution of tetraethoxysilane in 1-butanole in various ratios in a round-bottomed flask with hashing at a room temperature within 15 min. At the second stage a solution of hydrochloric acid (HC1) as a catalyst was added in the reactionary mix and stirred during 2 min. After that the sols were frozen down to the temperature of liquid nitrogen (T = 77,4 K) during 40 min. At the next stage there was heating of the sol up to the room temperature in natural conditions and controlled change of its temperature. When the room temperature (T = 300 K) was achieved, a formation of thin films was done by centrifugation (speed of centrifugation - 4000 rpm, time - 2 min.).

The final formation of the silicon dioxide films occurred during annealing at 600  $^{\circ}$ C within 20 min.

The after-frost process of heating of the sols up to the room temperature was carried out by two methods: a quick one, when a sample was placed in a room without a heat insulation gasket, and a slow one, when a sample was placed in a heat insulation gasket from rubber foam.

Also a control sample of sol was prepared, which ripened during the same period of time, as the sample without a heat insulation gasket, but was not subjected to cooling. On its basis by centrifugation a film was formed, which was annealed during 20 min at 600 °C. Fig. 2 (see the 4-th side of cover) presents an image of the morphology of the surface of the control sample by means of an atomic-force microscope.

The received result agreed with the model presentations about formation of materials by the sol-gel technological method. Since the period of maturing of the sol of the control sample did not exceed 3 h, the received film had a granular structure, because obtaining of percolation and ramified percolation structures, and also of the labyrinth structures of spinodal decomposition demands a greater degree of polymerization and, longer maturing period.

For a model analysis of the growth processes of the sol aggregates cooled down to the temperature of a liquid nitrogen we will make a number of assumptions:

— an aggregate is assembled from the clusters, received at the first stage of preparation at a room temperature; fig. 3 presents in area I the time dependence of the size of the aggregates at various values of pH at the stage, preceding freezing of the sol. This dependence was received within the framework of the model presentations described in detail in [10] (from the experience it follows, that at the given stage equal to 2 min, the dimensions of the aggregates will be tens of nanometers', depending on the acidity of the environment);

— a sol is frozen practically instantly, therefore it is possible to admit, that during this time and when the samples are in liquid nitrogen no hydrolysis occurs; in this case the dimensions of the aggregates received at the previous stage will not change (area II fig. 3);

growth of a self-organized aggregate occurs during the transient process of sol heating from the temperature of fusion up to the room temperature (area III fig. 3);

— during heating the fractal dimension of the aggregates changes from 3 (a dense aggregate growing at the lowest temperatures) up to the typical values, close to 2,5-2,7 [11]). Also the changes in the fractal dimensions can occur during the hierarchical assemblage and transition to a new level [12, 13]. Area IV fig. 3 describes the sol evolution after achievement of the room temperature. It was experimentally established, that in the course of heating the temperature of the sols changed by the exponential law, which allows us to describe the dependence of the change of the fractal dimensions in the following way:

$$D(t) = (3 - D_{VS})\mathbf{e}^{-a_h t} + D_{VS},$$
 (1)

where  $a_h$  — is the factor characterizing the speed of heating of the sol; t — time.

Then, with account of equation (1) and the models presented above in [10], we will receive the final expression for determination of the dimension of the self-organizing aggregate  $\bar{d}_S$ :

$$\bar{d}_{S} = \alpha' d^{0} \, \overline{N}^{((3-D_{VS})\exp(-a_{h}t^{0}) + D_{VS})^{-1}}, \qquad (2)$$

 $d^0$  — is the average size of the aggregates received at the first stage of sol maturing;  $t^0$  — time of heating of the sol from the temperature of fusion up to the room temperature.

For comparison of the modeling approximations with the experiment a research of the fractal dimensions of the aggregates was carried out in their centre and periphery. In more detail the different techniques are described in [14]. For the given purposes a universal program was written, allowing us to calculate the fractal dimension on the basis of the data from the atomic-force and raster electronic microscopy on the images of a material by the perimeter — area method [15].

By the developed technique the fractal dimension of the self-organized spindle-shaped aggregates was calculated in two areas (fig. 4). The first area was in the aggregate centre, while the second one — in the periphery. The results of the calculations are presented in the same figure.

We should point out that the reduction of the fractal dimensions from the center to the aggregate periphery is typical for many fractal aggregates received under different conditions. In particular, evolution of the aggregates in the annealing processes can lead to disappearance of the fractality in the aggregate center and to formation of a dense condensed state with pores.

Therefore, in order to ensure predictability of the model growth presentations, two series of samples were manufactured with the following conditions of synthesis:

• series 1:  $V_{TEOS} = 1,5$  ml;  $V_{BUT} = 2,5$  ml; pH = 3; time of maturing before freezing -2 min; heating time -40 minutes (without a heat-insulating gasket); • series 2:  $V_{TEOS} = 1,5$  ml;  $V_{BUT} = 2,5$  ml; pH = 3; time of maturing before freezing -2 min; heating time -120 min (with a heat-insulating gasket),

where  $V_{TEOS}$  — is the volume of tetraethoxysilane;  $V_{BUT}$  — volume of 1-butanol.

For each series the morphology of the surface of all samples was investigated. Within one series all the samples had practically identical structure. Fig. 5 (see the 4-th side of cover) presents typical AFM pictures of the surface of the samples in two series. It is visible, that in both cases big self-organized spherical areas consist of the particles with the size of about 20 run, of ellipsoidal form and various orientations: In case of a slow cooling the cluster formations are much bigger, than in case of a fast cooling without application of a heat-insulating gasket. This fact agrees with the proposed modeling presentations about the process and submits to the equation accurately enough (2).

Thus, the proposed model presentations about formation of the coatings on the sol basis frozen down to the temperature of the liquid nitrogen, describe the experimental data adequately; Modeling presentations were used for development of the gas-sensitive structures for the sensorics [16, 17].

A part of the works for development of the model presentations was done with the financial support from the Ministry of Education and Science within the framework of the base part of the state task PGU  $N_{2}$  2014/151 (project code 117), and also state tasks of LETI  $N_{2}$  16.2112.2014/K (project part).

A part of the work for research of the structure of the samples was done with the financial support of the Russian Federal Property Fund within the framework of the scientific project  $N_{2}$  16-32-00053.

#### References

1. Lord Eh. Eh., Makkej A. L., Ranganatan S., Novaya geometriya dlya novyh materialov. Moscow, FIZMATLIT. 2010, 264 s.

2. Averin I. A., Igoshina S. E., Karmanov A. A., Pronin I. A., Poristye oksidnye gazo-chuvstvitel'nye materialy: poluchenie i svojstva. Penza, Penzenskij gosudarstvennyj universitet. 2014, 148 p.

3. Moshnikov V. A., Tairov Yu. M., Hamova T. V., Shilova O. A., Zol'-gel'tekhnologiya mikro- i nanokompozitov: Uchebnoe posobie, SPb., Lan'. 2013, 294 p.

4. **Ormont B. F.,** *Vvedenie v fizicheskuyu himiyu i kristallohimiyu poluprovodnikov*, Moscow, Vysshaya shkola, 1982, 528 p. 5. **Pronin I. A., Goryacheva M. V.,** Principles of structure formation and synthesis models of produced by the solgel method  $SiO_2$ -Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nanocomposites, *Surface and Coatings Technology*. 2013, vol. 235, pp. 835–840.

6. Averin I. A., Moshnikov V. A., Pronin I. A., Osobennosti sozrevaniya i spinodad'nogo raspada samoorganizuyushchihsyafraktal'nyh sistem, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2012, no. 5, pp. 29–33.

7. Averin I. A., Pecherskaya R. M., Pronin I. A. Osobennosti nizkotemperaturnoj samoorganizacii zolej na osnove dvuhkomponentnyh sistem na osnove  $SiO_2 - SnO_2$ , *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2011, no. 11, pp. 27–30.

8. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Pronin I. A. Issledovanie materialov na osnove dioksida kremniya v usloyiyah kinetiki samosborki i spinodal'nogo raspada dvuh vidov, *Nanotekhnika*, 2011. no. 2, pp. 46–54.

9. Moshnikov V. A., Spivak Yu. M., Alekseev P. A., Permyakov N. V. Atomno-silovaya mikroskopiya dlya issledovaniya nanostrukturirovannyh materialov i pribornyh struktur, Sankt-Peterburg, 2014, 144 p.

10. Pronin I. A., Averin I. A., Dimitrov D. C., Karmanov A. A. Osobennosti strukturoobrazovaniya i modeli sinteza nanokompozitnyh materialov sostava  $SiO_2-Me_xO_y$ , poluchennyh s pomoshch'yu zol'-gel' tekhnologii, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2014, no. 8, pp. 3–7.

11. Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Maraeva E. V., Karpova S. S., Alexsandrova O. A., Alekseyev N. I., Kuznetsov V. V., Semenov K. N., Startseva A. V., Sitnikov A. V., Olchowik G., Olchowik J. M., Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes, *J. Non-Cryst. Solids*, 2012, vol. 358, pp. 433–439.

12. Grachova I. E., Maksimov A. I., Moshnikov V. A. Analysis of structural features of tin dioxide-based fractal nanocomposites by atomic-force microscopy and X-Ray diffraction, *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2009, vol. 3, no. 5, pp. 761–768.

13. Kononova L. E., Moshnikov V. A., Krishtab M. B., Pronin I. A. Fractally aggregated micro- and nanosystems synthesized from sols, *Glass Physics and Chemistry*, 2014, vol. 40, no. 2, pp. 190–202.

14. Ponomareva A. A., Moshnikov V. A., Suchaneck G., Maslova O. A., Yuzyuk Y. I. Effect of thermal annealing on the surface of sol-gel prepared oxide film studied by atomic force microscopy and raman spectroscopy, *Glass Physics and Chemistry*, 2014, vol. 40, no. 1, pp. 99–105.

15. Ponomareva A. A., Moshnikov V. A., Suchaneck G. Micro structural characterization of hierarchical structured surfaces by atomic force microscopy, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. "2nd International Conference on Competitive Materials and Technological Processes, IC-CMTP 2012"*, 2013, p. 012052.

16. Averin I. A., Pronin I. A., Karmanov A. A., Moshnikov V. A., Fraktal'nyj analiz poverhnosti plenok, poluchennyh zol'-gel' metodom, Svidetel'stvo o gosudarstvennoj registracii programm dlya EHVM № 2015614039 ot 3 aprelya 2015 g.

# Моделирование и конструирование MHCT Modelling and designing of MNST

#### УДК 621.362

**М. Г. Мустафаев**, канд. техн. наук, ассистент, **Д. Г. Мустафаева**, канд. техн. наук, доц., dzhamilva79@yandex.ru ФГБОУ ВО "Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет)", г. Владикавказ

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И АЛГОРИТМИЗАЦИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СОЗДАНИИ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР

#### Поступила в редакцию 28.01.2016

Формирование микроэлектронных приборных структур осуществляется с применением ионных процессов, процесса отжига некогерентным излучением и травления. Моделирование и алгоритмизация неравновесных процессов при создании микроэлектронных приборных структур обеспечивает формирование с высокой точностью структурных слоев и улучшение однородности характеристик приборов. Алгоритмизация технологического процесса позволяет оптимизировать технологические режимы для достижения требуемых параметров приборных структур, эффективно и оптимально управлять технологическим процессом формирования структурных слоев.

**Ключевые слова:** имплантация, отжиг, травление, параметр, модель, режим, структура, управление, процесс, топология, алгоритм

#### Введение

При производстве микроэлектронных приборных структур (МПС) важнейшие их характеристики формируются на основе применения ионнофотонных процессов с использованием неравновесных технологических операций (ТО). К ним относятся ионная имплантация, отжиг, травление.

При создании и формировании структуры МПС необходимо обеспечить достижение заданной точности и стабильности технологических операций (TO), однородности их параметров [1, 2]. Это возможно на основе моделирования и алгоритмизации процессов их изготовления, учитывающих особенности протекания процессов формирования МПС [3]. Моделирование и алгоритмизация процессов в технологии МПС позволяют обеспечить соответствие технологических режимов и характеристик структур приборов, качество и надежность изделий в целом.

#### Моделирование технологического процесса

Модель технологического процесса (ТП) изготовления МПС можно задать в виде частных моделей, описывающих отдельные операции (рис. 1).

Сначала определяется зависимость параметров от режимов ТО и состояния входного вектора *b*:

$$b_{i+1} = G\{b_i, T_{i+1}\}, i = 0, 1, ..., n-1.$$
 (1)

Затем устанавливается зависимость вектора переменных  $a_{i+1}$  от состояния предыдущего вектора  $b_{i+1}$ , режимов контроля и вектора  $c_{i+1}$ .

Для обеспечения необходимых режимов проведения ТП требуется подобрать управление  $l_i$ (i = 1, ..., N), чтобы выходные характеристики  $C_N^j$ , удовлетворяющие требованиям, предъявленным к МПС, минимально отличались от целевых.

В качестве переменных взяты режимы выполнения операций. В этом случае минимум целевой



**Рис. 1.** Структура модели на (i + 1)-й операции Fig. 1. Structure of the model on (i + 1)-th operation

функции *L* для (*n* – 1)-шагового процесса имеет вид:

$$f_{n-1}(C_n) = \min L_{n-1} = \min \sum_{i=1}^{n-1} \gamma_i,$$
 (2)

где  $\gamma_i$  — член, характеризующий собственные цели *i*-го этапа.

Процесс формирования структур МПС может быть представлен в виде блоков (рис. 2) с транспортно-накопительной системой. Последняя включает:

— транспортную подсистему — устройства, выполняющие транспортные операции;

— накопительную подсистему — устройства, выполняющие накопительные операции;

 вспомогательную подсистему — устройства, выполняющие ориентацию, поворот, фиксацию, зажим и другие операции.



**Рис. 2.** Схема формирования микроэлектронных приборных структур Fig. 2. Scheme of formation of the microelectronic device structures

Тогда

$$f_n(C_{n+1}) = \min_{l_n} [\gamma_n(C_{n+1}; l_n) + f_{n-1}(C_n)],$$
  

$$n = 1, 2, ..., N-1.$$
(3)

Отклонение ТП определяется погрешностями моделирования процессов. Максимальную ошибку можно определить по формуле

$$\max \left[ f_0^0(C_1^0) - f_{\overline{N}}^0(C_{N+1}^0) \right] =$$

$$= \max \sum_{n=1}^N \left[ \left( \left| \frac{\partial L_n}{\partial l_n} \right| \overline{C}_{n+1}^0 \right)^T (|\Delta_p l_n|) + \left( \left| \frac{\partial f_{n-1}}{\partial C_n} \right| C_n^0 \right)^T (|\Delta C_n|) + \left( \left| \frac{\partial f_n}{\partial C_{n+1}} \right| C_{n+1}^0 \right)^T \times (|\Delta C_n + 1|) = \Delta_{\text{MAKC}}, \quad (4)$$

где  $\Delta_p l_n$  — погрешность реализации режимов и задания координат;  $f_0^0$  — конечные отклонения от цели;  $f_N^0$  — ожидаемые отклонения в начале процесса.

При этом условие критерия производственного соответствия имеет следующий вид:

$$f_0^0(C_1^0) - f_N^0(C_{N+1}^0) \le \Delta_{\text{макс}}.$$
 (5)

Для обеспечения номинальных выходных характеристик МПС применяют управление ТП (рис. 3). Схе-

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 18, № 6, 2016 -



**Рис. 3.** Схема управления процессом формирования структур Fig. 3. Control circuit of the structures' formation process



Рис. 4. Блок-схема установки импульсной ионной имплантации с программным управлением: 1 — мишень; 2 — ионизационная камера; 3 — оптическая система; 4, 7 — электрод; 5 — мелкоструктурная сетка; 6 — лазер; 8 — приемная кассета; 9 — привод приемной кассеты; 10 — пластина кремния; 11 — датчик тока; 12 — блок измерения дозы; 13 — откачной пост; 14 — генератор высокого напряжения; 15 — блок управления; 16 — вакуумная камера

Fig. 4. Flowchart of the software controlled installation of pulse ion implantation: 1 - target; 2 - ionization chamber; 3 - optical system; 4, 7 - electrodes; 5 - fine-mesh; 6 - laser; 8 - plateholder: 9 - plateholder drive; 10 - silicon plate; 11 - current sensor; 12 - dose measurement unit; <math>13 - exhaust unit; 14 - high-voltage generator; 15 - control unit; 16 - vacuum chamber

ма управления включает входные параметры  $\{x_i\}, i = 1, ..., k$ , выходные параметры структур  $\{y_i\}, i = 1, ..., n$ , и управляющие сигналы  $\{\Delta x_i\}, i = 1, ..., k$ .

#### Ионная имплантация

Процесс ионной имплантации позволяет сформировать ионно-легированные слои при создании МПС с заданными параметрами [4, 5]. Формирование МПС с применением ионных процессов осуществляется на установке импульсной ионной имплантации (рис. 4) и с применением импульсного лазера с модулированной добротностью. Алгоритм управления процессом ионной имплантации (рис. 5) обеспечивает направленное изменение режимов работы и согласованное действие всех подсистем, входящих в его состав (где U — напряжение генератора).

При формировании МПС профили распределения концентрации внедренных ионов в кремний описывает функция Пирсона, которая имеет вид

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{(x-a_0)f(x)}{b_0 + b_1 x + b_2 x^2},$$
(6)

где функция f(x) удовлетворяет соотношению  $+\infty$ 

$$\int_{-\infty} f(x) dx = 1.$$

Константы  $a_0, b_0, b_1, b_2$  задаются следующими выражениями:

$$a_0 = b_1 = -\frac{\Delta R_p \lambda(\beta + 3)}{\Theta}; \qquad (7)$$



**Рис. 5.** Алгоритм управления процессом ионной имплантации Fig. 5. Control algorithm of ion implantation process

$$b_0 = -\frac{\Delta R_p (4\beta - 3\lambda^2)}{\Theta}; \qquad (8)$$

$$b_2 = -\frac{2\beta - 3\lambda^2 - \Delta R_p}{\Theta}, \qquad (9)$$

где  $\Theta = 10\beta - 12\lambda^2 - 18; \Delta R_p$  — дисперсия среднего проективного пробега.

Для распределения Пирсона IV справедливо следующее соотношение:

$$0 < \lambda^{2} < 32, \quad \beta > \frac{39\lambda^{2} + 48 + 6(\lambda^{2} + 4)^{3/2}}{32 - \lambda^{2}}.$$
 (10)

Процесс ионной имплантации обеспечивает получение МПС с задаваемыми параметрами (рис. 6).

#### Отжиг некогерентным излучением

В технологии формирования тонких ионно-легированных слоев МПС применяется процесс отжига некогерентным излучением, который проводится при определенных плотности потока мощности и длительностях воздействия.

Моделирование процесса нагрева пластины при отжиге позволяет определить распределение температуры T в полупроводниковой пластине при термообработке с помощью уравнения теплового баланса:

$$C_p(T)pd\frac{dT}{dt} = W_0(1-R)f(t) - AE[T^4 - T_0^4], \quad (11)$$

где p — плотность кремния; d — толщина пластины; C — теплоемкость кремния;  $E = S_{_{\rm ИЗЛ}}/S_{_{\rm ОбЛ}}$  — коэффициент;  $W_0$  — плотность падающего потока



Рис. 6. График зависимости поверхностного сопротивления кремния, имплантированного ионами бора (a) и мышьяка (b), от дозы ионов при различных энергиях (1 - 1 кэВ, 2 - 5 кэВ, 3 - 10 кэВ)

Fig. 6. Dependence diagram of the surface resistance of silicon, implanted by boron ions (a) and arsenic (b) from the dose of ions at different energies (1 - 1 keV, 2 - 5 keV, 3 - 10 keV)



Fig. 7. Flowchart of the algorithm determining the thermal conditions of the silicon wafer

мощности; R — интегральный коэффициент отражения; f(t) — функция формы и длительности импульса;  $A = \varepsilon_{\rm пp} \delta$  ( $\delta$  — постоянная Стефана—Больцмана;  $\varepsilon_{\rm пp}$  — приведенная излучательная способность облучаемого материала и стенок рабочей камеры);  $T_0$  — температура окружающей среды.

Алгоритм, позволяющий определить тепловой режим кремниевой пластины, приведен на рис. 7, где  $T_{\rm стац}$  — температура достижения стационарного режима; W — плотность поглощенного потока мощности излучения;  $t_{\rm стац}$  — время достижения стационарного режима;  $T_{\rm max}$  — максимальная температура;  $T_{\rm cp}$  — средняя температура;  $t_p$  — время воздействия излучения.

Для эффективного управления процессом отжига пластин применяется система компьютерного управления (рис. 8), состоящая из аналого-цифрового преобразователя (АЦП), усилителя постоянного тока и усилителя сигнала (У), цифроаналогового преобразователя (ЦАП). Управление осуществляется командами, которые формируются интерфейсным модулем (Б).

Применение системы управления ТП и алгоритмизация процесса отжига позволяют повысить качество изделий.

#### Формирование топологии

При формировании топологии создаваемой МПС применяется процесс травления (плазменное и ионное), для чего по рисунку в химически активной плазме проводится селективное удаление немаскированных участков микроэлектронной структуры.

Травление осуществляется при вскрытии контактных окон, являющихся наименьшими элементами приборов, для которых требуются высокие анизотропия и селективность травления. В целях оптимизации параметров



Рис. 8. Структурная схема системы управления процессом отжига кремниевой пластины

Fig. 8. Control circuit for wafer annealing system

процесса травления применяется алгоритмизация данного процесса.

В соответствии с алгоритмом модели струны аппроксимируют поверхность исходного профи-

ля набором точек, соединенных между собой прямыми отрезками. В данном случае, учитывая симметричность профиля, достаточно его представить с помощью трех точек.

Уравнения расчета координат в процессе травления имеют вид:

$$x_{1} = x_{01} + V_{x}t;$$
  

$$y_{1} = y_{01} = \text{const};$$
  

$$x_{2} = x_{02} + \frac{V_{M}t}{\text{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2}\right)};$$
 (12)  

$$y_{2} = y_{02} + V_{M}t;$$
  

$$x_{3} = x_{03} = \text{const};$$
  

$$y_{3} = y_{03} + V_{M}t,$$

где  $x_{0i}$ ,  $y_{0i}$  — начальные координа-

ты точек;  $V_{\rm M}$  — скорость травления маски; t — время процесса;  $V_x$  — скорость травления нитрида кремния по оси x:

$$V_{\rm r} = V_{\rm M}/{\rm sin\alpha},\tag{13}$$



Рис. 9. Блок-схема алгоритма моделирования процесса сухого травления при формировании топологии микроэлектронных приборных структур

Fig. 9. Flowchart of the simulation algorithm of the dry etching during formation of the topology of the microelectronic device structures simulation

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 18, № 6, 2016 -



Рис. 10. Профили травления структуры  $Si_3N_4$ —SiO<sub>2</sub>, полученные в результате моделирования

Fig. 10. Etching profiles of  $Si_3N_4$ —SiO<sub>2</sub> structure, obtained by simulation



Рис. 11. Профили травления структуры  ${\rm Si_3N_4-Si}$ , полученные в результате моделирования

Fig. 11. Etching profiles of  $Si_3N_4$ —Si structure, obtained by simulation



Рис. 12. Схема функционирования системы управления технологическим процессом формирования микроэлектронных приборных структур

Fig. 12. Functioning diagram of the technology control system of forming of the microelectronic device structures

где α — угол наклона маски, определяется технологией предшествующих процессов.

Скорость травления моделируется в соответствии с эффективностью распыления по формуле

$$V = \frac{i_0 M_2 m}{e \rho} S_0(\cos \theta)^f, \qquad (14)$$

где  $i_0$  — плотность тока первичных ионов на мишени;  $\rho$  — плотность мишени; e — заряд электрона;  $M_2$  — относительная атомная масса мишени;  $\theta$  — угол между направлением потока ионов и нормалью к поверхности мишени; f — фактор, определяемый соотношением масс сталкивающихся частиц;  $S_0$  — коэффициент распыления.

Движение всех точек слоя поликремния рассматривается вдоль линий, параллельных направлению потока ионов. Уравнения движения точек представляются в виде:

$$x_i = \text{const};$$
  

$$y_i = y_{i-1} + V_i t,$$
(15)

где  $V_i$  — скорость движения *i*-й точки;  $y_{i-1}$  — предыдущие значения координаты *i*-й точки по глубине.

Блок-схема алгоритма моделирования процесса травления представлена на рис. 9. Алгоритмизация процесса позволяет оценить профили объектов, которые получены в процессе травления.

В результате проведенного моделирования были получены профили травления структуры  $Si_3N_4 - SiO_2$ , изображенные на рис. 10, и  $Si_3N_4 - Si$ , изображенные на рис. 11, для процессов изотропного и анизотропного травлений соответственно.

Профили, полученные в результате моделирования, адекватно отражают технологический процесс сухого травления.

Реализация алгоритмов эффективного управления процессами формирования структур МПС позволяет повысить воспроизводимость, их качество и надежность.

Схема функционирования системы управления ТП при формировании МПС показана на рис. 12.

#### Заключение

Алгоритм управления процессом ионной имплантации позволяет получать МПС с заданными параметрами, формирование с высокой точностью структурных слоев и улучшение однородности их характеристик.

Алгоритм управления процессом отжига некогерентным излучением предоставляет возможность определения зависимости температуры кремниевой пластины от плотности потока мощности и оценки изменения температуры пластины после прекращения воздействия на нее светового потока. Система управления позволяет с высокой точностью и воспроизводимостью реализовать необходимые температурно-временные режимы импульсного отжига полупроводниковых пластин.

Алгоритм моделирования процесса сухого травления с учетом основных параметров режима травления обеспечивает воспроизводимость рельефов с высокой точностью и оптимизацию параметров процесса.

Алгоритмизация технологического процесса позволяет оптимизировать технологические режимы для достижения требуемых параметров приборных структур. Кроме того, дает возможность эффективно и наиболее оптимально управлять технологическим процессом формирования структурных слоев.

Моделирование технологических операций формирования МПС позволяет проводить целенаправленный поиск технологических параметров для осуществления оптимальной технологии изготовления приборов.

#### Список литературы

1. **Мустафаев М. Г.** Некоторые проблемы при создании микроэлектронных приборных структур // Современные проблемы радиоэлектроники: сборник научных трудов. Красноярск, 2009. С. 263—266.

2. **Мустафаев М. Г.** Оптимизация процесса формирования структурных слоев интегральных элементов. // Прогрессивные технологии и перспективы развития: материалы II Международной научно-практической конференции. Тамбов, 2010. 208 с.

3. **Мустафаев М. Г.** Повышение эффективности управления технологическим процессом формирования структур интегральных элементов: автореф. дис. ... канд. техн. наук, Владикавказ, 2011.

4. **Мустафаев М. Г.** Ионно-лучевая технология при исследовании и создании структур. // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: материалы VI Международной научной конференции. Кисловодск, 2006. С. 87—88.

5. **Мустафаев Г. А., Мустафаев М. Г.** Управление процессом импульсной ионной имплантации. // Микро- и нанотехнологии в электронике: материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик, 2010. С. 46—47.

**M. G. Mustafayev**, Ph. D., Assistant, **D. G. Mustafayeva**, Associate Professor, dzhamilya79@yandex.ru North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz

## Modeling and Algorithmization of the Nonequilibrium Processes in Development of Microelectronic Device Structures

Formation of microelectronic device structures is carried out with the use of the ionic processes, the process of annealing by incoherent radiation and etching. Modeling and algorithmization of the nonequilibrium processes in development of the microelectronic device structures ensures high-precision formation of the structural layers and improvement of the uniformity of the instruments' characteristics. Algorithmization of the technological process allows us to optimize the technological modes for achievement of the required parameters of the devices' structures, efficient and optimal control of the technological process of formation of the structural layers. The authors demonstrate that the model of the technological process of manufacture of the microelectronic device structures can be defined as partial models, which describe individual operations. Presented by a control algorithm, the process of ion implantation ensures directional change of the operating modes and concerted action of all the subsystems comprising its structure. The profiles obtained as a result of modeling, adequately reflect the technological process of dry etching. Implementation of the algorithms for an efficient control of the processes of formation of the microelectronic device structures allows us to increase the reproducibility of their quality and reliability.

Keywords: implantation, annealing, etching, parameter, model, mode, structure, control, process, topology, algorithm

#### Introduction

The most important characteristics in production of the microelectronic device structures (MDS) are formed by applying of ion-photon processes with the use of non-equilibrium technological operations. These include ion implantation, annealing, etching.

The accuracy and stability of the process operations, the uniformity of their parameters is the most important in creating and forming of the microelectronic device structures [1, 2]. This is possible to achieve on the basis of modeling and algorithmization of their production, taking into account the peculiarities of MDS manufacturing [3]. The modeling and algorithmization processes in MDS technology helps to ensure the compliance with technical conditions and characteristics of the structures of devices, the quality and reliability of products in general.

#### Simulation of the technological process

Simulation of the technological process of MDS fabrication can be defined as partial models, which describe individual operations (fig. 1).

Firstly, the dependence of the parameters from the technological processes and the state of the input vector b are being determined:

$$b_{i+1} = G\{b_i, T_{i+1}\}, i = 0, 1, ..., n-1.$$
 (1)

Then, the dependence of the vector of variables  $a_{i+1}$  from the condition of the preceding vector  $b_{i+1}$ , the control modes and the vector  $c_{i+1}$ .

It is required to choose the management  $l_i$ (i = 1, ..., N) to the output characteristics  $C_N^j$  satisfying the imposed requirements, minimally different from the target in order to ensure the necessary conditions for technological processes.

The modes of operations are taken as the variables. In this case, the minimum of the objective function L for (n - 1)-step process is as follows:

$$f_{n-1}(C_n) = \min L_{n-1} = \min \sum_{i=1}^{n-1} \gamma_i,$$
 (2)

where  $\gamma_i$  — a member, characterizing their own objectives of i-th stage.

The process of forming of MDS structures can be represented in the form of blocks (fig. 2) with transport and accumulation system. The latter includes:

- transportation subsystem - the devices perform transport operations;

accumulation subsystem — the devices perform storage operations;

- additional subsystem - the devices, performing orientation, rotating, fixing, clamping and other operations.

Then

$$f_n(C_{n+1}) = \min_{l_n} [\gamma_n(C_{n+1}; l_n) + f_{n-1}(C_n)],$$
  

$$n = 1, 2, ..., N - 1.$$
(3)

Deviation of the technological process is defined by the process's modeling errors. The maximum error can be determined by the relation:

$$\max\left[f_{0}^{0}(C_{1}^{0}) - f_{\overline{N}}^{0}(C_{N+1}^{0})\right] =$$

$$= \max\sum_{n=1}^{N} \left[\left(\left|\frac{\partial L_{n}}{\partial l_{n}}\right| \overline{C}_{n+1}^{0}\right)^{T} (|\Delta_{p}l_{n}|) + \left(\left|\frac{\partial f_{n-1}}{\partial C_{n}}\right| C_{n}^{0}\right)^{T} (|\Delta C_{n}|) + \left(\left|\frac{\partial f_{n}}{\partial C_{n+1}}\right| C_{n+1}^{0}\right)^{T} (|\Delta C_{n+1}|) = \Delta_{\max}, \quad (4)$$

where  $\Delta_p l_n$  — an error of implementation of modes and coordinates' setting;  $f_0^0$  — the deviations from the final objective,  $f_N^0$  — the expected variations in the beginning of the process.

The condition of the production process's conformity criterion can be determined by the relation:

$$f_0^0(C_1^0) - f_N^0(C_{N+1}^0) \le \Delta_{\max}.$$
 (5)

The control of technological processes is used to ensure the nominal output characteristics of MDS (fig. 3). The control circuit includes input parameters  $\{x_i\}, i = 1, ..., k$ , output parameters of structures  $\{y_i\}, i = 1, ..., n$ , and control signals  $\{\Delta x_i\}, i = 1, ..., k$ .

#### Ion implantation

The process of ion implantation allows to form the ion-doped layers to create MDS with the specified parameters [4, 5]. Formation of MDS using ionic processes is carried out on the installation of impulse ion implantation (fig. 4) and with the use of a pulsed Q-switched laser. The control algorithm of ion implantation process (fig. 5) provides a directional change of operation modes and coordinated action of all subsystems, included in its composition (where U— the voltage of the generator).

At MDS forming, the Pearson function the concentration distribution profiles of ions implanted in silicon describes, which has the form:

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{(x-a_0)f(x)}{b_0 + b_1 x + b_2 x^2},$$
(6)

where the function f(x) satisfies the relationship:  $+\infty$ 

$$\int_{-\infty} f(x) dx = 1$$

The constants  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  are given by the expressions

$$a_0 = b_1 = -\frac{\Delta R_p \lambda(\beta + 3)}{\Theta}; \qquad (7)$$

$$b_0 = -\frac{\Delta R_p (4\beta - 3\lambda^2)}{\Theta}; \qquad (8)$$

$$b_2 = -\frac{2\beta - 3\lambda^2 - \Delta R_p}{\Theta}, \qquad (9)$$

where  $\Theta = 10\beta - 12\lambda^2 - 18$ ,  $\Delta R_p$  — the dispersion of the mean projection range.

The following relation is true for Pearson distribution IV:

$$0 < \lambda^{2} < 32, \quad \beta > \frac{39\lambda^{2} + 48 + 6(\lambda^{2} + 4)^{3/2}}{32 - \lambda^{2}}.$$
 (10)

The process of ion implantation provides obtaining of MDS with the set parameters (fig. 6).

#### Annealing by incoherent radiation

The technology of forming of thin ion-doped MDS layers applies the process of annealing by incoherent radiation, which is held at a specific power density and duration of exposure.

Simulation of the plate's heating process at annealing allows to determine temperature distribution T in the semiconductor wafer during heat treatment using the heat balance equation:

$$C_p(T)pd\frac{dT}{dt} =$$
  
=  $W_0(1-R)f(t) - AE[T^4 - T_0^4],$  (11)

where p — density of silicon; d — thickness of the plate; C — heat capacity of silicon;  $E = S_{rad}/S_{irrad}$  — coefficient;  $W_0$  — density of the incident power flow; R — integral reflection coefficient, f(t) — function of pulse shape and duration;  $A = \varepsilon_{red} \delta$  ( $\delta$  – Stefan–Boltzmann constant;  $\varepsilon_{red}$  – reduced emissivity of irradiated material and the walls of the working chamber);  $T_0$  – ambient temperature.

The algorithm that allows to determine the thermal conditions of a silicon wafer is shown in fig. 7, where  $T_{\rm st}$  — temperature to achieve the steady-state conditions, W — density of the absorbed radiation power flow;  $t_{\rm st}$  — time to reach steady state;  $T_{\rm max}$  — maximum temperature;  $T_{\rm cp}$  — average temperature,  $t_p$  — radiation exposure time.

The computer control system is used to effectively manage the annealing of the plates (fig. 8), consisting of analog-to-digital converter (ADC), DC amplifier and signal amplifier (amplifier), digital to analog converter (DAC). It is controlled by commands that form the interface module (B).

Application of process control system and algorithmization of the annealing process improves the quality of products.

#### Formation of topology

The process of the topology formation of the MDS being created applies etching process (plasma and ion), for which the selective removal of unmasked parts of the microelectronic structure is made in a reactive plasma by a drawing.

The etching is carried out at opening of the contact windows, which are the smallest elements of devices that require high anisotropy and selectivity of etching. Algorithmization is used to optimize the parameters of the etching process.

In accordance with the algorithm of a string model, the surface of original profile is approximated by a set of points, connected by straight line segments. In this case, taking into account the symmetry of the profile, it is sufficient to represent it with three points.

The equations for calculating of the coordinates during the etching process have the form:

$$x_{1} = x_{01} + V_{x}t; \quad y_{1} = y_{01} = \text{const};$$

$$x_{2} = x_{02} + \frac{V_{M}t}{\text{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2}\right)}, \quad y_{2} = y_{02} + V_{M}t; \quad (12)$$

$$x_{3} = x_{03} = \text{const}; \quad y_{3} = y_{03} + V_{M}t,$$

where  $x_{0i}$ ,  $y_{0i}$  — initial coordinates of points;  $V_m$  — mask etching rate; t — time of the process;  $V_x$  — silicon nitride etching rate along axis x:

$$V_{\rm x} = V_{\rm M}/{\rm sin\alpha},\tag{13}$$

- 355

where  $\alpha$  — slope angle of the mask, determined by the technology of the previous processes.

The etching rate is simulated according to the sputtering efficiency by the formula:

$$V = \frac{i_0 M_2 m}{e\rho} S_0(\cos\theta)^f, \tag{14}$$

where  $i_0$  — primary ions current density on the target;  $\rho$  — density of the target; e — the electron charge;  $M_2$  — the relative atomic mass of the target;  $\theta$  — angle between the direction of the ion flux and the normal to the target surface; f — factor determined by the ratio of the masses of the colliding particles;  $S_0$  — sputtering ratio.

The movement of points of the polysilicon is considered layer along lines parallel to the direction of ion flow. The equations of points' motion are represented in the form:

$$x_i = \text{const};$$
  

$$y_i = y_{i-1} + V_i t,$$
(15)

where  $V_i$  — speed of *i*-th point;  $y_{i-1}$  — previous value of the coordinate of the i-th point in depth.

The flowchart of the modeling algorithm of the etching process is shown in fig. 9. The algorithmization of the process allow evaluate the profiles of objects, which are obtained in the etching process.

As a result of the simulation, the etching profiles for structure  $Si_3N_4$ —SiO<sub>2</sub> were obtained, which is shown in fig. 10 and  $Si_3N_4$ —Si, shown in fig. 11, for processes for anisotropic and isotropic etching, respectively.

The profiles obtained by simulation, adequately reflect the dry etching process.

The implementation of an effective process control algorithms form MDS structures can improve the reproducibility of their quality and reliability.

The circuit of operation of the process control system in formation of MDS is shown in fig. 12.

#### Conclusion

The control algorithm of ion implantation process allows to obtain MDS with the specified parameters, to form high-precision structural layers and to improve the uniformity of their characteristics.

The control algorithm of annealing by incoherent radiation allows to determine the dependence of temperature of the silicon wafer from the power flux density and to evaluate the change of temperature of the plate after exposure to the light flux. The control system with high accuracy and repeatability allows to implement the required time-temperature regimes of pulsed annealing of semiconductor wafers.

The simulation algorithm of dry etching taking into account the basic parameters of etching regime ensures reproducibility of the reliefs with high accuracy and optimization of the process's parameters.

Algorithmization of the technological process allows to optimize the its process modes to achieve the desired parameters of device structures. Furthermore, it enables efficiently and optimally control the process of forming of the structural layers.

The simulation of the technological operations of MDS formation allows to make targeted search of parameters for optimum technology of device fabrication.

#### References

1. **Mustafaev M. G.** Nekotorye problemy pri sozdanii mikrojelektronnyh pribornyh struktur, *Sovremennye problemy radiojelektroniki: sbornik nauchnyh trudov*, Krasnojarsk, 2009, pp. 263–266.

2. **Mustafaev M. G.** Optimizacija processa formirovanija strukturnyh sloev integral'nyh jelementov, *Progressiynye tehnologii iperspektivy razvitija: materialy II Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii.* Tambov, 2010, p. 208.

3. **Mustafaev M. G.** Povyshenie jeffektivnosti upravlenija tehnologicheskim processom formirovanija struktur integral'nyh jelementov, Avtor. dis... kand. Vladikavkaz, 2011.

4. **Mustafaev M. G.** Ionno-luchevaja tehnologija pri issledovanii i sozdanii struktur, *Himija tverdogo tela i sovremennye mikro- i nanotehnologii: materialy VI Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii*, Kislovodsk, 2006, pp. 87–88.

5. **Mustafaev G. A., Mustafaev M. G.,** Upravlenie processom impul'snoj ionnoj implantacii, *Mikro- i nanotehnologii v jelektronike: materialy Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoj konferencii*, Nal'chik, 2010, pp. 46–47.

# Материаловедческие и технологические основы MHCT Science of materials and technological basics of MNST

УДК 553.9 (470.22)

**И. И. Игнатов**, доктор наук Европейской академии Естественных наук (Ганновер, Германия), профессор, директор Научно-исследовательского центра медицинской биофизики (НИЦМБ), София, Болгария, e-mail: mbioph@dir.bg

О. В. Мосин, канд. хим. наук, научн. сотр.,

ФГБОУ ВПО "Московский государственный университет прикладной биотехнологии, РФ, e-mail: mosin-oleg@yandex.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛА ШУНГИТА И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМОСИЛИКАТА ЦЕОЛИТА МЕТОДАМИ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА, ПЭМ, ИК И ДНЭС-СПЕКТРОСКОПИИ

#### Поступила в редакцию 11.01.2016

Изучены структурно-функциональные свойства аморфного, некристаллизирующегося, фуллереноподобного углеродсодержащего природного минерала шунгита (Зажогинское месторождение, Карелия, РФ) и микрокристаллического алюмосиликатного минерала цеолита (Мост, Болгария). Приведены данные о наноструктуре этих минералов, полученные с помощью элементного анализа просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК и ДНЭС-спектроскопии. Измерены средние значения энергий ( $\Delta E_{H...O}$ ) водородных H...O-связей между молекулами  $H_2O$  в образцах воды после ее обработки шунгитом и цеолитом, составляющие  $-0,0925 \pm 0,0011$  эВ для шунгита и  $-1,1901 \pm 0,0011$  эВ для цеолита. Выявлена общая закономерность изменения энергии водородных связей между молекулами  $H_2O$  при обработке воды шунгитом и цеолитом с увеличением локальных максимумов в ДНЭС-спектрах.

Ключевые слова: шунгит, цеолит, наноструктура, фуллерены, ПЭМ, НЭС, ДНЭС

#### Введение

Шунгит и цеолит относятся к новому поколению природных минеральных сорбентов (ПМС). Шунгит — промежуточный продукт между аморфным углеродом и кристаллическим графитом, содержащий углерод (30 масс. %), кварц (45 масс. %) и силикатные слюды (20 масс. %) [1].

Цеолиты являются алюмосиликатными минералами натрия, калия или других элементов [2]. Природные цеолиты образуются в условиях высоких температур и давлений при контакте вулканических пород и слоев пепла с щелочными грунтовыми водами.

В качестве ПМС шунгит и цеолит применяют в химической промышленности и индустрии. Шунгит обладает сорбционными, бактерицидными, каталитическими, восстановительными свойствами, а также способностью экранировать электромагнитные и радиоизлучения [3]. Первоначаль-

но шунгит использовали в качестве наполнителя и заменителя кокса в доменном производстве высококремнистого литейного чугуна, при выплавке ферросплавов, в производстве термоустойчивых красок и антипригарных покрытий, а также как наполнитель резины. Впоследствии обнаружили другие ценные свойства шунгитовых пород сорбционные, каталитические и восстановительные, а также способность шунгита экранировать электромагнитные и радиоизлучения. Эти свойства позволили использовать шунгит в различных отраслях науки, промышленности и техники для создания на его основе самых разных материалов с наномолекулярной структурой — электропроводных красок, наполнителей полимерных материалов и резин, заменителей сажи и технического углерода, бетона, кирпичей, штукатурных растворов, асфальта, а также материалов, экранирующих элекромагнитное и радиоизлучение. Также шунгит является эффективным сорбентом для очистки воды от неорганических (тяжелые металлы, аммиак, хлор) и органических (фенолы, диоксины, нефтепродукты, ПАВ) веществ, обладает бактерицидными свойствами по отношению к патогенной микрофлоре в воде [4, 5].

Цеолиты благодаря способности поглощать или пропускать через кристаллический каркас молекулы других химических соединений используют как молекулярные сита для разделения смеси газов и жидкостей [6]. Кроме этого цеолиты являются ионообменниками катионного типа, способными извлекать из воды тяжелые металлы, и по сравнению с синтетическими смолами обладают повышенной избирательностью к катионам цезия, свинца, кадмия и стронция. Эффективны цеолиты и в отношении органических соединений, например, концентрация наиболее распространенного в воде канцерогена бензапирена уменьшается при фильтровании через фильтр с цеолитом почти в 230 раз. Замена действующих фильтрующих материалов на цеолит позволяет повысить производительность водоочистных сооружений почти в 2 раза. Природные цеолиты используют в виде порошков и фильтрующих материалов для очистки воды от ПАВ, тяжелых металлов, ароматических органических соединений, красителей, пестицидов, коллоидных и бактериальных загрязнений. Особенно эффективным и технологически оправданным является применение в фильтрующих системах смесей на основе цеолита и шунгита с активированным углем с возможной последующей регенерацией сорбентов [7].

Высокий спектр свойств шунгита и цеолита определяет поиск новых областей практического применения этих минералов, что способствует более глубокому изучению структуры шунгита и цеолита с помощью современных аналитических методов. Цель настоящей работы — исследование структурно-функциональных свойств шунгита и цеолита для построения математической модели взаимодействия этих минералов с водой.

#### Методика эксперимента

**Материалы.** Исследование проводили с образцами шунгита из Зажогинского месторождения (Карелия, Россия) и алюмосиликата цеолита (Мост, Болгария). Образцы были взяты и проанализированы в твердых пробах в соответствии с национальным стандартом Российского Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии. Образцы были помещены в герметично закрытые стеклянные пробирки объемом 100 см<sup>3</sup> после промывки дистиллированной водой и высушены в тигельной печи, а затем гомогенизированы в гомогенизаторе путем механического шлифования. Для термического разложения образцов шунгита использовали систему СВЧ-нагрева. Другие методы обработки проб включали промывку дистиллированной водой, сушку и гомогенизацию на крестовой ударной мельнице Retscn SK100 (*Retsch Co.*, Германия) и Pulverisette 16 (*Fritsch GmbH*, Германия).

Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES). Минеральный состав шунгита изучали методом ICP-OES-спектрометрии на спектрометре Agilent ICP 710-OES (Agilent Technologies, США) с плазменным распылителем (в потоке аргона) детектором MegaPixel CCD (США) и ВЧ-генератором: спектральный диапазон — 67...785 нм; скорость потока плазмы — 1,5 л/мин; выходная мощность — 700...1500 Вт.

Элементный анализ. Полное количество углерода (С<sub>total</sub>) в шунгите определяли с использованием элементарного анализатора ЦОН-580 (*Eltra GmbH*, Германия), оснащенного электрической печью и ИК детектором, при сгорании 200 мг твердого усредненного образца в потоке кислорода при температуре +1500 °C.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Структурные исследования проводили с использованием прибора JSM 35 CF (JEOL Ltd., Корея), оснащенного рентгеновским микроанализатором Tracor Northern TN, детектором SE, термомолекулярным насосом и вольфрамовой электронной пушкой (Harpin type W filament, США); рабочее давление — 4...10 Па; увеличение — 300 000; разрешение — 3,0 нм; ускоряющее напряжение — 1...30 кВ; размер образца — 60...130 мм.

*ИК спектроскопия.* ИК спектры получены на ИК спектрометре Brucker Vertex (*Brucker*, Германия) (спектральный диапазон — средний ИК —  $370...7800 \text{ см}^{-1}$ ; видимый —  $2500...8000 \text{ см}^{-1}$ ; разрешение —  $0.5 \text{ см}^{-1}$ ; точность волнового числа —  $0.1 \text{ см}^{-1}$  на  $2000 \text{ см}^{-1}$ ).

**НЭС- и ДНЭС-спектроскопия.** Использовали методы неравновесного энергетического спектра (НЭС) и дифференциального неравновесного энергетического спектра (ДНЭС) на приборе, сконструированном в НИЦМБ (София, Болгария), измеряющем угол испарения капли воды в диапазоне 72...0°. В качестве оценочного критерия использовали среднюю энергию ( $\Delta E_{\text{H...O}}$ ) водородных О...Н-связей между молекулами H<sub>2</sub>O в образцах воды. Спектр воды регистрировали в диапазоне  $\Delta E_{\text{H...O}} = 0,08...0,1387$  эВ или  $\lambda = 8,9...13,8$  мкм с помощью специально разработанной компьютерной программы.

#### Результаты и их обсуждение

Структурные свойства и состав шунгита и цеолита. Шунгит и цеолит представляют новое поколение ПМС. Шунгит по структуре является аллотропной формой метастабильного углерода, находящегося на предграфитовой стадии углефикации [8]. В состав шунгита (табл. 1), кроме углерода, входят SiO<sub>2</sub> (57,0 масс. %), TiO<sub>2</sub> (0,2 масс. %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,0 масс. %), FeO (0,6 масс. %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,49 масс. %), MgO (1,2 масс. %), MnO (0,15 масс. %), K<sub>2</sub>O (1,5 масс. %), S (1,2 масс. %). В продукте, полученном при термическом обжиге шунгита (шунгизит) при 1200-1400 °C, обнаруживаются в небольших количествах V (0,015 масс. %), В (0,004 масс. %), Ni (0,0085 масс. %), Мо (0,0031 масс. %), Си (0,0037 масс. %), Zn (0,0067 масс. %), Со (0,00014 масс. %) Аѕ (0,00035 масс. %), Сг (0,0072 масс. %), Zn (0,0076 масс. %).

Цеолит — алюмосиликатный минерал, состоящий из алюмосиликатного каркаса с щелочно-земельными металлами натрия, калия или других элементов [9]. Кристаллическая структура цеолитов образована тетраэдрами  $[AlO_4]^{2-}$  и  $[SiO_4]^{2-}$ , объединенными общими вершинами, отрицательные заряды которых компенсируются катионами

Таблица 1 Химический состав шунгитов Зажогинского месторождения (Карелия) (масс. %)

The chamical composition of shungitas from Zazhoginsky denosit

The cr	(Karelia, Russian Federation	1), in % (w/w)
N⁰	Химический элемент, компонент Chemical element, component	Содержание, масс. % <i>Content, % (w/w)</i>

1	С	30,0	
2	SiO <sub>2</sub> 57,0		
3	TiO <sub>2</sub>	0,2	
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	
5	FeO	0,6	
6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,49	
7	MgO	1,2	
8	MnO	0,15	
9	CaO	0,3	
10	Na <sub>2</sub> O	0,2	
11	K <sub>2</sub> O	1,5	
12	S	1,2	
13	В	0,04	
14	V	0,015	
15	Со	0,00014	
16	Cu	0,0037	
17	Мо	0,0031	
18	As	0,00035	
19	Ni	0,0085	
20	Cr	0,0072	
21	Zn 0,0076		
22	H <sub>2</sub> O	1,5	



Рис. 1. Трехмерная кристаллическая структура цеолита типа ZSM-5 формулы  $Na_2[Al_2Si_{96} - nO_{192}] \cdot 16H_2O$  (n = 3...5): размеры ячейки — 0,51...0,56 нм

Fig. 1. The three-dimensional crystal structure of zeolite ZSM-5 with the formula  $Na_2[Al_2Si_{96} - nO_{192}] \cdot 16H_2O$  (n = 3...5): a cell size -0,51...0,56 nm

 $({\rm H}^+,\,{\rm Na}^+,\,{\rm K}^+,\,{\rm Ca}^{2+},\,{\rm N\,H}_4^+),$  в большинстве случаев способными к катионному обмену в водных растворах. В промежутках кристаллического каркаса расположены гидратированные положительные ионы щелочных и щелочно-земельных металлов натрия, калия, кальция, реже магния, бария, стронция, компенсирующих заряд каркаса и молекулы воды. Тетраэдры  $[AlO_4]^{2-}$  и  $[SiO_4]^{2-}$  образуют вторичные структурные единицы, такие как шестичленные и пятичленные кольца, усеченные октаэдры и др. (рис. 1). Кристаллический каркас из алюмосиликатов включает взаимодействие каналов и полостей, образующих пористую структуру с формированием "молекулярных пор" размерами 0,3...1,0 нм [10]. Размеры каналов достаточны для проникновения в них органических молекул и катионов, а суммарный объем их составляет 50 %. Средний размер кристаллической решетки цеолита варьирует в диапазоне от 0,5 до 30 мкм.

Общая химическая формула цеолитов определяется формулой

$$\mathrm{Me}_{2/n}[(\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3)_x(\mathrm{SiO}_2)_y] \cdot z\mathrm{H}_2\mathrm{O},$$

где Ме — катион щелочного металла; n — его валентность; x, y — мольные соотношения оксидов кремния и алюминия в каркасе цеолита, указывающие на количество катионообменных позиций в структуре ( $y = 2 - \infty$ ); z — количество молекул воды.

В настоящее время известно более 30 видов природных цеолитов, но лишь часть из них образует крупные месторождения (80 % концентратов), удобные для промышленной переработки [11]. Синтетические цеолиты [12] имеют строение

Table 1

и кристаллическую структуру, аналогичные природным цеолитам.

Элементный состав анализируемого цеолита из местечка Мост (Болгария) (табл. 2) аналогичен таковому для шунгита, за исключением углерода, который не встречается в цеолите, и некоторых других элементов. Количество основных элементов (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, S), составляющих эти минералы, отличается от их количества в шунгите: в цеолите их содержание выше, чем у шунгита, за исключением TiO<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>O, содержание которых в цеолите снижено. Содержание микроэлементов — V (0,0272 %), Co (0,0045 %), Cu (0,0151 %), As (0,0025 %), Zn (0,1007 %), Ba (0,0066 %) увеличено в цеолите по сравнению с шунгитом (табл. 2).

Физико-химические свойства шунгита и цеолита достаточно хорошо изучены [13]. Плотность шунгита та составляет 2,1...2,4 г/см<sup>3</sup>; пористость — до 5 %; коэффициент электропроводности — 1500 См/м; коэффициент теплопроводности — 3,8 Вт/(м·К); адсорбционная емкость — 15...20 м<sup>2</sup>/г. Плотность цеолита — 1,7...2,1 г/см<sup>3</sup>; пористость — 50 %; адсорбционная емкость 5 м<sup>2</sup>/г; средний размер пор — 0,4...0,6 нм; твердость по шкале Мооса — 4...5.

Таблица 2 Химический состав цеолита (Мост, Болгария), масс. %

Table 2 The chemical composition of zeolite (Most, Bulgaria), in % (w/w)

1			
N⁰	Химический элемент, компонент Chemical component	Содержание, масс. % Content, % (w/w)	
1	SiO <sub>2</sub>	22,14	
2	TiO2	0,01	
3	$Al_2O_3$	17,98	
4	FeO	23,72	
5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,49	
6	MgO	14,38	
7	MnO	0,61	
8	CaO	0,36	
9	Na <sub>2</sub> O	0,5	
10	K <sub>2</sub> O	0,4	
11	S	0,32	
12	$P_2O_5$	0,06	
13	Ba	0,0066	
14	V	0,0272	
15	Со	0,0045	
17	Cu 0,0151		
18	Мо	0,0012	
19	As	0,0025	
20	Ni	0,0079	
21	Pb	0,0249	
22	Sr	0,0021	
23	Cr	0,0048	
24	Zn	0,1007	
25	H <sub>2</sub> O	1,43	





Fig. 2. The distribution (%) of carbon (C) (solid line) and silicon (Si) (dotted line) in shungate samples from Zazhogmsky deposit (Karelia, Russian Federation) according to atomic emission spectrometry (AES)

Шунгиты и цеолиты различаются по составу минеральной основы (алюмосиликатной, кремнистой), а шунгиты дополнительно — по количеству шунгитного углерода. Шунгиты с силикатной минеральной основой подразделяют на малоуглеродистые (до 5 масс. % С), среднеуглеродистые (5...25 масс. % С) и высокоуглеродистые (25...80 масс. % С) [14]. Сумма (С + Si) в шунгитах Зажогинского месторождения находится в пределах 83...88 масс. % (рис. 2). Мольные соотношения оксидов кремния и алюминия в алюмосиликатном каркасе цеолита составляют ~2...3.

Кристаллы дробленого, тонкомолотого шунгита обладают выраженными биполярными свойствами. Результатом этого являются высокий уровень адгезии и способность шунгита смешиваться практически со всеми органическими и неорганическими веществами. Кроме того, шунгит обладает



Рис. 3. Структура шунгитовой породы в растровом электронном микроскопе: область сканирования —  $100 \times 100$  мкм, разрешение — 0,3 нм, увеличение — 100 000 раз: стрелками показаны силикатный каркас из мелкодисперстного кварца размерами 1...10 мкм и однородно распределенный углерод

Fig. 3. The structure of schungite rock obtained by the TEM method: scanning area  $-100 \times 100$  mm, resolution -0.3 nm, magnification  $-100\ 000$  times. The arrows show the silicate framework of fine dispersed quartz with the size 1...10  $\mu$ m, and uniformly distributed carbon

широким спектром бактерицидных свойств: он адсорбционно активен по отношению к некоторым бактериальным клеткам, фагам и патогенным сапрофитам [15].

Исследования ультратонких шлифов шунгита методом просвечивающей (трансмиссионной) элек-

тронной микроскопии (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) в поглощенных и обратнорассеянных электронах [16] показали, что шунгитовый углерод равномерно распределен в силикатном каркасе из мелкодисперстных кристаллов кварца размерами 1...10 мкм (рис. 3).

Согласно результатам исследований углеродистое вещество шунгита является продуктом высокой степени карбонизации углеводородов. Его элементный состав (масс. %): С - 98,6...99,6; H = 0,15...0,5; (H + O) = 0,15...0,9.При практически постоянном элементном составе углеродистого вещества шунгита наблюдается непостоянство его молекулярной, надмолекулярной, поверхностной и пористой структуры [17]. Шунгитный углерод представлен полыми, многослойными фуллереноподобными сферическими глобулами диаметром ~10...30 нм, содержащими пакеты плавно изогнутых углеродных слоев, формирующих нанопоры (рис. 4). Структура глобулы устойчива относительно фазовых переходов шунгитового углерода в другие аллотропные формы. Фуллереноподобные глобулы могут содержать от нескольких десятков до нескольких сотен атомов углерода и различаться по форме и размерам [18].

Углеродистое вещество шунгитов обладает структурной анизотропией и проявляет существенное увеличение диамагнетизма при пониженных температурах, характерное для кристаллов, образованных молекулами фуллеренов (фуллериты) [19]. Фуллериты — молекулярные кристаллы с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой размером 1,42 нм, числом ближайших соседей — 12 и расстоянием между ними — 1 нм. Плотность фуллерита составляет 1,7 г/см<sup>3</sup>, что несколько меньше плотности и шунгита (2,1...2,4 г/см<sup>3</sup>), и графита  $(2,3 \, \text{г/см}^3)$ . Молекулы фуллеренов могут содержать 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70 и т. д. атомов углерода (рис. 5). Фуллерены с числом углеродных атомов *n* < 60 являются неустойчивыми. Высшие фуллерены, содержащие большее число атомов углерода (n = 400), образуются в незначительных количествах и часто имеют довольно сложный изомерный состав [20]. В углеродистом веществе шунгитовых пород выявлены фуллерены (С60, С70, С74, С76, С84 и др.), а также фуллереноподобные структу-



Рис. 4. Нанодифракционная электронограмма углерода шунгита в виде сферических многослойных фуллереноподобных глобул диаметром 10...30 нм, полученная методом ПЭМ: зонд — 0,3...0,7 нм, энергия пучка электронов — 100...200 кэВ, радиус пучка — 10 нм; слева — флуоресциирующие фуллереноподобные сферические глобулы; справа — многослойные фуллереноподобные сферические глобулы с пакетами углеродных слоев при более высоком разрешении

Fig. 4. Electron diffraction of nanopattern of shungite carbon in the form of spherical multilayer fullerene globules with a diameter 10-30 nm, obtained by the TEM method: the probe size -0,3...0,7 nm, the energy of the electron beam -100...200 kV, the beam radius -10 nm; on the left are shown fluoresent spherical fullerene-like globules, on the right - the multilayered spherical fullerene-like globules with packets of carbon layers, recorded at a higher resolution



Рис. 5. Разновидности встречающихся в шунгите природных фуллеренов с различным числом атомов углерода:  $C_{24}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{36}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ 

Fig. 5. Varieties of fullerenes found in natural shungite with different numbers of carbon atoms:  $C_{24}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{36}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ 

ры, как обособленные, так и связанные с минералами [21].

В настоящее время ведутся работы по модификации природных шунгитов с получением смешанного наноуглеродного материала [22] и агрегатной устойчивости углеродных наночастиц в водных коллоидных растворах шунгитов и фуллеренов [23]. Перспективы развития синтеза фуллеренов связаны с особенностями химического строения молекул фуллеренов — трехмерных аналогов ароматических структур и наличием большого числа двойных сопряженных связей и реакционных центров на замкнутой углеродной сфере. Обладая высокой электроотрицательностью, фуллерены выступают в химических реакциях как сильные окислители. Присоединяя к себе радикалы различной химической природы, фуллерены способны образовывать широкий класс химических соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами. На данный момент синтезировано около трех тысяч соединений на основе фуллеренов.

Изучение шунгита и цеолита методами ИК, НЭС- и ДНЭС-спектроскопии. Методы изучения структуры шунгита и цеолита включают СЭМ, РЭМ, дифракционный анализ, ИК спектроскопию и др. ИК спектры могут быть получены, как правило, с количеством 0,5...3,0 мг образца, т. е. значительно меньше, чем требуется для ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В отличие от ЯМР измерение ИК спектров возможно для твердых соединений, что позволяет исследовать нерастворимые твердые вещества и минералы.

Посредством измерения ИК спектров в области вибрационных колебаний кристаллической решетки шунгита и цеолита можно получить информацию о составе минерала, структуре силикатного/алюмосиликатного каркаса и соотношении  $C/SiO_2$  или  $SiO_2/Al_2O_3$  в кристаллической решетке минерала, а также о характере поверхности структурных групп, которые являются центрами адсорбции и каталитически активных сайтов.

Поглощение электромагнитных волн в инфракрасной области (400...4000 нм) обусловлено колебательным движением молекул, связанным с изменением длин химических связей (валентных колебаний, v) или углов связей между атомами (деформационные

колебания,  $\delta$ ). ИК спектр углерода, содержащего органические соединения, находится в диапазоне 400...4000 см<sup>-1</sup> и позволяет достаточно точно идентифицировать эти соединения. Тем не менее часто интерпретация природных углеродсодержащих минералов затруднена ввиду их многокомпонентного состава и, как следствие, многочисленных полос колебаний в образцах. Кроме того, число полос поглощения в ИК спектрах сложных соединений может отличаться от числа нормальных колебаний молекул вследствие появления дополнительных полос обертонов, составляющих частот и перекрывания линий вследствие резонанса Ферми.

Изучение шунгита методом ИК спектроскопии показало присутствие семи основных полос в ИК спектре шунгита, зарегистрированных при длине волны  $\lambda = 2,90; 3,18; 3,32; 6,13; 7,14; 8,59; 9,21$  мкм или при волновом числе k = 3448; 3141; 3016; 1630;1400; 1164 и 1086 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют колебаниям различных групп углеродсодержащих органических соединений в шунгите (рис. 6).

При интерпретации ИК спектров наиболее информативными являются область при 2500... 1500 см<sup>-1</sup>, а также область при 4000...2500 см<sup>-1</sup>. Анализ первой из них позволяет определить присутствие в образце ненасыщенных углерод-содержащих соединений: C=C, C=C, C=O, C=N, C=N, а также ароматических и гетероароматических соединений. Полосы поглощения в области 4000...2500 см<sup>-1</sup> могут идентифицировать функциональные группы, как O—H, N—H, S—H, а так-



**Рис. 6. ИК спектр шунгита, полученный при спекании образца в КВг на ИК спектрометре Bruker Vertex ("Brucker", Германия):** спектральный диапазон: средний инфракрасный — 370...7800 см<sup>-1</sup>; видимый — 2500...8000 см<sup>-1</sup>; разрешение — 0,5 см<sup>-1</sup>; точность волнового числа — 0,1 см<sup>-1</sup> на 2000 см<sup>-1</sup>

Fig. 6. IR spectrum of shungite in KBr pellet on IR-spectrometer Bruker Vertex ("Brucker", Germany): the spectral range: average  $IR - 370...7800 \text{ cm}^{-1}$ ; visible  $-2500...8000 \text{ cm}^{-1}$ ; the permission  $-0.5 \text{ cm}^{-1}$ ; accuracy of wave number  $-0.1 \text{ cm}^{-1}$  on 2000 cm<sup>-1</sup>

же различные виды С<sub>sp3</sub>—H, С<sub>sp2</sub>—H, С<sub>sp</sub>—H, (O=) С—H-связей.

ИК спектры органических соединений подразделяют на три основных диапазона: 1) 4000... 2500 см<sup>-1</sup> — область валентных колебаний одинарных ковалентных связей Х—Н: О—Н, N—Н, С—Н, S—Н; 2) 2500...1500 см<sup>-1</sup> — область валентных колебаний кратных связей Х=Ү: Х=Ү, С=С, С=О, С=N, С=С, С=N; 3) 1500...500 см<sup>-1</sup> — область валентных колебаний одинарных ковалентных связей Х—Ү: С—С, С—N, С—О и деформационных колебаний одинарных ковалентных связей Х—Н: С—Н, О—Н, Н—Н.

В спектральном диапазоне (700...1500 см<sup>-1</sup>) находятся полосы поглощения скелета органических молекул, содержащих С—С, С—О и С—N-связи (для этого диапазона нехарактерны колебания, принадлежащие отдельным связям). Характер ИК спектра в этом диапазоне частот значительно варьирует в зависимости от небольших различий в ИК спектрах органических соединений, и каждое соединение имеет свой уникальный отличительный набор полос поглощения. Он может быть использован для идентификации молекул, имеющих ту же функциональную группу.

В спектральном диапазоне 1500...4000 см $^{-1}$  находятся все колебания основных функциональных групп органических соединений. Эти группы действуют изолированно и независимо от остальной части молекулы, поскольку их частоты поглощения изменяются незначительно при переходе от одного соединения к другому. Характеристическими могут быть полосы, соответствующие как валентным, так и деформационным колебаниям.

Поглощение в области 1400... 1300 см<sup>-1</sup> и 700 см<sup>-1</sup> обусловлено деформационными колебаниями СН<sub>3</sub>- и СН<sub>2</sub>-групп. Валентные колебания терминальной связи С=С соответствуют средней интенсивности полосы при 1640 см $^{-1}$ . Положение полосы поглощения СН<sub>2</sub>-группы при 800...700 см<sup>-1</sup> зависит от длины углеродной цепи и используется для обнаружения органических соединений, содержащих полиметиленовую цепь. области 3095...3010; 2975; В 3040...3010 см<sup>-1</sup> находятся валентные колебания С-Н-ароматических, гетероароматических,

небольших циклических и галогенированных алкильных групп.

Основной диапазон характерных полос органических соединений изменяется от 3100...3000 см<sup>-1</sup> для H—C; N—H; О—H-связей; 3100...2800 см<sup>-1</sup> — для C—H; –CH<sub>3</sub>-связей; 3040...3010 см<sup>-1</sup> — для =CH-связи; 1750...1700 см<sup>-1</sup> — для C=O-связи; 1690...1630 см<sup>-1</sup> — для C=N-связи; 1670... 1620 см<sup>-1</sup> — для C=C-связи; 1420—1410 см<sup>-1</sup> — для CH<sub>2</sub>=CH-связи; 1310...1295 см<sup>-1</sup> — для -CH=CH-связи; 1250...1200 см<sup>-1</sup> — для C<sub>sp3</sub>-C<sub>sp3</sub>-связи; 1260...1000 см<sup>-1</sup> — для C—O-связи; 1220... 1020 см<sup>-1</sup> — для C—N-связи; 1400...1300 см<sup>-1</sup> — для CH<sub>2</sub>-связи; 1640...1600 см<sup>-1</sup> — для C=C-C=C или C=C-C=C или C=C-C=O-связей; 1060...1950 см<sup>-1</sup> — для сопряженных двойных C=C=C-связей.

Поглощение в области 3000...2800 см<sup>-1</sup> детектируется в виде комплексной полосы поглощения. Положение полос в этой области сохраняется во всех типах алифатических углеводородов. Интенсивность полосы поглощения в этой области зависит от количества CH<sub>2</sub>- и CH<sub>3</sub>-групп в молекуле. Накопление CH<sub>2</sub>-групп повышает интенсивность полосы поглощения при 3000...2800 см<sup>-1</sup>, в то время как интенсивность полосы CH<sub>3</sub>-группы мало изменяется. Это свойство используют для количественного анализа углеводородов в анализируемых

образцах методом ИК спектроскопии. Таким образом, молекулярный состав шунгита является многокомпонентным и сложным; этот минерал содержит в своем составе многие функциональные группы органических соединений с различными типами химических связей, что обусловлено многокомпонентным органическим составом.

Эффективным методом при изучении взаимодействия шунгита и цеолита с водой является построение энергетического спектра (ЭС) воды, который дает информацию о средней энергии водородных связей. Экспериментальным путем установлено, что при испарении капли воды угол смачивания в уменьшается дискретно до нуля, причем диаметр капли изменяется незначительно. Путем измерений этого угла через равные интервалы времени определяется функциональная зависимость  $f(\theta)$ , которая обозначается спектром состояния воды. Для практических целей за счет измерения спектра состояния воды можно получить информацию об усредненном значении энергии водородных связей в пробе воды. Для этого авторы использовали модель У. Лукка, рассматривающую воду как ассоциированную жидкость, состоящую из взаимосвязанных О-Н...О-Н-групп [24]. Большая часть этих групп определяется энергией водородных связей (-E), а остальные свободны (E = 0). Функция распределения молекул Н<sub>2</sub>О по энергиям f(E) измеряется в электронвольтах (эВ<sup>-1</sup>) и изменяется с температурой.

Для практических расчетов функции f(E) используется экспериментальная зависимость между

поверхностным натяжением воды  $\theta$  и энергией водородных связей E между молекулами  $H_2O$ :

$$f(E) = \frac{14,33f(\theta)}{\left[1 - (1 + bE)^2\right]^2},$$

где  $b = 14,33 \ \exists B^{-1}; \theta = \arccos(1 - bE).$ 

Процесс характеризуется неравновесным испарением капель воды, поэтому используется термин "неравновесный энергетический спектр воды" (НЭС).

Разность  $\Delta f(E) = f(E_{\text{пр.воды}}) - f(E_{\text{контр.пр.воды}})$ характеризует "дифференциальный неравновесный энергетический спектр воды" (ДНЭС).

ДНЭС измеряется в милиэлектронвольтах (мэВ) и является показателем структурных изменений в воде, так как энергия водородных связей в пробах воды изменяется в зависимости от числа водородных связей между молекулами H<sub>2</sub>O в пробах воды, которые возникают в результате того, что различным образцам воды присущи различные межмолекулярные взаимодействия между ассоциативными элементами; перераспределение молекул Н<sub>2</sub>О в пробах воды по энергии представляет собой статистический процесс. Данным методом нами рассчитана средняя энергия водородных связей между молекулами H<sub>2</sub>O в образцах воды, которая составляет  $-0,1067 \pm 0,0011$  эВ.

Исследование методами НЭС- и ДНЭС-спектроскопии образцов воды, полученных после трехдневного контакта шунгита и цеолита с деионизи-

Таблица 3

Энергии водородных связей между молекулами H<sub>2</sub>O в образцах воды, полученных ДНЭС-методом\*, после трехдневного контакта с шунгитом и цеолитом

Table 3

<i>−E,</i> eV	Шунгит Shungite $[(-E_{value})/(-E_{total value})], %$	Цеолит Zeolite $[(-E_{value})/(-E_{total value})], %$	<i>−E,</i> eV	Шунгит Shungite $[(-E_{value})/(-E_{total value})], %$	Шунгит Shungite $[(-E_{value})/(-E_{total value})], %$
0,0937	2,85	6,3	0,1187	0	12,4
0,0962	8,8	6,3	0,1212	5,9	6,3
0,0987	5,9	0	0,1237	0	0
0,1012	11,8	12,4	0,1262	0	0
0,1037	11,8	6,3	0,1287	0	18,7
0,1062	0	6,3	0,1312	8,8	6,3
0,1087	0	0	0,1337	2,85	0
0,1112	5,9	0	0,1362	0	0
0,1137	11,8	0	0,1387	11,8	2,4
0,1162	11,8	6,3	—	—	—

Characteristics of spectra of water after 3 days infusion with shungite and zeolite, obtained by the DNES-method

\* Примечание. Показано распределение значений  $(-E_{value})/(-E_{total value})$  [%] молекул H<sub>2</sub>O в соответствии с энергиями водородных связей ( $-E_{value}$ ) относительно общей энергии водородных связей ( $E_{total value}$ ) в образцах воды. \* Notes: It was demonstrated the distribution of values [ $(-E_{value})/(-E_{total value})$ ], % molecules of H<sub>2</sub>O according to energies of hy-

drogen bonds ( $-E_{value}$ ) relative to the total energy of hydrogen bonds ( $E_{total value}$ ) in water samples



Рис. 7. Распределение значений ( $-E_{value}$ )/( $-E_{total value}$ ), % молекул H<sub>2</sub>O в соответствии с энергиями водородных связей ( $-E_{value}$ ) относительно общей энергии водородных связей ( $E_{total value}$ ) в ДНЭС-спектрах образцов воды после трехдневного контакта шунгита и цеолита с водой

Fig. 7. The distribution  $(-E_{value})/(-E_{total value})$ , % of  $H_2O$  molecules in water solution of shungite/zeolite according to energies of hydrogen bonds  $(-E_{value})$  to a total result of hydrogen bonds energy  $(E_{total value})$  in DNES-spectra after 3-day infusion

рованной водой, может также дать информацию о возможном числе водородных связей в ассоциатах воды, состоящих из О—Н...О—Н-групп и распределении молекул  $H_2O$  по энергиям водородных связей ( $-E_{value}$ ) относительно общей энергии водородных связей ( $E_{total value}$ ) в образцах воды (табл. 3). Результаты, полученные с помощью метода НЭС, были сверены с результатами, полученными методом ДНЭС.

Исследование образцов воды после трехдневного контакта шунгита и цеолита с деионизированной водой методом ДНЭС показали значения средней энергии ( $\Delta E_{\text{H...O}}$ ) водородных Н...О-связей между молекулами H<sub>2</sub>O, составляющие  $-0,0925 \pm$  $\pm 0,0011$  эВ для шунгита и  $-1,1901 \pm 0,0011$  эВ для цеолита. Для контрольного образца деионизированной воды это значение составляет -0,1162 эВ. Данная разница в значениях  $\Delta E_{\text{H...O}}$  между шунгитом и цеолитом свидетельствует о различии механизмов взаимодействия этих минералов с молекулами H<sub>2</sub>O, обусловленных различным компонентным составом, структурой (пористость, плотность, адсорбционная емкость).

Полученные результаты свидетельствуют о реструктуризации значений энергий водородных связей между индивидуальными молекулами  $H_2O$  со статистически достоверным увеличением локальных максимумов в ДНЭС-спектрах. Так, для значения 0,1387 эВ существует локальный максимум с положительным значением энергии как для шунгита, так и для цеолита.

ДНЭС-спектры водных растворов, содержащие катионы Ca<sup>2+</sup> в концентрации 0,1 моль/л, обладают локальным максимумом энергии при -0,1100 эВ и локальным минимумом при -0,1000 эВ. Для водных растворов, содержащих катионы Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, наблюдается аналогичный характер распределения локальных максимумов и минимумов в ДНЭС-спектрах, что свидетельствует о том, что найденная зависимость является универсальной.

ДНЭС-спектры образцов воды после контакта с шунгитом обладают локальным максимумом энергии при -0,1187 эВ и ло-

кальным минимумом при -0,0937 эВ. При изменении температуры воды средняя энергия водородных Н...О-связей в молекулах H<sub>2</sub>O изменяется, что приводит к статистическому перераспределению молекул H<sub>2</sub>O по энергиям в ДНЭС-спектрах [25]. В результате прослеживаются группы молекул H<sub>2</sub>O, в которых проявляется одинаковое распределение по энергиям. По данным экспериментальным зависимостям распределения значений  $[(-E_{\text{value}})/(-E_{\text{total value}})]$ , % молекул H<sub>2</sub>O в соответствии с энергиями водородных связей (-*E*<sub>value</sub>) относительно общей энергии водородных связей  $(E_{\text{total value}})$  в образцах воды построена графическая зависимость, выражающая математическую модель взаимодействия этих минералов с водой (рис. 7). Изученная закономерность изменения энергии водородных связей между молекулами H<sub>2</sub>O при обработке воды шунгитом и цеолитом важна для технологического использования этих минералов в качестве адсорбентов при производстве фильтров очистки воды.

#### Заключение

Согласно проведенному исследованию углеродсодержащий фуллереноподобный минерал шунгит и микропористый микрокристаллический алюмосиликатный минерал цеолит имеют сложную комплексную многокомпонентную молекулярную структуру. Эффективность использования этих двух природных минералов обусловлена обширным спектром ценных свойств (сорбционные, каталитические, восстановительные, бактерицидные, электропроводные), экологичностью, невысокой стоимостью материалов на основе шунгита и цеолита и технологий их получения и обработки, наличием обширной отечественной сырьевой базы, способствующей широкому использованию этих минералов в различных отраслях науки и техники. В результате исследований установлена математическая модель, описывающая взаимодействие шунгита и цеолита с водой, закономерность изменения энергии водородных связей между молекулами H<sub>2</sub>O при обработке воды шунгитом и цеолитом. Это позволяет понять, как эти минералы взаимодействуют с молекулами H<sub>2</sub>O для объяснения их физико-химических и адсорбционных свойств.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Научно-исследовательского центра медицинской биофизики (Болгария), грант № 234-RU.

#### Список литературы

1. **Мосин О. В.** Новые применения шунгита // Нанотехника. 2011. № 3 (9). С. 92—193.

2. Шалимов А. С., Ковалевский В. В., Обрезков О. Н. Сорбционные свойства шунгита // Неорганические материалы. 2004. Т. 40, № 4. С. 430—434.

3. **Мосин О. В.** Природный нанотехнологический минерал в водоподготовке // Нанотехнологии. Экология и производство. 2011. № 5 (12). С. 110—117.

4. Луговская И. Г., Ануфриева С. И., Герцева Н. Д., Крылова А. В. Глубокая очистка водных растворов от фенола с использованием шунгитовой породы // Журн. прикладной химии. 2003. Т. 76, № 5. С. 791—794.

5. **Mosin O. V., Ignatov I.** The structure and compositions of natural carbonaceous fullerene containing mineral shungite // International Journal of Advanced Scientific and Technical Research. 2013. Vol. 3, N. 1–12. P. 9–21.

6. Cascarini de Torre L. E., Fertitta A. E., Flores E. S., Llanos J. L., Bottani E. J. Characterization of shungite by physical adsorption of gases // The Journal of the Argentine Chemical Society. 2004. Vol. 92, N. 4–6. P. 51–58.

7. Подчайнов С. Ф. Минерал цеолит — умножитель полезных свойств шунгита // Сб. Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека // Материалы Первой всероссийской научно-практической конференции (3—5 октября 2006 г.) / под ред. Ю. К. Калинина. — Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. С. 6—74.

8. **Мосин О. В., Игнатов И.** Состав и структурные свойства фуллеренсодержащего минерала шунгит // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 1. С. 21—26. 9. Павлова И. Н., Илибаев Р. С., Дроздов В. А., Кутепов Б. И. Катионно-обменные формы гранулированного цеолита Х без связующих веществ — синтез и свойства // Химическая технология. 2011. № 4. С. 198—201.

10. Хазипова А. Н., Павлова И. Н., Григорьева Н. Г., Кутепов Б. И., Павлов М. Л., Басимова Р. А. Синтез и исследование свойств НNа-форм гранулированных цеолитов Y без связующих веществ // Химическая технология. 2012. № 1. С. 5–10.

11. **Травкина О. С., Кутепов Б. И., Павлов М. Л.** Синтезы порошкообразных цеолитов типов LTA и FAU из каолинов Просяновского, Глуховского и Кыштымского месторождений // Химическая технология. 2011. № 6. С. 332—336.

12. Коробицына Л. Л., Капокова Л. Г., Восмериков А. В., Величкина Л. М., Рябова Н. В. Синтез и свойства высокомодульных цеолитов // Химическая технология. 2010. № 1. С. 15—20.

13. **Парфенева Л. С., Волконская Т. И., Тихонов В. В.** Теплопроводность, теплоемкость и термоэдс шунгитового углерода // Физика твердого тела. 1994. Т. 36, № 4. С. 1150—1153.

14. **Мосин О. В., Игнатов И.** Минерал шунгит. Структура и свойства // Наноиндустрия. 2013. № 3 (41). С. 32—39.

15. **Хадарцев А. А., Туктамышев И. Ш.** Шунгиты в медицинских технологиях // Вестник новых медицинских технологий. 2002. Т. 9, № 2. С. 83—86.

16. Юшкин Н. П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // Докл. Акад. Наук СССР. 1994. Т. 337, № 6. С. 800—803.

17. **Калинин Ю. К.** Структура углерода шунгитов и возможности существования в нем фуллеренов // Химия твердого топлива. 2002. № 1. С. 20—28.

18. **Мосин О. В., Игнатов И.** Структура и свойства фуллеренсодержащего минерала шунгита // Наноматериалы и нанотехнологии. 2012. № 2. С. 25—36.

19. **Ignatov I., Mosin O. V.** The structure and composition of carbonaceous fullerene containing mineral shungite and microporos crystalline alumosilicate mineral zeolite // Nanotechnology Research and Practice. 2014. Vol. 1, N. 1. C. 30–42.

20. **Pleshakov V.** Computer models of icosahedral carbon nanostructures (shungite) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. P. 539–543.

21. Резников В. А., Полеховский Ю. С. Аморфный шунгитовый углерод — естественная среда образования фуллеренов // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26, Вып. 15. С. 94—102.

22. Некрасов К. В., Полеховский Ю. С., Семенов К. Н. Модифицирование природных шунгитов с получением смешанного наноуглеродного материала (MNS) // Журн. прикладной химии. 2005. Т. 78, № 6. С. 887–890.

23. Голубев Е. А., Рожкова Н. Н., Филиппов В. Н. АСМ-исследование агрегатов углеродных наночастиц из водных коллоидных растворов шунгитов и фуллеренов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 10. С. 47—51.

24. **Ignatov I., Mosin O. V.** Structural mathematical models describing water clusters // Journal of Mathematical Theory and Modeling. 2013. Vol. 3, N. 11. P. 72–87.

25. **Ignatov I., Mosin O. V.** The structure and composition of carbonaceous lullerene containing mineral shungite and microporous crystalline aluminosilicate mineral zeolite. Mathematical model of interaction of Shungite and zeolite with water molecules // Advances in Physics Theories and Applications. 2014. Vol. 28. P. 10–21.

I. **Ignatov**<sup>1</sup>, Doctor of European Academy of Natural Sciences (Hannover, Germany), Professor, Director of SRCMB, e-mail: mbioph@dir.bg,

**O. V. Mosin<sup>2</sup>**, Ph. D., Scientific Employer, e-mail: mosin-oleg@yandex.ru

<sup>1</sup> Scientific Research Center of Medical Biophysics (SRCMB), Sofia, Bulgaria

<sup>2</sup> Moscow State University of Applied Biotechnology, Russia

## Research of the Structural-Functional Properties of the Fullerene-Like Shungite and Micro-Crystalline Alumosilicate Mineral Zeolite by Elemental Analysis, TEM, IR and DNES Spectroscopy

The research is devoted to the structural-functional properties of the amorphous, uncrystallized, fullerene-like carbon containing natural mineral shungite (Zazhoginskoe Deposit, Karelia, Russia) and micro-crystalline alumosilicate mineral zeolite (Most, Bulgaria). It presents data on the nanostructure of these minerals, obtained with the use of elemental analysis, transmission electron microscopy (TEM method), IR and DNES spectroscopy. The measured average energy ( $\Delta E_{H...O}$ ) of hydrogen H...O bonds between  $H_2O$  molecules in the water samples after treatment of shungite and zeolite with water was  $-0,0925 \pm 0,0011$  eV for shungite and  $-1,1901 \pm 0,0011$  eV for zeolite. A regularity was revealed in the change of the energy of the hydrogen bonds between  $H_2O$  molecules in the process of water treatment by shungite and zeolite, with an increase of the local maxima in DNES spectra.

Keywords: shungite, zeolite, nanostructure, fullerens, TEM, NES, DNES

#### Introduction

Shungite and zeolite are minerals belonging to a new generation of the natural mineral sorbents (NMS). Shungite is an intermediate form between the amorphous carbon and the graphite crystal, containing carbon (30 %), silica (45 %) and silicate mica (about 20 %) [1].

Zeolites are alumosilicate minerals of sodium, potassium or other elements [2]. The natural zeolites are formed in the conditions of high temperatures and pressures, when volcanic rocks and ash layers react with the alkaline groundwater. As NMS shungite and zeolite are applied in chemical industry. Shungite has adsorption, bactericidal, catalytic, reduction-oxidation properties, as well as the ability to screen off the electromagnetic and radio radiations [3]. Initially shungite was mainly used, as a filer and substitute for the carbon coal coke in the blast furnace production of high-silicon cast iron, in ferroalloys melting, in production of heat-resistant paints and non-stick coatings, and as a filler in the rubber productions. Subsequently other new valuable properties of shungite were discovered – adsorption, bactericidal, catalytic, reduction-oxidation properties, as well as the ability of the shungite minerals to screen off the electromagnetic and radio radiations. Due to these properties shungite is used in various branches of science, industry and technology, for development on its basis of a big variety of new materials with nano-molecular structures - conductive paints, fillers for polymeric materials and rubbers, and carbon black substitutes, concrete, bricks, stuccoing plasters, asphalts, as well as the materials shielding off the radio-frequency and electromagnetic radiation. Shungite is an effective sorbent for cleaning of the sewage waters from many inorganic substances (heavy metals, ammonia, organochlorine compounds) and organic substances (phenols, dioxines, oil products, surfactants, etc.). Moreover,

shungite has bactericidal properties in relation to the pathogenic microflora in water [4, 5].

Due to their ability to absorb or pass through their skeleton the molecules of other chemical compounds, zeolites are used as a molecular sieve for separation of the mixes of gases and liquids [6]. Besides, the zeolites are also ion exchangers of a cation type, capable to extract heavy metals from water, and, in comparison with the synthetic pitches, they have higher selectivity to the cations of caesium, lead, cadmium and strontium. Zeolites are also efficient in relation to the organic compounds, for example, zeolite filtering reduces the concentration of benzapirene, the most widespread carcinogen in water, almost 230 times. Introduction of the zeolite filtering materials allows us to almost double the productivity of the water treatment works. Natural zeolites are used in the form of powders and filtering materials for purification of water from the surface-active substances, heavy metals, aromatic organic compounds, dyes, pesticides, colloidal and bacterial pollutions. But, the most efficient and technologically advantages applications of them are connected with the zeolite and shungite-based mixes with activated carbon and possible regeneration of the sorbents [7].

A wide range of properties of shungite and zeolite determines a search for new areas of industrial application of these minerals in science and technology which contributes to a deeper study of the structure with the use of the modern analytical methods. The aim of this work is investigation of the structural properties of shungite and zeolite for construction of a mathematical model of interaction of these minerals with water.

#### **Method of Experiment**

*Sample preparation.* The research was done with the samples of shungite obtained from Zazhoginsky Depos-

it (Karelia, Russia) and zeolite deposit in Most, Bulgaria. The samples were taken and analyzed in a solid form, in accordance with the requirements of the National Standard of the Russian Federal Agency for Technical Regulation and Metrology. The samples were put into 100 cm<sup>3</sup> hermetically sealed glass tubes after being washed in distilled  $H_2O$  and dried in crucible furnace, and homogenized in a homogenizer by mechanical grinding. For a decomposition of the shungite samples a system of microwave decomposition was used. The other methods of the samples' processing were washing in distilled  $H_2O$ , drying, and homogenization on cross beater mill of Retsch SK100 (Retsch Co., Germany) and Pulverisette 16 (Fritsch GMBH, Germany).

*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).* The mineral composition of shungite was studied by the inductively coupled plasma optical emission spectrometry *ICP-OES* on Agilent ICP 710-OES (Agilent Technologies, USA) spectrometer, equipped with plasma atomizer (in argon flow), Mega Pixel CCD detector, and 40 MHz free-running, aircooled RF generator, with spectral range of 67...785 nm; plasma gas flow: 1,5 1/min; output power: 700...1500 W.

**Elemental analysis.** The total amount of carbon  $(C_{\text{total}})$  in shungite was measured according to ISO 29541 standard using CHS-580 elemental analyzer (Eltra GmbH, Germany), equipped with electric furnace and IR-detector for combustion of 200 mg of solid homogenized sample in a flow of oxygen at the temperature T = +1500 °C.

**Transmission electron microscopy (TEM).** The structural studies were carried out with the use of JSM 35 CF (JEOL Ltd., Korea) device, equipped with X-ray microanalyzer of Tracor Northern TN, SE detector, thermomolecular pump, and tungsten electron gun (Harpin type W filament, USA); working pressure: 4...10 Pa; magnification: 300 000, resolution: 3,0 nm; accelerating voltage: 1...30 kV; sample size: 60...130 mm.

*IR spectroscopy.* IR spectra of shungite were obtained on Fourier-IR Brucker Vertex spectrometer (Brucker, Germany) (spectral range: average IR - 370...7800 cm<sup>-1</sup>; visible - 2500...8000 cm<sup>-1</sup>; resolution - 0,5 cm<sup>-1</sup>; accuracy of the wave number - 0,1 cm<sup>-1</sup> per 2000 cm<sup>-1</sup>).

**NES and DNES methods.** NES and ONES methods were used for estimation of the energy of the hydrogen bonds of shungite zeolite solutions in water in order to evaluate the mathematical model of interaction of these minerals with water. The device designed in NITsMB (Sofia, Bulgaria) measured the angle of evaporation of the water drops from 72° down to 0°. The main estimation criterion was the average energy ( $\Delta E_{\text{H...O}}$ ) of the hydrogen O...H bonds between individual H<sub>2</sub>O molecules in the aqueous samples. The water spectrum was recorded in the range of  $\Delta E_{\text{H...O}} = 0,08...0,1387$  eV or  $\lambda = 8,9...13,8$  urn with the use of a specially developed computer program.

#### **Results and their discussion**

Structural properties and composition of shungite and zeolite. Shungite and zeolite represent a new generation of PMS. Shungite is a metastable allotropic form of carbon with high level of carbonization (carbon metamorhism), being on a prior to the graphite stage of coalification [8]. Alongside with carbon, the shungite (Tablel) contains SiO<sub>2</sub> (57,0 %), TiO<sub>2</sub> (0,2 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,0 %), FeO (0,6 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,49 %), MgO (1,2 %), MnO (0,15 %), K<sub>2</sub>O (1,5 %), S (1,2 %) (Table 1). The product obtained after a thermal firing of shungite (shungizite) at T = 1200...1400 °C contained small amounts of V (0,015 %), B (0,004 %), Ni (0,0085 %), Mo (0,0031 %), Cu (0,0037 %), Zn (0,0076 %), Co (0,00014 %) As (0,00035 %), Cr (0,72 %), Zn (0,0076 %), and other elements.

Zeolite is an aluminosilicate mineral from an aluminosilicate skeleton with alkaline-earth metal of sodium, potassium or other elements [9]. The crystalline structure of the zeolites is formed by tetrahedrons  $- [AlO_4]^{2-}$  and  $[SiO_4]^{2-}$  linked to each other via their common vertices, the negative charges of which are compensated for by cations ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ), which in most cases are capable of a cation exchange in the water solutions. In between the crystalline framework there are the hydrated positive ions of the alkali and alkaline earth metals - sodium, potassium, calcium, and, less frequently, magnesium, barium, strontium, compensating for the carcass charge and water molecules. The tetrahedrons  $[AlO_4]^{2-}$  and  $[SiO_4]^{2-}$  form the secondary structural units, such as six-membered rings, fivemembered rings, truncated octahedra, etc: (fig. 1). As a result the zeolite framework composes interacting channels and cavities forming a porous structure with a pore size of 0, 3... 1, 0 nm [10]. The sizes of the channels are sufficient enough for penetration of the organic molecules and cations and their total volume is 50 %. The average size of the crystal lattice of the zeolite varies from 0,5 up to 30  $\mu$ m.

Common chemical formula of zeolites:

$$\operatorname{Me}_{2/n}[(\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3)_x(\operatorname{SiO}_2)_y] \cdot z\operatorname{H}_2\operatorname{O},$$

where Me — is a cation of an alkali metal (n - its valency); x, y - molar ratios of the oxides of silicon and aluminum in the zeolite framework, indicating the amount of the cation exchange positions in the structure  $(y = 2 - \infty)$ ; z - amount of water.

Currently, over 30 varieties of natural zeolites are known, but only some of them form large deposits (80 % of concentrates) suitable for industrial processing [11]. The synthetic zeolites [12] have a composition and crystal structure similar to the natural zeolites.

The element composition of the analyzed zeolite from Most (Bulgaria) (table 2) is similar to that of shungite, except for the carbon, which does not occur in zeolite, and some other elements. The amounts of the basic elements (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, S) comprising this mineral, differ from shungite: their content is higher than in shungite, except for TiO<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>O, the content of which in zeolite is decreased. The content of microelements V (0,0272 %), Co (0,0045 %), Cu (0,0151 %), As (0,0025 %), Zn (0,1007 %), Ba (0,0066 %) is increased in the zeolite, in comparison with shungite (table 2).

The physical and chemical properties of shungite and zeolite have been well studied [13]. Density of shungite is 2,1...2,4 g/cm<sup>3</sup>; porosity — up to 5 %; compressive strength — 1000...1200 kgf/cm<sup>2</sup>; conductivity coefficient — 1500 SI/m; thermal conductivity coefficient — 3,8 W/mK, adsorption capacity —  $15...20 \text{ m}^2/\text{g}$ . Density of zeolite — 1,7...2,1 g/cm<sup>3</sup>; porosity — 50 %; adsorption capacity is 5 m<sup>2</sup>/g; an average pore size — 0,4...0,6 nm.

Shungites and zeolites differ by composition of their mineral matrix (aluminosilicate, siliceous, carbonate), and shungites, in addition, by the amount of carbon in the schungite samples. The shungite minerals with silicate mineral basis are divided into the low-carbon (up to 5 % C), medium-carbon (5...25 % C), and high-carbon schungites (25...80 % C) [14]. The sum of (C + Si) in shungites of the Zazhoginskoe Deposit generally varies within 83...88 % as shown in Fig. 2. The molar ratios of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the aluminosilicate framework of the zeolite are equal to ~2...3.

The crystals of the crushed, fine ground shungite possess strong bipolar properties. This results in a high adhesion, and shungite's ability to mix with almost all organic and inorganic substances. Besides, shungite has a broad spectrum of bacterecidal properties; the mineral is actively adsorptive to some bacterial cells, phages, and pathogenic saprophytes [15].

The research of the ultra-thin sections of shungite by transmission electron microscopy (*TEM*) and scanning electron microscopy (*SEM*) in the absorbed and back-scattered electrons [16] showed that the shungite carbon was uniformly distributed in the silicate framework from fine dispersed quartz crystals with dimensions of 1...10 urn (fig. 3).

According to the research, the carbonaceous material of shungite is a product of a high degree of carbonization of the hydrocarbons. Its elemental composition (wt. %): C - 98,6...99,6; N - 0,15...0,5; (H + O) - 0,15...0,9. At a virtually constant elemental composition of shungite, the carbonaceous matter demonstrates variability of its structure - both the molecular and su-

pramolecular, as well as the surface, and the porous structures [17]. The shungite carbon contains hollow, multilayer fullerene-like spherical globules with diameter of ~10...30 nm, comprising inclusive packages of smoothly curved carbon layers forming the nanopores (fig. 4). The globule structure is stable in relation to the phase transitions in the other shungite carbon allotropic forms. Fullerene-like globules can contain from a few dozen up to several hundred carbon atoms, and vary in shapes and sizes [18].

The carbonaceous matter of shungite has structural anisotropy and shows a significant increase of diamagnetism at low temperatures typical for the crystals formed by fullererie molecules (fullerites) [19]. The fullerites are molecular crystals with a faced-centered cubic (FCC) lattice size of 1,42 nm, the number of the nearest neighbors -12 and the distance between them -1 nm. The density of a fullerite is  $1,7 \text{ g/cm}^3$ , which is slightly lower than that of shungite  $(2,1...2,4 \text{ g/cm}^3)$  and graphite  $(2,3 \text{ g/cm}^3)$ . The fullerene molecules can comprise 24, 28, 32, 36; 50, 60, 70, etc. carbon atoms. The fullerenes with the number of carbon atoms of n < 60are unstable. The higher fullerenes containing more carbon atoms (n < 400) are formed in insignificant quantities and often have rather complex isomer composition [20]. The carbonaceous material of shungite in its composition contains fullerenes (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>74</sub>, C<sub>76</sub>,  $C_{84}$  etc.), and fullerene-like structures, as separate and as well as the ones related to minerals [21].

Currently the work is under way aimed to modify the natural shungites in order to produce mixed nanocarbon materials and increase the aggregate stability of the carbon nanoparticles [22] in the aqueous colloidal solutions of shungites and fullerenes [23]. The prospects for development of the fullerene synthesis are associated with the peculiarities of the chemical structure of the fullerene molecules — the three dimensional analogues of the aromatic structures and presence of a big number of the double conjugated bonds and reaction centers on a closed carbon sphere. Possessing high electronegativity, the fullerenes act in chemical reactions as strong oxidizing agents. By attracting to themselves the radicals of different chemical nature, the fullerenes can form a wide class of chemical compounds with different physical-chemical properties. So far, about 3 thousand compounds based on fullerenes have been synthesized.

Studying of the shungite and zeolite structures by the methods of IR, NES and DNES spectroscopy. The methods for studying the structure of the zeolite and shungite include TEM, SEM, diffraction analysis, IR spectroscopy, etc. IR spectra may be obtained, as a rule, with the amount of 0,5...3,0 mg of the sample, i.e. significantly less than required for nuclear magnetic resonance (NMR). In contrast to NMR, measurement of IR-spectra is possible for solid compounds, which

makes possible a study of even insoluble solid substances and minerals.

By the method of IR-spectroscopy within the range of the vibrations in the crystal lattice of zeolite and shungite it is possible to obtain information on the composition of the mineral and its components, and on the structure of the framework, particularly the lattice ratio type of  $C/SiO_2$  or  $SiO_2/Al_2O_3$ , as well as on the nature of the surface of the structural groups, which often serve as adsorption and catalytically active sites.

The electromagnetic wave absorption in the infrared region (400...4000 nm) is due to the vibrational motion of the molecules associated with the changes in the chemical bond lengths (stretching vibrations, v) or bond angles between the atoms (deformation vibrations,  $\delta$ ). The IR spectrum of the carbon containing organic compound ranges from 400...4000 cm<sup>-1</sup> and allows us to identify these compounds. However, often the interpretation of the natural carbon-containing minerals is difficult due to their multi-component composition and numerous oscillations in trie samples. Furthermore, the number of the absorption bands in the IR spectra of complex compounds may differ from the number of the normal molecular vibrations due to occurrence of additional bands, overtones, component frequencies, and overlapping lines caused by the Fermi resonance.

The research of shungite with the use of the method of IR spectroscopy revealed presence of at least seven main bands in the IR-spectrum of shungite, detected at 2,90; 3,18; 3,32; 6,13; 7,14; 8,59; 9,21  $\mu$ m (wavelength,  $\lambda$ ), or 3448; 3141; 3016; 1630; 1400; 1164 and 1086 cm<sup>-1</sup> wave number (k) corresponding to the oscillations of various organic group types in shungite (fig. 6).

Interpretation of the IR spectra of the organic samples reveals that the most informative ares the region of 2500...1500 cm<sup>-1</sup> and the region of 4000...2500 cm<sup>-1</sup>. Analysis of the first of them allows us to detect presence in the sample of the unsaturated carbon-containing compounds: C=C, C=C, C=O, C=N, C=N, as well as the aromatic and heteroaromatic compounds. The absorption bands in the region of 4000–2500 cm<sup>-1</sup> can identify the functional groups as O–H, N–H, S–H, as well as various types of  $C_{sp3}$ –H,  $C_{sp2}$ –H,  $C_{sp}$ –H, (O=) C–H bonds.

The IR spectra of the organic compounds can be divided into three main bands: 1) 4000...2500 cm<sup>-1</sup> — the area of stretching of vibrations of the single bonds X—H: O—H, N—H, C—H, S—H; 2) 2500...1500 cm<sup>-1</sup> — the area of stretching of vibrations of the multiple bonds X=Y, X=Y: C=C, C=O, C=N, C=C, C=N; 3) 1500...500 cm<sup>-1</sup> — the area of stretching the vibrations of single bonds X—Y: C—C, C—N, C—O and de-

formation vibrations of the single bonds X-H: C-H, O-H, H-H.

In the spectral band  $(700...1500 \text{ cm}^{-1})$  there are the absorption bands of the skeleton of the organic molecules containing C—C, C—O, and C—N bonds (for this band oscillations belonging to separate bonds are not typical). The nature of the IR spectrum in this frequency range vanes significantly with small differences in the IR spectra of the organic compounds, as each compound has its unique distinctive set of the absorption bands. It can be used for identification of the molecules having the same functional group.

In the spectral range of  $1500...4000 \text{ cm}^{-1}$  there are all the fluctuations of the basic functional groups of the organic compounds. These groups act isolated and independently of the rest of the molecule, as their absorption frequencies change insignificantly during transition from one compound to another. Characteristic may be the bands corresponding to both the stretching and bending vibrations.

Absorption in the area of  $1400...1300 \text{ cm}^{-1}$  and  $700 \text{ cm}^{-1}$  is due to the deformation oscillations of CH<sub>3</sub>- and CH<sub>2</sub>-groups. The stretching vibrations of the terminal C=C bond correspond to the average intensity of the band of 1640 cm<sup>-1</sup>. The position of the band of adsorption of CH<sub>2</sub>-group at 800...700 cm<sup>-1</sup> is dependent on the carbon chain length and is used to detect the organic compounds containing the polymethylene chain. In the area of 3095...3010; 2975; 3040...3010 cm<sup>-1</sup> there are stretching vibrations of C—H aromatic, heteroaromatic, small cycles, and halogenated alkyl groups.

The main band of the characteristic bands of the organic compounds changes front 3100...3000 cm<sup>-1</sup> for H–C–; N–H–; O–H bonds; 3100...2800 cm<sup>-1</sup> – for C–H; –CH<sub>3</sub> bonds; 3040...3010 cm<sup>-1</sup> – for =CH bonds; 1750...1700 cm<sup>-1</sup> – for C=O bonds; 1690...1630 cm<sup>-1</sup> – for C=N bonds; 1670... 1620 cm<sup>-1</sup> – for C=C bonds; 1420...1410 cm<sup>-1</sup> – for CH<sub>2</sub>=CH bonds; 1310...1295 cm<sup>-1</sup> – for –CH=CH bonds; 1250...1200 cm<sup>-1</sup> – for C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp3</sub> bonds; 1260...1000 cm<sup>-1</sup> for C–O-bonds; 1220...1020 cm<sup>-1</sup> – for C–N-bonds; 1400...1300 cm<sup>-1</sup> – for CH<sub>2</sub> bonds; 1640...1600 cm<sup>-1</sup> – for C=C–C=C or C=C–C=O bonds; 1060...1950 cm<sup>-1</sup> for conjugated double C=C=C bonds.

Absorption in the area of  $3000...2800 \text{ cm}^{-1}$  is detected as a complex band absorption. Position of the bands in this area is preserved in all the types of the aliphatic hydrocarbons. The intensity of the bands of absorption depends on the number of CH<sub>2</sub>- and CH<sub>3</sub>-groups in a molecule. Accumulation of CH<sub>2</sub>- groups increases the intensity of the absorption band at  $3000...2800 \text{ cm}^{-1}$ , whereas the intensity of the band of the CH<sub>3</sub>-group changes little. This property is used for a quantitative analysis of the hydrocarbons in the

analyzed samples by IR spectroscopy. Thus, the carbonaceous composition of shungite is multicomponent and complex; this mineral contains in its composition many functional groups of the organic compounds with different types of bonds, which is due to its complex organic composition.

An effective method for studying interaction of shungite and zeolite with water is construction of the energy spectrum (ES) of water, which provides information on the average energy of the hydrogen bonds. It was established experimentally that during evaporation of watef droplet the contact angle  $(\theta)$  decreases discretely down to zero, whereas the diameter of the droplet changes insignificantly. By measuring of this angle with regular time intervals a functional dependence  $f(\theta)$ can be determined, which is designated by SWS. For practical purposes by measuring of SWS it is possible to obtain information about the average energy of the hydrogen bonds in an aqueous sample. For this purpose the model of W. Luck is used, which considers water as an associated liquid, consisting of O-H...O-H groups [24]. Most of these groups is determined by the energy of the hydrogen bonds (-E), while the other ones are free (E = 0). The function of distribution of H<sub>2</sub>O molecules by energies f(E) is measured in electronvolts  $(eV^{-1})$  and may vary under the influence of temperature.

For calculation of function f(E) the experimental dependence between the water surface tension ( $\theta$ ) and the energy of the hydrogen bonds (E) between the molecules of H<sub>2</sub>O is used:

$$f(E) = \frac{14,33f(\theta)}{\left[1 - (1 + bE)^2\right]^2},$$

where  $b = 14,33 \text{ eV}^{-1}$ ;  $\theta = \arccos(1 - bE)$ .

The process is characterized by non-equilibrium evaporation of water droplets, therefore the term "non-equilibrium energy spectrum of water" (*NES*) is applied.

The difference  $\Delta f(E) = f(E_{\text{samples of water}}) - f(E_{\text{control sample of water}})$  characterises the "differential non-equilibrium energy spectrum of water" (DNES).

DNES is measured in milielectronvolts (meV) and is a measure of the changes in the structure of water, because the energy of the hydrogen bonds in the water samples differ due to different numbers of the hydrogen bonds between the H<sub>2</sub>O molecules in the water samples, which may result from the fact that different samples of water have different structures and composition and various intermolecular interactions — various associative elements, etc. Redistribution of H<sub>2</sub>O molecules in the water samples by energy is a statistical process. By using this method we calculated the average energy of the hydrogen bonds ( $\Delta E_{H_{-O}}$ ) between the H<sub>2</sub>O molecules in the water samples, which is equal to  $\Delta E_{\text{H}...O} = -0,1067 \pm 0,0011 \text{ eV}.$ 

The research by the methods of NES and DNES spectroscopy of the water samples obtained after a 3-day contact of shungite and zeolite with the deionized water, may also provide information about the possible number of the hydrogen bonds in the water associates consisting of O-H...O-H groups and distribution of H<sub>2</sub>O molecules by the energies of the hydrogen bonds ( $-E_{value}$ ) in relation to the total energy of the hydrogen bonds ( $E_{total value}$ ) in the water samples (table 3). The results obtained by NES method were checked with the results obtained by DNES method.

A study of the water samples after a 3-day contact of shungite and zeolite with deionized water by the DNES method showed the average energy ( $\Delta E_{\text{H...O}}$ ) of H...O hydrogen bonds between H<sub>2</sub>O molecules, equal to +0,0925 ± 0,0011 eV for shungite and -1,1901 ± 0,0011 eV for zeolite. For the control sample of the deionized water this value was -0,1162 eV. This difference in values of  $\Delta E_{\text{H...O}}$  between zeolite and schungite testifies to the difference between the mechanisms of interaction of these minerals with H<sub>2</sub>O molecules due to different component composition and structure (porosity, density, adsorption capacity).

The results also testify to the restructuring of the energy values among the individual  $H_2O$  molecules with a statistically reliable increase of the local maxima in DNES spectra. Thus, for the value of -0,1387 eV there is a local maximum with positive energies for both shungite and zeolite.

*DNES* spectra of the aqueous solutions containing cations of  $Ca^{2+}$  in concentration of 0,1 mol/l have a local maximum energy at eV -0,1100 and a local minimum at -0,1000 eV. For the aqueous solutions containing cations Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> a similar distribution pattern of the local maximums and minimums in *DNES* spectra is observed, which suggests that the discovered dependence is universal.

DNES spectra of the samples of water after a contact with shungite have a local maximum energy at -0,1137 eV and the local minimum at -0,0987 eV. When the temperature of water is changed, the average energy of the hydrogen H...O bonds in the molecules of H<sub>2</sub>O also changes, leading to a statistical redistribution of H<sub>2</sub>O molecules by energies in DNES spectra [25]. As a result their groups are traced, in which similar distribution by energies is revealed. According tb the experimental dependences of distribution of values  $[(-E_{\text{value}})/(-E_{\text{total value}})]$ , % of H<sub>2</sub>O molecules in accordance with the energy of the hydrogen bonds  $(-E_{value})$ in relation to the total energy of the hydrogen bonds  $(E_{\text{total value}})$  in the water samples, a graphic dependence expressing the mathematical model of interaction of water with the minerals was constructed (fig. 7). The

studied regularity of change in the energy of the hydrogen bonds between  $H_2O$  molecules after treatment by shungite and zeolite is important for the industrial application of these minerals as adsorbents for production of water purification filters.

#### Conclusion

According to the study, the carbon-containing fullerene-like mineral shungite and microporous crystalline aluminosilicate mineral zeolite have a complex multicomponent molecular composition. The efficiency of the use of these two natural minerals is stipulated by a high range of their valuable properties (absorption, catalytic, antioxidant, regenerative), high environmental safety and relatively low cost of the filters based on shungite and zeolite, as well as availability of an extensive domestic raw material base of shungite and zeolite deposits, facilitating application of the minerals in various branches of science and technologies. As a result of the studies the foundation for the mathematical model describing the interaction of these two minerals with water was established, describing the regularity in the change of energy of the hydrogen bonds between the H<sub>2</sub>O molecules, when water is treated by shungite and zeolite. This allows us to understand better, how these minerals interact with H<sub>2</sub>O molecules in the water solutions and explain the physical-chemical and adsorption properties of these minerals.

This work was implemented with the financial support of the Scientific Research Center of Medical Biophysics (Bulgaria), grant number 234-RU.

#### References

1. Mosin O. V., New applications of shungite, *Nanotechnics*, 2011, no. 3 (9), pp. 92–193.

2. Shalimov A. S., Kovalevsky V. V., Obrezkov A. B. The sorption properties of shungite, *Inorganic Materials*, 2004, vol. 40, no. 4, pp. 430–434.

3. **Mosin O. V.,** Natural mineral nanotechnology in water treatment, *Nanotechnology Environmental and Production*, 2011, no. 5 (12), pp. 110–117.

4. Lugovskaya I. G., Anufrieva S. A., Gertsev N. D., Krylova A. B., Deep cleaning of aqueous solutions of phenol using schungite rock, *Journal Applied Chemistry*, 2003, vol. 76, no. 5, pp. 791–794.

5. Mosin O. V., Ignatov I., The structure and compositions of natural carbonaceous fullerene containing mineral shungite, *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research*, 2013, vol. 3, no. 11–12, pp. 9–21.

6. Cascarini de Torre L. E., Fertitta A. E., Flores E. S., Llanos J. L., Bottani E. J. Characterization of shungite by physical adsorption of gases, *The Journal of the Argentine Chemical Society*, 2004. V. 92.  $N_{2}$  4/6. P. 51–58.

7. **Podchaynov S. F.** Mineral zeolite — a multiplier of useful properties shungite. Shungites and human safety, in *Proceedings of the First All-Russian scientific-practical conference* (3–5 October 2006) / Ed. J. K Kalinin. Petrozavodsk:

Karelian Research Centre of Russian Academy of Sciences. 2007. P. 6–74 [in Russian].

8. Mosin O. V., Ignatov I., Composition and structural properties of fullerene analogous mineral shungate, *Nano and Microsyctem Technique*, 2013, no. 1, pp. 32–40 [in Russian].

9. Pavlova I. N., Ilibaev R. S., Drozdov V. A., Kutepov B. I., Cation exchange form granulated zeolite X without binders — synthesis and properties, *Chemical technology*, 2011, no. 4, p. 198—201.

10. Hazipova A. N., Pavlova I. N., Grigorieya N. G., Kutepov B. I., Pavlov M. L., Basimova R. A. Synthesis and research of properties HNa-granular forms of zeolite Y without bindersy, *Chemical technology*, 2012, no. 1, pp. 5–10.

11. **Travkina O. S., Kutepov B. I., Pavlov M. L.,** The synthesis of powdered zeolite types LTA and FAU Prosyanovskogo of kaolin, and the fantastic Kyshtym deposits, *Chemical technology*, 2011, no. 6, pp. 332–336.

12. Korobitsina L. L., Zakharov L. G., Vosmerikov A. V., Velichkina L. M., Ryabov N. V., Synthesis and properties of high modulus zeolites, *Chemical technology*, 2010, no. 1, pp. 15–20.

13. **Parfen'eva L. S.,** Electrical conductivity of shungite carbon, *Solid State Physics*, 1994, vol. 36, no. 1, pp. 234–236.

14. Mosin O. V., Ignatov I., Mineral schungite. Structure and Properties, *Nanoindustry*, 2013, no. 3 (41), pp. 32–39.

15. **Khadartsev A. A., Tuktamyshev I. S.,** Shungites in medical technologies, *Vestnik Novih Medicinskih Technologii*, 2002, vol. 9, no. 2, pp. 83–86 [in Russian].

16. Jushkin N. P., Globular supramolecular structure shungite: data scanning tunneling microscopy, *Reports. Acad. Science USSR*, 1994, vol. 337, no. 6, pp. 800–803 [in Russian].

17. Kalinin Yu. K., The structure of the shungite carbon and possibility of the presence of fullerenes, *Solid State Chemistry*, 2002, no. 1, pp. 20–28.

18. Mosin O. V., Ignatov I., Structure and properties of fullerene-containing mineral shungite, *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2012, no. 2, pp. 25–36.

19. **Ignatov I., Mosin O. V.,** The structure and composition of carbonaceous fullerene containing mineral shungite and microporos crystalline alumosilicate mineral zeolite, *Nanotechnology Research and Practice*, 2014, vol. 1, no. 1, pp. 30–42.

20. **Pleshakov V.,** omputer models of icosahedral carbon nanostructures (shungite), *J. Appl. Cryst.*, 2014, vol. 47, pp. 539–543.

21. **Reznikov V. A., Polehovsky Yu. S.,** Shungite amorphous carbon — the natural environment of fullerene, *Technical Physics Letters*, 2000, vol. 26, no. 15, pp. 689—693.

22. Nekrasov K. V., Polehovsky Yu. S., Semenov K. N., Modification of natural shungite nanocarbon to produce a mixed material (MNS), *Journal. Applied Chemistry*, 2005, vol. 78, no. 6, pp. 887–890.

23. Golubev E. A., Rozhkov N. N., Filippov V. N., AFM study of aggregates of carbon nanoparticles from aqueous colloidal solutions shungites and fullerenes, *Surface. X-ray, Synchrotron and Neutron Studies*, 2007, no. 10, pp. 47–51.

24. **Ignatov I., Mosin O. V.,** Structural mathematical models describing water clusters, *Journal of Mathematical Theory and Modeling*, 2013, vol. 3, no. 11, pp. 72–87.

25. **Ignatov I., Mosin O. V.,** The structure and composition of carbonaceous fullerene containing mineral shungite and microporous crystalline aluminosilicate mineral zeolite. Mathematical model of interaction of shungite and zeolite with water molecules, *Advances in Physics Theories and Applications*, 2014, vol. 28, pp. 10–21.

В. К. Смолин, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: niiis@niiis.nnov.ru ФГУП "ФНПЦ НИИ измерительных систем им. Ю. Е. Седакова", г. Нижний Новгород

## ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Поступила в редакцию 25.01.2016

Кремний является наиболее востребованным материалом полупроводниковой микроэлектроники. Наряду с монокристаллическим кремнием при решении задач повышения функциональной сложности полупроводниковых приборов и требований к их специфическим характеристикам особое внимание уделяется нанокомпозитам, к которым относится и пористый кремний. В статье дан обзор основных сведений о пористом кремнии. Рассмотрены вопросы технологии изготовления пористого кремния, его структурные свойства и характеристики, особенности применения при изготовлении полупроводниковых приборов и других изделий электронной техники, методы стабилизации их характеристик.

**Ключевые слова:** кремний, пористый кремний (ПК, por-Si), нанокристаллит, гетероструктура, фотолюминесценция, буферный слой, гетероэпитаксия, пористость, микросистемная техника

#### Введение

Кремний является основным материалом современной электроники: на его основе изготавливаются 95 % интегральных схем и свыше 90 % полупроводниковых приборов и устройств. Достоинством материала является то, что он может быть получен в разных структурных модификациях (монокристаллической, аморфной, поликристаллической, микрокристаллической, пористой), каждая из которых обладает уникальным набором свойств, совместима друг с другом и с технологическими процессами кремниевой технологии.

В настоящее время исследователи при решении задач повышения функциональной сложности и степени интеграции приборов, увеличения их быстродействия и радиационной стойкости проявляют большой интерес к свойствам нанокомпозитов, что обусловлено возможностью создания на основе таких новых материалов элементов с желаемыми физическими и химическими свойствами.

Классическим примером многокомпонентной квантово-размерной системы является пористый кремний (ПК, или por-Si). В идеальном случае por-Si содержит кремниевые микрокристаллиты и поры. В зависимости от методики изготовления он может содержать также включения аморфного кремния, кремниевых оксидов и даже кремнийорганических соединений в результате обработки в органических смесях.

Принципиальное значение в нанокомпозитах имеют размер и форма частиц, их объемная доля, а также свойства поверхности. Существенная модификация свойств обусловлена ограничением движения носителей заряда в частицах, весьма развитой поверхностью нанокомпозитных сред, изменением электромагнитных полей, действующих на каждый атом среды, по сравнению с объемными материалами.

Впервые пористый кремний был получен в середине 1950-х годов А. Улиром в ходе исследования процессов анодной электрохимической обработки пластин монокристаллического кремния в электролитах на основе водных растворов плавиковой кислоты. В 1990 г. Л. Кэнхэм обнаружил достаточно эффективную фотолюминесценцию пористого кремния при комнатной температуре в видимой области спектра, что явилось побудительным мотивом к интенсификации изучения свойств пористого кремния [1, 2].

Пористый кремний классифицируют условно по нескольким группам:

- макропористый (размер пор > 50 нм; пористость ~5...30 %);
- мезопористый (размер пор 2...50 нм; пористость 30...70 %);
- микропористый (размер пор <2 нм; пористость ~70...90 %).</li>

Пористый кремний в зависимости от условий травления обладает широким интервалом значений удельного сопротивления  $(10^{-2}...10^{11}$  Ом · см), диэлектрической проницаемости (1,75...12) и показателя преломления (1,2...3,5) [2]. Это означает, что пористый кремний может быть использован в качестве как полупроводниковых, так и диэлектрических слоев в приборах микро-, нано- и оптоэлектроники, а также для приложений в сенсорике, биосенсорике и солнечных батареях [3]. Поэтому поиск новых способов получения por-Si, а также совершенствование имеющихся технологий синтеза таких структур представляется актуальной задачей сегодняшнего дня.

## Способы получения пористого кремния и его основные свойства

Основным способом получения ПК является низкотемпературная электрохимическая обработка монокристаллического кремния в растворах на основе плавиковой кислоты [4, 5]. В этом процессе можно контролировать размер и глубину пор, пористость слоя (отношение объема, занимаемого порами, к общему объему пористого слоя), а при изменении состава электролита можно в определенной степени управлять составом поверхности пор.

В процессах электрохимической обработки в качестве анода служит кремниевая пластина, которая помещается в электрохимическую ячейку. Основой электролита является плавиковая кислота (HF) с различными органическими добавками, которые хорошо смачивают поверхность кремния (чаще используют этанол С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН). В качестве катода используется электрод, материал которого не взаимодействует с плавиковой кислотой (например, платина или спектрально-чистый графит). Электрохимическую ячейку изготавливают из материалов, устойчивых к действию HF, например из фторопласта. Для получения ПК используется также метод Унно-Имаи, в котором кремниевая пластина устанавливается между двумя платиновыми электродами [6]. Основой электрохимической ячейки является фторопластовая ванна, содержащая два независимых объема электролита, в каждом из которых находится платиновый электрод. При подаче напряжения на платиновые электроды на анодной стороне кремниевой пластины формируется слой ПК; на катодной стороне кремниевой пластины, обращенной к платиновому катоду, при определенных условиях происходят изменения поверхностного слоя.

Для получения слоев ПК используется также метод химического окрашивающего травления, который проводится без приложения внешнего электрического поля [5, 7, 8]. При этом в состав травителя наряду с плавиковой кислотой вводится сильный окислитель, например KNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> [9]. Слои пористого кремния, полученные химическим травлением, могут успешно применяться как альтернатива пористым слоям, полученным электрохимическим травлением, в случаях, когда необходимо создание пористого слоя на большой площади.

Освещение кремниевой подложки в процессе электрохимического травления усиливает вклад реакции диспропорционирования в образование мезопористыех слоев ПК. На подложках *n*-типа проводимости ПК практически всегда получают при освещении, поскольку свет обеспечивает достаточную концентрацию дырок на границе кремния с электролитом [5]. Наибольшую пористость слоев ПК получают при наиболее интенсивном освещении в широком спектральном диапазоне (ртутная лампа без фильтра), причем спектральный состав излучения существенно не влияет на пористость. В работе [9] исследовались свойства ПК, полученного при освещении подложки излучением HeNe лазером на длине волны 632,8 нм при интенсивности света 1100 мВт/см<sup>2</sup>.

Пористый слой, сформированный на поверхности монокристаллической пластины Si, обычно содержит кластеры и квантовые нити кремния нанометровых размеров, поверхность которых частично окислена, частично покрыта атомами водорода и гидроксильными группами [10, 11].

Структура наружных и внутренних поверхностей слоя ПК не одинакова. Если на наружной поверхности наблюдаются равномерно распределенные поры примерно одинакового размера, то на поверхности, примыкающей к подложке, просматриваются канавки, разделенные достаточно большими (десятки микрометров) островками. При этом канавки и островки оказываются пронизанными нанометровыми порами, размер перегородок между порами приблизительно равен диаметру пор [12].

Наличие слабых кремний-водородных связей на поверхности пор обусловливает нестабильность свойств ПК во времени. Постепенное окисление пористого слоя при его хранении на воздухе за счет разрушения связей Si—H и их замена кремнийкислородными связями, а также гидроксильными группами приводит к снижению фотолюминесценции, ухудшает сорбционные характеристики материала [13].

В пористом кремнии в ходе электрохимического травления возможно получать квантовые точки и нити, элементы с различной фрактальной размерностью. Среди основных факторов, приводящих к существенной модификации свойств, отмечают ограничение движения носителей заряда, весьма развитую поверхность, изменение электромагнитных полей, действующих на каждый атом среды (локальных полей), по сравнению с объемными материалами [14].

В работе [15] продемонстрирована принципиально новая технология получения слоев ПК с наночастицами серебра на поверхности монокристаллического Si при использовании низкоэнергетической высокодозовой имплантации. Имплантация проводилась ионами Ag+ с энергией 30 кэВ при дозе облучения 1,5 · 10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> и плотности тока в ионном пучке 4 мкА/см<sup>2</sup> на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Рассматриваемая технология фомирования ПК в отличие от химических подходов обладает тем преимуществом, что может быть достаточно легко интегрирована в индустриальный современный процесс совершенствования технологии изготовления микросхем.

Возможные способы управления упругонапряженным состоянием слоев ПК рассмотрены в работах [16, 17]. Слои ПК различной толщины формировались на подложках КДБ-12 (001) анодной обработкой в 10 %-м водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты. После формирования слоя ПК установлено, что в нем действуют сжимающие напряжения. При постоянной плотности анодного тока эти напряжения практически линейно убывают с толщиной слоя ПК; обнаружена сильная немонотонная зависимость деформации от плотности анодного тока. Монокристаллический каркас слоя ПК претерпевает тетрагональную деформацию, обусловленную наличием тонкого аморфного кремния на поверхности и стенках структуры, а также естественным окислением пористой структуры.

Формирование слоев ПК различной толщины с последующим окислением и дополнительной терморадиациационной обработкой позволяет варьировать микро- и макропараметры профиля, на котором создаются элементы МЭМС. Характерной особенностью таких элементов является высокая механическая прочность, что важно для динамических элементов. На рисунке приведена деформированная кремниевая пластина со слоем окисленного пористого кремния, иллюстрирующая повышенную механическую прочность композиции.

Повышение радиационной стойкости нанопористых слоев (размер пор 4...5 мкм, пористость 70 %) прежде всего связано с чрезвычайно развитой поверхностью ПК (до 1000 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>) за счет образования нанокристаллов, границы которых могут выступать как область эффективного стока с последующей аннигиляцией радиационных дефектов. Также при взаимодействии высокоэнергетичных ионов с элементами пористой структуры возможна передача энергии не только отдельным атомам, но и целым кластерам. Подобный механизм приема энергии, обусловленной изменением фононного спектра в кремниевых наноструктурах, увеличивает радиационную стойкость. При переходе к размерам нанокристаллитов кремния 10...20 нм происходит фиксируемое увеличение их радиационной стойкости. Данный факт, по всей видимости, связан с пространственной локализацией первичных радиационных дефектов (компонентов пар Френкеля) внутри зоны их безактивационной рекомбинации [18].



Пластина кремния со слоем окисленного ПК толщиной ~2,5 мкм. Радиус кривизны ~15,8 м (выпуклая сторона с оксидным слоем). Электролит для формирования ПК: HF :  $H_2O$  :  $(CH_3)_2CHOH = 1 : 1 : 2$ ; плотность тока 5...15 мА/см<sup>2</sup>. Коробление пластин обусловлено быстрой скоростью нагрева-охлаждения при термическом оксидировании. Время изготовления пластины — ноябрь 1997 г.; снимок выполнен в августе 2015 г.

A silicon plate with a layer of the oxidized PS with thickness ~2,5  $\mu$ m. Radius of curvature ~15,8 m (the convex side is with the oxide layer). Electrolyte for PS formation: HF : H<sub>2</sub>O : (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH = 1 : 1 : 2 current density 5...15 mA/cm<sup>2</sup>. The distortion of the plates is caused by a high speed of heating-cooling during the thermal oxidation. Time of manufacture of the plate — November, 1997; the picture was made in August, 2015

Одной из важнейших характеристик ПК является пористость. Для ее определения наиболее часто используется окислительно-гравиметрический метод [19]. Погрешность гравиметрического метода при малых толщинах (до 10 мкм) пористого слоя и больших пористостях (более 70 %) может достигать 15...20 %. Размер пор, их форма, а также толщина пористого слоя определяются методами электронной микроскопии, эллипсометрией, термопрометрией, а также методами, основанными на изотермическом поглощении газа, комбинационном рассеянии света, малоугловом рентгеновском рассеянии [18, 20, 21].

В работе [22] для измерения пористости предложен оптико-акустический имерсионный метод неразрушающей диагностики, основанный на лазерном возбуждении широкополосных акустических импульсов и их регистрации с высоким временным разрешением после прохождения через исследуемый образец. Предложенный метод используется для определения пористости и толщины слоя ПК, причем пористость может быть измерена локально. Метод обеспечивает измерение пористости с погрешностью не хуже 5 %.

Контроль степени однородности строения слоев ПК может проводиться по измерению интенсивности отраженного света с различных участков поверхности до и после деформирования подложки со слоем ПК [23].

## Основные направления применения пористого кремния

Перспективы применения слоев ПК в приборах и устройствах электроники обусловлены такими факторами, как технологичность, совместимость с различными технологиями нано- и микроэлектроники, многофункциональность [4].

Открытие в конце прошлого века интенсивной фотолюминесценции ПК привело к развитию методов создания пористого кремния и освоению новых направлений его практического использования. Эффективность первых электролюминесцентных приборов была невелика  $(10^{-5} \%)$  [5], фотолюминесцентные и электролюминесцентные структуры быстро деградировали. В настоящее время удалось выяснить причины старения светоизлучающего ПК и наметить пути создания стабильных во времени структур [24, 25]. Прогнозы, сделанные авторами работы [26], говорят, что реально поднять квантовую эффективность электролюминесцентных ПК ячеек до 10 %.

Абсолютный предельный КПД фотоэлектрического преобразователя (ФЭП) солнечной энергии на основе монокристаллического кремния составляет 25...27 % [27]. При построении кремниевых ФЭП третьего поколения применяется стратегия увеличения числа запрещенных зон исходного материала [28]. В 2008 г. ученые Университета штата Делавер (США) сообщили о создании на основе подобной структуры кремниевого фотоэлектрического преобразователя с КПД 42,8 %. Применение в конструкции ФЭП на кремниевой подложке слоев пористого нанокристаллического кремния, широкозонного карбида кремния, диэлектрических покрытий из фторидов или оксидов редкоземельных элементов позволяет повысить его эффективность практически до уровня ФЭП на основе арсенида галлия при сохранении преимуществ традиционной технологии изготовления кремниевых ФЭП [29].

Следует отметить, что использование ПК, обладающего в отличие от других наноструктурированных материалов биосовместимостью, весьма привлекательно в медикобиологической отрасли для терапии (для направленной доставки лекарств), диагностики различных заболеваний, ортопедии и тканевой инженерии [30].

В последнее время интенсивно ведутся исследования в области одного из наиболее актуальных направлений водородной энергетики — разработки портативных топливных элементов малой мощности (микротопливных элементов, МТЭ). На основе МТЭ, обладающих большой энергоемкостью и высоким КПД, создается новое поколение источников питания различных автономных электронных устройств мощностью порядка 0,5...20 Вт. В этих конструкциях ПК выполняет функции газораспределительного электрода и, одновременно, каркаса всей конструкции [4, 31—35].

Для создания дискретных полупроводниковых приборов и интегральных схем применение ПК возможно в следующих вариантах.

1. Повышение структурного совершенства кремниевых подложек за счет увеличения эффективности геттерирования и снижения в них концентрации ростовых и технологических микродефектов. Обработка кремниевых подложек включает электрохимическое формирование слоя ПК, облучение его ионами и последующее удаление этого слоя. Перед ионным облучением подложки упруго деформируют изгибом так, чтобы их рабочая сторона была вогнутой, а последующее ионное облучение и удаление пористого кремния осуществляют одновременно путем ионно-плазменного травления [36].

2. При гетероэпитаксии пленок полупроводниковых материалов на монокристаллические подложки основной причиной, препятствующей росту качественных эпитаксиальных слоев, является рассогласование периодов решеток материалов пленки и подложки, а также различие температурных коэффициентов линейного расширения. Перспективны в роли буферных слоев материалы с пористой структурой, поскольку в этом случае "податливая" подложка подстраивается под постоянную решетки растущего кристалла и снимает напряжения внутри него [37—39]. В рамках модели Гилмера показано [40], что реализуется механизм эпитаксии путем образования метастабильных зародышей на краю пор с последующим их разрастанием по периметру и формированием тонкого сплошного нависающего слоя.

В работе [41] использован сложный буферный слой на основе ПК (10 мкм), формируемого электрохимическим травлением в растворах на основе плавиковой кислоты, применение которого приводит к снижению концентрации электрически активных дефектов в пленках GaN (~1 мкм) на подложках Si и повышению их электрической однородности. При использовании буферного слоя ПК фоточувствительность ИК диодов на основе РbTе возрастает на 1...2 порядка [42].

3. Для создания кремниевых приборов, работающих при высоких напряжениях, существует необходимость в диэлектрических слоях толщиной более 10 мкм. Однако диэлектрические пленки SiO<sub>2</sub>, получаемые окислением обычного кремния, не могут быть толще нескольких микрометров. При термическом окислении ПК за счет развитой системы пор молекулы кислорода способны проникнуть на всю толщину ПК и привести к полному его окислению. Процесс формирования диэлектрических пленок с использованием пористых слоев происходит при температурах более низких, чем при традиционном термическом окислении кремния, и сочетается с процессами диффузии, окисления и эпитаксии, процессами ионной имплантации [43].

4. В качестве одного из способов изготовления КНИ-структур предложен способ прямого сращивания рабочей пластины и пластины-носителя [44, 45]. В [46] предложено перед термокомпрессионным соединением в рабочей пластине со стороны, контактирующей со слоем диэлектрика пластины-носителя, путем анодной обработки в растворе фтористоводородной кислоты формировать ориентированные нормально к поверхности пластины области пористого кремния на глубину не менее толщины приборного слоя, а после термокомпрессионного соединения пластин и утонения рабочей пластины осуществлять термическое окисление пористого кремния.

5. В основе FIPOS-технологии (полная изоляция пористым окисленным кремнием) лежит формирование на монокристаллической подложке локальных островков *n*-типа, разделенных участками *p*-типа в результате ионной имплантации бора и водорода. С помощью электрохимической обработки области кремния с дырочной проводимостью, расположенные между островками и непосредственно под ними, превращаются в ПК. Последующее окисление пластины осуществляется во влажном кислороде при температуре 1000 °С.

В рассматриваемом методе создания КНИструктур, несмотря на простоту технологии, существуют ограничения на максимальные топологические размеры кремниевых островков. Эти ограничения обусловлены особенностями бокового селективного анодирования слоя *n*+-типа, который находится между эпитаксиальной пленкой и подложкой. Экспериментально установлена возможность управления процессом селективного анодирования *n*+-слоя под кремниевыми островками, имеющими ширину 80...100 мкм. Однако после термического окисления в центральной части таких островков образовывались трещины. Максимальная ширина кремниевого островка, которая гарантирует полное окисление ПК и отсутствие трещин, равна 50...60 мкм. Применение данной технологии для массового производства КНИ ИМС крайне проблематично по той причине, что схема изготавливаемого прибора должна быть согласована с топологией КНИ-структур на приобретаемой пластине кремния [47].

Высокая удельная поверхность позволяет использовать ПК для создания датчиков влажности,

газовых, химических и биологических сенсоров. Принцип действия таких датчиков основан на влиянии внешних молекул на электронное состояние поверхности, что в случае ПК приводит к высокой чувствительности. Обычно такие датчики фиксируют изменение емкостных, проводящих, импульсных переходных характеристик, люминесцентных свойств ПК при наличии в контролируемой среде заданных молекул [5, 48, 49].

Структуры на основе частично окисленного ПК характеризуются необычными электрофизическими и высокими сенсорными свойствами к воздействию полярных молекул (сероводорода, ацетона). Пары углеводородов изменяют оптические свойства и цвет слоя ПК, который обладает долговременной памятью воздействия [50].

Фталоцианины металлов используются в качестве газочувствительных слоев микродатчиков концентрации. Конструктивно чувствительные элементы выполняются в виде планарных резисторов с контактами типа встречно-штыревой структуры. Исследования показали [51, 52], что осаждение пленок фталоцианина меди на предварительно сформированный слой ПК на монокристаллической подложке позволило стабилизировать механические напряжения и газочувствительные характеристики сенсоров, повысить почти в два раза процент выхода годных.

Высокая химическая активность пористого кремния (ПК в 10...100 раз травится быстрее, чем монокристаллический кремний) позволяет формировать 3D-конструкции для микросистемной техники. В [53] предложен способ формирования мембран в монокристаллической кремниевой подложке, для чего через окна на неработающей стороне подложки формируют слой ПК, а на рабочей стороне подложки создают отверстия до пористого кремния и удаляют ПК травлением в растворе.

В работе [54] сообщается о применении структур, содержащих слои ПК, для регистрации электромагнитного сверхвысокочастотного излучения.

#### Заключение

Наноструктурированный кремний является материалом с широким спектром потенциальных применений, уникальные свойства которого порождены эффектом квантово-размерного связывания в нанокристаллах. Соответствующий выбор режимов его получения и термообработки обеспечивает формирование в монокристаллическом кремнии областей, обладающих диэлектрическими или проводящими свойствами. Процесс получения ПК хорошо совместим с традиционными базовыми операциями планарно-эпитаксиальной технологии на кремнии, просто реализуется и может быть автоматизирован.

Однако ПК обладает существенным недостатком, который сдерживает его практическое применение, — нестабильность оптических и электрофизических характеристик. Это требует значительного внимания при рассмотрении процессов модификации и пассивации слоев пористого кремния.

#### Список литературы

1. **Кашкаров П. К.** Необычные свойства пористого кремния // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 1. С. 102—107.

2. Зимин С. П. Пористый кремний — материал с новыми свойствами // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8, № 1. С. 101—107.

3. Ищенко А. А., Фетисов Г. В., Асланов Л. А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: Физматлит, 2011. 495 с.

4. Астрова Е. В., Нечитайлов А. А., Забродский А. Г. Кремниевые технологии для микротопливных элементов // International Scientitic Jornal for Alternative Energy and Ecology (ISYAEE). 2007. № 2 (46). С. 60–65.

5. **Трегулов В. В.** Пористый кремний: технология, свойства, применение. Рязань: Ряз. гос. ун-т им. С. А. Есенина. 2011. 124 с.

6. Зимин С. П., Преображенский М. Н., Зимин Д. С. Формирование двухсторонней пористой структуры при электрохимическом травлении кремния методом Унно— Имаи // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 1. С. 24—29.

7. Белик Т. Ю. Особенности пористого кремния, полученного химическим травлением // Материалы электронной техники. 2012. № 4. С. 65—66.

8. **Горячев Д. Н., Беляков Л. В., Сресели О. М.** О механизме образования пористого кремния // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34. Вып. 9. С. 1130—1134.

9. Кошевой В. Л. Исследование кристаллического пористого кремния, полученного методом электрохимического травления с использованием подсветки HeNe лазера // Молодой ученый. 2015. № 10. С. 233—236.

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 р-типа методами XANES и ИК-спектроскопии // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. Вып. 9. С. 1229—1234.

11. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Голощапов Д. Л., Середин П. В., Полуместная К. А., Мараева Е. В., Солдатенко С. А., Юраков Ю. А., Домашевская Э. П. Состав и реакционная способность нанопорошков пористого кремния // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 10. С. 1—6.

12. Назарова Е. М., Юзова В. А., Гаврилов В. В. Контроль свободных слоев пористого кремния в технологии

изготовления микроэлектронных сенсоров // Ползуновский вестник. 2011. № 3/1. С. 140—143.

13. 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. Т. 82. Вып. 2. С. 150—152.

14. Юзова В. А., Левицкий А. А., Харлашин П. А. Развитие технологии получения и исследования пористого кремния // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2014. Vol. 1. С. 92—112.

15. Степанов А. Л., Трифонов А. А., Осин Ю. Н., Валеев В. Ф., Нуждин В. И. Новая технология формирования пористого кремния имплантацией ионами металла // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 11. С. 119—123.

16. Синегубко Л. А., Скупов В. Д., Смолин В. К. Повышение прочности полупроводниковых структур слоями пористого кремния // Тез. докл. II Российского симпозиума "Процессы тепло-массопереноса и рост монокристаллов и тонкопленочных структур", 22—24 сентября 1997 г., Обнинск: ГНЦ РФ ФЭИ. 1997. 130 с.

17. **Скупов В. Д., Смолин В. К.** Особенности упругонапряженного состояния слоев пористого кремния на монокристаллических подложках // Микроэлектроника. 2003. Т. 32. № 6. С. 471—473.

18. **Медетов Н. А.** Радиационные процессы в кремниевых наноструктурах // Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Национальный исследовательский университет "МИЭТ". 2013. 308 с.

19. Нечитайлов А. А., Астрова Ю. А., Кукушкина С. Ю. Окислительно-гравиметрическая порометрия макропористого кремния // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. Вып. 10. С. 1254—1258.

20. Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М.: ГИТТЛ, 1953. 456 с.

21. **Ратников В. В.** Определение пористости синтетических опалов и пористого кремния рентгеновским методом // Физика твердого тела. 1997. Т. 39, № 5. С. 956—958.

22. Жаркий С. М., Карабутов А. А., Пеливанов И. М. и др. Исследование слоев пористого кремния лазерным ультразвуковым методом // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. Вып. 4. С. 485—489.

23. Скупов В. Д., Смолин В. К. Способ контроля однородности слоев пористого кремния на монокристаллическом кремнии. Пат. РФ 2119694, опубл. БИ № 27-98.

24. **Середин П. В.** Фотолюминесцентные свойства пористого кремния и способы их модификации // Молодой ученый. 2012. № 10. С. 17—23.

25. **Трегулов В. В.** Улучшение и стабилизация оптических характеристик пористого кремния // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки. 2013. № 2 (170). С. 130—136.

26. Collins R. T., Fauchet P. M., Tischler M. A. Porous silicon: From luminescence to LEDs // Phys. Today. 1997. Vol. 50. P. 24–31.

27. **Латухина Н., Чепурнов В., Писаренко Г.** Новые перспективы старых материалов: кремний и карбид кремния // Электроника: НТБ, 2013. № 4 (00126). С. 105—110. 28. **Green M. A.** Silicon solar cells: evolution, high efficiency design and efficiency enhancements // Semiconductor. Science, and Technology. 1993. N. 1. P. 1–12.

29. Яровой Г. П., Латухина Н. В., Рогожин А. С., Гуртов А. С., Ивков С. В., Миненко С. И. Кремниевые фотопреобразователи для космической и авиационной отрасли // Изв. Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14, № 1 (2). С. 521–524.

30. Ксенофонтова О. И., Васин А. В., Егоров В. В. и др. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. Вып. 1. С. 67—78.

31. Гринберг В. А., Скундин А. М. Микротопливные элементы: современное состояние и перспективы развития (обзор) // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 9. С. 1027—1043.

32. Забродский А. Г., Гуревич С. А. Микро- и нанотехнологии для портативных топливных элементов // Четвертая российская конференция "Физические проблемы водородной энергетики". Санкт-Петербург, 26—28 ноября 2007, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, II-05. 2007. С. 1—2.

33. Юзова В. А., Меркушев Ф. Ф., Ляйком Е. А. Формирование сквозных структур с различной пористостью на толстых пластинах монокристаллического кремния / Материалы электронной техники. 2014. № 1 (65). С. 8—12.

34. **Гринберг В., Скундин А., Нижниковский Е.** Современное состояние и тенденции развития микротопливных элементов // Современная электроника. 2012. № 1. С. 10–15.

35. **Чуриков А. В., Иванищев А. В., Запсис К. В., Сыче**ва В. О., Гамаюнова И. М. Топливные элементы, использующие борогидридное топливо // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9, № 3. С. 117—127.

36. Левшунова В. Л., Перевощиков В. А., Скупов В. Д., Чигиринский Ю. И. Способ обработки кремниевых подложек. Пат. РФ № 2172537, опубл. 20.08.2001.

37. Султанов А. О., Каргин Н. И., Гусев А. С., Сафаралиев Г. К., Рындя С. М. Получение эпитаксиальных пленок полупроводниковых соединений на пористых подложках (обзор) // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2013. № 2. С. 106—112.

38. Бондаренко В. П., Троянова Г. Н., Левченко В. И., Постнова Л. И. Пористый кремний как универсальный буферный слой в гетероэпитаксиальных структурах // Сб. докл. Междунар. научной конф. "Актуальные проблемы физики твердого тела" ФТТ-2005. Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники. 2005. С. 399—400.

39. Романов С. И., Кириенко В. В., Соколов Л. В., Машанов В. И., Ламин М. А. Способ получения структуры "полупроводник на пористом кремнии". Пат. РФ № 2123218, опубл. 10.12.1998.

40. Новиков П. Л., Александров Л. Н., Двуреченский А. В., Зиновьев В. А. Механизм эпитаксии кремния на пористых слоях кремния // Письма в ЖТЭФ. 1998. Т. 67. Вып. 7. С. 512—517.

41. Бузынин Ю. Н., Дроздов Ю. Н., Дроздов М. Н. и др. Гетероэпитаксиальные пленки GaN на подложках кремния с буферными слоями на основе пористого материала // Изв. РАН. Сер. физическая. 2008. Т. 72, № 11. С. 1583—1587.

42. Беляков Л. В., Захарова И. Б., Зубкова Т. Н., Мусихин С. Ф., Рыков С. А. Исследование ИК фотодиодов на основе РbTe, полученных на буферном подслое пористого кремния // ФТП. 1997. Т. 31, № 1. С. 93—95.

43. **Мустафаев А. Г., Мустафаев А. Г.** Разработка структур кремний на изоляторе на основе пористого кремния // Электронный научный журнал "Исследовано в России". С. 1027—1037. URL: http://zhumal.ape.relarn.ru/articles/ 2008/093.pdf.

44. Тимошенков С. П., Прокопьев Е. П. Особенности процесса прямого соединения пластин кремния // Ма-териаловедение. 1999. № 5. С. 43—45.

45. **Maszara W. P., Goetz G., Cavigilia A., Mc. Kitterick J. B.** Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator // J. Appl. Phys. 1986. V. 64, N. 10. P. 1943–1950.

46. Скупов В. Д., Смолин В. К. Способ изготовления кремниевых структур со скрытым диэлектрическим слоем. Пат. РФ 2151446, опубл. 20.06.2000.

47. Бондаренко В. П., Яковлева В. А. и др. КНИ-структуры на основе окисленного пористого кремния // Микроэлектроника. 1994. Т. 23. Вып. 6. С. 61—66.

48. Скупов В. Д., Смолин В. К. Применение пористого кремния в технологии создания МЭМС // Наукоемкие проекты и высокие технологии — производству 21 века. Сб. докл. XXIV Российской научно-технической конференции молодых ученых и специалистов (30—31 марта 2005 г., Пенза) / Под ред. А. В. Блинова. Пенза: ФНПЦ ФГУП НИИФИ, 2005. 144 с.

49. Тимошенков С. П., Гаев Д. С., Бойко А. Н., Горшкова Н. М. Применение пористого кремния при создании газопоглощающих структур в составе МЭМС // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 2. С. 35—38.

50. Bilenko D., Belobrovaja O., Jarkova E., Coldobanova O., Mysenko I., Khasina E., Polyanskaya V., Melnikova T., Smirnov V., Filippova G. In sity measurement of porous silicon // Sensor. Actuar. A. 2000. Vol. 79 P. 147—152.

51. Скупов В. Д., Смолин В. К. Стабилизация механических напряжений в органических полупроводниковых пленках объемной локализацией // Тез. докл. Ш межгосударственного семинара "Структурно-морфологические основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий", г. Обнинск, ИАТЭ, 14—16 июня 1995 г. С. 25—26.

52. Скупов В. Д., Смолин В. К. Способ изготовления полупроводникового датчика состава газов. Пат. РФ № 20656026, БИ № 23-96.

53. Скупов В. Д., Перевощиков В. А., Шенгуров В. Г. Способ формирования мембран в монокристаллической кремниевой подложке. Пат. РФ 2099813, опубл. 20.12.1997.

54. Ашмонтас С., Градаускас И., Загадский В. и др. Детекторы сверхвысокочастотного электромагнитного излучения из пористого кремния // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 14. С. 8—14.

## **Porous Silicon: Current State and Prospects for Development**

Silicon is one of the most demanded materials in the semiconductor microelectronics. Besides the single-crystalline silicon, special attention is attracted to the nanostructures, including porous silicon, expected to solve the tasks of improvement of the functional complexity of the semiconductor devices and their specific characteristics. The article reviews the principal data on the porous silicon, the questions of its production, its structural properties and characteristics, specific features of its application in the semiconductor devices and other electronic products, and the methods of stabilization of their characteristics.

**Keywords:** silicon, porous silicon (PS, por-Si), nanocrystallite, heterostructure, photoluminescence, buffer layer, heteroepitaxy, porosity, microsystem engineering

#### Introduction

Silicon is the main material for electronics: 95 % of the integrated circuits and over 90 % of the semi-conductor devices and products are made on its basis. An advantage of the material is that it can be obtained in different structural forms (monocrystal, amorphous, polycrystalline, microcrystalline, and porous forms), each of which has a unique set of properties, is compatible with each other and with the technological processes of the silicon technology.

Due to the increasing functional complexity and degree of integration of the devices, increase of their speed and radiation resistance, the researchers demonstrate big interest in the properties of the nanocomposites, which is explained by the opportunities for development of the elements with the desirable physical and chemical properties on the basis of such materials.

A classical example of a multicomponent quantumdimensional system is the porous silicon (PS or por-Si). In an ideal case por-Si contains silicon microcrystallites and pores. Depending on the manufacturing technology it can contain inclusions of the amorphous silicon, silicon oxides and even organic-silicon compounds as a result of processing in the organic mixes.

For the nanocomposites of primary importance are the size and the form of the particles; their volume share, and also the surface properties. An essential modification of the properties is determined by a restriction for movement of the charge carriers in the particles, with a rather ramified surface of the nanocomposite environments, change of the electromagnetic fields operating on each atom of the environment, in comparison with the bulk materials.

For the first time the porous silicon was received in mid 1950s by A. Ulir during research of the anode electrochemical processing of the monocrystal silicon plates in the electrolytes on the basis of the water solutions of the hydrofluoric acid. In 1990 L. Canham discovered a rather effective photoluminescence of the porous silicon at a room temperature in the visible spectrum, which became an incentive for intensification of the studies of its properties [1, 2].

The porous silicon is conditionally classified in several groups:

- macroporous silicon (pores >50 nm; porosity ~5...30 %);
- mesoporous silicon (pores of 2...50 nm; porosity 30...70 %);
- microporous silicon (pores <2 nm; porosity ~70...90 %).</li>

Depending on etching, the porous silicon has a wide interval of the specific resistance  $(10^{-2}...10^{11} \Omega \cdot cm)$ , dielectric permeability (1,75...12) and index of refraction (1,2...3,5) [2]. This means, that it can be used as semi-conductor and dielectric layers in the devices of micro-, nano- and optoelectronics, for applications in sensorics, biosensorics and solar batteries [3]. Therefore, a search for new ways of obtaining of por-Si, and also improvement of the technologies of synthesis of such structures is a topical task.

# Ways to obtain porous silicon and its basic properties

The basic way to obtain PS is a low-temperature electrochemical processing of the monocrystal silicon in the solutions on the basis of hydrofluoric acid [4, 5]. In the process it is possible to control the size and depth of the pores, porosity of a layer (relation of the volume occupied by the pores to the total volume), and by a change of the composition of the electrolyte one can control the composition of the surface.

In case of electrochemical processing the role of the anode is played by a silicon plate located in an electrochemical cell. The basis of the electrolyte is hydrofluoric acid (HF) with various organic additives, which moisten well the silicon surface (usually, ethanol,  $C_2H_5OH$ ). For the cathode an electrode is used, the material of which does not interact with the hydrofluoric acid (for example, platinum or spectroscopically pure graphite). The electrochemical cell is made

of the materials resistant to HF action, for example, fluoroplastic. For obtaining of PS the Unno-Imai method is also used, in which the silicon plate is placed between two platinum electrodes [6]. The basis of the electrochemical cell is a fluoroplastic bath containing two independent volumes of electrolyte, in each of which there is a platinum electrode. When voltage is supplied to the platinum electrodes, on the anode side of the silicon plate a PS layer is formed; on the cathode side of the silicon plate turned to the platinum cathode, certain surface changes occur.

For obtaining of PS layers a chemical coloring etching is also used, which is done without an external electric field [5, 7, 8]. At that, a strong oxidizer, for example,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  [9] is introduced into the composition of the etchant alongside with the hydrofluoric acid. The layers of the porous silicon received by chemical etching can be successfully applied as an alternative to the porous layers obtained by electrochemical etching in cases, when creation of a porous layer on a big area is necessary.

Illumination of a silicon substrate during the electrochemical etching strengthens the contribution of disproportioning in the formation of the mesoporous PS layers. On the substrates of *n*-type PS is obtained under illumination, because light ensures sufficient concentration of the holes on the border of the silicon and the electrolyte [5]. The greatest porosity of the PS layers is obtained under an intensive illumination in a wide spectral range (a mercury lamp without a filter), at that, the spectral composition of radiation essentially does not influence the porosity. In [9] the properties were investigated of the PS received as a result of illumination of HeNe substrate by a laser with the wavelength of 632.8 nm and light intensity of 1100 mW/cm<sup>2</sup>.

The porous layer formed on the surface of a monocrystal Si plate, usually contains clusters and quantum threads of silicon of the nanometer sizes, the surface of which is partially oxidized and partially covered by the atoms of hydrogen and hydroxyl groups [10, 11].

The structure of the external and internal surfaces of the PS layer is not identical. If ori the external surface the evenly distributed pores of roughly identical size are observed, on the surface adjoining the substrate there are flutes divided by rather big (tens of micrometers) islets. At that, the flutes and the islets appear to be penetrated by the nanometer pores, and the size of the partitions between the pores is approximately equal to the diameter of the pores [12].

Presence of weak silicon-hydrogen bonds on the surface of the pores causes instability of the PS properties. Gradual oxidation of the porous layer during its storage in the air due to destruction of Si-H bonds and their replacement with the silicon-oxygen bonds and hydroxyl groups leads to a decrease of the photoluminescence, and worsens the sorption characteristics of a material [13].

During an electrochemical etching in porous silicon we can obtain quantum dots and threads, elements with different fractal dimensions. Among the factors leading to modification of the properties are restriction of movement of the charge carriers, ramified surface, change of the electromagnetic local fields, operating on each atom of the environment, in comparison with the bulk materials [14].

In [15] a new technology is demonstrated for obtaining of the PS layers with nanoparticles of silver on the surface of a monocrystal Si with the use of a lowenergy high-dose implantation, which was done by ions of Ag+ with energy of 30 keV, irradiation dose of  $1,5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> and current density in the ion beam of 4  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> on ILU-3 ion accelerator at a room temperature. The considered technology for formation of PS, unlike the chemical approaches, has that advantage that it can be easily enough integrated into the industrial process of improvement of the microcircuits' manufacturing technologies.

Possible ways for control of the elastic stress state of the PS layers are considered in [16, 17]. The PS layers of various thicknesses were formed on KDB-12 (001) substrates by anode processing in 10 % aqueous-alcoholic solution of the hydrofluoric acid. After formation of a PS layer a compressive stress was discovered in it. At a constant density of the anode current these stresses practically linearly decreased with the thickness of a PS layer; a strong non-monotonid dependence of the deformation on the density of the anode current was discovered. The monocrystal skeleton of the PS layer underwent a tetragonal deformation caused by the presence of thin amorphous silicon on the surface and walls of the structure, by natural oxidation of the porous structure.

Formation of the PS layers of various thicknesses with oxidation and additional thermal radiation processing allows us to vary the micro- and macroparameters of the profile, on which MEMS elements are created. A prominent feature of the elements is their high mechanical durability, which is important for the dynamic elements. Fig. 1 presents a deformed silicon plate with a layer of the oxidized porous silicon, illustrating higher mechanical durability of the composition.

Increase of the radiation resistance of the nanoporous layers (the size of pores of 4...5  $\mu$ m, porosity of 70 %) is connected with an extremely ramified surface of PS (up to 1000<sup>3</sup>) at the expense of formation of nanocrystals, the borders of which can act as the area of an effective drain with annihilation of the radiation defects. Also due to interaction of the high-energy ions with the elements of the porous structure an energy transmission to separate atoms and whole clusters is

possible. Such a mechanism of reception of energy is determined by a change of the background spectrum in the silicon nanostructures and it increases the radiation resistance. During transition to the sizes of silicon nanocrystals of 10...20 nm a recorded increase of their radiation resistance occurs. The given fact is, most likely, connected with a spatial localization of the primary radiation defects (components of Frenkel pairs) inside their zone of a non-activated recombination [18].

One of the major PS characteristics is its porosity. For its determination the oxidation-gravimetric method is often used [19]. At small thicknesses (up to 10 micrometers) of a porous layer and high porosity (over 70 %) an error of the gravimetric method can reach 15...20 %. The size of the pores, their form, the thickness of the porous layer are determined by the methods of electronic microscopy, ellipsometry, thermoprometry, the methods based on the isothermal gas absorption, combinational dispersion of light, and small-angle x-ray dispersion [18, 20, 21].

In [22] for measurement of the porosity the opticalacoustic immersion method of nondestructive diagnostics is proposed, based on a laser excitation of the broadband acoustic impulses and their recording with a high time resolution after a passage through the investigated sample. The proposed method is used for determination of the porosity and thickness of a PS layer, at that, the porosity can be measured locally. The method ensures the porosity measurement with accuracy not worse than 5 %.

Control of the degree of uniformity of the structure of the PS layers can be done by measurement of the intensity of the light, reflected from various sites of the surface before and after deformation of a substrate with a PS layer [23].

# The basic directions of application of the porous silicon

Prospects for application of the PS layers in electronic instruments and devices are determined by such factors, as their adaptability to manufacture, compatibility with various technologies of nano- and microelectronics, and multifunctionality [4].

Discovery of the intensive PS photoluminescence resulted in advance of the methods of creation of the porous silicon and development of directions for its use. Efficiency of the first electroluminescent devices was insignificant  $(10^{-5} \%)$  [5], the photoluminescent and electroluminescent structures degraded quickly. The researchers found out the reasons for ageing of the light-emitting PS and outlined the ways for development of the stable to time structures [24, 25]. Forecasts [26] say that it is real to improve the quantum efficiency of the electroluminescent PS cells up to 10 %.

The absolute limit for the coefficient of efficiency of the photoelectric transducer (PET) of the solar energy on the basis of monocrystal silicon is 25...27 % [27]. For construction of silicon PET the third generation strategy for increasing the number of the forbidden zones of the initial material [28] is applied. In 2008 scientists from University of Delaware (USA) announced creation of a PET on the basis of such a structure with the coefficient of efficiency of 42,8 %. Application in a PET design on a silicon substrate of the layers of the porous nanocrystal silicon, wide-zone silicon carbide, dielectric coatings from fluorides or oxides of the rareearth elements allows us to raise its efficiency practically up to the level of PET on the basis of the gallium arsenide with preservation of the advantages of the traditional manufacturing technologies of silicon PET [29].

It is necessary to point out that since PS, unlike the other nanostructured materials, is biocompatible, its use is very attractive for the medical-biological branch, for the therapy (directed delivery of medicines), diagnostics of diseases, orthopedy and tissue engineering [30].

Intensive research is conducted in the field of another topical direction — hydrogen power engineering, development of portable low power fuel elements (microfuel elements, MFE). On the basis of MFE, possessing big energy intensity and high efficiency, a new generation of the power supplies is created for 0,5...20 W independent electronic devices. PS performs the functions of a gas-distributing electrode and, simultaneously, of a skeleton of the whole design [4, 31—35].

For creation of the discrete semi-conductor devices and integrated circuits, application of PS is possible in the following versions.

1. Further structural improvement of the silicon substrates due to increase of the efficiency of gettering and decrease of the concentration of the growth and technological microdefects. Processing of the silicon substrates includes an electrochemical formation of a PS layer, its irradiation with ions and subsequent removal of this layer. Before an ionic irradiation of a substrate it is elastically deformed, so that its working side is bent, while the ionic irradiation and removal of the porous silicon are carried out by ion-plasma etching [36].

2. During the heteroepitaxy of the films of the semiconductor materials on the monocrystal substrates the cause, hindering the growth of the qualitative epitaxial layers, is the mismatch of the periods of the lattices of the film and substrate materials, and difference in the temperature coefficients of the linear expansion. The materials with a porous structure are promising for the role of the buffer layers, because a "pliable" substrate is adapted to the constant of the lattice of a growing crystal and removes the stresses in it [37–39]. Within the framework of the Gilmore model it is demonstrated [40], that epitaxy is realized by formation of the metastable embryos on the brink of the pores with their subsequent growth along the perimeter and formation of a thin continuous hanging layer.

In [41] a complex buffer layer is used on the basis of PS (10 micrometers), formed by electrochemical etching in the solutions on the basis of the hydrofluoric acid, application of which leads to a decrease of the concentration of the electrically active defects in GaN films (~1  $\mu$ m) on Si substrates and to an increase of their electric uniformity. When a PS buffer layer is used, the photo sensitivity of IR diodes on the basis of PbTe increases by 1...2 orders [42].

3. For creation of the silicon devices working on high voltages, the dielectric layers are necessary with thickness over 10 micrometers. However, the  $SiO_2$  dielectric films received by oxidation of ordinary silicon cannot be thicker than several micrometers. During a thermal oxidation of PS due to the ramified system of the pores the molecules of oxygen can get through all the thickness of PS and result in its full oxidation. Formation of the dielectric films with the use of the porous layers occurs at lower temperatures than the traditional thermal oxidation of silicon, and is combined with diffusion, oxidation and epitaxy, the processes of ion implantation [43].

4. During manufacture of SOI-structures a direct merging of the working plate and a plate-carrier [44—45] is offered. In [46] it is proposed before a thermocompression connection in a working plate from the side contacting the dielectric layer of the plate-carrier, by means of anode processing in a solution of hydrofluoric acid to form the plates of the area of the porous silicon focused normally to the surface, at the depth, not less than the thickness of the instrument layer, and, after the thermocompression connection of the plates and thinning of the working plate, to carry out a thermal oxidation of the porous silicon.

5. At the heart of FIPOS-technology (full isolation by the porous oxidized silicon) is the formation on a monocrystal substrate of the local islets of *n*-type divided by the sites of *p*-type as a result of an ion implantation of boron and hydrogen. By means of electrochemical processing the silicon areas with a hole conduction located between the islets and directly under them, turn into PS. The subsequent oxidation of the plate is carried out in damp oxygen at 1000 °C.

The considered method for creation of SOI-structures, despite its simplicity, has restrictions on the maximal topological sizes of the silicon islets. The restrictions are due to the specific features of the lateral selective anodizing of the *n*+-type layer, which is situated between the epitaxial film and the substrate. Feasibility of control of the process of selective anodizing of *n*+-layer under the silicon islets with width of 80...100  $\mu$ m was experimentally established. However, after a thermal oxidation in the central part of the islets some cracks were formed. The maximal width of a silicon islet, which guarantees a full oxidation of PS and absence of cracks, is equal to  $50...60 \mu m$ . Application of a technology for a bulk production of SOI integrated circuits is problematic, because the circuit of the manufactured device should agree with the topology of the SOI structures on the acquired silicon plate [47].

Its high specific surface allows us to use PS for development of humidity, gas, chemical and biological sensors. Their operating principle is based on the influence of the external molecules on the electronic state of the surface, which in case of the porous silicon leads to a high sensitivity. Usually, such sensors record changes of the capacitor, conducting, pulse transitive characteristics, and luminescent properties of the porous silicon, if the set molecules are present in the controllable environment [5, 48, 49].

The structures on the basis of a partially oxidized PS are characterized by unusual electrophysical and high sensor properties to the influence of the polar molecules (hydrogen sulphide, acetone). Vapors of hydrocarbons change the optical properties and color of the PS layer, which has a long-term memory of influence [50].

Phthalocyanines of metals are used as gas-sensitive layers of the microsensors of concentration. Structurally the sensitive elements are made in the form of the planar resistors with contacts of interdigital structure type. Research demonstrated [51, 52] that sedimentation of films of phthalocyanine of copper on the formed PS layer on a monocrystal substrate made it possible to stabilize the mechanical stresses and the gas-sensitive characteristics of the sensors, and to almost double the percent of the product yield.

High chemical activity of the porous silicon (PS is etched 10...100 times faster, than the monocrystal silicon) allows us to form 3D designs for the microsystem technologies. In [53] it is proposed to form membranes in a monocrystal silicon substrate, and for this purpose through the windows on the idle side of the substrate a PS layer is formed, while on the working side the apertures are made down to the porous silicon and PS is removed by etching in a solution.

In [54] information is presented about application of the structures containing PS layers for recording of the electromagnetic microwave radiation.

#### Conclusion

The nanostructured silicon is a material with a wide spectrum of the potential applications, the unique properties of which are due to the effect of the quantum-dimensional linkage in the nanocrystals. Selection of the modes of its obtaining and thermal processing ensures formation of the monocrystal silicon areas possessing the dielectric or conducting properties. Obtaining of PS is quite compatible with the traditional basic operations of the planar-epitaxial technology on silicon, and it is realized easily and can be automated.

However, the porous silicon has an essential drawback, which constrains its application and that is instability of the optical and electrophysical characteristics. This demands more attention to consideration of the processes of modification and passivation of the porous silicon layers.

#### References

1. **Kashkarov P. K.** Neobychnye svojstva poristogo kremniya, *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal*, 2001, vol. 7, no. 1, pp. 102–107.

2. Zimin S. P. Poristyj kremnij — material s novymi svojstvami, *Sorosovskij obrazovatel nyj zhumal*, 2004, vol. 8, no. 1, pp. 101–107.

3. Ischenko A. A., Fetisov G. V., Aslanov L. A. Nanokremnij: svojstva, poluchenie, primenenie, metody issledovaniya i kontrolya. M.: Fizmatlit, 2011. 495 p.

4. Astrova E. V., Nechitajlov A. A., Zabrodskij A. G. Kremnievye tenologii dlya mikrotoplivnyh' elementov, *Internatiorial Scientitic Jornal for Alternative Energy and Ecology ISYAEE*, 2007, no. 2 (46), pp. 60–65.

5. **Tregulov V. V.** *Poristyj kremnij: tehnologiya, svojstva, primenenie.* Ryazan: Ryaz. gos. un-t im. S. A. Esenina. 2011. 124 p.

6. Zimin S. P., Preobrazhenskij M. N., Zimin D. S. Formirovanie dvuhstoronnej poristoj struktury pri ' elektrohimicheskom travlenii kremniya metodom Unno–Imai, *Pis'ma v ZhTF*, 2000, vol. 26, vyp. 1, pp. 24–29.

7. Belik T. Yu. Osobennosti poristogo kremniya, poluchennogo himicheskim travleniem, *Materialy 'elektron-noj tehniki*, 2012, no. 4, pp. 65–66.

8. Goryachev D. N., Belyakov L. V., Sreseli O. M. O mehanizme obrazovaniya poristogo kremniya, *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 2000, vol. 34, vyp. 9, pp. 1130–1134.

9. **Koshevoj V. L.** Issledovanie kristallicheskogo poristogo kremniya, poluchennogo metodom 'elektrohimicheskogo travleniya s ispol'zovaniem podsvetki HeNe lazera, *Molodoj uchenyj*, 2015, no. 10, pp. 233–236.

10. Len'shin A. S., Kashkarov V. M., Seredin P. V., Spivak Yu. M., Moshnikov V. A. Issledovanie "elektronnogo stroeniya i himicheskogo sostava poristogo kremniya, poluchennogo na podlozhkah n i p-tipa metodami XANES i IK-spektroskopii, *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 2011, vol. 45, Iss. 9, pp. 1229–1234.

11. Len'shin A. S., Kashkarov V. M., Goloschapov D. L., Seredin P. V., Polumestnaya K. A., Maraeva E. V., Soldatenko S. A., Yurakov Yu. A., Domashevskaya E. P. Sostav i reakcionnaya sposobnost' nanoporoshkov poristogo kremniya, *Neorganicheskie materialy*, 2012, vol. 48, no. 10, pp. 1–6.

12. Nazarova E. M., Yuzova V. A., Gavrilov V. V. Kontrol' svobodnyh sloev poristogo kremniya v tehnologii izgotovleniya mikro' elektronnyh sensorov, *Polzunovskij vestnik*, 2011, no. 3/1, pp. 140–143.

13. Len'shin A. S., Kashkarov V. M., Turischev S. Yu., Smimov M. S., Domashevskaya E. P. Vllyanie estestvennogo stareniya na fotolyuminescenciyu poristogo kremniya, *Zhurnal tehnicheskoj fiziki*, 2012, vol. 82, vyp. 2, pp. 150–152.

14. **Yuzova V. A., Levickij A. A., Harlashin P. A.** Razvitie tehnologii polucheniya i issledovaniya poristogo kremniya, *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies* 1, 2014, pp. 92–112.

15. Stepanov A. L., Trifonov A. A., Osin Yu. N., Valeev V. F., Nuzhdin V. I. Novaya tehnologiya formirovaniya poristogo kremniya implantaciej ionami metalla, *Sovremennye naukoemkie tehnologii*, 2013, 11, pp. 119–123.

16. Sinegubko L. A., Skupov V. D., Smolin V. K. Povyshenie prochnosti poluprovodnikovyh struktur sloyami poristogo kremniya, *Tezisy dokladov II Rossijskogo simpoziuma* "Processy teplo-massoperenosa i rost monokristallov i tonkoplenochnyh struktur", 22–24 sentyabrya 1997 g., g. Obninsk, GNC RF F'EI, 1997, 130 p.

17. **Skupov V. D., Smolin V. K.** Osobennosti uprugo – napryazhennogo sostoyaniya sloev poristogo kremniya na monokristallicheskih podlozhkah, *Mikro'elektronika*, 2003, vol. 32, no. 6, pp. 471–473.

18. **Medetov N. A.** Radiacionnye processy v kremnievyh nanostrukturah, *Dissertaciya na soiskanir uchenoj stepeni dok-tora fiziko-matematicheskih nauk*, Nacional'nyj issledova-tel'skij universitet "MΓET", Moskow, 2013, 308 p.

19. Nechitajlov A. A., Astrova Yu. A., Kukushkina S. Yu. Okislitel'no-gravimetricheskaya porometriya makroporistogo kremniya, *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 2006, vol. 40, vyp. 10, pp. 1254—1258.

20. Blohin M. A. Fizika rentgenovskih luchej. GITTL, Moskow, 1953, 456 p.

21. **Ratnikov V. V.** Opredelenie poristosti sinteticheskih opalov i poristogo kremniya rentgenovskim metodom, *Fizika tverdogo tela*, 1997, vol. 39, no. 5, pp. 956–958.

22. **Zharkij S. M., Karabutov A. A., Pelivanov I. M.** i dr. Issledovanie sloev poristogo kremniya lazernym ul'trazvukovym metodom, *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 2003, vol. 37, vyp. 4, pp. 485–489.

23. Skupov V. D., Smolin V. K. Sposob kontrolya odnorodnosti sloev poristogo kremniya na monokristallicheskom krenmii, Patent RF 2119694, opubl. BI N 27-98.

24. **Seredin P. V.** Fotolyuminescentnye svojstva poristogo kremniya i sposoby ih modifikacii, *Molodoj uchenyj*, 2012, no. 10, pp. 17–23.

25. **Tregulov V. V.** Uluchshenie i stabilizaciya opticheskih harakteristik poristogo kremniya, *Nauchno-tehnicheskie vedo-mosti SPbGPU. Fiziko-matematicheskie nauki*, 2013, no. 2 (170), pp. 130–136.

26. Collins R. T., Fauchet P. M., Tischler M. A. Porous silicon: From luminescence to LEDs, *Phys. Today*, 1997, vol. 50, pp. 24–31.

27. Latuhina N., Chepumov V., Pisarenko G. Novye perspektivy staryh materialov: kremnij i karbid kremniya, Elektronika: NTB, 2013, no. 4 (00126), pp. 105–110. 28. **Green M. A.** Silicon solar cells: evolution, high efficiency design and efficiency enhancements, *Semiconductor*. *Science and Technology*, 1993, no. 1, pp. 1–12.

29. Yarovoj G. P., Latuhina N. V., Rogozhin A. S., Gurtov A. S., Ivkov S. V., Minenko S. I. Kremnievye fotopreobrazovateli dlya kosmicheskoj i aviacionnoj otrasli, *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk*, 2012, vol. 14, no. 1 (2), pp. 521–524.

30. **Ksenofontova O. I., Vasin A. V., Egorov V. V.** i dr. Poristyj kremnij i ego primenenie v biologii i medicine, *Zhurnal tehnicheskoj fiziki*, 2014, vol. 84, vyp. 1, pp. 67–78.

31. **Grinberg V. A., Skundin A. M.** Mikrotoplivnye 'elementy: sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya (obzor). *Elektrohimiya*, 2010, vol. 46, no. 9, pp. 1027–1043.

32. Zabrodskij A. G., Gurevich S. A. Mikro- i nanotehnologii dlya portativnyh toplivnyh 'elementov, *Chetvertaya rossijskaya konferenciya "Fizicheskie problemy vodorodnoj energetiki"*, Sankt-Peterburg, 26–28 noyabrya 2007, Fiziko-tehnicheskij institut im. A. F. Ioffe RAN, P-05, 2007, pp. 1–2.

33. **Yuzova V. A., Merkushev F. F., Lyajkom E. A.** Formirovanie skvoznyh struktur s razlichnoj poristost'yii na tolstyh plastinah monokristallicheskogo kremniya, *Materialy 'elektronnoj tehniki*, 2014, no. 1 (65), pp. 8–12.

34. **Grinberg V., Skundin A., Nizhnikovskij E.** Sovremennoe sostoyanie i tendencii razvitiya mikrotoplivnyh 'elementov, *Sovremennaya 'elektronika*, 2012, no. 1, pp. 10–15.

35. Churikov A. V., Ivanischev A. V., Zapsis K. V., Sycheva V. O., Gamayunova I. M. Toplivnye 'elementy, ispol'zuyuschie borogidridnoe toplivo, *Elektrohimicheskaya energetika*, 2009, vol. 9, no. 3, pp. 117–127.

36. Levshunova V. L., Perevoschikov V. A., Skupov V. D., Chigirinskij Yu. I. Sposob obrabotki kremnievyh podlozhek. Patent RF no. 2172537, opubl. 20.08.2001.

37. Sultanov A. O., Kargin N. I., Gusev A. S., Safaraliev G. K., Ryndya S. M. Poluchenie 'epitaksial'nyh plenok poluprovodnikovyh soedinenij na poristyh podlozhkah (obzor), *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskij region. Tehnicheskie nauki*, 2013, no. 2, pp. 106–112.

38. Bondarenko V. P., Troyanova G. N., Levchenko V. I., Postnova L. I. Poristyj kremnij kak universal'nyj bufernyj sloj v getero'epitaksial'nyh strukturah. *Sbornik dokladov Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii "Aktual'nye problemy fiziki tverdogo tela" FTT-2005*, Belorusskij gosudarstvennyj universitet informatiki i radio 'elektroniki, 2005, pp. 399–400.

39. Romanov S. I., Kirienko V. V., Sokolov L. V., Mashanov V. I., Lamin M. A. Sposob polucheniya struktury "poluprovodnik na poristom kremnii". Patent RF no. 2123218, opubl. 10.12.1998.

40. Novikov P. L., Aleksandrov L. N., Dvurechenskij A. V., Zinov'ev V. A. Mehanizm 'epitaksii kremniya na poristyh sloev kremniya, *Pis'ma v ZhT'EF*. 1998, vol. 67, vyp. 7, pp. 512–517.

41. **Buzynin Yu. N., Drozdov Yu. N., Drozdov M. N.** i dr. Getero'epitaksial'nye plenki GaN na podlozhkah kremniya s

bufernymi sloyami na osnove poristogo materiala, *Izvestiya RAN, seriya Fizicheskaya*, 2008, vol. 72, no. 11, pp. 1583–1587.

42. Belyakov L. V., Zaharova I. B., Zubkova T. I., Musihin S. F., Rykoy S. A. Issledvanie IK fotodiodov na osnove PbTe, poluchennyh na bufernom podsloe poristogo kremniya, *FTP*. 1997, vol. 31, no. 1, pp. 93–95.

43. **Mustafaev A. G., Mustafaev A. G.** Razrabotka struktur kremnij na izolyatore na osnove poristogo kremniya, *Elektron-nyj nauchnyj zhurnal "Issledovano v Rossii"*, pp. 1027–1037. URL: http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2008/093.pdf.

44. Timoshenkov S. P., Prokop'ev E. P. Osobennosti processa pryamogo soedineniya plastin kremniya, *Materialovedenie*, 1999, no. 5, pp. 43–45.

45. Maszara W. P., Goetz G., Cavigilia A., Mc. Kitterick J. B. Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator, *J. Appl. Phys*, 1986, vol. 64, no. 10, pp. 1943–1950.

46. **Skupov V. D., Smolin V. K.** Sposob izgotovleniya kremnievyh struktur so skrytym dielektricheskim sloem. Patent RF 2151446, opubl. 20.06.2000.

47. Bondarenko V. P., Yakovleva V. A. i dr. KNI-struktury na osnove okislennogo poristogo kremniya, *Mikro 'elektronika*, 1994, vol. 23, vyp. 6, pp. 61–66.

48. **Skupov V. D., Smolin V. K.** Primenenie poristogo kremniya v tehnologii sozdaniya M'EMS, *Naukoemkie proekty i vysokie tehnologii — proizvodstvu 21 veka. Sb. dokladov XXIV Rossijskoj nauchno-tehnicheskoj konferencii molodyh uchenyh i specialistov (30—31 marta 2005 g., Penza) /* Pod red. A. V. Blinova, Penza: FNPC FGUP NIIFI, 2005, 144 p.

49. Timoshenkov S. P., Gaev D. S., Bojko A. N., Gorshkova N. M. Primenenie poristogo kremniya pri sozdanii gazopogloschayuschih struktur v sostave M'EMS, *Nano- i mikrosistemnaya tehnika*, 2012, no. 2, pp. 35–38.

50. Bilenko D., Belobrovaja O., Jarkova E., Coldobanova O., Mysenko I., Khasina E., Polyanskaya V., Melnikova T., Smirnov V., Filippova G. In sity measurement of porous silicon, *Sensor. Actuar. A.* 2000, vol. 79, pp. 147–152.

51. **Skupov V. D., Smolin V. K.** Stabilizaciya mehanicheskih napryazhenij v organicheskih poluprovodnikovyh plenkah ob'emnoj lokalizaciej, *Tezisy dokladov III mezhgosudarstvennogo seminara ''Strukturno-morfologichsskie osnovy modifikacii rnaterialov metodami netradicionnyh tehnologij*", g. Obninsk, IAT'E, 14–16 iyunya 1995, 1995, pp. 25–26.

52. **Skupov V. D., Smolin V. K.** Sposob izgotovleniya poluprovodnikovogo datchika sostava gazov, Patent RF N 20656026, BI N 23-96.

53. Skupov V. D., Perevoschikov V. A., Shengurov V. G. Sposob formirovaniya membran v monokristallicheskoj kremnievoj podlozhke. Patent RF 2099813, opubl. 20.12.1997.

54. **Ashmontas S., Gradauskas I., Zagadskij V.** i dr. Detektory sverhvysokochastotnogo 'elektromagnitnogo izlucheniya iz poristogo kremniya, *Pis'ma v ZhTF*, 2006, vol. 32, vyp. 14, pp. 8–14.

# Элементы MHCT Micro-AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

#### УДК 621.3.049.77

**И. Е. Лысенко**, д-р техн. наук, доц., зав. каф., e-mail: ielysenko@sfedu.ru, **О. А. Ежова**, аспирант Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения ФГАОУ ВО "Южный федеральный университет", Таганрог

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДВЕСОВ НА СОБСТВЕННУЮ ЧАСТОТУ КОНСТРУКЦИИ МИКРОМЕХАНИЧЕСКОГО СЕНСОРА ЛИНЕЙНЫХ УСКОРЕНИЙ

#### Поступила в редакцию 05.02.2016

Исследована конструкция микромеханического сенсора линейных ускорений, рассмотрено влияние элементов подвесов конструкции на изменение собственной частоты чувствительных элементов, выявлены типы подвесов, в наибольшей и наименьшей степени влияющие на жесткость конструкции сенсора.

**Ключевые слова:** микросистемная техника, микромеханическая система, сенсор, линейное ускорение, конструкция, инерционная масса, коэффициент жесткости

В современном мире наблюдается быстрый рост рынка микроэлектромеханических систем (МЭМС), это связано с использованием МЭМС при производстве различной электронной аппаратуры, в том числе телефонов, планшетов, смартфонов, навигационных систем, медицинских приборов.

Основу элементной базы МЭМС составляют микромеханические сенсоры. Разработка сенсоров угловых скоростей (гироскопов) и сенсоров линейных ускорений (акселерометров) на сегодняшний день является одним из приоритетных направлений развития микросистемной техники.

Высокие значения параметров рабочих характеристик, малое энергопотребление, интегрированная функциональность обработки сигнала, возможность калибровки, миниатюрность, низкая цена — все это делает сенсоры линейных ускорений востребованными среди потребителей.

В данной работе исследуется конструкция сенсора линейных ускорений с двумя осями чувствительности, представленная на рис. 1 [1].

Исследуемый микромеханический сенсор содержит инерционную массу *1*, подвес чувствительного элемента 2, емкостные преобразователи перемещении 3, 4, электростатические приводы 5 [1].

Достоинство рассматриваемой конструкции микромеханического сенсора заключается в возможности его работы в качестве акселерометра как прямого преобразования, так и компенсационного [1].

Целью исследований является определение степени влияния каждого элемента подвеса предлагаемой конструкции на изменение собственной частоты.

Собственная частота зависит от массы и общего коэффициента жесткости конструкции, зависящего от многих параметров, в том числе и от длины, ширины, толщины упругих балок в подвесах. В данной работе рассматривается изменение коэффициента жесткости конструкции при изменении длины упругих балок в подвесах.

В предложенной конструкции сенсора линейных ускорений имеется 16 последовательно-параллельных соединений упругих балок, т. е. подвесов. Данные подвесы можно условно разделить на три типа в зависимости от конфигурации балок.

На рис. 2-4 изображены подвесы типов I, II, III.

Коэффициенты жесткости для подвеса типов I, II, III при условии, что длины следующих балок равны в подвесе типа I:  $l_{I} = l_{1} = l_{2} = l_{3} = l_{4}$ , в подвесе типа II:  $l_{II} = l_1 = l_2$ , в подвесе типа III:  $l_{1 \text{III}} = l_1 = l_5, \, l_{2 \text{III}} = l_2 = l_4, \, l_{3 \text{III}} = l_3,$ определяются выражениями:

$$k_{\rm I} = \frac{2Ehw}{3} \frac{1}{l_{\rm I}^3}; \qquad (1)$$
$$k_{\rm II} = \frac{4Ehw}{3} \frac{1}{l_{\rm II}^3}; \qquad (2)$$

$$k_{\rm III} = \frac{Ehw}{3} \left( \frac{2}{l_{\rm 1III}^3 + l_{\rm 2III}^3} + \frac{1}{l_{\rm 3III}^3} \right), (3)$$

где *Е* — модуль Юнга; *h* — толщина балки; *w* — ширина балки; *l*<sub>I</sub> длина балки подвеса типа I; *l*<sub>II</sub> длина балки в подвесе типа II;  $l_{1111}, l_{2111}, l_{3111}$  — длины балок 1, 2, 3 в подвесе типа III.

На основе выражений (1)-(3) можно записать уравнение для нахождения коэффициента жесткости общего упругого подвеса сенсора по осям Х и У:

$$k_{\text{ofill}} = \frac{Ehw}{3} \left( \frac{2}{l_{\text{I}}^3} + \frac{4}{l_{\text{II}}^3} + \frac{2}{l_{1\text{III}}^3 + l_{2\text{III}}^3} + \frac{1}{l_{3\text{III}}^3} \right). \quad (4)$$

На рис. 5 (см. третью сторону обложки) представлены зависимости жесткости всей конструкции  $k_{\text{обш}}$  от длины балок в подвесах каждого типа. Красный график показывает зависимость k<sub>обш</sub> от длины балок при изменении длины балок в диапазоне 20...300 мкм одновременно для каждого подвеса. Синий график демонстрирует изменение  $k_{\rm общ}$  при изменении длины балок отдельно в подвесе типа I, при этом длина балок в остальных подвесах остается неизменной (l = 100 мкм), черный и зеленый графики также показывают зависимость  $k_{\text{обш}}$  от длины ба-



Рис. 1. Микромеханический сенсор линейных ускорений с двумя осями чувствительности Fig. 1. Micromechanical linear acceleration sensor with two axes of sensitivity





Fig. 3. Suspension of type II



**Рис. 4. Подвес типа III** Fig. 4. Suspension of type III

лок в подвесах II и III типов соответственно. При расчетах остальные параметры имели следующие значения: модуль Юнга E = 169 ГПа и одинаковые для всех балок толщина h = 1,5 мкм и ширина w = 4 мкм.

Выражение для коэффициента жесткости конструкции при условии, что длина всех балок в подвесах различна, имеет вид

$$k_{\text{общ}} = \frac{4Ehw}{9} \left( \frac{1}{l_{11}^3} + \frac{1}{l_{21}^3} + \frac{1}{l_{111}^3} + \frac{1}{l_{211}^3} + \frac{1}{l_{211}^3} + \frac{1}{l_{211}^3} + \frac{1}{l_{2111}^3} + \frac{1}{l_{2111}^3} + \frac{1}{l_{2111}^3} + \frac{1}{l_{2111}^3} \right),$$
(5)

где  $l_{11}$ ,  $l_{21}$  — длина балок в подвесе типа I;  $l_{111}$ ,  $l_{211}$  — длина балок в подвесе типа II,  $l_{1111}$ ,  $l_{2111}$ ,  $l_{3111}$  — длина балок в подвесе типа III.

На рис. 6, 7 (см. третью сторону обложки) представлены результаты моделирования для балок в подвесах II и III типов.

Таким образом, при исследовании конструкции было выявлено, что для изменения коэффициента жесткости исследуемой конструкции микромеханического акселерометра на 20 % необходимо изменить длину балок в подвесе II типа на 10 %, так как параметры балок в этом подвесе оказывают наибольшее влияние на жесткость конструкции. При изменении длины балок 1 и 5 в подвесе III типа на 10 % коэффициент жесткости исследуемой конструкции изменится на 5 %, так как данные балки влияют на жесткость конструкции в наименьшей степени.

Результаты были получены с использованием оборудования Научно-образовательного центра "Лазерные технологии", Центра коллективного пользования и Научно-образовательного центра "Нанотехнологии" Института нанотехнологий, электроники и приборостроения Южного федерального университета (Таганрог).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (проект № 213.01-11/2014-12 в рамках базовой части государственного задания).

#### Список литературы

1. Лысенко И. Е., Синютин С. А., Воронков О. Ю. Разработка поведен-

ческой модели сенсора линейного ускорения с двумя осями чувствительности для моделирования в среде Simulink программного пакета MatLab // Инженерный вестник Дона, 2014, № 4. URL: http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2672.

2. **Распопов В. Я.** Микромеханические приборы. Тула: Тульский государственный университет, 2007. 400 с.

3. Аравии В. В., Вернер В. Д., Сауров А. Н., Мальцев П. П. МЭМС высокого уровня — возможный путь развития МЭМС в России // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 6. С. 28—31.

4. **Прокофьев И. В., Тихонов Р. Д.** Нано- и микросистемы для мониторинга параметров движения транспортных средств // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 12. С. 48—50.

5. Лысенко И. Е., Ежова О. А. Критерии равенства собственных частот колебаний чувствительных элементов микромеханических гироскопов-акселерометров // Инженерный вестник Дона. 2014. № 2. URLs http:// ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2475.

6. **Lysenko I. E.** Modeling of the micromachined angular rate and linear acceleration sensors LL-type with redirect of drive and sense axis // World Applied Sciences Journal. 2013. N. 27 (6). P. 759–762.

7. Коноплев Б. Г., Лысенко И. Е., Шерова Е. В. Интегральный сенсор угловых скоростей и линейных ускорений // Инженерный вестник Дона, 2010. № 3. URL: http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2010/240.

8. Лысенко И. Е. Моделирование двухосевого микромеханического сенсора угловых скоростей и линейных ускорений LR-типа // Инженерный вестник Дона. 2013. № 1. URL: http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/ nly2013/1549.

9. Elwenspoek M., Wiegerink R. Silicon micro accelerometers // Mechanical microsensors. 2005. P. 230–236.

10. Alper S. E., Azgin K., Akin T. A high-performance silicon-on-nsulator MEMS gyroscope operating at atmospheric pressure // Sensors and Actuators A. 2007. N. 135. P. 34-42. O. A. Ezhova, Postgraduate Student, ezhova.08.05@gmail.com,

Institute of Nanotechnologies, Electronics and Instrument Engineering, Sothern Federal University, Taganrog.

## Research of the Influence of the Suspension Elements on the Natural Frequency of the Design of a Micromechanical Linear Acceleration Sensor

The topic of the article is the design of a micromechanical linear acceleration sensor, which has sixteen series-parallel junctions of the elastic beams. The purpose of the research is to determine the degree of influence of each element on the suspension of the proposed design on the change of the natural frequency. The natural frequency depends on the mass and overall stiffness coefficient, which in its turn, depends on many parameters, including the length, width and thickness of the elastic beams in the suspensions. This paper presents measurement of the coefficient of the design stiffness, when the length of the elastic beams in the suspensions is changed. The stiffness dependencies of the whole design on the beams' length in the suspensions of each type were received. The expression for the coefficient of the design stiffness, when the length of the different suspensions varies, was obtained, the types of the suspensions, which to the greatest or the smallest degree affect the rigidity of the structure, were identified.

**Keywords:** microsystem technology, micromechanical systems, sensor, linear acceleration; design, inertial mass, stiffness coefficient

The world witnesses a fast growth of the market of the microelectromechanical systems (MEMS), which is due to their use for manufacture of electronic products (phones, tablets, smart phones, navigation systems, medical instruments.)

The basis of the MEMS element base is the micromechanical sensors. Development of the sensors of the angular speeds (gyroscopes) and linear accelerations (accelerometers) is one of the priority directions in the microsystem technologies.

High values of the operating characteristics, small energy consumption, integrated functionality of the signal processing, possible calibration, small dimensions, and low price explain high demand for the linear acceleration sensors.

The topic of the given work is the design of a linear acceleration sensor with two axes of sensitivity (fig. 1 [1]). A micromechanical sensor contains inertial mass 1, sensitive element suspension 2, capacitive displacement transducers 3, 4, electrostatic drives 5 [1].

An advantage of the considered design is its ability to play the role of both an accelerometer of a direct transformation, and of a compensatory one [1].

The purpose of the research is determination of the degree of influence of the suspension elements of a design on the change of its own frequency.

It depends on the weight and overall stiffness coefficient of the design, depending on many parameters, including length, width, and thickness of the elastic beams in the suspensions'. This work considers change of the stiffness coefficient resulting from a change of the length of the elastic beams.

In the proposed design of a linear acceleration sensor there are 16 series-parallel junctions of the elastic beams, i.e. suspensions. They can be conditionally divided into three types, depending on the configuration of the beams.

Fig. 2—4 present suspensions of types I, II, and III. If the lengths of the following beams are equal in the suspension type I, the stiffness coefficients for the suspensions of types I, II, III  $l_1 = l_1 = l_2 = l_3 = l_4$ , in the suspension of type II:  $l_{\text{III}} = l_1 = l_2$ , in the suspension of type III:  $l_{\text{III}} = l_1 = l_2$ , in the suspension of type III:  $l_{\text{IIII}} = l_1 = l_2$ , are determined by the following expressions:

$$k_{\rm I} = \frac{2Ehw}{3} \frac{1}{l_{\rm I}^3};$$
(1)

$$k_{\rm II} = \frac{4Ehw}{3} \frac{1}{l_{\rm II}^3};$$
 (2)

$$k_{\rm III} = \frac{Ehw}{3} \left( \frac{2}{l_{\rm III}^3 + l_{\rm 2III}^3} + \frac{1}{l_{\rm 3III}^3} \right), \tag{3}$$

where E — Young modulus; h — thickness of a beam, w — width of a beam;  $l_{\rm I}$  — length of a beam of the suspension of type I;  $l_{\rm II}$  — length of a beam in the suspension of type II;  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l_3$  — lengths of beams 1, 2, 3 in the suspension of type III. On the basis of the expressions (1)-(3) it is possible to write down the equation for the stiffness coefficient of the overall elastic sensor suspension on axes X and Y:

$$k_{\text{Gen}} = \frac{Ehw}{3} \left( \frac{2}{l_{\text{I}}^3} + \frac{4}{l_{\text{II}}^3} + \frac{2}{l_{1\text{III}}^3 + l_{2\text{III}}^3} + \frac{1}{l_{3\text{III}}^3} \right).$$
(4)

Fig. 5 (see the 3-rd the side of cover) presents the dependences of the design stiffness  $k_{\text{Gen}}$  on the length of the beams in the suspensions of each type. Diagram 1 shows the dependence  $k_{\text{Gen}}$  the length of the beams, if the length of the beams is changed within the range of 20...300 µm simultaneously for each suspension. Diagram 2 demonstrates change of  $k_{\text{Gen}}$  in case of a change of the lengths of the beams separately in the suspension of type I. The lengths of beams in the other suspensions remains invariable ( $1 = 100 \mu m$ ), diagrams 3 and 4 also demonstrate dependence of  $k_{\text{Gen}}$  on the lengths of the beams in the suspensions of types II and III, accordingly. The other calculated parameters had the following values: Young modulus E = 169 GPa and identical for all me beams thickness  $h = 1,5 \mu m$  and width  $w = 4 \mu m$ .

Expression for the stiffness coefficient of the design, provided that the length of the beams in the suspensions varies, looks like the following:

$$k_{\text{Gen}} = \frac{4Ehw}{9} \left( \frac{1}{l_{11}^3} + \frac{1}{l_{21}^3} + \frac{1}{l_{111}^3} + \frac{1}{l_{211}^3} + \frac{1}{l_{211}^3} + \frac{1}{l_{211}^3} + \frac{1}{l_{2111}^3} + \frac{1}{l_{2111}^3} + \frac{1}{l_{2111}^3} + \frac{1}{l_{2111}^3} \right),$$
(5)

where  $l_{1I}$ ,  $l_{2I}$  — is the length of the beams in the suspensions of type I;  $l_{1II}$ ,  $l_{2II}$  — the length of the beams in the suspensions of type II,  $l_{1III}$ ,  $l_{2III}$ ,  $l_{3III}$  — the length of the beams in the suspensions of type III.

Fig. 6, 7 (see the 3-rd the side of cover) present the results of modeling for the beams in the suspensions of type II and III.

Thus, during the research of the design it was revealed, that for a change of the stiffness coefficient of the design of a micromechanical accelerometers by 20% it is necessary to change the length of the beams in the suspensions of type II by 10%, because the parameters of the beams have the greatest impact on the stiffness of a design. With a change of the length of beams 1 and 5 in the suspension of type III by 10% the stiffness coefficient of the design changes by 5%, because the degree of the influence of the given beams on the stiffness of a design is the smallest.

The results were obtained with the use of equipment of the Laser Technologies Scientific-educational Center, the Center of Collective Use and Nanotechnologies Scientific-educational Center of the Institute of Nanotechnologies, Electronics and Instrument Engineering, Sothern Federal University, (Taganrog).

The work was done with the financial support of the Ministry of Education and Science of Russia (project  $N_{2}$  213.01-11/2014-12 within the framework of the base part of the state task).

#### References

1. Lysenko I. E., Sinjutin S. A., Voronkov O. Ju. Razrabotka povedencheskoj modeli sensora linejnogo uskorenija s dvumja osjami chuvstvitel'nosti dlja modelirovanija v srede Simulink programmnogo paketa MatLab, *Inzhenernyj vestnik Dona*, 2014, no. 4, URL: http://ivdon.ru/ru/magazine/ archive/n4y2014/2672. (in Russian).

2. **Raspopov V. Ja.** *Mikromehanicheskie pribory*. Tula: Tul'skij gosudarstvennyj universitet, 2007. 400 p. (in Russian).

3. Aravin V. V., Verner V. D., Saurov A. N., Mal'cev P. P. MJeMS vysokogo urovnja – vozmozhnyj put' razvitija MJeMS v Rossii, *Nano- i mikrosistemnaja tehnika*, 2011, no. 6, pp. 28–31. (in Russian).

4. **Prokof'ev I. V., Tihonov R. D.** Nano- i mikrosistemy dlja monitoringa parametrov dvizhenija transportnyh sredstv, *Nano- i mikrosistemnaja tehnika*, 2011, no. 2, pp. 48–50. (in Russian).

5. Lysenko I. E., Ezhova O. A. Kriterii ravenstva sobstvennyh chastot kolebanij chuvstvitel'nyh jelementov mikromehanicheskih giroskopov-akselerometrov, *Inzhenernyj vestnik Dona*, 2014, no. 2 URL: http://ivdon.ru/ru/magazine/ archive/n2y2014/2475. (in Russian).

6. Lysenko I. E. Modeling of the micromachined angular rate and linear acceleration sensors LL-type with redirect of drive and sense axis, *World Applied Sciences Journal*, 2013, no. 27 (6), pp. 759–762.

7. **Konoplev B. G., Lysenko I. E., Sherova E. V.** Integral'nyj sensor uglovyh skorostej i linejnyh uskorenij, *Inzhenemyj vestnik Dona*, 2010, no. 3 URL: http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2010/240. (in Russian).

8. **Lysenko I. E.** Modelirovanie dvuhosevogo mikromehanicheskogo sensora uglovyh skorostej i linejnyh uskorenij LR-tipa, *Inzhenemyj vestnik Dona*, 2013, no. 1. URL: http:// ivdon.ru/ru/magazine/archive/nly2013/1549. (in Russian).

9. Elwenspoek M., Wiegerink R. Silicon micro accelerometers, *Mechanical microsensors*, 2005, pp. 230–236.

10. Alper S. E., Azgin K. and Akin T. 2007. A high-performance silicon-on-insulator MEMS gyroscope operating at atmospheric pressure, *Sensors and Actuators A*, 2007, no. 135, pp. 34–42.

#### УДК. 615.321

С. В. Булярский, д-р физ.-мат. наук, проф., нач. лаб., e-mail: bulyar2954@mail.ru,

А. В. Лакалин, канд. физ.-мат. наук, доц., ст. науч. сотр.,

Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, г. Москва,

И. Е. Абанин, зам. директора, В. В. Амеличев, канд. техн. наук, вед. констр.,

НПК Технологический центр, г. Москва,

В. В. Светухин, д-р физ.-мат. наук, проф., нач. лаб.,

ФБГОУ ВПО Ульяновский государственный университет, г. Ульяновск

## НАПРЯЖЕНИЕ ХОЛОСТОГО ХОДА БЕТА-БАТАРЕЙ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЕВЫХ *p-i-n-*ДИОДОВ

#### Поступила в редакцию 09.02.2016

Представлены результаты экспериментальных исследований и расчетов напряжения холостого хода бета-батарей на основе Ni-63 и кремниевых p-i-n-диодов. Получено выражение для напряжения холостого хода преобразователя с учетом распределения электронов высоких энергий в области пространственного заряда p-i-n-диода. Показаны пути оптимизации параметров преобразователя за счет совершенствования технологии изготовления диодов, оптимизации толщины активного слоя излучателя и i-области полупроводникового преобразователя. Напряжение холостого хода, вычисленное теоретически, отличается от экспериментальных значений на величину коэффициента собирания электронов высоких энергий приемником излучения. Достигнутые значения эффективности преобразования 5,8 % превосходят известные данные.

Ключевые слова: бета-батарейки, напряжение холостого хода, эффективность преобразования

#### Введение

Бета-вольтаический эффект исследуется с начала шестидесятых годов. На основе изотопа Ni-63 можно создать источники питания со сроком службы более 30 лет [1—3]. Более высоким коэффициентом полезного действия обладают батареи, основанные на принципе прямого преобразования энергии. В этом случае  $\beta$ -электроны генерируют в полупроводнике электронно-дырочные пары, которые разделяются электрическим полем *p*-*n*-перехода или контакта металл — полупроводник [4—6].

В данной работе описано теоретическое и экспериментальное исследование одного из важнейших параметров бета-батареек — напряжение холостого хода. Это напряжение прямо определяет эффективность преобразования энергии радиоактивного распада в электрическую энергию. Было проведено исследование, от каких параметров зависит эффективность, пути ее увеличения, а вместе с ней и общего коэффициента полезного действия преобразователей энергии радиоактивного β-распада в электрическую энергию.

#### Экспериментальные результаты, полученные с использованием β-источника на основе Ni-63 и кремниевых *p-i-n*-диодов

**Образцы для исследования.** В качестве преобразователя использовались *p-i-n*-диоды с рабочей площадью 1 см<sup>2</sup>. Исходным материалом для создания кристаллов *p-i-n*-диодов служили подложки высококачественного монокристаллического кремния марки 100 КЭФ-4400 (111). Слитки кремния с удельным сопротивлением 1000 Ом · см были вы-

ращены бестигельной зонной переплавкой слитка, полученного по методу Чохральского. Согласно техническим условиям на пластины данной маркировки плотность дефектов упаковки составляет не более  $5 \cdot 10^2$  см<sup>-2</sup>, а плотность дислокаций — менее  $1 \cdot 10^2$  см<sup>-2</sup>.

Известно, что коэффициент преобразования β-излучения в электрический ток увеличивается при снижении обратных темновых токов. В технологию получения *p-i-n*-диодов были введены две технологические операции, а именно: внутреннее геттерирование и создание охранного кольца. Геттерирование было реализовано путем формирования на обратной стороне кремниевой пластины сильнолегированной области электронной проводимости. Эта область закрывалась слоями поликремния и нитрида кремния. Затем осуществлялся геттерирующии отжиг при температуре от 700 до 1000 °С. Выбор высококачественного кремния как исходного материала и введение указанных операций позволили снизить обратные токи в темноте при 295 К и напряжении обратного смещения 40 В практически в 10 раз — до 0,1...0,2 нА.

Конструктивно β-источник представляет собой металлическую подложку в виде прямоугольной пластины (фольги) из металлического никеля, на одну сторону которой методом электрохимического осаждения нанесен радионуклид Ni-63. Доля изотопа Ni-63 в активном слое составляла 18 %, остальное приходилось на нерадиоактивные атомы никеля. Активная часть герметизировалась тонким защитным слоем никеля. Размеры источника соответствовали рабочей поверхности *p-i-n-*диода.



Рис. 1. Зависимость напряжения холостого хода от поверхностной активности источника излучения: *1* — эксперимент; *2* — расчетная кривая

Fig. 1. Dependence of the open-circuit voltage on the surface activity of the radiation source: 1 - experiment; 2 - calculated curve

При наложении источника на диод он примыкал к поверхности достаточно плотно, практически не пропуская рассеянный свет. Между поверхностью диода и источником существовал небольшой воздушный зазор, который не играл существенной роли. При измерениях был использован набор источников излучения различной активности.

Экспериментальные результаты преобразования энергии излучения в электрическую энергию. Для всех диодов были измерены вольт-амперные характеристики при прямом и обратном смещении по стандартной методике в темноте. Далее эти результаты использовались для определения времен жизни электронов и дырок. Затем на диод накладывались источники излучения различной активности, и измерение вольт-амперных характеристик повторялось. При этом были определены напряжение холостого хода ( $U_{\rm XX}$ ) и ток короткого замыкания. Напряжение холостого хода при максимальных активностях Ас изотопов достигало 120 мВ (рис. 1), а ток короткого замыкания менялся от 69 до 76 нА. В работах [7-9] с источником Ni-63 и преобразователем на основе кремниевых диодов достигнуты токи короткого замыкания от 2,8 до 50 нА при КПД менее 1 %. Это существенно ниже результатов данной работы. Рассчитаем коэффициент полезного действия исследуемых диодов:

$$\eta = P/(E_{av}A_s), \tag{1}$$

где P — мощность, выделяемая при облучении диода, на сопротивлении нагрузки;  $E_{av}$  — средняя энергия излучаемого  $\beta$ -электрона;  $A_s$  — поверхностная активность источника излучения.

Расчеты дают коэффициент полезного действия исследуемых диодов от 2,8 до 5,8 %. Эти значения превосходят результаты, полученные другими исследователями.

#### Вычисление напряжения холостого хода, возникающего в полупроводниковом преобразователе при облучении его электронами высоких энергий

При генерации электронов и дырок в *i*-области электронами высоких энергий возникает градиент концентрации носителей заряда, который вызывает диффузионные токи по направлению к поверхности. При диффузии электроны и дырки рекомбинируют посредством центров безызлучательной рекомбинации в объеме материала. Для получения теоретической величины напряжения холостого хода будем решать уравнение непрерывности при следующих допущениях:

- вследствие высокого уровня легирования *p* и *n*-областей по сравнению с *i*-базой через *p*-*i*-переход течет чисто дырочный ток, а через *n*-*i*-переход чисто электронный ток. Это допущение означает следующее. Поскольку избыточные неосновные носители заряда практически не проникают в *p* и *n*-области, то рекомбинацией электронно-дырочных пар в этих областях можно пренебречь;
- в *i*-области реализуется высокий уровень инжекции носителей заряда, т. е. n ≫ n<sub>i</sub>, p ≫ n<sub>i</sub>. Падение напряжения на сопротивлениях p- и n-областей из-за сильного легирования пренебрежимо мало. Полное падение напряжения на p-*i*-n-диоде складывается из падений напряжения на p-*i*-переходе, n-*i*-переходе и на *i*-области;
- при высоком уровне инжекции время жизни носителей заряда в *i*-области τ = τ<sub>∞</sub> и не зависит от концентрации носителей заряда (τ<sub>∞</sub> — время жизни при высоком уровне возбуждения полупроводника). Это допущение справедливо при рекомбинации носителей заряда через рекомбинационные центры;
- в *i*-области выполняется условие квазинейтральности n(x) = p(x).

При таких допущениях уравнения для плотностей тока электронов  $J_n$  и дырок  $J_p$  и уравнения непрерывности *i*-области можно записать в следующем виде:

$$J_{p} = e\mu_{p}pF - eD_{p}\frac{dp}{dx}; \quad J_{n} = e\mu_{n}pF + eD_{n}\frac{dp}{dx}; \quad (2)$$
$$-\frac{1}{e}\frac{dJ_{p}}{dx} - \frac{p - n_{i}}{\tau} + G(x) = 0;$$
$$\frac{1}{e}\frac{dJ_{n}}{dx} - \frac{p - n_{i}}{\tau} + G(x) = 0, \quad (3)$$

где e — заряд электрона;  $\mu_n$  — подвижность электронов;  $\mu_p$  — подвижность дырок; p — концентрация дырок; F — напряженность электрического поля в *i*-области;  $D_p$  — коэффициент диффузии дырок;  $D_n$  — коэффициент диффузии электронов;  $n_i$  — концентрация собственных носителей крем-



Рис. 2. Распределение электронов высоких энергий в области пространственного заряда *p-i-n-*диодов. Точки — расчет по формуле (4); сплошная линия — аппроксимация расчета тремя экспоненциальными слагаемыми

Fig. 2. Distribution of high-energy electrons in the space-charge region of p-i-n-diodes. Points — calculation by the formula (4); line — approximation of calculation by three exponential terms

ния; G(x) - функция распределения генерированных электронов и дырок по*i*-области.

Электроны высоких энергий, вылетев из слоя изотопа, проникают в полупроводник и генерируют в нем вторичные электроны, которые обуславливают ток. Кроме того, необходимо учесть, что каждый β-электрон с энергией Е при взаимодействии с веществом полупроводника создает не одну, а сразу несколько электронно-дырочных пар. Поэтому в формулу для генерации необходимо ввести отношение энергии β-электрона к энергии образования электронно-дырочной пары в данном веществе. В связи со сказанным для распределения функции генерации по области пространственного заряда необходимо использовать параметры полупроводникового слоя. Скорость генерации вторичных электронов на глубине х определяется электронами всех энергий, которые вылетают из источника, поэтому:

$$G(x) = A_s \int_{0}^{E_{\text{max}}} W_c(E) \frac{E}{E_i} h\left(\frac{x}{R(E)}\right) dE.$$
(4)

Здесь  $A_s$  — поверхностная активность излучателя [A];  $E_{\text{max}}$  — макисмальная энергия испускаемых  $\beta$ -электронов;  $W_c(E)$  — вероятность испускания при распаде электрона с энергией E [A];  $E_i =$ = 2,596 $E_g$  + 0,714 = 3,62 эВ — энергия образования электронно-дырочной пары в кремнии:

$$h(\xi) = 0,60 + 6,21\xi - 1204\xi^2 + 5,23\xi^3,$$
  

$$\xi = \frac{x}{R(E)}, \quad R(E) = \frac{0,0398}{\rho} E^{1,75},$$
(5)

где x — средняя глубина проникновения электрона в вещество; R(E) — максимальная длина пробега по траектории электрона с энергией E в материале со средним атомным номером Z, средним атомным весом A и плотностью  $\rho$ .

В формулу (5), которая определяет R(E), подставляется плотность кремния. Выражение (4) определяет число электронов, которые генерируются в одну секунду на глубине *x*. Зависимость G(x)в общем случае может быть описана эмпирической функцией вида

$$G(x) = g_1 \sum_{i=1}^n A_i \exp(-k_i x),$$

где  $g_1$  — коэффициент генерации электронно-дырочных пар  $\beta$ -электронами;  $A_i$  и  $k_i$  — константы аппроксимации скорости генерации, определяемой формулой (4).

Лучшее приближение к исходным точкам обеспечивает сумма трех экспонент. Поэтому в дальнейшем в качестве G(x) будет использоваться сумма трех экспонент (рис. 2):

$$G(x) = g_1(A_1 \exp(-k_1 x) + A_2 \exp(-k_2 x) + A_3 \exp(-k_3 x)).$$

Параметры аппроксимации приведены в табл. 1. Как видно, в обоих вариантах константы  $A_1$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3 > 0$ , а  $A_2$ ,  $A_3 < 0$ .

Для расчета напряжения холостого хода необходимо решить уравнения непрерывности (3). При сформулированных выше допущениях в случае  $G(x) \equiv 0$  решение уравнений (3) приведено в работе [10]. Используя аналогичный подход, можно окончательно сформулировать задачу для нашего случая:

$$\begin{cases} \frac{d^{2}(p-n_{i})}{dx^{2}} - \frac{p-n_{i}}{L_{a}^{2}} + \frac{g_{1}}{D_{a}} \sum_{i=1}^{n} A_{i} \exp(-k_{i}x) = 0; \\ n = p; \\ \frac{dp}{dx}\Big|_{x = 0} = -\frac{J}{2eD_{p}}; \\ \frac{dp}{dx}\Big|_{x = W} = \frac{J}{2eD_{n}}, \end{cases}$$
(6)

где  $D_a = \frac{2kT\mu_p\mu_n}{e(\mu_p + \mu_n)}$  — амбиполярный коэффициент диффузии. Здесь *е* — элементарный заряд; *k* постоянная Больцмана;  $D_{p(n)} = \frac{kT}{e}\mu_{p(n)}$ ,  $L_a^2 = D_a\tau$  амбиполярная диффузионная длина; *W* — толщина *i*-области.

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 18, № 6, 2016 —

Решением уравнения (6) является зависимость

г

$$p(x) = n_{i} + \frac{JL_{a}}{2e \operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_{a}}\right)} \left[ \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{x}{L_{a}}\right)}{D_{n}} + \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{W-x}{L_{a}}\right)}{D_{p}} \right] + \frac{L_{a}}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_{a}}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{x}{L_{a}}\right) + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W-x}{L_{a}}\right) \right] + \frac{g_{i}L_{a}^{2}}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_{a}}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{x}{L_{a}}\right) + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W-x}{L_{a}}\right) \right] + \frac{g_{i}L_{a}^{2}}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_{a}}\right)} \left[ \frac{1}{2} -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{x}{L_{a}}\right) + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W-x}{L_{a}}\right) \right] \right] + \frac{g_{i}L_{a}^{2}}{D_{a}} \sum_{i=1}^{n} \frac{A_{i}\exp\left(-k_{i}x\right)}{1 - L_{a}^{2}k_{i}^{2}}, \quad (7)$$

где введены обозначения

$$\begin{cases} \alpha = \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{-k_i A_i}{1 - L_a^2 k_i^2}; \\ \beta = \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{-k_i A_i \exp(-k_i W)}{1 - L_a^2 k_i^2}. \end{cases}$$
(8)

Из (8) следует, что

$$p(0) = n_{i} + \frac{JL_{a}}{2e \operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_{a}}\right)} \left[ \frac{1}{D_{n}} + \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_{a}}\right)}{D_{p}} \right] + \frac{L_{a}}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_{a}}\right)} \left[ -\beta + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_{a}}\right) \right] + \tilde{\alpha}; \quad (9)$$

$$p(W) = n_i + \frac{JL_a}{2e \operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right)}{D_n} + \frac{1}{D_p} \right] +$$

Таблица 1

#### Коэффициенты аппроксимации скорости генерации электронов в кремнии от источника на основе Ni-63

Table 1 Coefficients of approximation of the velocity of electrons generation in the silicon from the source based on Ni-63

Параметр аппроксимации Approximation option	Слагаемое 1 <i>Term 1</i>	Слагаемое 2 <i>Term 2</i>	Слагаемое 3 <i>Term 3</i>
Амплитуда генерации A, $cm^{-3} \cdot c^{-1}$ Generateng amplitude A, $cm^{-3} \cdot s^{-1}$	$1,19 \cdot 10^{22}$	$-1,19 \cdot 10^{22}$	$-4,55 \cdot 10^{17}$
Коэффициент погло- щения, см <sup><math>-1</math></sup> Absorption coefficient, cm <sup><math>-1</math></sup>	0,323	0,323	2,727

+ 
$$\frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta},$$

где введены обозначения

$$\begin{cases} \tilde{\alpha} = \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{1 - L_a^2 k_i^2}; \\ \tilde{\beta} = \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{A_i \exp(-k_i W)}{1 - L_a^2 k_i^2}. \end{cases}$$
(10)

Установим связь между p(0), p(W) и напряжениями на *p-i-* и *n-i*-переходах. Используя соотношения Больцмана, можно записать:

$$p(0) = n_i \exp\left(\frac{eU_1}{kT}\right);$$

$$p(W) = n_i \exp\left(\frac{eU_2}{kT}\right),$$
(11)

где  $U_1$  — падение напряжения на *p-i*-переходе;  $U_2$  падение напряжения на *n-i*-переходе. Из (11) находим:

$$U_{1} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{p(0)}{n_{i}}\right);$$

$$U_{2} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{p(W)}{n_{i}}\right).$$
(12)

Полное падение напряжения на *p-i-n*-диоде складывается из падений напряжения на *p-i*-переходе  $(U_1)$ , на *n*-*i*-переходе  $(U_2)$  и на *i*-области  $(U_i)$ :

$$U = U_1 + U_2 + U_{i}. \tag{13}$$

Напряжение U<sub>i</sub> находится следующим образом:

$$U_i = \int_0^W F(x) dx. \tag{14}$$

Величину напряженности электрического поля F(x) выразим из уравнений (2) для тока дырок и электронов, получаем

$$U_i = \int_0^W \left( \frac{J}{e(\mu_p + \mu_n)p} - \frac{D_n - D_p}{(\mu_p + \mu_n)p} \frac{dp}{dx} \right) dx.$$
(15)

Интеграл от второго слагаемого в (15) легко вычисляется:

$$U_{i2} = -\int_{0}^{W} \frac{D_n - D_p}{(\mu_p + \mu_n)p} \frac{dp}{dx} dx =$$
  
=  $-\int_{p(0)}^{p(W)} \frac{D_n - D_p}{(\mu_p + \mu_n)p} dp = \frac{D_n - D_p}{\mu_p + \mu_n} \ln\left(\frac{p(0)}{p(W)}\right).$  (16)

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 18, № 6, 2016 —

=

Для вычисления интеграла от первого слагаемого в (15) подставляем зависимость p(x) из (7), получаем:

$$U_{i1} = \int_{0}^{W} \frac{Jdx}{e(\mu_{p} + \mu_{n})p} = \int_{0}^{W} [(J/e(\mu_{p} + \mu_{n}))dx] / \left[ n_{i} + \frac{JL_{a}}{2e\mathrm{sh}\left(\frac{W}{L_{a}}\right)} \left( \frac{\mathrm{ch}\left(\frac{x}{L_{a}}\right)}{D_{n}} + \frac{\mathrm{ch}\left(\frac{W-x}{L_{a}}\right)}{D_{p}} \right) + \frac{L_{a}}{\mathrm{sh}\left(\frac{W}{L_{a}}\right)} \left[ -\beta \mathrm{ch}\left(\frac{x}{L_{a}}\right) + \alpha \mathrm{ch}\left(\frac{W-x}{L_{a}}\right) \right] + \frac{g_{i}L_{a}^{2}}{D_{a}} \sum_{i=1}^{n} \frac{A_{i}\mathrm{exp}(-k_{i}x)}{1 - L_{a}^{2}k_{i}^{2}} \right].$$
(17)

В общем случае вычислить аналитически интеграл в (17) не удается. Напряжение холостого хода

$$U_{\rm xx} = U_1|_{J=0} + U_2|_{J=0} + U_{i1}|_{J=0} + U_{i2}|_{J=0}.$$
 (18)

Все входящие в выражение (18) слагаемые можно найти из формул (12), (16), (17), (9) при условии J = 0:

$$\begin{split} U_1 &= \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{1}{n_i} \left( n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) \right] + \tilde{\alpha} \right) \right); \\ U_2 &= \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{1}{n_i} \left( n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta} \right) \right); \end{split}$$

 $U_{i1} = 0;$  (19)

$$U_{i2} = \frac{D_n - D_p}{\mu_p + \mu_n} \ln \left( \frac{n_i + \frac{L_a}{\mathrm{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta + \alpha \mathrm{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) \right] + \tilde{\alpha}}{n_i + \frac{L_a}{\mathrm{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \mathrm{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta}} \right).$$

Суммируя все напряжения в (19), окончательно получаем:

$$U_{\rm XX} = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{1}{n_i^2} \left( n_i + \frac{L_a}{\mathrm{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta + \alpha \mathrm{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) \right] + \tilde{\alpha} \right) \times \left( n_i + \frac{L_a}{\mathrm{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \mathrm{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta} \right) \right) + \frac{1}{2} + \frac{D_n - D_p}{\mu_p + \mu_n} \ln \left( \frac{n_1 + \frac{L_a}{\mathrm{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta + \alpha \mathrm{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) \right] + \tilde{\alpha}}{n_i + \frac{L_a}{\mathrm{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \mathrm{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta}} \right). \quad (20)$$

Подставим в (20) числовые значения и рассчитаем величину  $U_{\rm XX}$ . Числовые значения электрических величин, которые использовались при расчете, приведены в табл. 2.

Максимальное значение напряжения холостого хода, которое соответствует выходу электронов из

Значения величин, которые использовались при расчете напряжения холостого хода ( $U_{xx}$ )

Table 2

Таблица 2

The values of the variable are used in calculation of the open circuit voltage  $(U_{xx})$ 

	0	бщие параметры Common parame	ters	
Температура, К <i>Temperature, K</i>	$n_i,  {\rm cm}^{-3}$		Ширина $i$ области, мкм Width of the i-region, $\mu m$	
300	$1,02 \cdot 10^{10}$		100	
		Характеристики рекомбинации Features of recombination		
	Подвижность, $cm^2/B \cdot c$ Mobility, $cm^2/V \cdot s$	Коэффициент диффузии, см <sup>2</sup> /с Diffusion coefficient, cm <sup>2</sup> /s	Время жизни, с <i>Life time, s</i>	Диффузионная длина, см Diffusion length, ст
Для электронов For electrons	1500	37,8	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$44 \cdot 10^{-4}$
Для дырок For holes	500	12,6	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$47 \cdot 10^{-4}$
	-	Расчетные параметры Calculated options		
Время жизни, с <i>Lifetime, s</i>	Коэффициент амбиполярной диффузии, см <sup>2</sup> /с Ambipolar diffusion coefficient, cm <sup>2</sup> /s		Амбиполярная диффузионная длина, мкм Ambipolar diffusion length, µm	
$2,24 \cdot 10^{-6}$	19,4		66	

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 18, № 6, 2016 –

слоя оптимальной толщины для изотопа Ni-63, получилось равным  $U_{xx} = 0,26$  В. Реальные поверхностные активности меньше. Расчетные значения для никеля с различными значениями активности приведены на рис. 1 (кривая 2). Экспериментальные значения на всем промежутке изменения активности составляют 50 % от теоретической величины. Это различие дает возможность оценить  $\eta_c$  — долю электронов и дырок, которые попадают в область пространственного заряда и способны внести вклад в электрический ток. По-видимому, половина  $\beta$ -электронов отражается от поверхности полупроводника и не может участвовать в генерации тока.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственной поддержки научных исследований.

#### Список литературы

1. **Polymers**, phosphors, and voltaics for radioisotope microbatteries / Ed. by Kenneth E. London, New York, Washington: CRC PRESS, Boca Rato, D. C. 2002. 472 p.

2. Резнев А. А., Пустовалов А. А., Максимов Е. М., Передерий Н. Н., Петренко Н. С. Перспективы созда-

ния миниатюрного источника тока на бета-вольтаическом эффекте с использованием в качестве активного элемента изотопа никель-63 // Нано-, микросистемная техника. 2009. № 3. С. 14—16.

3. **Chandrashekhar M. V. S.** Demonstration of a 4H SiC betavoltaic cell. // Applied Physics Letters. 2006. N. 88. P. 033506.

4. Eiting C. J., Krishnamoorthy V., Romero E., Jones S. Betavoltaic Power Cells. // Proceeding of the 42 Power Source Conference, 2006. P. 601.

5. Andreev V, M., Kavetsky A. G. Tritium-Powered Betacells Based on  $Al_xGa_{1-x}As$ . // Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference. 2000. 1253.

6. **Rybicki G. C.** Silicon Carbide Radioisotope Batteries. // NASA Rev. 11, 200 (2001).

7. **Guo H., Lal A.** Nanopower Betavoltaic Microbatteries // IEEE Transducer. 2003. 36. P. 131.

8. Sun W., Kherani N. P. A Three-Dimensional Porous Silicon p-n Diode for Betavoltaics and Photovoltaics // Advanced Materials 17 (10), 1230 (2005).

9. Chu J., Piao X. Research of radioisotope microbattery based on beta-radio-voltaic effect // J. Micro/Nanolitho-graph MEMS — MOEMS. 8 (2), 021180 (2009).

10. Гаман В. И. Физика полупроводниковых приборов. Томск: Изд-во НТЛ, 2000. 426 с.

S. V. Bulyarsky, D. Sc., Professor, Head of Laboratory, bulyar2934@mail.ru,

A. V. Lakalin, Ph. D., Associate Professor, Senior Researcher,

Institute of Nanotechnologies for Microelectronics, RAS, Moscow

I. E. Abanin, Deputy Director, V. V. Amelichev, Ph. D., Leading Designer,

NPK Technological Center, Moscow,

V. V. Svetukhin, D. Sc., Professor, Head of Laboratory,

Ulyanovsk State University, Ulyanovsk

## Open Circuit Voltage of the Beta-cells Based on Silicon *p-i-n* Diodes

The article presents the results of the experimental studies and calculations of the open circuit voltage of the beta-cells based on Ni-63 and silicon p-i-n diodes. An expression was obtained for the open circuit voltage converter with account of distribution of the high-energy electrons in the area of a space-charge p-i-n diode. The authors demonstrated the ways of optimizing the inverter's parameters due to improvement of the manufacturing technology of the diodes, optimizing the thickness of the active emitter layer and i-area of the semiconductor converter. The open circuit voltage calculated theoretically is different from the experimental data by the value of the coefficient of collection of the high energy electrons by an emission receiver. The achieved values of the conversion efficiency - 5,8 % surpass the known data.

Keywords: beta-cells, open circuit voltage, conversion efficiency

#### Introduction

Beta-voltaic effect is studied since the early sixties. The power sources based on Ni-63 isotope with a lifetime of more than 30 years can be created [1-3]. The batteries with direct energy conversion have more high efficiency. In this case,  $\beta$ -electrons generate electronhole pairs in the semiconductor, which are separated by the electric field of the *p*-*n*-junction or a metal-semiconductor [4-6].

The paper describes the theoretical and experimental study of one of the most important beta-battery parameters — open circuit voltage. This voltage directly determines the efficiency of energy converting of radioactive decay into electricity. The study was made, which showed the parameters affecting on the effectiveness, and the ways to increase the overall efficiency of energy converters of radioactive  $\beta$ -decay into electrical energy.

#### Experimental results obtained using $\beta$ -source based on Ni-63 and silicon *p-i-n*-diodes

**The samples for investigation.** *P-i-n*-diodes with the working area of 1 cm<sup>2</sup> were used as a transducer. High quality single crystal silicon substrates 100 KEF-4400 (111) were used as a material for producing of crystals of *p-i-n*-diodes. The silicon ingots with a resistivity of 1000 ohm  $\cdot$  cm were grown by the floating zone melting of the ingot, produced by the Czochralski method. According to the specifications for such plates, the stacking fault density is not more than  $5 \cdot 10^2$  cm<sup>-2</sup> and a dislocation density is less than  $1 \cdot 10^2$  cm<sup>-2</sup>.

The conversion factor of  $\beta$ -radiation into an electric current increases with a decrease in the reverse dark currents. Two operations are introduced in the technology of *p-i-n*-diodes, namely: internal gettering and creation of the security ring. The gettering is realized by formation of the heavily doped region of electron conductivity on the back side of the silicon wafer. This area was covered with polysilicon layers and silicon nitride. Then the getter annealing was made at 700...1000 °C. Selection of a high quality silicon as raw material and the introduction of operations allowed to reduce reverse currents in the dark at 295 K and reverse bias 40 V in 10 times to 0,1...0,2 nA.

Structurally, the  $\beta$ -source is a metal substrate in the form of a rectangular plate (foil) of metallic nickel with Ni-63 radionuclide applied on one side of which by electrochemical deposition. The proportion of the isotope in the active layer was 18 %, the remainder accounts for not radioactive nickel atoms. The active part is sealed with a thin protective layer of nickel. The dimensions of the source matched to the working surface of *p-i-n*-diode. The source and the diode were joined tightly, almost without missing a diffused light. The air gap existed between the surface of the diode and the source, which was not played a significant role. A set of light sources with different activities was used in the measurements.

*The experimental results of radiation energy conversion into electrical energy.* The current-voltage characteristics (CVC) for both forward and reverse bias by a standard technique in the dark were measured for the diodes. The results were used to determine the lifetimes of electrons and holes. Then the sources of radiation of different activities were applied on a diode, and the measurement of CVC was repeated. The open-circuit voltages  $(U_{xx})$  and short-circuit current were defined. The open-circuit voltage at the maximum activities of isotopes  $A_s$  reached 120 mV (fig. 1), and the short-circuit current was changed from 69 to 76 nA. The short circuit currents from 2,8 to 50 nA at an efficiency of less than 1 % were obtained in [7–9] with Ni-63 source and the converter on the basis of silicon diodes. This is substantially lower than a performance. Let us calculate the efficiency, of the tested diodes.

$$\eta = P/(E_{av}A_s), \tag{1}$$

where P — power released by irradiation of the diode, on the load resistance;  $E_{av}$  — average energy of the emitted  $\beta$ -electron;  $A_s$  — surface activity of the radiation source.

The calculations give the efficiency of the diode from 2,8 to 5,8 %. These values superior the results obtained by other researchers.

#### The calculation of idling voltage induced in the semiconductor converter at its irradiation with high energy electrons

The carrier concentration gradient occurs at generation of electrons and holes in the *i*-region by the high energy electrons, which causes the current diffusion towards the surface. At diffusion, the electrons and holes recombine by non-radiative recombination centers in the bulk material. To obtain the theoretical value of the open circuit voltage we will solve the continuity equation under the assumptions:

- because of the high doping level of the *p* and *n*-regions, as compared to the *i*-base, the hole current flows through *p*-*i*-passage, and purely electronic current through *p*-*i*-junction. This assumption means that because the excess minor carriers do not penetrate the *p* and *n*-regions, the recombination of electron-hole pairs can be neglected;
- high level of carrier injection is realized in the *i*-region, n ≫ n<sub>i</sub>, p ≫ n<sub>i</sub>. The voltage drop across the resistances of the p- and n-regions due to heavy doping is negligible. Full voltage drop across the p-*i*-n-diode is composed of the voltage drops across p-*i*-transition, n-*i*-transition and in *i*-region;
- at high injection level, the lifetime of charge carriers in the *i*-region  $\tau = \tau_{\infty}$  and does not depend on the charge carrier concentration ( $\tau_{\infty}$  — the lifetime at high excitation level of the semiconductor). This assumption is valid for recombination of the charge carriers through the recombination centers;
- in the *i*-region, the condition n(x) = p(x) of quasineutrality is true.

Under these assumptions, the equations for the current densities of electrons  $J_n$  and holes  $J_p$  and the continuity equation of *i*-region can be written as:

$$J_p = e\mu_p pF - eD_p \frac{dp}{dx}; \quad J_n = e\mu_n pF + eD_n \frac{dp}{dx}; \quad (2)$$

$$-\frac{1}{e}\frac{dJ_{p}}{dx} - \frac{p - n_{i}}{\tau} + G(x) = 0;$$
  
$$\frac{1}{e}\frac{dJ_{n}}{dx} - \frac{p - n_{i}}{\tau} + G(x) = 0,$$
 (3)

where e – electron charge;  $\mu_n$  – mobility of the electrons;  $\mu_p$  – mobility of holes; p – concentration of holes;  $\vec{F}$  – electric field strength in *i*-region;  $D_p$  – electron diffusion coefficient;  $D_n$  – electron diffusion coefficient;  $n_i$  – concentration of intrinsic silicon carrier; G(x) — distribution function of the generated electrons and holes by *i*-region.

High-energy electrons, flying out of the isotope layer penetrate the semiconductor and generate secondary electrons, which cause the current. In addition, please note that each  $\beta$ -electron with energy (E) in interaction with the semiconductor material creates not one but multiple electron-hole pairs. Therefore, it is necessary to introduce the ratio  $\beta$ -electron energy to the energy of formation of electron-hole pairs in the material into a generation formula. The semiconductor layer parameters should be used for distribution of the generation function along space-charge region. The generation rate of secondary electrons at a depth x is determined by the electrons of all energies that are emitted from the source, so:

$$G(x) = A_s \int_0^{E_{\text{max}}} W_c(E) \frac{E}{E_i} h\left(\frac{x}{R(E)}\right) dE.$$
(4)

where  $A_s$  — surface activity of the irradiator [A];  $E_{\text{max}}$  – maximal energy of the emitted  $\beta$ -electrons;  $W_c(E)$ . probability of emission of electron decay with energy E [A],  $E_i = 2,596E_g + 0,714 = 3,62 \text{ eV} = 0,00362 \text{ keV}$ energy of formation of electron-hole pairs in silicon:

$$h(\xi) = 0,60 + 6,21\xi - 1204\xi^2 + 5,23\xi^3,$$
  

$$\xi = \frac{x}{R(E)}, \quad R(E) = \frac{0,0398}{\rho} E^{1,75}, \quad (5)$$

where x — average depth of electron penetration into the substance; R(E) — maximum length of the path of the electron with energy E along the trajectory in the material having an average atomic number Z, average atomic weight A and density  $\rho$ .

The density of silicon substituted into formula (5), which determines R(E). The expression (4) defines the number of electrons generated per second at a depth x.

Dependency G(x) can generally be described by the empirical function

$$G(x) = g_1 \sum_{i=1}^n A_i \exp(-k_i x),$$

where  $g_1$  – generation rate of electron-hole pairs by  $\beta$ -electrons;  $A_i$  and  $k_i$  — approximation constants of the generation rate determined by the formula (4).

The best approximation to the reference points provide the sum of three exponentials. Therefore, in the future, the sum of three exponential functions (fig. 2)

$$G(x) = g_1(A_1 \exp(-k_1 x) + A_2 \exp(-k_2 x) + A_3 \exp(-k_3 x))$$

will be used as G(x). The approximation parameters are given in Table 1. In both cases, the constants  $A_1$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3 > 0$ , and  $A_2$ ,  $A_3 < 0$ .

To calculate the open-circuit voltage it is necessary to solve the continuity equation (3). Under the above assumptions, the solution of equations (3) is given in [10]. Using a similar approach, it is possible to formulate the problem in our case:

$$\begin{aligned} \left| \frac{d^{2}(p-n_{i})}{dx^{2}} - \frac{p-n_{i}}{L_{a}^{2}} + \frac{g_{1}}{D_{a}} \sum_{i=1}^{n} A_{i} \exp(-k_{i}x) = 0; \\ n = p; \\ \left| \frac{dp}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{J}{2eD_{p}}; \\ \left| \frac{dp}{dx} \right|_{x=W} = \frac{J}{2eD_{n}}, \end{aligned}$$
(6)

where  $D_a = \frac{2kT\mu_p\mu_n}{e(\mu_p + \mu_n)}$  — ambipolar diffusion coefficient. Here e – elementary charge; k – Boltzmann constant;  $D_{p(n)} = \frac{kT}{e} \mu_{p(n)}; \quad L_a^2 = D_a \tau$  — ambipolar diffusion length; W – thickness of the *i*-region.

A solution of equation (6) is a relationship

$$p(x) = n_i + \frac{JL_a}{2e \operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{x}{L_a}\right)}{D_n} + \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{W-x}{L_a}\right)}{D_p} \right] + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{x}{L_a}\right) + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W-x}{L_a}\right) \right] + \frac{g_i L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{A_i \exp(-k_i x)}{1 - L_a^2 k_i^2}, \quad (7)$$

where we use the notations

$$\begin{cases} \alpha = \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{-k_i A_i}{1 - L_a^2 k_i^2}; \\ \beta = \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{-k_i A_i \exp(-k_i W)}{1 - L_a^2 k_i^2}. \end{cases}$$
(8)

From (8) it follows that

$$p(0) = n_{i} + \frac{JL_{a}}{2e \operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_{a}}\right)} \left[ \frac{1}{D_{n}} + \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_{a}}\right)}{D_{p}} \right] + \frac{L_{a}}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_{a}}\right)} \left[ -\beta + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_{a}}\right) \right] + \tilde{\alpha}; \quad (9)$$

$$p(W) = n_i + \frac{JL_a}{2e \operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right)}{D_n} + \frac{1}{D_p} \right] + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta},$$

where the notation:

$$\begin{cases} \tilde{\alpha} = \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{1 - L_a^2 k_i^2}; \\ \tilde{\beta} = \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{A_i \exp(-k_i W)}{1 - L_a^2 k_i^2}. \end{cases}$$
(10)

Establish the relation between p(0), p(W) and the voltages at *p*-*i*- and *n*-*i*-junctions. Using the Boltzmann relation, we can write

$$p(0) = n_i \exp\left(\frac{eU_1}{kT}\right);$$

$$p(W) = n_i \exp\left(\frac{eU_2}{kT}\right),$$
(11)

where  $U_1$  — voltage drop across a *p*-*i*-junction;  $U_2$  — voltage drop across a *n*-*i*-junction. From (11) we find:

$$U_{1} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{p(0)}{n_{i}}\right);$$

$$U_{2} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{p(W)}{n_{i}}\right).$$
(12)

Full voltage drop across the *p*-*i*-*n*-diode is composed of the voltage drops across *p*-*i*-junction  $(U_1)$ , *n*-*i*-junction  $(U_2)$  and *i*-region  $(U_i)$ :

$$U = U_1 + U_2 + U_i. (13)$$

The voltage  $U_i$  is as follows:

$$U_i = \int_0^W F(x) dx. \tag{14}$$

The electric field intensity F(x) we express the equation (2) for the current of holes and electrons:

$$U_{i} = \int_{0}^{W} \left( \frac{J}{e(\mu_{p} + \mu_{n})p} - \frac{D_{n} - D_{p}}{(\mu_{p} + \mu_{n})p} \frac{dp}{dx} \right) dx.$$
(15)

The integral of the second term in (15) can be easily calculated:

$$U_{i2} = -\int_{0}^{W} \frac{D_n - D_p}{(\mu_p + \mu_n)p} \frac{dp}{dx} dx =$$
$$= -\int_{p(0)}^{p(W)} \frac{D_n - D_p}{(\mu_p + \mu_n)p} dp = \frac{D_n - D_p}{\mu_p + \mu_n} \ln\left(\frac{p(0)}{p(W)}\right). \quad (16)$$

To calculate the integral of the first term in (15) we substitute the dependence p(x) of (7), we get:

$$U_{i1} = \int_{0}^{W} \frac{Jdx}{e(\mu_{p} + \mu_{n})p} =$$

$$= \int_{0}^{W} [(J/e(\mu_{p} + \mu_{n}))dx] / \left[ n_{i} + \frac{JL_{a}}{2esh\left(\frac{W}{L_{a}}\right)} \left( \frac{ch\left(\frac{x}{L_{a}}\right)}{D_{n}} + \frac{ch\left(\frac{W-x}{L_{a}}\right)}{D_{p}} \right) + \frac{L_{a}}{sh\left(\frac{W}{L_{a}}\right)} \left[ -\beta ch\left(\frac{x}{L_{a}}\right) + \alpha ch\left(\frac{W-x}{L_{a}}\right) \right] + \frac{g_{i}L_{a}^{2}}{D_{a}} \sum_{i=1}^{n} \frac{A_{i}exp(-k_{i}x)}{1 - L_{a}^{2}k_{i}^{2}} \right]. \quad (17)$$

In general, we can't analytically calculate the integral in (17).

Open circuit voltage:

$$U_{\rm XX} = U_1|_{J=0} + U_2|_{J=0} + U_{i1}|_{J=0} + U_{i2}|_{J=0}.$$
 (18)

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 18, № 6, 2016 —

- 399

All terms of the expression (18) can be found from formulas (12), (16), (17), (9), at J = 0:

$$U_{1} = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{1}{n_{i}} \left( n_{i} + \frac{L_{a}}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_{a}}\right)} \left[ -\beta + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_{a}}\right) \right] + \tilde{\alpha} \right) \right);$$

$$U_{2} = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{1}{n_{i}} \left( n_{i} + \frac{L_{a}}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_{a}}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_{a}}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta} \right) \right);$$

$$U_{1} = 0;$$

$$U_{1} = 0;$$
(19)

$$U_{i2} = \frac{D_n - D_p}{\mu_p + \mu_n} \ln \left( \frac{n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) \right] + \tilde{\alpha}}{n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta}} \right).$$

Summing up the voltages in (19) we finally obtain:

$$U_{\rm xx} = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{1}{n_i^2} \left( n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) \right] + \tilde{\alpha} \right) \times \left( n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta} \right) \right) + \frac{1}{2} + \frac{D_n - D_p}{\mu_p + \mu_n} \ln \left( \frac{n_1 + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) \right] + \tilde{\alpha}}{n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta}} \right). \quad (20)$$

Substituting the numerical values in (20) and calculate the value  $U_{xx}$ . Numerical values of electrical quantities, which were used in the calculation, are shown in Table 2.

The maximum value of the open circuit voltage, which corresponds to a yield of electrons from the layer

of optimum thickness for Ni-63 isotope was found to be  $U_{xx} = 0,26$  V. Real surface activities are less. The calculated values for nickel with different activities are shown in fig. 1 (curve 2). The experimental values on the entire interval of variation of activity is 50 % of the theoretical value. This difference makes it possible to evaluate  $\eta_c$ -proportion of electrons and holes, which fall in the space charge region and are able to contribute to the electric current. Apparently, the half of the  $\beta$ -electrons reflects from the semiconductor surface and cannot participate in the current generation.

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the State support of scientific research.

#### References

1. **Polymers,** *phosphors, and voltaics for radioisotope microbatteries.* Edited by Kenneth E. London, New York, Washington: CRC PRESS, Boca Raton. D. C. 2002. 472 p.

2. Reznev A. A., Pustovalov A. A., Maxcimov E. M., Perederiy N. N., Petrenko N. S. Perspektivy sozdanya miniatuernogo istochnica toka na beta-voltaicheskom effecte s ispolzovaniev v kachestve activnogo elementa izotopa Ni-63, *Nano-microsystemnaya Technica*, 2009, no. 3, pp. 14–16.

3. Chandrashekhar M. V. S. Demonstration of a 4H SiC betavoltaic cell, *Applied Physics Letters 88*, 2006, no. 88, pp. 033506.

4. Eiting C. J., Krishnamoorthy V., Romero E., Jones S. Betavoltaic Power Cells, *Proceeding of the 42 Power Source Conference*, 2006, 601 p.

5. Andreev V. M., Kavetsky A. G. Tritium-Powered Betacells Based on  $Al_xGa_{1-x}As$ . Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2000, 1253 p.

6. **Rybicki G. C.** Silicon Carbide Radioisotope Batteries, *NASA*, 2001, Rev. 11, pp. 200.

7. Guo H., Lal A. Nanopower Betavoltaic Microbatteries, *IEEE Transducer*, 2003, vol. 36, pp. 131.

8. Sun W., Kherani N. P. A Three-Dimensional Porous Silicon p-n Diode for Betavoltaics and Photovoltaics, *Advanced Materials*, 2005, vol. 17 (10), pp. 1230.

9. Chu J., Piao X. Research of radioisotope microbattery based on beta-radio-voltaic effect, *J. Micro/Nanolithqgraph MEMS- MOEMS.* 2009, vol. 8 (2), pp. 021180.

10. **Gamman V. I.** *Phyzica poluprovodnicovysh priborov.* Tomsk: TSU, 2000. 426 p.

Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Технический редактор Т. А. Шацкая. Корректор Е. В. Комиссарова.

Сдано в набор 21.04.2016. Подписано в печать 25.05.2016. Формат 60×88 1/8. Заказ МС0616. Цена договорная