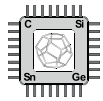


БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ



ВУЗОВСКАЯ НАУКА, ПРОМЫШЛЕННОСТЬ,
МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Материалы
IX Международной научной конференции

Минск, 14–16 октября 2020 г.

МИНСК
БГУ
2020

УДК 621.38(063)
ББК 32.85я431
М34

Серия основана в 2006 году

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я :
доктор физико-математических наук, профессор *В. Б. Оджаев* (гл. ред.);
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор технических наук,
профессор *В. А. Пилипенко*;
доктор физико-математических наук, профессор *П. Жуковски*;
доктор физико-математических наук, профессор *В. В. Петров*;
доктор физико-математических наук, профессор *Н. А. Поклонский*;
доктор физико-математических наук, профессор *М. Г. Лукашевич*;
кандидат физико-математических наук, доцент *Н. М. Лапчук*;
кандидат физико-математических наук, доцент *В. С. Просолович*;
кандидат физико-математических наук, доцент *И. И. Азарко*;
кандидат физико-математических наук, доцент *Н. И. Горбачук*;
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник *С. А. Вырко*;
научный сотрудник *Т. М. Лапчук*;
младший научный сотрудник *А. Н. Олешкевич*

Материалы и структуры современной электроники : материалы
М34 IX Междунар. науч. конф., Минск, 14–16 окт. 2020 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2020. – 499 с. – (Вузовская наука, промышленность, международное сотрудничество).
ISBN 978-985-881-073-3.

Приводятся основные результаты экспериментальных и теоретических исследований в области физики полупроводников, конденсированного состояния и нанотехнологий.

Издание адресуется научным, педагогическим и инженерно-техническим работникам, деятельность которых связана с созданием новых материалов и технологий, может быть полезно аспирантам, магистрантам и студентам физических специальностей.

УДК 621.38(063)
ББК 32.85я431

ISBN 978-985-881-073-3

© БГУ, 2020

СВОЙСТВА, ДИАГНОСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

GRATING-GATE HIGH ELECTRON MOBILITY TRANSISTORS FOR TERAHERTZ MODULATION

A. Landgrebe-Christiansen, J. N. Schunck and V. N. Popok

Department of Materials and Production, Aalborg University, 9220 Aalborg, Denmark
Corresponding author: V. N. Popok (vp@mp.aau.dk)

Terahertz (THz) modulators are required for wireless communication, ultrafast THz interconnects and sensing applications. Great achievements in modulation are reported utilising GaN devices with two-dimensional electron gas (2DEG). In the current work, circular grating-gate transistors based on AlGaN/GaN heterostructures are designed and fabricated. Electrical characterisation of these devices reveals ohmic-like contacts for the source and drain, Schottky barrier for the gate structures and output transistor characteristics confirming the operation through a channel with 2DEG. These circular transistor structures can become a basis for the development of THz modulators where the plasmon polaritons of the grating metal structures will be coupled with the plasmon waves of the 2DEG allowing filtering and modulating THz waves.

Key words: AlGaN/GaN heterostructures; two-dimensional electron gas; high electron mobility transistor.

INTRODUCTION

Use of terahertz (THz) waves is of increasing interest for spectroscopy, detection and imaging in biology, food industry and medicine, communication technologies and security [1–3]. To build THz systems, components enabling to produce, detect, guide and manipulate the THz waves are required. Although, considerable progress in broadband THz generation and detection has been reached [4, 5], techniques to tune properties of THz waves are lagging behind. Among a range of approaches, the plasma wave electronics received a strong boost about two decades ago suggesting GaAs- and GaN-based high electron mobility transistors (HEMTs) with two dimensional electron gas (2DEG) as active THz components [6]. However, fabrication of high-quality devices requires well-developed technologies for the heterostructure growth and component engineering, which have reached maturity only during the last decade. While THz emission, detection and modulation using simple grating-gate and cross-structure 2DEG-based devices were reported a while ago [7], the systems with advanced functional characteristics have been approached only relatively recently.

High efficiency of modulation at sub-THz frequencies has been recently reported using GaAs and GaN devices with 2DEG [8, 9]. However, a weak point of modulators is control of the working frequency. For the tuning, additional frequency selective surface arrays of periodic metallic patches or apertures on a dielectric substrate are typically used [10] increasing complexity of THz systems. An alternative way could be a THz filtering based on

surface plasmon polaritons of a grating metal structure, which is theoretically suggested in [11]. If such structure is made in the way that it simultaneously serves as a transistor gate, it could be possible to couple the propagating plasmons of the metal structure with the plasmon waves of the 2DEG formed in HEMT, thus, allowing to tune the working frequency by adjusting the configuration of the plasmonic structures.

In the current work, the circular grating-gate HEMTs are designed, fabricated and characterised with the goal to test electronic performance of the devices as a first step in fabrication of THz modulators.

EXPERIMENTAL

In order to use the grating metal structure as a transistor gate, a circular geometry shown in Fig. 1 was suggested. A circular structure, when compared to a square one, allows avoiding an additional insulation between the neighbouring devices. The source of each individual transistor can act as an electrical screening. As can be seen, such design freely allows to vary the dimensions of source, drain and gate electrodes as well as spacing of the grate. Individual circular transistors can also be connected into arrays with common source, drain and gate. Circular structures with different dimensions of electrodes were fabricated. The current paper mostly focuses on the grating-gate systems with L_G/d = 5/5 and 30/30 μm.

Fabrication of HEMTs was carried out in collaboration with Twente University (Netherlands). Commercial GaN-on-Si heterostructures with 1.5 μm thick GaN layer, 20 nm thick $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ film and 3 nm thick GaN capping layer were utilised. The source, drain and gate electrodes were fabricated by photolithography patterning. For the gate electrodes, Ni/Au (25/125 nm) metal stacks were formed using e-beam evaporator. To make source and drain electrodes, stacks of Ta/Al/Ta (10/280/20 nm) were deposited and subjected to rapid thermal annealing for 30 s at 550°C in N_2 atmosphere. According to the earlier studies this approach should lead to the formation of ohmic contacts on GaN [12]. Examples of the produced circular grating-gate structures and arrays are shown in Fig. 2.

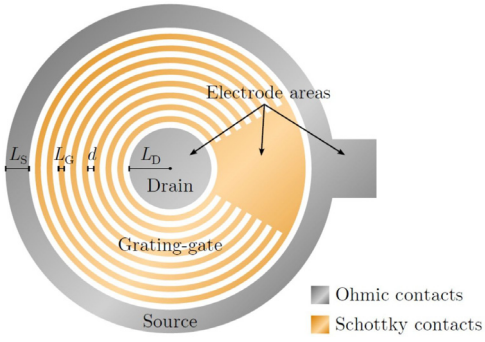


Figure 1. – Schematic illustration of the circular gating-gate design. L_S and L_G are the widths of source and gate electrodes, L_D is the diameter of drain circle and d is the grate spacing

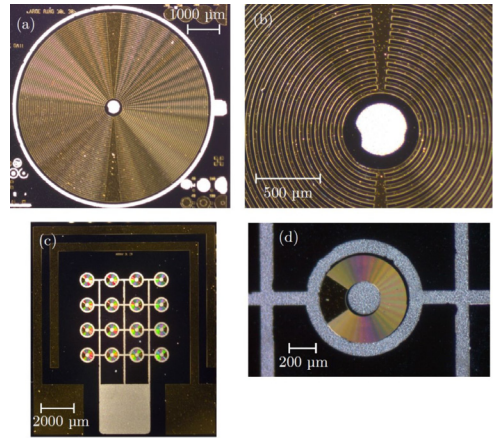


Figure 2. – Optical microscope images of (*a*) grating-gate transistor (L_G/d = 30/30 μm) with (*b*) high magnification of its central part and (*c*) array of structures with (*d*) individual transistor (L_G/d = 3/2 μm)

To check the contact resistance, additional test Ta/Al/Ta structures in shape of stripes (length of 180 and width of 100 µm) with gradually increasing distance between the individual electrodes were fabricated.

The electrical characterisation was carried out by the electrical probe station (SUSS MicroTec) using Keithley 4200A-SCS parameter analyser for applying voltage and measuring current.

RESULTS AND DISCUSSION

Measurements on the test Ta/Al/Ta structures, which should serve as sources and drains, show that a voltage of ca. 1 V is required to get a current between a pair of electrodes. This could be an indication of a small Schottky barrier formation at the metal/GaN interface [13]. Further voltage increase leads to linear current dependence until a saturation due to a limited conductance of the 2DEG channel. The mean contact resistivity of 59 Ohm.mm is found from a series of measurements between different pairs of electrodes. Hence, the contacts are found to be not fully ohmic but ohmic-like.

The *I-V* dependencies for the gate-source and gate-drain electrodes showing a typical Schottky diode characteristics are presented in Fig. 3. The reverse currents saturate at the same value, while in the case of forward bias the saturation currents show a considerable difference, which is most probably related to not perfect ohmic quality of the source and drain electrodes. Very similar *I-V* dependences are obtained on the circular structures with other dimensions.

Fig. 4 one can see the source-drain *I-V* dependences at different gate voltages obtained for the grating-gate HEMT with L_G/d = 5/5 µm. Similar to the case of test contact structures, bias of 0.8 V is required to activate the transistor in forward mode. The devise shows good current control by the gate voltage. However, compared to the state-of-the-art HEMTs [14], the dependence of the saturation current on the gate voltage is not linear, which could be an indication of a leakage through the device bulk. Qualitatively the same dependences are observed for the L_G/d = 30/30 µm structures.

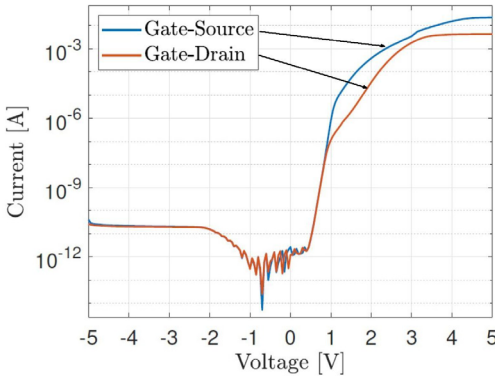


Figure 3. – Gate-source and gate-drain *I-V* dependences for grating gate with L_G/d = 5/5 µm

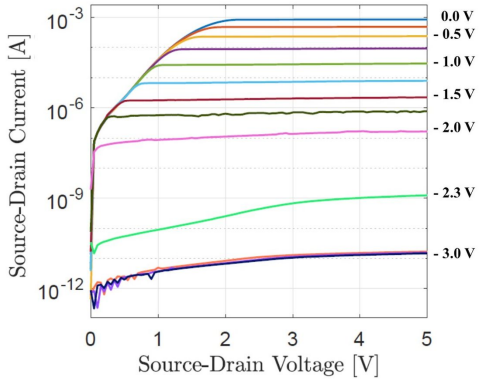


Figure 4. – Gate-source and gate-drain *I-V* dependences for grating gate with L_G/d = 5/5 µm

CONCLUSION

The fabricated grating-gate HEMTs with circular geometry show appropriate performance. Although, formation of ohmic contacts and preventing the leakage current require further improvement. Dimensions of the metal grate can be tuned on the micrometre scale without affecting the transistor functional properties, which opens a possibility for the next research step towards investigation of the THz modulation capabilities of the structures with different grating parameters.

REFERENCES

1. Frontiers in terahertz sources and plasmonics / D.M. Mittleman // Nature Photon. – 2013.– V. 7.– P. 666–669.
2. All-integrated terahertz modulators / R. Degl'Innocenti et al. // Nanophoton. – 2018.– V. 7.– P. 127–144.
3. Measurement of piezoelectrically induced charge in GaN/AlGaN heterostructure field-effect transistors / E.T. Yu et al. // Appl. Phys. Lett. – 1997.– V. 71.– P. 2794–2796.
4. THz detectors / F. Sizov, A. Pogalski // Prog. Quantum Electron. – 2010.– V. 34.– P. 278–347.
5. A review of terahertz sources / R.A. Lewis // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014.– V. 47.– 374001.
6. Plasma wave electronics: novel terahertz devices using two dimensional electron fluid / M.I. Dyakonov, M.S. Shur // IEEE Trans. Electron. Dev. – 1996. – V. 43. – P. 1640–1645.
7. High power terahertz emission from a single gate AlGaN/GaN field effect transistor with periodic ohmic contacts for plasmon coupling / T. Onishi, T. Tanigawa, S. Takigawa // Appl. Phys. Lett. – 2010.– V. 97.– 092117.
8. High temperature terahertz detectors realized by a GaN high electron mobility transistor / H.W. Hou et al. // Sci. Rep. – 2017.– V. 7.– 46664.
9. Gbps terahertz external modulator based on a composite metamaterial with a double-channel heterostructure / Y. Zhang et al. // Nano Lett. – 2015.– V. 15.– P. 3501–3506.
10. Progress in frequency selective surface-based smart electromagnetic structures: a critical review / R. Panwar, J.R. Lee // Aerospace Sci. Technol. – 2017.– V. 66. – P. 216–234.
11. Broadband frequency-selective spoof surface plasmon polaritons on ultrathin metallic structure / J.Y. Yin et al. // Sci. Rep. – 2015.– V. 5. –8165.
12. Structure and properties of Ta/Al/Ta and Ti/Al/Ti/Au multilayer metal stacks formed as ohmic contacts on *n*-GaN / I. Boturchuk et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2019.– V. 30.– P. 18144-18152.
13. Ohmic contacts to gallium nitride materials / G. Greco, F. Iucolano, F. Roccaforte // Appl. Surf. Sci. – 2016. – V. 383. – P. 324–345.
14. Song, J. Field-effect self-mixing terahertz detectors / Berlin: Springer, 2016.

INVESTIGATION OF THE PARAMETERS OF LOCALIZED ELECTRONIC STATES IN POROUS ANODIC ALUMINUM OXIDE FORMED IN PHOSPHORIC ACID

I. A. Vrublevsky[1], K. V. Chernyakova[2], N. V. Lushpa[1], G. V. Pham[3], D. L. Tran[3], H. T. Dinh[4], T. L. Nguyen[4]

[1)] Belarusian State University of informatics and radioelectronics, 6 P. Brovki str., 220013 Minsk, Belarus
[2)] State research institute Center for Physical Sciences and Technology, Savanorių ave. 231, LT-02300 Vilnius, Lithuania
[3)] Institute of Tropical Technology Vietnam Academy of Science and Technology, A13 Building, 18 Hoang Quoc Viet Road, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam
[4)] Air Defence - Air Force Academy, Vietnam
Corresponding author: I.A. Vrublevsky (vrublevsky@bsuir.edu.by)

The results of study parameters of localized electronic states in porous anodic alumina, obtained in phosphoric acid, are presented. Polarization experiments were carried out using the structure of electrolyte - anodic aluminum oxide- aluminum in the barrier-type electrolyte at the anode potential sweep mode. It is shown that the initial area of current curve is described by the theory of current of space limited charge for case of electronic traps exponentially distributed at energies in band gap of anodic aluminum oxide. It has been experimentally determined for porous aluminium oxide formed in phosphoric acid that the characteristic trap energy distribution in the band gap of anodic aluminium oxide is equal to 0.23 eV.

Key words: anodic aluminum oxide; band gap; localized electronic states; electronic current; electronic traps; space charge limited current.

INTRODUCTION

Aluminum oxide films play an important role in many manufacturing technologies of electronic engineering products, in particular, such as promising memory elements based on the memristor effect, film capacitors, photo and optoelectronics and gas sensors [1–4]. In recent years, numerous studies have been carried out and processes for the production of nanomaterials based on porous anodic aluminum oxide have been developed [1, 3].

Aluminum oxide is a dielectric material with an extremely low concentration of its own carriers (width of the band gap is about $E_g \approx 8$ eV), due to which there is practically no conductivity at room temperature. Therefore, the passage of electronic current through a thin layer of aluminum oxide cannot be determined by the intrinsic electrical conductivity of dielectric. In the system of metal - aluminum oxide - metal is crucial for determining the electrical characteristics of the nature of contact electrode - dielectric [4]. Ohmic (injection) contact promotes the injection of charge carriers from electrode into dielectric, creating a concentration much greater than the concentration of their own charge carriers. In this case, the flowing current is not connected with the own electrons in the conductivity zone, but is formed by electrons injected from cathode. The electrons injected into dielectric will create a space charge in its volume. The electric field, induced by the space charge, will be heterogeneous. Near the anode it leads to an increase in the total electric field and near the cathode to a decrease in the electric field. Therefore, the flowing currents are determined by the space charge and are called space charge limited currents. In addition, anodic oxide films are an amorphous dielectric material in which the absence of long-range order causes a blurring of the conductivity and valence zone edges. Therefore, energy zones in such material cannot be clearly expressed as in crystalline materials. The bottom of conductivity zone is blurred, and the tail of conductivity zone goes deep into prohibited zone. Electron states in the tail of conductivity zone are localized and act as traps for electrons. Moreover, species of electrolyte anions embedded in anodic alumina structure leads to formation of local defects (electron capture centers), parameters and concentration of which are determined by type of acid used as an anodizing electrolyte.

To improve the efficiency of anodic aluminum oxide use in various technologies, a deep understanding of the mechanisms of their conductivity and electronic properties, which are largely determined by the modes of production, is required. The purpose of this paper was to study conductivity mechanism in the structures of electrolyte-Al_2O_3-Al and determine the parameters of localized states for anodic films formed in phosphoric acid.

MATERIALS AND METHODS

Strips of aluminum cut out of aluminum foil (99.99% purity) were degreased in a hot sodium hydroxide solution with subsequent neutralization of the surface in an aqueous solution of nitric acid. Then, it was thoroughly washed with distilled water and dried in the air. Porous anodic aluminum oxide films were obtained at constant voltage of 35 V in a 0.4 M aqueous solution of phosphoric acid for 6 minutes (cathode - platinum grid). During the experiments the electrolyte temperature was kept constant at (18 ± 0.5) °C. Voltage was supplied to the cell using potentiostat - galvanostat of P582M brand. After anodizing the film of porous aluminum oxide it was thoroughly washed with distilled water. Then the obtained samples were annealed in the air at 200 °C for 1 hour.

To study the mechanism of electronic conductivity in anodic aluminum oxide, the structure of electrolyte - aluminum oxide - aluminum was used. The barrier-type electrolyte was used as one of the electrodes in such structure. Polarization measurements for annealed films of porous aluminum oxide were carried out in aqueous solution of 0.5 M H_3BO_3 and 0.005 M $Na_2B_4O_7$ at anode potential scanning mode with a speed of 2.6 V/min.

RESULTS AND DISCUSSION

As shown in [5, 6], freshly anodized aluminium oxide films have electronic traps in the surface oxide layer. The annealing of such anodized films at 200 °C led to the release of electrons from the traps and, as a result, the annealed aluminum oxide has an empty electronic traps in the surface layer [6]. Electric charge passing through the annealed anodic film leads to filling of electronic traps and change of their electrical resistance. Fig. 1 shows the current curve obtained at polarization at anode potential scanning mode with speed of 2.6 V/min for annealed film of porous anodic aluminum oxide (anodizing electrolyte - phosphoric acid).

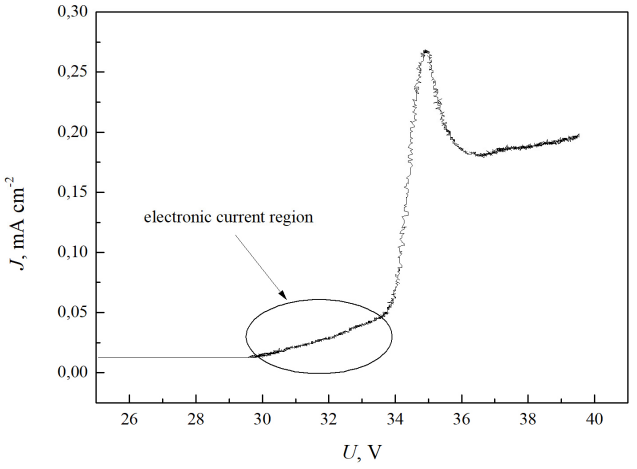


Figure 1. – Current curve obtained at polarization in the electrolyte based on aqueous solution of 0.5 M H_3BO_3 and 0.005 M $Na_2B_4O_7$ for annealed film of porous anodic aluminum oxide (anodizing electrolyte - aqueous solution of phosphoric acid, 35 V)

At anodic polarization under action of electric field of high intensity and electron injection from electrolyte in anodic aluminum oxide there was a change of its electronic properties - filling of electronic traps formed in surface layer with built-in electrolyte anion species. Such a process was described by current growth at the initial section of current curve followed by the section of ionic current jump-shaped increase (Fig. 2).

The analysis of current curve in the initial growth area allowed to conclude that the conductivity of anodic films of Al_2O_3 is described by the theory of limited space charge for case of electronic traps, exponentially distributed by energy. Mathematically, the exponential distribution of traps in the forbidden dielectric zone is described using the Et parameter which is characteristic trap energy distribution. The larger the Et, the slower the trap density drops and the trap tail penetrates deeper into the forbidden zone. The current density in this case is described by the following equation.

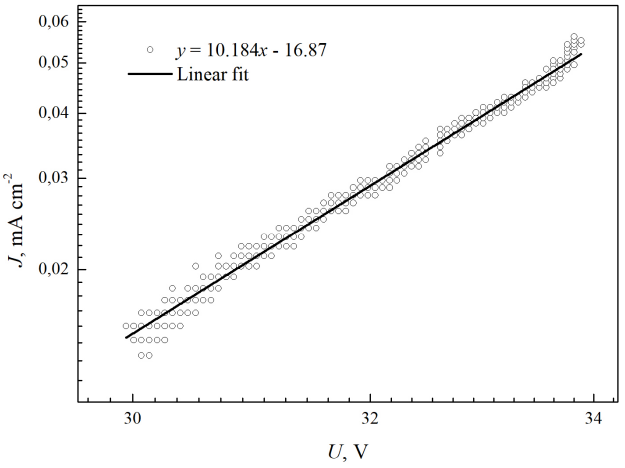


Figure 2. – Current curve in double logarithmic scale for the initial section in Figure 1

$$J = N_c \mu e^{1-l} \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 l}{N_t (l+1)} \right)^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}}, \quad (1)$$

where N_c is the effective density of quantum states in the Al_2O_3 conductivity zone;

ε - relative dielectric permeability of Al_2O_3;

ε_0 - vacuum constant;

μ - mobility of electrons;

N_t - concentration of electron traps in Al_2O_3 film;

d - thickness of oxide film;

e - charge of electron.

An experimental curve plotted in logarithmic coordinates of J dependence on U (Fig. 2) gives a straight line with a slope (l+1) equal to 10,184. Knowing the value of l, from equation (1) we can determine E_t, the characteristic trap energy distribution. The performed calculations give the value $E_t = 0.23$ eV for the characteristic trap energy distribution in the forbidden zone of anodic aluminum oxide formed in phosphoric acid.

CONCLUSION

The conductivity mechanism in the structure of electrolyte-Al_2O_3-Al with annealed anodic aluminum oxide at the initial site of current curve is described by the theory of current of space limited charge for case of electronic traps, exponentially distributed by energy in the forbidden zone.

In case of porous aluminium oxide films formed in phosphoric acid, localized electronic states are formed in the forbidden zone of anodic aluminium oxide, for which the characteristic trap energy distribution (E_t) is equal to 0.23 eV.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the research fund from Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research No. F19VTNG-001 and Vietnam Academy of Science No. QTBY 01.03/19-20.

REFERENCES

1. 1. Lee, W. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures / W. Lee; S.-J. Park // Chem. Rev. – 2014. – 114. – P. 7487–7556.
2. Sulka, G.D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing. Nanostructured Materials in Electrochemistry / G.D. Sulka // Wiley–VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 2008. – P. 1–116.
3. Behavior of alumina barrier layer in the supporting electrolytes for deposition of nanowired materials / A. Jagminas [et al.] // Electrochim. Acta. – 2008. – 55. – P. 3361–3367.
4. Structural analysis of anodic porous alumina used for resistive random access memory /J. Lee [et al.] // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2010. –11. – P. 025002–025006.
5. Electronic properties of electrolyte/anodic alumina junction during porous anodizing / I. Vrublevsky [et al.] // J. Appl. Surf. Sci. – 2007. – 253. – P. 4680–4687.
6. Dissolution behaviour of the barrier layer of porous oxide films on aluminum formed in phosphoric acid studied by a re-anodizing technique / I. Vrublevsky [et al.] // J. Appl. Surf. Sci. – 2006. – 252. – P. 5100–5108.

NEAR-EDGE OPTICAL ANISOTROPY IN SnSe SINGLE CRYSTALS

V. V. Zalamai[1], A. V. Tiron[1], E. V. Rusu[2], E. V. Monaico[1] and N. N. Syrbu[3]

[1)] National Center for Materials Study and Testing, Technical University of Moldova, Bv. Stefan cel Mare 168, Chisinau MD-2004, Republic of Moldova
[2)] Institute of Electronic Engineering and Nanotechnologies, Academy str. 3/3, Chisinau MD-2028, Republic of Moldova
[3)] Laboratory of Micro-Optoelectronics, Technical University of Moldova, 168 Stefan cel Mare Avenue, 2004 Chisinau, Republic of Moldova
Corresponding author: V.V. Zalamai (victor.zalamai@cnstm.utm.md)

Edge absorption anisotropy in wide temperature interval (10–300 K) were investigated for SnSe single crystals. It was established that minimal band gap (1.091 eV at 300 K) is formed by direct transitions. These transitions are allowed in E||c and forbidden in E||a polarizations, respectively. The next direct band gap (1.316 eV at 300 K) is due to direct transitions allowed in E||a and forbidden in E||c polarization. The strong anisotropy of edge absorption is observed at rotation of polarization vector in a-c plane. The shift coefficient of edge absorption with temperature is estimated as 3.4×10^{-3} eVK^{-1}. The investigated samples possess a very high absorption coefficient in the intrinsic region.

Key words: tinmonoselenide; optical spectroscopy; absorption spectra; electron transitions; direct transitions.

INTRODUCTION

Among the lead-free tin chalcogenides the SnSe attract an attention due to thermoelectrical properties. This layered semiconductor has orthorombical lattice. Its band structure exhibits some “pudding mode” features. This leads to high electrical conductivity and See-

beck constant [1]. SnSe is suggested to use as solar energy convertor [2]. Despite this, the optical properties of this material are studied insufficiently. It is well known that SnSe is anisotropic with respect to its optical, as well as thermoelectric, properties. The optical band gap is a different for single crystals and layers [3]. The recent experimental investigations on nanoparticles in colloidal solution shows that band gap of nanoparticles decreases with the grain size increasing and can be reaches to 1.2 eV [4]. And thus, tinmonoselenide can used as solar cell.

In the present work the edge absorption anisotropy were investigated at temperatures 300–10 K.

EXPERIMENTAL METHODS

The gas transport method was used for SnSe monocrystals growth. The sealed ampoule with initial components Sn and Se (6N purity) was deposed in two zone furnace (evaporation and deposition zones). As-grown SnSe plates had a layered structure and sizes of 1.5×0.8×0.5 cm. These plates were easily cleaved perpendicular to a axis for obtaining of samples with thicknesses down to 70 μm. These samples had a mirrored face of 7×9 mm. The exfoliation by scotch type was used for thin layers obtaining (3–20 μm).

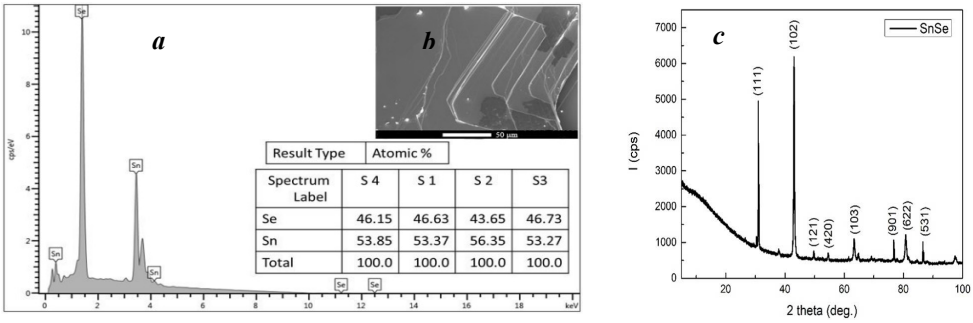


Figure 1. – *a* – EDX spectrum of SnSe sample (S4); *b* – SEM image of SnSe layered structure. Table shows composition of four different samples. *c* - XRD pattern of SnSe single crystal

Transmission were studied by means of the MDR-2 spectrometer (luminosity of 1:2 and linear dispersion of 7 Å/mm). The low temperature spectra of crystals deposed in closed helium LTS-22 C 330 optical cryogenic system were measured with resolution ~ 0.5 meV (entrance and exit slits of the spectrometer did not exceed 70 microns). The morphology and chemical composition have been investigated by using Scanning Electron Microscopes (SEM) TESCAN Vega TS 5130 MM equipped with an Oxford Instruments INCA Energy EDX system operated at 20 kV. Figure 1, *a* shows an EDX spectrum of SnSe sample. One can see from the table showing in Fig. 1 that chemical composition of samples grown in different technological processes is the same in framework of experimental error. Figure 1, *b* illustrates the morphology of SnSe sample exhibiting layered structure. The crystal structure was controlled by XRD measurements. An example of XRD pattern of SnSe single crystal is shown in Fig. 1, *c*.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSIONS

SnSe and SnS semiconductors are suitable materials for solar cells application [2]. At normal conditions, SnSe have a band gap in interval 0.86 – 1 eV [3] and crystalized in orthorhombic crystal structure (Pnma) [4]. SnSe possess the phase transition at temperature around 750 K from the Pnma to the Cmcm phase [5]. Also, this material has extra low thermal conductivity [1] and high absorption coefficient [7].

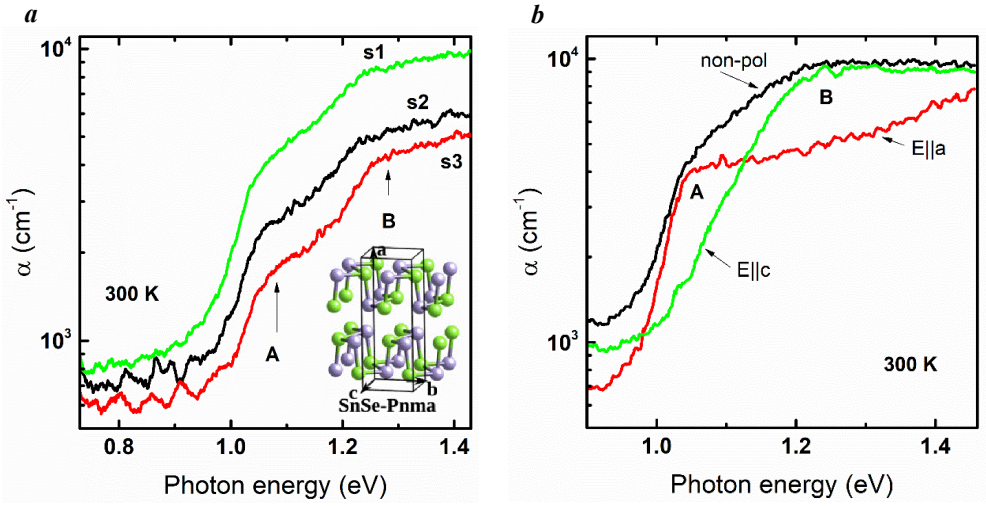


Figure 2. – *a* - Edge absorption spectra (K) of SnSe single crystals with different thicknesses (s1 – 270 μm, s2 – 467 μm and s3 – 525 μm) measured in unpolarized light at room temperature, insert shows SnSe unit cell where Sn is grey and Se is green balls, respectively. *b* – Absorption spectra measured at room temperature for SnSe crystals with thickness 467 μm in non-polarized and polarized (E||a and E||c) light

Investigated samples have an approximately high absorption coefficient and it varies from 10^2 to 10^4 cm^{-1} in the region near absorption edge (Fig. 2, *a*). Two features A and B at energies 1.091 and 1.316 eV in absorption spectra of samples with different thicknesses (270 μm (s1), 467 μm (s2) and 525 μm (s3)) are observed. In the region of A maximum, the magnitude of absorption coefficient varies $2 \cdot 10^3$–$3 \cdot 10^3$ cm^{-1} and for B maximum it grows up to 10^4 cm^{-1}.

Based on data from Refs. [4, 5] the A absorption maximum can be associated with band gap minimum and has indirect character, and B maximum has a direct nature. Thus A (1.091 eV at 300 K) is due to indirect transition and B (1.316 eV at 300 K) is associated with direct transition. At the same time so high absorption coefficient of A maximum and so pronouncing form of this maximum indicates the direct character of A feature. Because in the case of indirect transitions one can see in absorption spectra a not very good recognizing shoulder at absorption coefficient values around 100 cm^{-1}. One can compared absorption spectra of Si and Ge thick single crystals plates [6] with ones presented in this work.

Figure 2, *b* illustrates an anisotropy of edge absorption spectra measured in unpolarized and polarized (E||a and E||b) light at room temperature. The features A and B are easy recognized in E||a and E||b polarization, respectively. Such strong influence of polarized light

on indirect transitions is very untypical. This picture is more characteristic for direct transitions, because the direct transitions are obeyed by selection rules. Based on these facts we suggest that A maximum of absorption spectra is associated with direct transitions allowed in E||c polarization and forbidden in E||a polarization.

In the absorption spectra in the region of A transitions in the E||a polarization, the absorption band is practically not observed. The intensity of A band at energy 1.1 eV changes at varying of angle between polarization direction of light waves and ***a*** axis of the crystal (see Fig. 3, *a*). The same dependences in the region of B transitions (1.3 eV) are shown in Fig. 3, *b*. The B absorption band is not recognized in E||c polarization in this range. The B absorption band is beginning observed when the polarization vector turning approximately on 30° from 90° (E||c) to 60°. The B band has a maximum absorption (~ 10^4 cm^{-1}) at energy ~ 1.3 eV in the case of light wave orientation E||a.

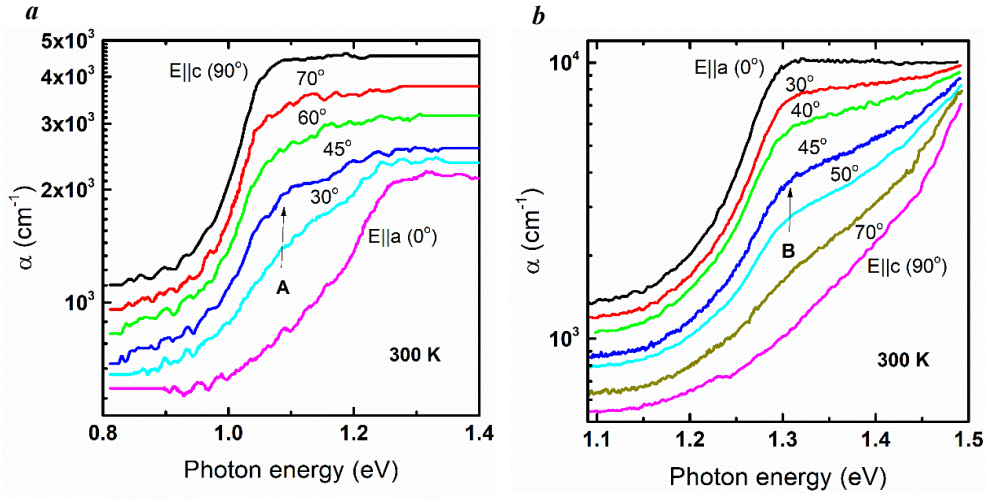


Figure 3. *a* – Edge absorption spectra measured at 300 K with changing of polarization vector from E||c to E||a for 540 μm thick SnSe crystals. *b* – Absorption spectra measured at room temperature for different light polarizations orientated in the *a-c* plane for SnSe crystals with thickness of 315 μm

CONCLUSION

By investigation of absorption spectra in the temperature range 300–10 K it was established that the minimal band gap *A* (1.091 eV at 300 K) is formed by direct allowed in E||c polarization transitions. These transitions A_1 are forbidden in E||a polarization. The next energy gap *B* (1.316 eV) is formed by direct allowed in E||a polarization and forbidden in E||c transitions. The direct electron transitions occur in the excitonic bands. With temperature decreasing the edge absorption is shifts toward higher energies. The temperature coefficient of edge absorption shift is 3.4×10^{-3} eVK^{-1}.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge financial support from the Ministry of Education, Culture and Research of Moldova under the Grants #20.80009.5007.20 and 19.80013.50.07.02A/BL.

Victor Zalamai and Eduard Monaico thanks to the Alexander von Humboldt Foundation for support.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that they have no conflict of interest.

REFERENCES

1. Electrodeposited tin selenide thin films for photovoltaic applications / N.R. Mathews // SolarEnergy.– 2012. – V. 86, N 4. – P. 1010–1016.
2. Investigation of SnSe, $SnSe_2$, and Sn_2Se_3 alloys for phase change memory applications / K.M. Chung [et.al] // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 103. – P. 083523–083529.
3. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of SnSe and SnSe2 thin films on glass / N.D. Boscher [et.al] // Thin Solid Films – 2008. – V. 516, N 15. – P. 4750–4757.
4. Preparation and characterization of vacuum evaporated SnSe and $SnSe_2$ multilayer thin films / P.M. Manonmani [et.al] // AIP Conf. Proc. – 2012. – V. 1451. – P. 206–208.
5. Structural Phase Transitions and the Equation of State in SnSe at High Pressures up to 2 Mbar / A.G. Ivanova [et.al] // J. Exp. Theor. Phys. – 2018 – V. 108, N 6. – P. 414–418.
6. Tin Selenide (SnSe): Growth, Properties, and Applications / W. Shi [et.al] // Adv. Sci. – 2018. – V. 5. – P. 1700602.
7. Near-Edge Optical Properties of Layered Tin Sulfide (Selenide) Crystals / V.V. Zalamai, [et.al] // 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBME 2019 / September 18–21, 2019 in Chisinau, Republic of Moldova / Ed. I.Tiginyanu [et al.]. / Springer – 2020. – V. 77. – P. 117–120.

ПЕРВИЧНАЯ И ВТОРИЧНАЯ ОПТИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВЕТОДИОДОВ ДЛЯ СВЕТОТЕХНИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

Д. В. Балохонов, С. П. Сернов

Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 63, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: ssernov@bntu.by

Рассматриваются виды деталей первичной и вторичной оптики для полупроводниковых светодиодов, изучается применимость этих деталей для создания различного светотехнического оборудования транспортных средств. Предлагаются рекомендации по выбору вида деталей первичной и вторичной оптики для использования в различных типах светотехнического оборудования транспортных средств.

Ключевые слова: светодиод; первичная оптика; вторичная оптика; светотехническое изделие транспортных средств.

PRIMARY AND SECONDARY SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DIODE OPTICS TO BE USED IN VEHICLE LIGHTING DEVICES

D. V. Balokhonov, S. P.Sernov

Belarusian National Technical University, Nezavisimosti av. 63, 220013 Minsk, Belarus Corresponding author: S. P. Sernov (ssernov@bntu.by)

Primary and secondary optics types for semiconductor light-emitting diodes are considered and their usability for vehicle lighting devices is studied. Recommendations to choose the right type of optics to use in different vehicle lights are provided.

Key words: light-emitting diode; primary optics; secondary optics; vehicle lighting device.

ВВЕДЕНИЕ

В современных светотехнических изделиях транспортных средств в качестве основного источника света все чаще используются светодиоды. Из-за отсутствия общепринятых стандартов по распределению силы света светодиодов и их световому потоку (например, как у ламп накаливания) появляется множество конструкций светотехнического оборудования транспортных средств, в которых световой поток светодиодов используется нерационально. Для компенсации потерь светового потока количество светодиодов в конструкции увеличивают и повышают их ток инжекции, из-за чего изделия практически всегда работают при слишком высокой температуре. При таком режиме работы ресурс светодиодов и их эффективность уменьшается, что не дает реализовать их ключевые преимущества – экономичность и высокое время наработки до отказа.

Для того, чтобы сэкономить световой поток светодиодов, можно применять детали первичной и вторичной оптики, что позволит уменьшить ток инжекции, рабочую температуру и количество применяемых светодиодов. От этого повысится надежность изделия в целом и уменьшится его потребляемая мощность

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Практически все мощные (со световым потоком больше 10 лм и потребляемой мощностью больше 0,5 Вт) светодиоды, применяемые в настоящее время в светотехнических изделиях транспортных средств, имеют равномерное (ламбертовское) распределение силы света. При этом распределение силы света светотехнических изделий транспортных средств жестко регламентировано соответствующими стандартами (на территории Республики Беларусь эта область регулируется Правилами ООН) и сильно отличается от равномерного. Поэтому для создания требуемого стандартами распределения силы света применяют различные оптические детали, которые можно разделить на следующие типы:

1. Первичная оптика – оптические детали, которые находятся в непосредственной близости (на расстоянии, сравнимом с размером кристалла) от излучающего кристалла светодиода.

2. Вторичная оптика – оптические детали, находящиеся достаточно далеко от светодиодов (расстояние больше (как правило, значительно больше) размера излучающего кристалла).

Детали первичной оптики чаще всего исполняются в виде полимерной линзы, одновременно являющейся крышкой корпуса светодиода, и отвечают также за защиту кристалла от вредного воздействия окружающей среды [1]. Из-за этого внешняя поверхность первичной оптики светодиода обычно представляет собой выпуклую поверхность как минимум второго порядка без существенной неравномерности (впадины, пересечения и т.п.). Внутренняя (обращенная к кристаллу) поверхность может иметь разнообразную форму.

Расчет формы внутренней и внешней поверхности деталей первичной оптики – нетривиальная задача даже для достаточно простых распределений силы света (например, прямоугольного). Как правило, при расчете широко применяются мощные компьютеры и специализированное программное обеспечение. Расчет проводится в основном разностными методами, причем в качестве начальных условий для расчета применяют не распределение силы света светодиода с деталью (как это регламентировано в стандартах), а распределение освещенности на заданном расстоянии от светодиода с деталью [2]. В реальных условиях распределение силы света светодиода с деталью может сильно изменяться уже при незначительном смещении плоскости, на которой производят измерение освещенности.

Первичная оптика – миниатюрное изделие, которое требует достаточно развитых технологий для изготовления: широко применяют прецизионное литье под давлением, фотополимеризацию, фотолитографию и импринт-литографию, пленочное наращивание [3]. Изготовление первичной оптики отдельно для применения в небольшой партии изделий влечет за собой большие затраты ресурсов, времени и средств.

Детали вторичной оптики, как правило, являются отдельными от светодиодов деталями и имеют макроскопические размеры. Поверхности деталей вторичной оптики могут иметь практически произвольную форму, причем на эту форму влияют не только оптические требования, но и требования по устойчивости детали к механическим, температурным и другим нагрузкам.

При расчете деталей вторичной оптики вполне можно считать весь излучающий кристалл светодиода точечным источником (он находится достаточно далеко от поверхностей детали вторичной оптики), и поэтому расчет деталей вторичной оптики проще по сравнению с первичной оптикой. В случае типовых распределений силы света этот расчет иногда можно проводить даже вручную, без применения компьютерных средств [4].

Детали вторичной оптики достаточно массивны и имеют большой размер (это обусловлено в том числе требованиями по равномерности засветки выходной поверхности детали), что позволяет легко их изготовлять с помощью широко распространенных технологий, например, полимерного литья или точения. Использование простых технологий четвертого и пятого технологических укладов позволяет производить детали вторичной оптики массово с минимальными затратами, а применение технологий шестого уклада (например, аддитивные технологии [5]) позволяет сравнительно дешево изготовлять их прототипы или небольшие партии этих изделий.

Первичная и вторична оптика светодиодов представлена на рисунке.

В настоящее время нет сложившегося подхода к конструированию светотехнического оборудования транспортных средств, поэтому применение первичной и вторичной оптики носит беспорядочный характер (и зачастую сильно зависит от предпочтений конструктора), что приводит к неоптимальным с точки зрения массы, потребляемой мощности, рабочей температуры и надежности конструкциям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим ключевые особенности применения оптических деталей при создании различных типов светотехнического оборудования транспортных средств в зависимости от заданного распределения силы света и требуемого светового потока.

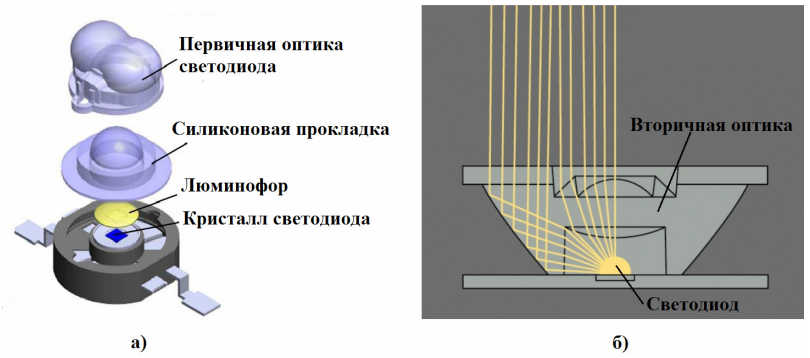


Рисунок – Первичная и вторичная оптика мощных светодиодов (схема)
***а*) – светодиод с первичной оптикой, расположенной как можно ближе к излучающему кристаллу [1]; *б*) – светодиод со вторичной оптикой в виде неизображающей линзы, расположенной сравнительно далеко от светодиода [6].**

При создании светотехнических изделий с функцией сигнальных огней (стоп-сигнал, указатели поворота, габаритные огни) требуемое распределение силы света достаточно узкое (граничный угол от оптической оси изделия в пределах 20 градусов по вертикали и горизонтали), а осевая сила света редко превышает 150 кд. Таким образом, световой поток источника света находится в пределах 20 лм, что позволяет теоретически реализовать это изделие с использованием одного мощного светодиода, который работает при небольшом токе инжекции и не перегревается. В существующих конструкциях используются несколько маломощных светодиодов без оптических деталей (или с использованием неправильно подобранных деталей), что уменьшает надежность изделия. Для ликвидации этой проблемы предлагается использовать детали вторичной оптики минимальной толщины (для уменьшения потерь на пропускание), построенные в основном на полном внутреннем отражении (для минимизации потерь на отражение). Изготовление деталей первичной оптики специально для таких изделий нецелесообразно, так как это подразумевает заказ больших партий светодиодов с этими деталями. Это не окупится, так как сами светодиоды с такими световыми потоками слишком дешевы.

При изготовлении светотехнических изделий с нестандартными распределениями силы света и не слишком большими световыми потоками (например, задний противотуманный огонь или фара заднего хода) в настоящее время применяют в основном специальные детали вторичной оптики. Из-за нестандартного (слишком узкого, и при этом равномерного в пределах своего граничного угла в 10 градусов от оптической оси у заднего противотуманного огня) распределения силы света эти детали получаются слишком толстыми, что ведет к увеличению габаритов и массы всего изделия. Гораздо более рациональным кажется применение деталей первичной оптики, приводящих распределение силы света светодиодов к узкому промежуточному распределению, и легких специализированных деталей вторичной оптики для «тонкой настройки» распределения силы света в соответствии с требованиями. Это позволит уменьшить затраты при производстве светодиодов с деталями первичной оптики, уменьшить толщину деталей вторичной оптики и улучшить таким образом все изделие. Кроме того, при отсутствии в конструкции изделия оптических деталей с предельными углами преломления уменьшатся потери на пропускание.

При изготовлении светотехнических изделий с большими световыми потоками (от 150 лм, в среднем в пределах 1000–2000 лм), и узким распределением силы света, выполняющих скорее функцию осветителя (фары и прожекторы различных видов) в настоящее время чаще всего применяют проекционные системы со шторками и достаточно толстыми деталями вторичной оптики, работающими на пропускание. Это обусловлено крайне жесткими требованиями к границе «свет-тень» у таких изделий, и практически всегда это приводит к значительным потерям светового потока. Поэтому большинство таких изделий работает при значительной (до 80 °С) температуре и снабжено системой принудительного охлаждения. Из-за этого ресурс этих изделий очень мал (время наработки до отказа в пределах 5000 ч), а надежность невелика, и определяется в основном надежностью системы охлаждения. Вместо этого целесообразно применять мощные светодиоды с пропускающими деталями первичной оптики из устойчивых к нагреву и ультрафиолету полимеров (например, кремнийорганических), которые будут формировать предварительное распределение силы света. «Доводка» распределения силы света до нужного вида должна осуществляться деталями вторичной оптики, построенными по принципу полного внутреннего отражения, чтобы сформированная изделием светотеневая граница была максимально резкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, применение одних только деталей первичной оптики или исключительно деталей вторичной оптики не способно обеспечить заданные распределения силы света при рациональном применении существующих технологий и разумных затратах при серийном производстве светотехнических изделий транспортных средств.

Для того, чтобы обеспечить рациональное использование светового потока полупроводниковых светодиодов и достичь максимальной надежности и минимальной рабочей температуры светотехнических изделий транспортных средств, можно использовать следующие рекомендации при выборе и создании деталей первичной и вторичной оптики полупроводниковых светодиодов:

1. Для создания светотехнических изделий транспортных средств необходимо применять комбинации деталей первичной и вторичной оптики, так как только это позволит целиком использовать световой поток светодиода и избежать его потерь.

2. Выбор деталей первичной оптики производится вместе со светодиодом, причем основными критериями выбора являются световой поток и близость распределения силы света светодиода с деталью первичной оптики к требуемому стандартному распределению силы света изделия.

3. Первичная оптика светодиодов должна разрабатываться с учетом многоцелевого применения, причем ее разработка наиболее целесообразна для мощных (от 100 лм) светодиодов. Она должна обеспечивать распределение силы света с граничным углом порядка 45 градусов от оптической оси и возможно большей равномерностью распределения внутри этого угла. Материалы деталей первичной оптики должны иметь максимальный коэффициент пропускания, устойчивость к нагреву и ультрафиолету. Это позволит использовать светодиоды с этой оптикой в максимальном количестве применений при сохранении сравнительно простой формы деталей первичной оптики.

4. Вторичная оптика должна разрабатываться отдельно для каждого применения. Основой для ее разработки должна быть типовая первичная оптика и заданное распределение силы света изделия. Она должна по возможности работать на принципе полного внутреннего отражения, иметь минимальную толщину и быть способной за счет минимального отклонения лучей светодиода сформировать заданное распределение силы света.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Design of compact freeform lens for application specific light-emitting diode packaging / Kai Wang [et al.] // OPTICS EXPRESS. – 2010. – V.18, №2. – P. 413–425.
2. Catadioptric freeform optical system design for LED off-axis road illumination applications / Zhengbo Zhu [et al.] // OPTICS EXPRESS. – 2018. – V.26, №2. – P. 54–65.
3. Roll-to-Roll UV Nanoimprint Lithography for Large-Area Nano- and Micro-Structuring of Flexible Substrates / C. Leiner [et al.] // LED Professional [Electronic resource].-2018. – Mode of access: https://www.led-professional.com/resources-1/articles/roll-to-roll-uv-nanoimprint-lithography-for-large-area-nano-and-micro-structuring-of-flexible-substrates. – Date of access: 14.08.2020.
4. Сернов, С.П. Метод расчета вторичной оптики несменных источников света адаптивных оптических систем транспортных средств / С.П. Сернов, Д.В. Балохонов, Т.В. Колонтаева, А.А. Журавок // Приборы и методы измерений. – 2014. – №1(8). – С.86–93.
5. de Visser, M. Additive Optics Design and Fabrication for Smart Lighting Systems and Tailored Project Solutions / M. de Visser, R. van der Hilst // LED Professional [Electronic resource]. – 2019. – Mode of access: https://www.led-professional.com/resources-1/articles/additive-optics-design-and-fabrication-for-smart-lighting-systems-and-tailored-project-solutions. – Date of access: 14.08.2020.
6. Scully, T. LED Optics Explained / T. Scully // LEDSupply [Electronic resource]. – 2019. –Mode of access: https://www.ledsupply.com/blog/led-optics-explained/. – Date of access: 09.09.2020.

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЭВТЕКТИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА InSb-FeSb

С. М. Барайшук[1], А. И. Туравец[2], О. М. Михалкович[2]
Р. Н. Рагимов[3], В. К. Долгий[1], Д. Г. Араслы[3], А. А. Халилова[3]

[1)] Белорусский государственный аграрный технический университет, пр. Независимости, 99, 220023 Минск, Беларусь, e-mail: baraishuksm@gmail.com
[2)] Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка ул. Советская, 18, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: physbober@tut.by
[3)] Институт Физики им. Г. М. Абдуллаева, НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, AZ1143, г. Баку, e-mail: rashadrahim@gmail.com

Методом «мгновенного испарения» получены тонкие пленки полупроводникового эвтектического композита InSb-FeSb. Изучены микроструктура, рельеф поверхности, определен элементный состав. Распределение атомов In, Sb и Fe равномерное и соответствует стехиометрическому составу. Подтверждена равномерность нанесения покрытий, оценена толщина наносимого покрытия методом атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова: эвтектика; тонкая пленка; топология поверхности; фрактальная размерность; толщина покрытия; атомно-силовая микроскопия; сканирующая электронная микроскопия.

SURFACE PROPERTIES OF THIN FILMS EUTECTIC COMPOSITE InSb-FeSb

S. M. Baraishuk[1], A. I. Turavets[2], O. M. Mikhalkovich[2]
R. N. Rahimov[3], V. K. Dolgiy[1], D. G. Arasly[3], A. A. Khalilova[3]

[1)] Belarusian State Agrarian Technical University, Nezavisimosti av. 99, 220023 Minsk, Belarus
[2)] Belarusian State Pedagogical University named after M. Tanka, st. Sovetskaya, 18, 220030 Minsk, Belarus
[3)] Institute of Physics named after G. M. Abdullayev, National Academy of Sciences of Azerbaijan, G. Javid Av., 131, AZ1143, Baku, Azerbaijan
Corresponding author: S. M. Baraishuk (baraishuksm@gmail.com)

Thin films of the InSb-FeSb semiconductor eutectic composite were obtained by the "flash evaporation" method. The microstructure and surface relief have been studied, and the elemental composition has been determined. The distribution of In, Sb and Fe atoms is uniform and corresponds to the stoichiometric composition. The uniformity of coating was confirmed, the thickness of the applied coating was estimated by atomic force microscopy.

Key words: eutectic; thin film; surface topology; fractal dimension; coating thickness; atomic force microscopy; scanning electron microscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Эвтектические композиты на основе соединений III-V групп с 3d-переходными металлами, состоящие из полупроводниковой матрицы с введенными металлическими включениями, представляют интерес из-за стабильности характеристик и сохранения микроструктуры до температуры плавления. Такие композиты ведут себя как неоднородные и вырожденные полупроводники и их физические свойства существенно зависят от электронной конфигурации 3d-элементов, геометрии включений и особенностей формирования межфазных зон. Из-за наличия ферромагнитных металлических включений эти композиты являются перспективными материалами для создания инжекторов спин-поляризованных электронов.

Ранее были исследованы микроструктура и физические свойства эвтектических композитов на основе InSb и GaSb [1–3], а также микроструктура поверхности, рельеф поверхности, и элементный состав InSb-MnSb, GaSb-CrSb [4–6]. Подтверждена равномерность нанесения покрытий, оценена толщина. В данной работе приведены результаты микроструктурного анализа и топологии поверхности полученных нами тонких пленок эвтектического композита InSb-FeSb.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Тонкие пленки эвтектического композита InSb-FeSb получены методом «мгновенного испарения» с толщиной в пределах от 0,6 до 1,2 μm. Поверхность пленок исследовали с использованием атомно-силового микроскопа NT 206 (Microtestmachines Co) в контактном режиме Обработка полученных данных произведена в программном пакете «SurfaceXplorer» по методике, описанной в [7]. Для оценки поверхности было выбрано не менее пяти площадок сканирования размером 10 × 10 мкм с разных участков поверхности, что позволило проводить усреднение параметров рельефа. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии с использованием электронно-зондового микроскопа типа EDX Oxford Instruments

AZtecEnergy-Advanced с кремний-дрейфовым детектором X-act (активная площадь кристалла 10 мм^2), работающим при комнатной температуре определяли состав пленок композита и распределение элементов в приповерхностной области по площади сканирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительные дифракционные спектры образцов субмикронных пленок эвтектики InSb-FeSb, как и в случае с ранее исследованными композитами [1–2], указывают на двухфазную структуру, а интенсивность линий на дифракционном спектре пленок указывает на их кристаллизацию.

Идентичность рентгенограмм массивного и пленочного образцов обусловлена идентичностью их состава. На это указывают и представленные микроструктура (рис. 1, *а*) и распределение элементов вдоль направления сканирования (рис. 1, *б*) тонких пленок InSb-FeSb. Распределение атомов In, Sb и Fe соответствует стехиометрическому составу.

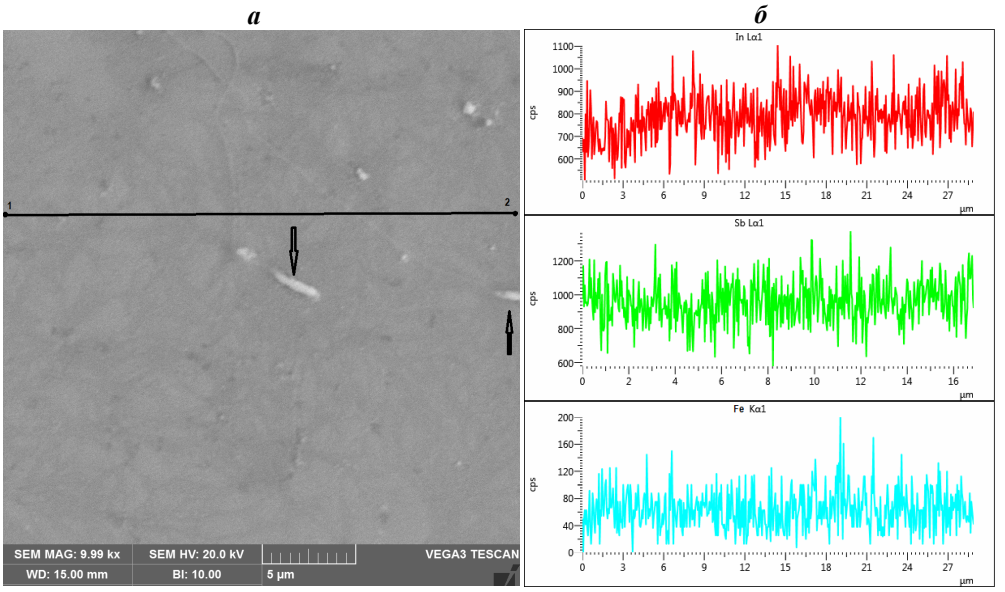


Рисунок 1. – Микроструктура тонкой пленки InSb-FeSb (*а*), полученная методом СЭМ и элементный состав пленки (*б*) вдоль отрезка 1–2

АСМ-исследования показали, что типичная поверхность тонких пленок эвтектического композита InSb-FeSb имеет сложный микрорельеф. При размере площадок сканирования 10×10 мкм^2 (рис. 2, *а*) на поверхности наблюдаются равномерно распределенные структурные образования эллипсоидной формы размером 1,5–2,5 мкм в длину, 0,7–1,1 мкм в поперечнике со средней высотой 0,9–1,1 мкм. Средняя арифметическая шероховатость поверхности, усредненная по 5 различным площадкам, при указанном выборе площадки составляет Ra = 93,1 нм, среднеквадратичная Rq = 137,4 нм. Отношение полной площади поверхности к проективной составляет 1,09. Анализ распределение высот для указанных площадок показывает, что средняя высота элементов на поверхности 0,9 мкм. Анализ ориентированности поверхност-

ных структур позволяет утверждать, что у структур на поверхности имеется достаточно выраженная ориентация вдоль одного направления, что может быть связано с процессами кристаллизации при формировании покрытия.

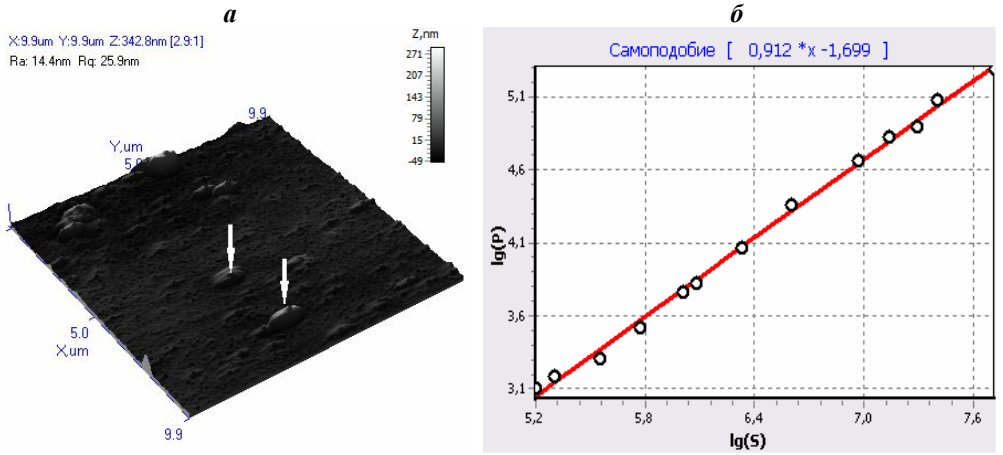


Рисунок 2. – Топография поверхности InSb-FeSb при сканировании по площадке 10×10 мкм^2 с разрешением 10 нм (*а*) и результаты расчета мультифрактальной размерности (*б*) для указанной площадки

По АСМ-изображениям вычислялась мультифрактальная размерность поверхности методом горизонтальных сечений (площадь–периметр). При вычислении фрактальной размерности учитывалось систематическое отклонение, характерное для метода горизонтальных сечений [8, 9]. Анализ фрактальности исследованных площадок по 500 подслоям (рис. 2, *б*) дает среднее значение фрактальной размерности 1,69. В целом АСМ изображения хорошо согласуются с данными СЭМ, приведенными на рис. 1.

Кроме того, дополнительно было проведено изучение поверхности между образованиями при большем разрешении сканирования и в областях, не содержащих аномальных топографических структур для данных поверхностей с размером площадки сканирования 5×5 мкм^2. Для этих областей характерно отсутствие сколь либо значительных по размеру структур, однако наблюдается мелкозеренная структура с преобладающей высотой ~ 150 нм. Зерна неправильной формы размером 40–80 нм в поперечнике также имеют ярко выраженную ориентацию. Это приводит к уменьшению значений средней арифметической и среднеквадратичной шероховатости до Ra = 19,4 нм и Rq = 22,6 нм, соответственно. При этом среднее значение фрактальной размерности исследованных площадок несколько возрастает в сравнении с основным рельефом и достигает 1,82, что говорит о развитой «объемной» поверхности [9]. Это подтверждает высокое качество поверхности и достаточно высокую равномерность нанесения покрытий.

Кроме указанных особенностей топографии на поверхности в нескольких местах, масочным методом, были сформированы области без покрытия, позволяющие по переходной ступени оценить толщину наносимого покрытия. Полученные значения в диапазоне 790–920 нм, в различных местах покрытия, хорошо согласуются с рас-

четными значениями толщин и ранее полученными данными для аналогичных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи СЭМ изучены микроструктура и элементный состав поверхности тонких пленок полупроводникового эвтектического композита InSb-FeSb. При помощи АСМ проведен анализ топографии и оценка толщины нанесенного покрытия, которая составила 0,8–0,9 мкм, что согласуется с ранее полученными данными. Низкая средняя шероховатость поверхности и равномерное распределение элементов по поверхности позволяет говорить о высоком качестве и равномерности наносимого покрытия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Anisotropic Electrical Properties of a Eutectic InSb - MnSb Composite / Mamedov I. Kh. [et al.] // Inorganic Materials, 2016. – Vol. 52. № – 4, P. 423–428.
2. Features of Thermal and Electrical Properties of GaSb-Crsb eutectic composite / Rahimov R.N. [et al.] // Journal Ovonic Research, 2017. – Vol. 13. №. – 3, P. 113 – 118.
3. Features of electron and phonon processes in GaSb-FeGa / Aliyev M.I. [et al.] // J.Phys.D: Applied Phys., 2003. – V. 36, P. 2627–2633.
4. Топография поверхности субмикронных пленок эвтектического композита GaSb-CrSb / А.И. Туровец, С.М. Барайшук, Т.М. Ткаченко, Р.Н. Рагимов, И.Х. Мамедов, Д.Г. Араслы, А.А. Халилова // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии; матер. 13 Междунар. конф., Минск, Беларусь, 16 – 29 октября 2018 г. / редкол.: С.А. Чижик (отв.ред.) [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2018. – С. 44–48.
5. Surface topography of the InSb-MnSb thin films / S.M. Baraishuk, A.I. Turovets, T.M. Tkachenko, R.N. Rahimov3, I.Kh. Mamedov, D.G. Arrasly, A.A. Khalilova // Book of Abstracts of International Conference Scanning Probe Microscopy, Ekaterinburg, August 26-29, 2018/ Ural Federal University. – Ekaterinburg, 2018. – P. 99–100.
6. Топография поверхности тонких пленок эвтектического композита GaSb-CrSb / С.М. Барайшук, Р.Н. Рагимов, Д.Г. Араслы, А.А. Халилова // Энергосбережение – важнейшее условие инновационного развития АПК : материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 19–20 декабря 2019 г. / редкол.: И.В. Протосовицкий (отв.ред.) [и др.]. – Минск: БГАТУ, 2019. – С. 284–286.
7. Tashlykov, I.S., Elemental composition, topography, and wettability of the surface of graphite modified by ion-assisted deposition of chromium coatings / Tashlykov I.S., Baraishuk S.M. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2008. – V. 49. № 4. – P. 303–307.
8. Almqwist N. Fractal analysis of scanning probe microscopy images. / Almqwist N. // Surface Science. 1996. – V. 355. – P. 221–228.
9. Zahn, W., The dependence of fractal dimension on measuring conditions of scanning probe microscopy / Zahn W., Zösch A. // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 1999. – V. 365. – P. 168–172.

РАДИАЦИОННОСТОЙКИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ КОМПОНЕНТЫ ДЛЯ КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Ю. В. Богатырев[1], А. В. Кетько[2], С. Б. Ластовский[1], Е. Г. Лозицкий[2], Д. А. Огородников[1], С. А. Пиловец[2], С. В. Шпаковский[2]

[1)] Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: bogat@ifttp.bas-net.by
[2)] ОАО «Интеграл», ул. Казинца, 121А, 220108 Минск, Беларусь, e-mail: office@bms.by

Представлены результаты экспериментальных исследований радиационной стойкости двух типов интегральных микросхем памяти (1635РУ2У, 1669РА035), мощных n-канальных МОП-транзисторов IFP830, а также микросхемы аналогового температурного датчика при воздействии гамма-излучения Co^{60}. Достаточно высокая радиационная стойкость исследованных электронных компонентов позволяет их использовать в аппаратуре авиационной и космической техники.

Ключевые слова: интегральные микросхемы памяти; *n*-канальные МОП-транзисторы; аналоговый температурный датчик; гамма-излучение; радиационная стойкость.

RADIATION-HARDENED ELECTRONIC COMPONENTS FOR SPACE APPLICATIONS

Yu. V. Bogatyrev[1], S. B. Lastovskij[1], D. A. Ogorodnikov[1], A. V. Ket'ko[2], E. G. Lozitskiy[2], S. V. Shpakovskiy[2], S. A. Pilovets[2]

[1)] Scientifically-practical centre NAS of Belarus on materials technology, P.Brovki's street, 19, 220072 Minsk, Belarus
[2)] Open Society "Integral", Kazintsa street, 121A, 220108 Minsk, Belarus
Corresponding author: Yu. V. Bogatyrev (bogat@ifttp.bas-net.by)

The results of experimental studies of radiation resistance of two types integrated memory chips (1635RU2U, 1669RA035), high-power *n*-channel MOSFETs IFP830 and analog temperature sensor chips under the influence of gamma radiation Co^{60} are presented. The sufficiently high radiation resistance of the studied electronic components allows them to be used in aviation and space applications.

Key words: integrated memory chips; *n*-channel MOSFETs; analog temperature sensor; gamma radiation; radiation hardness.

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение радиационной стойкости интегральных микросхем (ИМС) и дискретных полупроводниковых приборов является важной проблемой, связанной с созданием и эксплуатацией электронной аппаратуры авиационной и ракетно-космической техники [1].

За последние годы в ОАО «Интеграл» достигнуты определенные успехи в реализации новых схемотехнических, конструктивных и технологических решений, обеспечивающих высокую надежность электронных компонентов в условиях воздействия ионизирующей радиации [2].

В данной работе приведены результаты исследований некоторых из электронных компонентов, изготовленных в ОАО «Интеграл»: ИМС памяти (1635РУ2У, 1669РА035), мощных *n*-канальных МОП-транзисторов IFP830, а также микросхемы аналогового температурного датчика при воздействии гамма-излучения Co^{60}.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Обеспечение радиационной стойкости интегральных микросхем (ИМС) и дискретных полупроводниковых приборов является важной проблемой, связанной с созданием и эксплуатацией электронной аппаратуры авиационной и ракетно-космической техники [1].

Облучение образцов приборов гамма-квантами Co^{60} проводилось на гамма-установке «Исследователь» при температуре 300 К. Мощность дозы гамма-излучения составляла 10 – 30 рад/с, доза $D = 10^4$–10^6 рад.

Объекты исследований: 1) КМОП сверхбольшая интегральная схема (СБИС) 1635РУ2У – статическое оперативное запоминающее устройство (СОЗУ) асинхронного типа с информационной емкостью 1 Мбит и организацией 128К×8. Прототип – IS61C1024AL (ISSI, США); 2) КМОП СБИС СОЗУ 1669РА035 – информационная емкость 4 Мбит (512 К×8) (прототип: ACT–S512K8, Aeroflex Circuit Technology, США); 3) мощные *n*-канальные МОП-транзисторы (МОПТ) IFP830 (аналог IRF830, International Rectifier*);* 4) микросхема аналогового температурного датчика (аналог LM60CIZ, «Texas Instruments», США).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С КМОП ИМС ПАМЯТИ

Обеспечение радиационной стойкости интегральных микросхем (ИМС) и дискретных полупроводниковых приборов является важной проблемой, связанной с созданием и эксплуатацией электронной аппаратуры авиационной и ракетно-космической техники [1].

У образцов КМОП СБИС СОЗУ 1635РУ2У с использованием измерительной системы «Agilent 93000» до и после облучения проводился контроль функционирования (ФК); измерялись их статические параметры (динамический ток потребления I_{CCO}, выходные напряжения низкого уровня U_{OL} и высокого уровня U_{OH}) и динамические параметры (время выбора t_{CE}, время выборки адреса t_{AA}, время выдачи данных t_{OE}). Ток потребления в режиме хранения I_{CCS} контролировался в процессе облучения.

В результате испытаний образцов СБИС СОЗУ 1635РУ2У при воздействии гамма-излучения Co^{60} установлено (табл. 1), что величина статического тока потребления в режиме хранения I_{CCS} не возрастает по мере набора дозы в диапазоне $D = 10^5$–10^6 рад и не выходит за допустимую норму (7 мА) в нормальных климатических условиях. Контроль функционирования и значений других параметров подтверждает их соответствие техническим условиям (ТУ) на микросхему (табл. 1).

Технические характеристики КМОП СБИС СОЗУ 1669РА035: напряжение питания – U_{CC} = 5,0 В ± 10%; статический ток потребления – 5,0 мА; динамический ток потребления (при U_{CC} = 5,5 В) I_O = 120 мА; время выборки адреса – 25 нс; рабочий диапазон температур – минус 60 °С – плюс 125 °С.

Таблица 1

Влияние гамма-излучения Co60 на параметры СБИС СОЗУ 1635РУ2У

D, крад	I_{CCS}, мА	I_{CCO}, мА	U_{OL}, В	U_{OH}, В	t_{CE}, нс	t_{AA}, нс	t_{OE}, нс	ФК
0	5,95	49,4	0,11	5,20	30,5	27,45	10,50	+
100	5,90	52,2	0,11	5,21	32,1	28,61	10,62	+
1000	5,91	54,1	0,11	5,21	31,8	28,86	10,61	+

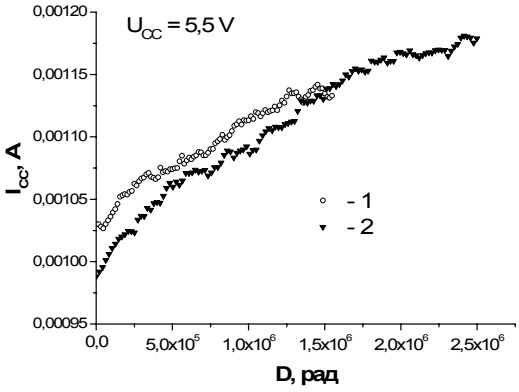


Рисунок 1. – Дозовые зависимости статического тока потребления СБИС СОЗУ 1669РА035 в активном электрическом режиме (образцы № 1 и 2)

На рис. 1 показаны дозовые зависимости статического тока потребления I_{CC} СБИС СОЗУ 1669РА035 в активном электрическом режиме (при U_{CC} = 5,5 В). Как видно, величина I_{CC} остается в пределах ТУ при дозах до $(1,5–2,5)\cdot10^6$ рад.

Было также установлено: значение тока потребления КМОП СБИС СОЗУ 1669РА035 в динамическом режиме (I_{OCC}) не выходило за установленные нормы до уровня воздействия $1\cdot10^6$ рад; функционального отказа не наблюдалось до $D = 1\cdot10^6$ рад; выходные логические уровни и время выборки адреса не выходили за границы установленных норм при воздействии до уровня $1\cdot10^6$ рад.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С МОЩНЫМИ МОП-ТРАНЗИСТОРАМИ

Измерение параметров МОПТ до и после облучения проводилось с помощью автоматизированного измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП-1/6. Контролировались: сток-затворные $I_D(U_G)$ вольтамперные характеристики (ВАХ) МОПТ при U_D = 5 В, U_G = (0–5) В; пороговое напряжение U_T (при токе стока I_D = 250 мкА, $U_D = U_G$ = 5 В); ток утечки канала I_L (при U_D от 0 до 500 В; U_G = 0 В).

На рис. 2 показаны изменения сток-затворных ВАХ МОПТ при облучении в активном электрическом режиме (при напряжении на затворе U_G = 10 В). В результате воздействия гамма-излучения происходит сдвиг ВАХ транзисторов в сторону отрицательных напряжений затвора, что обусловлено накоплением положительного фиксированного заряда в объеме окисла. Наблюдается также уменьшение наклона ВАХ, что объясняется увеличением плотности быстрых поверхностных состояний на границе раздела Si-SiO_2 [1].

Следует отметить, что в результате гамма-облучения основные параметры мощных *n*-МОПТ типа IFP830 остаются в пределах ТУ до $D = 10^6$ рад: U_T = 2–4 В; $I_L \le 10$ мкА (при U_D = 500 В).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ИМС ДАТЧИКА ТЕМПЕРАТУРЫ

Исследовалась биполярная микросхема аналогового температурного датчика с выходом напряжения, пропорционального температуре, выраженной в градусах Цельсия. Диапазон измеряемой температуры: от минус 60 до плюс 125 °С. Напряжение питания U_{CC}: от 2,7 до 10 В.

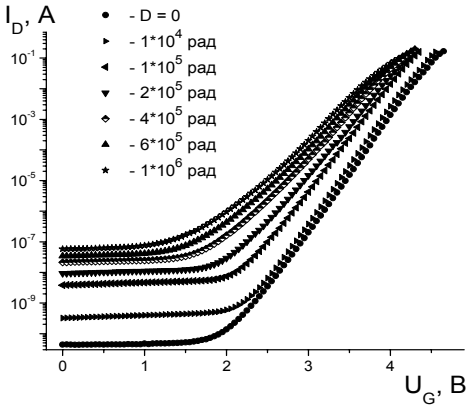


Рисунок 2. – Изменения ВАХ мощных *n*-канальных МОПТ в зависимости от дозы гамма-излучения

Принцип преобразования значения температуры в электрический сигнал — контроль и последующее преобразование прямого падения напряжения на переходе база-эмиттер вертикального *NPN*-транзистора. Микросхема обеспечивает преобразование значения температуры окружающей среды T_a в значение выходного напряжения $U_{ВЫХ}$ по формуле:

$$U_{\text{ВЫХ}} = \alpha U_{\text{ВЫХ}} \times T_{\text{а}} + U_0,$$

где $\alpha U_{\text{ВЫХ}} = 6{,}25$ мВ/°С – температурный коэффициент выходного напряжения; $U_0 = 424$ мВ – значение $U_{\text{ВЫХ}}$ при температуре окружающей среды $T_a = 0$°С.

При радиационных испытаниях на вывод питания ИМС подавалось постоянное напряжение $U_{\text{CC}} = 10$ В (образцы № 1 и № 2) или 2,7 В (образцы № 3 и № 4). В процессе испытаний контролировалось напряжение $U_{\text{ВЫХ}}$. Результаты проведенных испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты радиационных испытаний микросхем датчика температуры

Наименование параметра, единица измерения		Значения параметров до/после облучения				Норма до/после облучения	
		*U*cc = 10 В; *D* = 500 крад		*U*cc = 2,7 В; *D* = 600 крад		Не менее	Не более
		Прибор 1	Прибор 2	Прибор 3	Прибор 4		
Точность измерения температуры ΔT_1, °С	25±10 С	-0,1 / +0,5	-0,1 / +0,8	-0,2 / +1,0	-0,2 / +0,9	-1(-2)/-8	1(2)/8
	+125 °С	0,7 / +1,3	0,7 / +1,3	0,7 / +1,3	0,7 / +2,0	-2(-4)/-8	2(4)/8
	-60 °С	1,5 / +1,8	1,5 / +2,0	1,5 / +1,9	1,5 / +1,2	-2(-4)/-8	2(4)/8
Выходное сопротивление $R_{\text{ВЫХ}}$, Ом		218 / 213	161 / 233	194 / 229	176 / 228	–	800/900
Нестабильность температурной характеристики по напряжению питания K_{U1}, мВ/В		0,11 / 0,18	0,11 / 0,21	0,13 / 0,23	0,13 / 0,21	-0,3/-0,6	0,3/0,6
Ток потребления I_{CC}, мкА		81,9 / 79,8	80,9 / 78,9	81,3 / 79,9	80,7 / 79,4	–	125/180

По результатам измерения параметров микросхемы после облучения дозой 500 крад (образцы № 1 и № 2) и 600 крад (образцы № 3 и № 4) установлено: значение параметра ΔT_1 увеличилось на 0,6–1,2 °С и максимальное значение составляет 2 °С при норме ±8 °С; значение параметра K_{U1} увеличилось на 0,1 мВ/В и максимальное значение составляет 0,23 мВ/В при норме ±0,6 мВ/В; значение параметра $R_{ВЫХ}$ увеличилось на 5–72 Ом и максимальное значение составляет 233 Ом при норме 900 Ом; значение параметра I_{CC} незначительно уменьшилось на 1–2 мкА.

Таким образом, микросхема датчика температуры устойчива к воздействию гамма-излучения дозой 500 крад в нормальных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований воздействия гамма-излучения Co^{60} на различные электронные компоненты установлено:

1. В СБИС СОЗУ 1635РУ2У величина статического тока потребления в режиме хранения I_{CCS} не возрастает в диапазоне доз $D = 10^5$–10^6 рад и не выходит за допустимую норму. Контроль функционирования и значений других параметров подтверждает их соответствие ТУ.
2. В СБИС СОЗУ 1669РА035 величина тока потребления I_{CCS} остается в пределах ТУ при дозах до $(1{,}5–2{,}5)\cdot 10^6$ рад. Остальные параметры не выходили за установленные нормы, и функционального отказа не наблюдалось до $D = 1\cdot 10^6$ рад.
3. Основные параметры мощных *n*-канальных МОПТ IFP830 остаются в пределах ТУ до $D = 10^6$ рад.
4. Микросхема аналогового датчика температуры устойчива к воздействию гамма-излучения дозой 500 крад в нормальных условиях.
5. Достаточно высокая радиационная стойкость исследованных электронных компонентов позволяет рекомендовать их для использования в аппаратуре авиационной и космической техники.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Чумаков, А.И. Действие космической радиации на интегральные схемы / А. И. Чумаков. – М.: Радио и связь, 2004. 320 с.
2. Белоус, А.И. Космическая электроника. Кн. 2 / А. И. Белоус, В. А. Солодуха, С. В. Шведов. – М.: Техносфера, 2015. 488 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПИКОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА ТОК СТОКА ГЛУБОКОСУБМИКРОННОГО КНИ-МОП-ТРАНЗИСТОРА

А. В. Борздов, В. М. Борздов

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: borzdov@bsu.by

Многочастичным методом Монте-Карло проведено моделирование фототока глубокосубмикронного КНИ-МОП-транзистора с длиной канала 50 нм при воздействии импульсов лазерного излучения пикосекундной длительности с длинами волн 532 и

650 нм. Исследован отклик тока стока транзистора на импульсы лазерного излучения.

Ключевые слова: КНИ-МОП-транзистор; метод Монте-Карло; фототок.

SIMULATION OF THE EFFECT OF PICOSECOND LASER PULSES ON THE DRAIN CURRENT OF DEEP SUBMICRON SOI MOSFET

A. V. Borzdov, V. M. Borzdov

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: V. M. Borzdov (borzdov@bsu.by)

Ensemble Monte Carlo simulation of photocurrent in deep submicron SOI MOSFET with 50 nm channel length under the effect of 532 and 650 nm wavelength picosecond laser pulses is performed. The drain current response on the pulsed laser irradiation is studied.

Key words: SOI MOSFET; Monte Carlo method; photocurrent.

ВВЕДЕНИЕ

Кремниевые субмикронные КНИ-МОП-транзисторы являются перспективными для использования в качестве детекторов излучения видимого и инфракрасного диапазонов, работающих как в обычном режиме, так и в режиме счета одиночных фотонов [1–3]. В связи с этим интерес представляют, как теоретические, так и экспериментальные исследования воздействия излучения высокой интенсивности видимого и инфракрасного диапазонов, в частности лазерного, на электрические характеристики и электрофизические параметры КНИ-МОП-транзисторов [4, 5].

Для исследования рабочих характеристик фотодетекторов и фототранзисторов весьма эффективным и нашедшим к настоящему моменту широкое применение является численное самосогласованное моделирование на основе многочастичного метода Монте-Карло [6, 7]. Данный метод является мощным средством для моделирования процессов переноса носителей заряда в полупроводниковых приборных структурах и позволяет рассчитывать электрофизические параметры и электрические характеристики с учетом различных сложных физических процессов и эффектов. Важным для расчета электрических характеристик КНИ-МОП-транзисторов является, в частности, учет всех значимых процессов рассеяния носителей заряда, а также механизмов их генерации и рекомбинации.

В данной работе приведены результаты моделирования фототока КНИ-МОП-транзистора с длиной канала 50 нм при воздействии импульсов лазерного излучения видимого диапазона спектра.

МОДЕЛЬ КНИ-МОП-ТРАНЗИСТОРА

Схематически структура моделируемого КНИ-МОП-транзистора представлена на рисунке 1 [8, 9]. Размеры моделируемых областей транзистора следующие: длина канала равна L_G = 100 нм, его толщина — W_c = 50 нм, толщина подзатворного окисла (Gate SiO_2) — 5 нм, толщина скрытого окисла — W_b = 145 нм, толщина подложки – W_{sub} = 200 нм. Размеры областей истока (Sourse) и стока (Drain) составляют

$L_S = L_D = 50$ нм. Уровень легирования канала акцепторной примесью равен 10^{21} м$^{-3}$. Температура моделирования — 300 К.

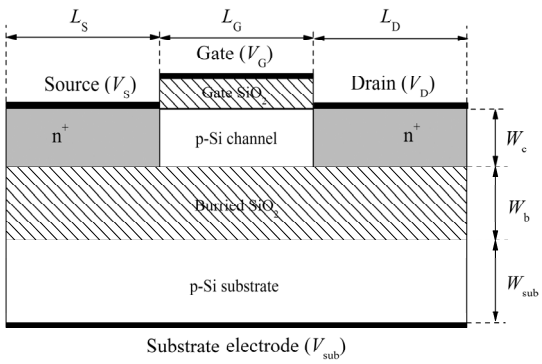


Рисунок 1. – Схематическое сечение моделируемого КНИ-МОП-транзистора

Для рассматриваемого транзистора используется так называемое двумерное моделирование методом частиц [7]. Предполагается, что лазерное излучение направлено перпендикулярно плоскости затвора транзистора и охватывает только область канала. Длительность лазерного импульса равна 1 пс. Также предполагается, что интенсивность импульса излучения постоянна во времени и одинакова по всей площади затвора. При этом металлизация затвора считается достаточно тонкой, и, как следствие, практически прозрачной для используемого излучения. Оптические характеристики Si и SiO_2 взяты из работ [10, 11]. Перенос электронов и дырок моделировался с учетом процессов рассеяния на оптических и акустических фононах, ионизированной примеси, а также процессов оптической генерации и ударной ионизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены зависимости плотности тока стока от времени для нескольких значений напряжения на стоке V_D для двух длин волн излучения: 532 нм (рисунок 2, *а*) и 650 нм (рисунок 2, *б*). Во всех случаях напряжения на затворе V_G. и подложке V_{sub} равны нулю. Интенсивность излучения составляет $5 \cdot 10^{10}$ Вт/м^2. Предполагается, что лазерное излучение включается в момент времени $t = 1$ пс. Рассматривается воздействие одиночного импульса излучения длительностью 1 пс. До начала воздействия излучения устанавливается стационарный режим работы транзистора при заданных напряжениях на электродах.

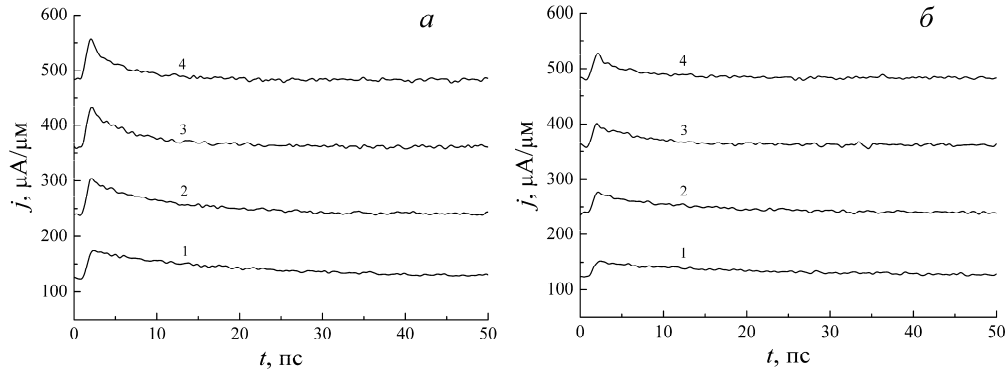


Рисунок 2.–Зависимость плотности тока от времени: (*а*)–длина волны излучения 532 нм, (*б*)–650 нм. Кривые 1–4 соответствуют напряжению на стоке V_D = 0,25 В, 0,5 В, 0,75 В и 1 В соответственно

В целом характер процесса затухания тока в рассмотренном транзисторе с длиной канала 50 нм аналогичен таковому в КНИ-МОП-транзисторах с аналогичной структурой, но с большей длиной канала [12]. На графиках видно, что максимальное время после окончания воздействия излучения, за которое устанавливается стационарное значение тока, составляет порядка 50 пс при наименьшем значении напряжения стока и уменьшается с ростом напряжения на стоке. Как показали проведенные расчеты, определенный заряд сгенерированных излучением электронов и дырок сохраняется в течение некоторого времени после окончания действия излучения, что можно объяснить эффектом динамического экранирования в электронно-дырочной плазме [5]. Для рассматриваемого КНИ-МОП-транзистора с длиной канала 50 нм, как и для аналогичных транзисторов с большей длиной канала, время затухания тока в большей степени определяется более длительным процессом рассасывания заряда сгенерированных дырок, которые накапливаются у границы раздела подзатворный окисел–канал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем численного моделирования на основе многочастичного метода Монте-Карло исследован фототок в канале глубокосубмикронного КНИ-МОП-транзистора с длиной канала 50 нм при воздействии пикосекундного импульса лазерного излучения интенсивностью $5 \cdot 10^{10}$ Вт/м^2 с длиной волны 532 нм и 650 нм. Результаты расчетов позволяют заключить, что время затухания тока после воздействия излучения обусловлено процессами, происходящими в электронно-дырочной плазме у границы раздела подзатворный окисел–канал транзистора. Процессы перераспределения сгенерированного излучением заряда сильно зависят также от режимов работы транзистора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Infrared detection with silicon nano-field-effect transistors / K. Nishiguchi [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 82. – P. 223108-1–223108-3.
2. Photoresponse of silicon with asymmetric area contacts / M. Golam Rabbani [et al.] // Semicond. Sci. Technol. – 2017. – V. 32. – P. 1–6.
3. Single-photon detection by a simple silicon-on-insulator metal–oxide–semiconductor field-effect transistor / W. Du [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2012. – V. 51. – P. 06FE01-1–06FE01–4.
4. Abraham, G.K. Light dependence of SOI MOSFET with nonuniform doping profile / G.K. Abraham, B.B. Pal, R.U. Khan // IEEE Trans. Electron Devices. – 2000. – V. 47, № 7. – P. 1469–1471.
5. Direct measurement of transient pulses induced by laser and heavy ion irradiation in deca-nanometer devices / V. Ferlet-Cavrois [et al.] // IEEE Trans. Electron Devices. – 2005. – V. 52, № 6. – P. 2104–2113.
6. Moglestue, C. Monte Carlo simulation of semiconductor devices / C. Moglestue. – Springer, 1993. – 334 p.
7. Hockney, R.W. Computer simulations using particles / R.W. Hockney, J.W. Eastwood – McGraw-Hill, New York, 1981. – 640 p.
8. Borzdov, A.V. Monte Carlo simulation of hot electron transport in deep submicron SOI MOSFET / A.V. Borzdov, V.M. Borzdov, V.V. V'yurkov // Proc. SPIE. – 2014. – V. 9440. – P. 944013-1–944013-7.
9. Борздов, А.В. Численное моделирование электрических характеристик глубокосубмикронного МОП-транзистора со структурой “кремний-на-изоляторе” / А.В. Борздов, В.М. Борздов, Н.Н. Дорожкин // Приборы и методы измерений. – 2016. – Т. 7, № 2. – С. 161–168.
10. Aspnes, D.E. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV / D.E. Aspnes, A.A. Studna // Phys. Rev. B. – 1983. – V. 27, № 2. – C. 985–1009.
11. Wang, H. Absorption coefficients of crystalline silicon at wavelengths from 500 nm to 1000 nm / H. Wang, X. Liu, Z.M. Zhang // Int. J. Thermophys. – 2013. – V. 34. – P. 213–225.
12. Monte Carlo simulation of pulsed laser irradiation effect on electrical characteristics of submicron SOI MOSFET / A.V. Borzdov, V.M. Borzdov // Interaction of Radiation with Solids: Proceedings of the 13th International conference, Minsk, Belarus, September 30 – October 3, 2019 / ed.: V. V. Uglov [et al.]. – Minsk : BSU, 2019. – P. 23–25.

КАССЕТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЛАСТИН ХАЛЬКОГЕНИДОВ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

В. Т. Бублик[1], Н. А. Верезуб[2], А. И. Воронин[1], А. И. Простомолотов[2], Н. Ю. Табачкова

[1)] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», пр. Ленинский, 4, 105523 Москва, Россия, e-mail: ntabachkova@gmail.ru
[2)] Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, пр. Вернадский 101/1, 119526 Москва, Россия, e-mail: prosto@ipmnet.ru

Рассмотрена перспективная модификация метода Бриджмена в виде процесса кассетной кристаллизации для выращивания пластин термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута. С помощью математического моделирования установлены закономерности формирования температурного поля в ростовой кассете в зависимости от темпов её охлаждения. Показано, что конструктивные особенности кассеты существенно влияют на скорость её охлаждения и форму фронта кристаллизации. Для выращенных поликристаллических пластин проведен рентгенодифрактометрический контроль однородности состава по длине и сечению образцов. Дана рентгеноструктурная оценка формы фронта кристаллизации. Измерение термоэлектрических свойств образцов проведено методом Хармана.

Ключевые слова: термоэлектрики; халькогениды; кристаллизация; моделирование; теплообмен.

CASSETTE CRYSTALLIZATION OF CHALCOGENIDE PLATES FOR THERMOELECTRIC APPLICATIONS

V. T. Bublik[1], N. A. Verezub[2], A. I. Voronin[1], A. I. Prostomolotov[2], N. Yu. Tabachkova[1]

[1)] National University of Science and Technology "MISIS", Leninskii av. 4, 105523 Moscow, Russia
[2)] Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Vernadskii av. 101/1, 119526 Moscow, Russia,
Corresponding author: A. I. Prostomolotov (prosto@ipmnet.ru)

A promising modification of the Bridgman method in the form of a cassette crystallization process for growing plates of thermoelectric materials based on bismuth telluride is considered. With the help of mathematical modeling, the regularities of the thermal field formation, depending on the cooling rate in the growth cassette are established. It is shown that the cassette design features significantly affect on its cooling rate and the shape of the crystallization front. For the grown polycrystalline wafers, an X-ray diffractometric control of the composition inhomogeneity along the length and cross-section of the samples was carried out. An X-ray structural assessment of the shape of the crystallization front is given. The thermoelectric properties of the samples were measured by the Harman method.

Key words: thermoelectrics; chalcogenides; crystallization; modeling; heat transfer.

ВВЕДЕНИЕ

Основной проблемой, возникающей при кассетном выращивании пластин термоэлектрического (ТЭ) материала [1], является неустойчивость роста поликристалла, которая проявляется в виде дендритного роста. В этом случае возникает химическая и фазовая микронеоднородность, которая не только отрицательно сказывается на уровне и однородности ТЭ параметров, но и на механических свойствах получаемых пластин, приводя к их разрушению в процессе вырезания из них элементов термобатарей.

Основной технологической целью является получение достаточно однородных пластин ТЭ материала, обладающих благоприятной текстурой для реализации анизотропии электрофизических свойств, характерной для ромбоэдрической кристаллической решетки. Однородность слитков по длине и сечению и четкая текстура материала, при которой плоскости базиса располагаются параллельно оси роста, обеспечивают не только хорошие ТЭ свойства, но и достаточную прочность получаемого материала. В то же время дендритный тип кристаллизации характеризуется случайными кристаллографическими ориентациями кристаллов по отношению к оси роста. Поэтому основной задачей является подавление ликвации при выращивании слитков ТЭ материалов и получение высокой воспроизводимости ТЭ свойств в выращенных поликристаллических пластинах.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА

Схема модели для тепловых и массообменных процессов в отдельной кассете представлена на рис. 1, *а*: на температурной оси приведены T_1 – начальная и T_2 – конечная температуры, соответствующие показанным линейным температурным профилям на боковой стенке кассеты в начале, середине и конце процесса кристаллизации.

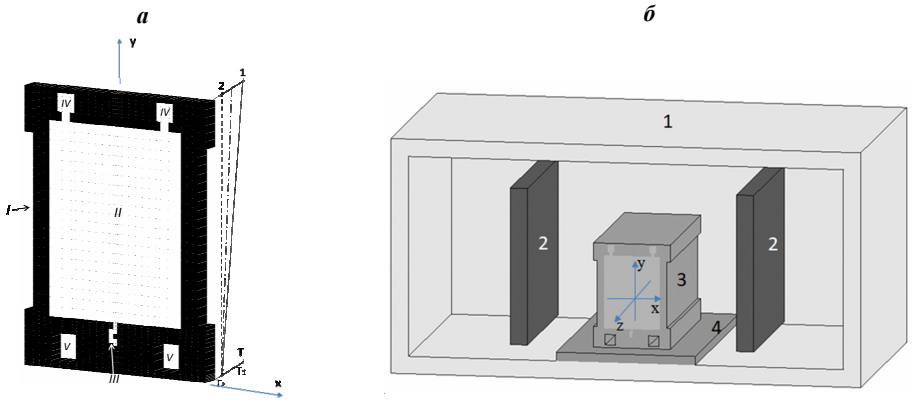


Рисунок 1. – Схемы моделей: *а* – кассета, *б* – ростовой узел

Кассета состоит из графитового корпуса I, в котором имеется ряд полостей: основная полость с кристаллизующимся расплавом II, полость для затравки кристалла III, каналы для заливки расплава IV и отверстия для сборки кассет в блоки V. Габаритные размеры отдельной кассеты ($x \times y \times z$): $(4{,}4 \times 6 \times 1{,}3)$ см^3. Исходный расплав заполняет кассету между двумя узкими пластинами из графита, вдоль которых создают градиент температур. Преимущество этого метода заключается в том, что воз-

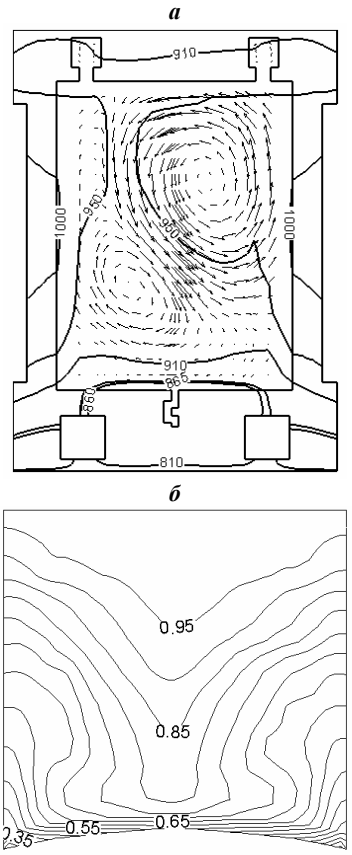


Рисунок 2. – Результаты математического моделирования: *а* – вихревые структуры и изотермы [K] в условиях неустойчивой вертикальной температурной стратификации при быстром охлаждении кассеты со скоростью R = 1,2 мм/мин; б – массообмен Te в расплаве Bi: изолинии концентрации в объеме кассеты, нормированные на начальный уровень, при устойчивой температурной стратификации, но при высокой скорости кристаллизации R = 6 мм/мин

можно использовать одновременно большое количество щелевых прослоек между графитовыми пластинами и тем самым получать большое количество ТЭ пластин за один процесс кристаллизации.

Трехмерная модель ростового узла разработана на основе метода конечных элементов. Ее конструктивные элементы показаны на рис. 1, *б*: водоохлаждаемая стальная камера – 1, нагреватель – 2, кассетный блок – 3, массивная стальная плита – 4. В тепловом узле радиационный нагрев блока кассет от резистивного нагревателя играет значительную роль. Температуры солидуса T_s = 863 K и ликвидуса T_l = 865 K выбраны по диаграмме состояния системы $Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3$ [2]. Уравнения радиационно-кондуктивного теплопереноса и кристаллизации решаются для сложной геометрии теплового узла, состоящего из элементов с разными теплофизическими свойствами. Для отдельной кассеты процессы гидродинамики и теплопереноса с учетом кристаллизации расплава моделировались численно на основе решения уравнений Навье-Стокса и теплопереноса в приближении Буссинеска. Процесс кристаллизации описывался путем введения в уравнение теплопереноса источника выделения скрытой теплоты кристаллизации в некотором переходном слое – между изотермами ликвидуса и солидуса [3].

Математическое моделирование тепловых процессов в кассете показало, что при достаточно быстром снижении нагревательной мощности может происходить смена устойчивого вертикального градиента температуры в кассете на неустойчивый профиль, что вызывает конвективное движение, приводящее к существенному искривлению фронта кристаллизации (ФК), что способствует возникновению дендритного роста.

При медленном охлаждении, соответствующем скорости перемещения ФК R = 0,15 мм/мин, возникают симметричные вихревые структуры и реализуется слабый конвективный режим, обеспечивающий слегка выпуклый в расплав ФК. Однако в технологических условиях делаются попытки быстрого охлаждения кассеты за счет резкого снижения тепловой мощности нагревателя, что приводит к существенному искривлению ФК и дендритному росту. Расчеты показывают, что это связано с появлением неустойчивого вертикального температурного градиента, который приводит к возникновению асим-

метричных вихревых движений. При быстром охлаждении (R = 1,2 мм/мин) небольшая неоднородность в конструкции кассеты вызывает асимметрию вихрей и изотерм (рис. 2, *а*). Вихревая асимметрия вызвана малыми конструктивными отличиями кассеты справа и слева. Возникающая интенсивная конвекция значительно изменяет тепловое поле, как в объеме расплава, так и вблизи ФК.

При R = 6 мм/мин влияние конвекции в расплаве делает существенно неоднородным объемное распределение Te и значительно большим его поток в кристалл (рис. 2, *б*). При температуре T = 865 K заметно существенное понижение концентрации Te, что нарушает требуемый состав раствор-расплава для кристаллизации соединения Bi_2Te_3 согласно диаграмме состояния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Пластины ТЭ материалов *n*- и *p*-типа проводимости на основе твердых растворов $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ и $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ были получены кассетной кристаллизацией из расплава. Скорость кристаллизации изменяли от 1,2 мм/мин до 0,15 мм/мин. В пластинах, выращенных при большей скорости, наблюдается дендритная микроструктура. Металлографические изображения пластин приведены на рис. 3*а, б*. Существует связь между радиальной неоднородностью состава твердого раствора и формой ФК. При плоской форме ФК не наблюдается радиальная неоднородность состава тройных твердых растворов и связанные с ней ТЭ свойства остаются постоянными. Однако при искривлении ФК, возникающем в результате возрастания радиальных тепловых потоков, отмечается радиальное изменение параметров кристаллической решетки, свидетельствующее об изменении концентрации твердого раствора.

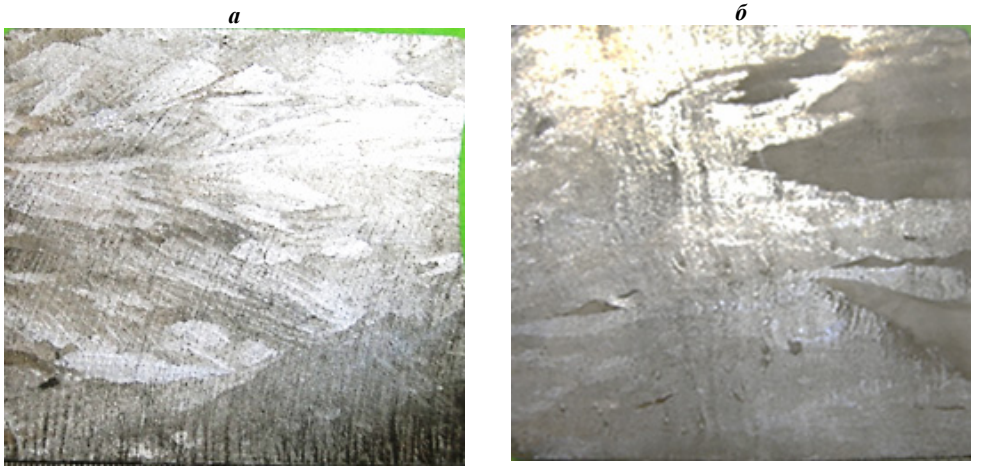


Рисунок 3. – Изображения структуры пластин, выращенных при большой и малой скоростях кристаллизации: *а* – R = 1,2, *б* – 0,3 мм/мин

Подавление дендритной кристаллизации при уменьшении скорости кристаллизации до 0,3 мм/мин повышает химическую однородность твердого раствора в макро- и микрообъемах. Исследования показывают небольшое рассеяние текстуры до 3–4 угл. град. в центре и на периферии пластины. Данные по структуре хорошо согласуются с металлографическим изображением. Текстура по длине слитка принципиально не меняется.

Рентгено-дифрактометрический контроль однородности состава проведен по длине и сечению образцов для измерения параметра решетки и анализа их структуры по уширению дифракционных линий. С помощью построения прямых полюсных фигур исследована ориентация плоскостей спайности относительно плоскости пластины и оси роста. Дана рентгеноструктурная оценка формы ФК. Измерение ТЭ свойств проведено методом Хармана. ТЭ свойства материалов *n*- и *p*-типа проводимости, полученных при разных скоростях кристаллизации, приведены в таблице.

Таблица

ТЭ параметры образцов при разной скорости кристаллизации

Скорость кристаллизации, мм/мин	σ, $Ом^{-1}\times см^{-1}$	α, мкВ/К	$Z\times10^{-3}$, $К^{-1}$
n-тип проводимости			
1,2	1130	175	2,65
0,3	1050	185	2,80
0,15	900	210	3,00
p-тип проводимости			
1,2	1420	160	2,75
0,3	1330	170	2,95
0,15	1250	180	3,10

Можно отметить, что максимальное значение ТЭ эффективности наблюдается для пластин *p*- и *n*-типа, полученных при скорости кристаллизации 0,15 мм/мин. Таким образом, исследования структуры, позволяющие оценить форму ФК, дают возможность выбрать оптимальную скорость роста, при которой подавляется дендритная кристаллизация, приводящая к микронеоднородности состава для пластин *p*- и *n*-типа проводимости. Установлено, что при оптимальной скорости кристаллизации и толщине пластины плоскости спайности ориентируются почти параллельно плоскости пластины и оси роста, что позволяет максимально использовать анизотропию физических и механических свойств, характерную для ромбоэдрической кристаллической решетки твердых растворов на основе халькогенидов Bi и Sb.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получили развитие математические модели для модификации метода Бриджмена в виде процесса кассетной кристаллизации. Применение модели кондуктивно-радиационного теплообмена для всей конструкции теплового узла позволило провести параметрические расчеты, на основе которых проанализировано влияние всех компонентов его конструкции, их расположения и температуры на условия теплообмена на границах кассетного блока. На основе кондуктивно-конвективной модели в ростовой кассете определено, что асимметрия конструкции и граничных тепловых условий, а также неустойчивый вертикальный градиент температуры приводят к возникновению конвективных вихрей и существенному отклонению формы ФК от плоской.

Расчеты по модели конвективного массообмена показали, что увеличение на порядок скорости кристаллизации расплава значительно увеличивает поток теллура в

кристалл, тем самым существенно изменяя состав расплава вблизи ФК и, таким образом, являясь потенциальной причиной начала дендритного роста. Достоверность результатов расчетов проверена на ряде тестов, в которых анализировалось влияние тепломассопереноса на форму ФК при скоростях охлаждения кассеты, соответствующих данным процессов по выращиванию поликристаллов теллурида висмута.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на вычислительной базе ИПМех РАН (тема № АААА-А20-120011690136-2) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-02-00036).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Кристаллическая пластина, прямоугольный брусок, компонент для производства термоэлектрических модулей и способ получения кристаллической пластины / Ю.М. Белов [и др.] // Патент РФ. – 2010. № 2402111. – 15 с.
2. Study of the Bi-Sb-Te ternary phase diagram / T. Caillat [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1992. – V. 53, № 2. – P. 227–232.
3. Простомолотов, А.И. Дистанционное и сопряженное моделирование тепломассопереноса и дефектообразования в технологических процессах / А.И. Простомолотов, Н.А. Верезуб, Х.Х Ильясов // Изв. ВУЗов. МЭТ. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 31–36.

РОЛЬ ЭФФЕКТА ПЕРЕГРЕВА АКТИВНОЙ ОБЛАСТИ В ПРОЦЕССАХ СТАРЕНИЯ СВЕТОДИОДОВ БЕЛОГО СВЕЧЕНИЯ

А. Л. Гурский[1], Н. В. Машедо[2]

[1)] Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: gurskii@bsuir.by
[2)] ОАО «Испытания и сертификация бытовой и промышленной продукции «БЕЛЛИС»,
ул. Красная, 8, 220029 Минск, Беларусь,
e-mail: mikalai@bellis.by

На основе определения температуры активной области по форме коротковолнового крыла спектров излучения диодной гетероструктуры оценено возрастание перегрева активной области с течением времени в процессе старения светодиодов белого свечения. Показано, что величина перегрева увеличивается примерно на 50 °С в течение 6000 ч наработки. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемые изменения колориметрических и спектральных параметров излучения светодиодов могут быть объяснены эффектами, вызванными возрастанием перегрева активной области гетероструктуры за счет увеличения вклада процессов безызлучательной рекомбинации.

Ключевые слова: светодиод; активная область; люминофор; спектр; перегрев; деградация; старение; безызлучательная рекомбинация.

THE ROLE OF ACTIVE REGION OVERHEATING IN THE AGEING PROCESSES OF WHITE LIGHT EMITTING DIODES

A. L. Gurskii[1], M. V. Masheda[2]

[1)] *Belarusian state university of informatics and radioelectronics, P.Brovka str. 6, 220013 Minsk, Belarus,*
[2)] *BELLIS Testing and Certification of Home Appliances and Industrial Products, Krasnaja str. 8, 220029 Minsk, Belarus*
Corresponding author: A. L. Gurskii (gurskii@bsuir.by)

Based on the determining temperature of the active region from the shape of short-wave wings of radiation spectra of diode heterostructure, the increase of the overheating of active region with increasing time during ageing of white LEDs was estimated. It is demonstrated that the overheating value increases approximately by 50 ºC after 6000 h of operation. The obtained results indicate that the observed changes of the colorimetric and spectral parameters of the LED radiation can be explained by the effects caused by an increase of the overheating of active region of heterostructure due to increasing contribution of the non-radiative recombination processes.

Key words: light emitting diode; active region; phosphor; spectrum; overheating; degradation; ageing; non-radiative recombination.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широкое распространение получают полупроводниковые источники света на основе светоизлучающих диодов белого свечения. Такие источники в виде светильников все шире применяются в светотехнике для целей освещения. Источники света со специальным спектральным составом (фитолампы и т.п.) также находят все более широкую сферу применения, например, в сельском хозяйстве. Одной из актуальных задач является обеспечение соответствия их технических параметров, в частности, спектральых характеристик, установленным требованиям, включая требования по качеству цветопередачи при освещении предметов подобными источниками света, а также по стабильности спектра излучения. Вместе с тем известно, что в процессе наработки происходит изменение колориметрических (цветовая температура, координаты цветности) параметров излучения [1, 2], которые, в свою очередь, определяются его спектральными параметрами. Как правило, в процессе старения диодов наряду с общим падением интенсивности свечения происходит изменение цвета свечения в сторону более «холодного» оттенка. Обычно при рассмотрении этих процессов в светодиодах, выполненных по бихроматической схеме [3], оперируют соотношением интенсивностей излучения гетероструктуры на основе GaN (полоса излучения в синей области) и люминофора, например, на основе YAG:Ce^{3+} (полоса излучения в желтой области) [4], при этом обычно не учитывают неэлементарный характер последней. Ранее путем деконволюции спектров излучения было установлено, что в процессе испытаний выборки светодиодов в течение 6000 ч зависимости интенсивности свечения полос излучения гетероструктуры и двух полос излучения люминофора от времени отличаются между собой [5]. При этом более длинноволновая полоса излучения люминофора с максимумом в районе 2,14 эВ затухает примерно по тому же закону, как и полоса излучения гетеростру-

туры (2,755 эВ), а более коротковолновая с максимумом в районе 2,34 эВ демонстрирует нестабильное поведение. Цель данной работы – получение информации о роли термических эффектов в процессах уменьшения интенсивности свечения различных спектральных полос с течением времени.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах использовались выборки коммерческих светодиодных ламп фирм Philips с заявленной цветовой температурой T_c равной 6500 K, Arondie (T_c=4000 K) и OMRA (T_c=3000 K) Установка для ресурсных испытаний ламп содержала стабилизатор напряжения питания LIDER PS 5000SQ CE, с точностью стабилизации ±1%, электропечь SNOL 58/350 с точностью стабилизации температуры ±1°C, реле времени Resanz RV 16 02 для установки требуемых временных интервалов включения ламп и параметров циклов коммутации, высокоточный цифровой мультиметр Metrahit 29S, для контроля напряжения питания с точностью ± 0,1 %. Измерения параметров ламп проводились на установке, куда входили интегрирующая сфера IS1800 фирмы Bentham Instruments Ltd. а также двойной монохроматор-спектрорадиометр IDR300 вышеуказанной фирмы, позволявшие регистрировать спектры излучения с разрешающей способностью 0,1 нм и погрешностью регистрации амплитуды порядка 5%, источник питания Extech 6720, измеритель мощности Yokogawa WT210, эталонная лампа TSRF–1800–250 W. Методы измерений и обработки данных соответствовали рекомендациям соответствующих международных стандартов. Перед проведением измерений образцы ламп устанавливались на специальный держатель внутри интегрирующей сферы и выдерживались в течение времени не менее 30 мин при номинальных параметрах электропитания. В контрольных точках через каждые 1000 ч наработки производились измерения значений полного светового потока TLF, коррелированной цветовой температуры CCT, а также спектров излучения.

Для определения зависимостей интенсивности спектральных полос от времени проводилась привязка спектральных данных к абсолютной шкале светового потока. Она осуществлялась путем интегрирования спектров, пересчитанных в шкалу энергий, и коррекции полученных интегральных значений до их соответствия значениям TLF, полученным из фотометрических измерений, путем домножения спектров на соответствующие поправочные коэффициенты. Разделение спектров на составляющие полосы производилось методом Аленцева-Фока [6], показавшим, что в шкале энергий кванта форма спектральных полос близка к гауссовой, а расхождение интегральной интенсивности гауссовых полос по сравнению с данными метода Аленцева-Фока не превышает 3–5%. Это позволило в дальнейшем использовать более производительный метод программного выделения из спектров полос гауссовой формы.

Определение температуры перегрева активной области производилось с помощью методики, описанной в [7]. Поскольку оценивалась разность нагрева, то исключается систематическая погрешность оценки температуры этим методом. Кроме этого, в случае гетероструктур нет погрешности формы спектра, связанной с реабсорбцией излучения, в силу эффекта широкозонного окна [8]. Оценка температуры дается формулой:

$$T_j \approx -\frac{\Delta E}{k_B\left(\Delta E \frac{\partial}{\partial E}\left(\ln I\left(E\right)\right)-\frac{1}{2}\right)},$$

где T_j – характеристическая температура, значение которой близко к температуре перехода, k_B – постоянная Больцмана, $\frac{\partial}{\partial E}\left(\ln I(E)\right)$ – производная от логарифма спектральной функции в одной из точек на высокоэнергетическом крыле, где функция ln *I(E)* имеет линейный участок, ΔE – разность энергий между точкой максимума полосы излучения и точкой, в которой бралась производная.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, *а* приведены спектры излучения одного из образцов светодиодных ламп, снятые в различных контрольных точках, а на рис. 1, *б* – зависимости относительной интенсивности различных спектральных полос от времени в сопоставимых единицах. Форма полосы свечения люминофора на рис. 1, *а* связана с ее неэлементарностью, включающей как минимум две составляющие с максимумами в районе 2,14 и 2,34 эВ. Наличие этих максимумов связывают в литературе с излучательными переходами между спин-орбитально расщепленными уровням возбужденного состояния ($5s^25p^6$) $5d^1$ и основным состоянием ($5s^25p^6$) $4f^1$, формируемых атомами активатора в люминофоре на основе YAG:Ce^{3+} [9]. В этом случае полосы 2,34 эВ и 2,14 эВ соответствуют переходам $^2T_{2g} - 2F_{5/2}$ и $^2T_{2g} - 2F_{7/2}$ соответственно [10]. Эти переходы соответствуют бесфононным линиям, а формирование широких полос происходит в результате интенсивного электрон-фононного взаимодействия, описываемого в рамках модели конфигурационных координат [11].

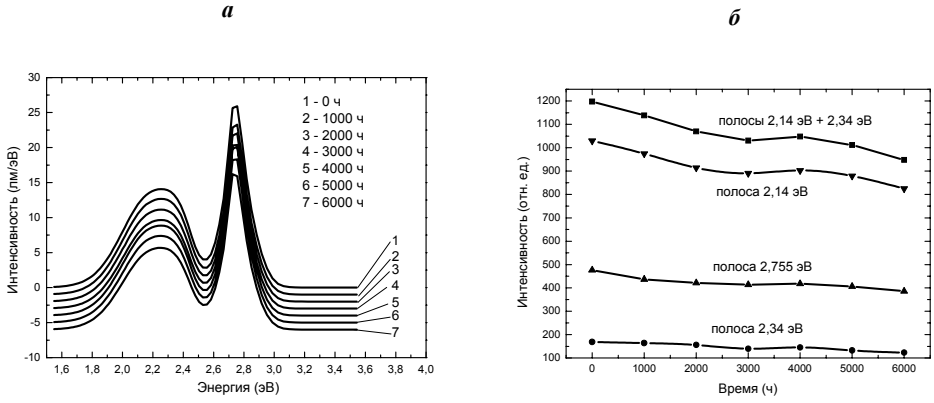


Рисунок 1. – Спектры излучения светодиодной лампы с T_c = 6500 К, снятые в процессе испытаний в контрольных точках через каждые 1000 ч (*а*); зависимости относительной интенсивности спектральных полос от времени (*б*)

В рамках вышеуказанного подхода для объяснения изменения соотношения интенсивностей полос 2,14 эВ и 2,34 эВ, и увеличения экспериментальных значений цветовой температуры от 6550 К до 6950 К, обнаруженного в [5], требуется либо изменение соотношения заселенностей между расщепленными верхними уровнями,

либо существенное изменение соотношения параметров электрон-фононного взаимодействия. Более вероятным представляется первый вариант, который может быть обусловлен термическими эффектами. Как видно из рис. 1, *б*, излучение гетероструктуры также ослабевает в процессе деградации. Это ослабление в условиях стабильного потребляемого тока может происходить только за счет возрастания интенсивности безызлучательной рекомбинации, что эквивалентно снижению к.п.д. и дополнительному нагреву структуры. Таким образом, снижение интенсивности свечения полосы 2,755 эВ означает повышение температуры чипа, и, соответственно, люминофора, находящегося в непосредственной близости от него. Оно, в свою очередь, может приводить к температурному тушению излучения люминофора, более выраженному для длинноволновой полосы.

На рис. 2, *а* приведены фрагменты коротковолнового крыла спектральной функции излучения гетероструктуры с максимумом 2,775 эВ, использовавшиеся для определения величины перегрева активной области, а на рис. 2, *б* – результаты расчета увеличения температуры активной области гетероструктуры ΔT с течением времени. В начале испытаний принято $\Delta T = 0$. Видно, что к концу срока испытаний при постоянном горении (6000 ч) происходит увеличение температуры перехода примерно на 50 °С.

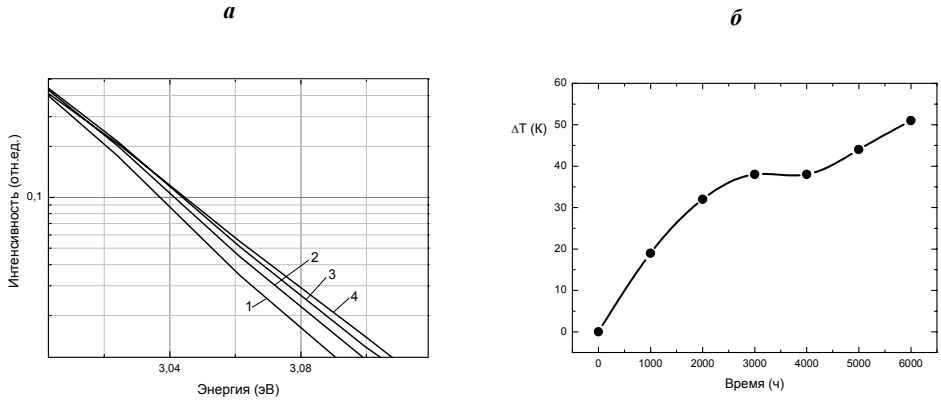


Рисунок 2. – Фрагменты коротковолнового крыла спектров излучения гетероструктуры, снятых: *1* – в начале испытаний, *2* – через 1000 ч, *3* – через 2000 ч, *4* – через 6000 ч (*а*); зависимость возрастания температуры перехода ΔT от времени (*б*)

Из сравнения рис. 1, *б* и рис. 2, *б* видна хорошая корреляция между характером зависимостей интенсивности спектральных полос от времени и функцией, описывающей увеличение ΔT со временем.

По данным [12], интенсивность свечения люминофора на основе YAG:Ce^{3+} может уменьшиться примерно на 10% при его нагреве от комнатной температуры до +150 °С. Температура перехода в рабочем режиме лампы может составлять величину около +75 °С [13] и более, поэтому дополнительный перегрев даст величину как минимум +135 °С, что может вызвать ощутимый эффект термического тушения излучения люминофора. Отметим, что экспериментально измеряемые температуры люминофора белых светодиодов могут варьироваться в диапазоне от 50ºС до 275 °С [9]. В [14] указано на более высокую эффективность термического тушения длинноволновой полосы люминофора на основе YAG:Ce^{3+}, что находится в соответствии с по-

лученными нами данными. В пользу термической природы наблюдаемых процессов свидетельствуют и данные работы [15], где наблюдалось заметное изменение интенсивности излучения ламп и цветовых координат при изменении температуры окружающей среды в пределах интервала 50 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, наблюдаемые закономерности увеличения цветовой температуры и изменения соотношения интенсивности спектральных полос излучения гетероструктуры и люминофора в процессе эксплуатации светодиодных ламп белого свечения можно объяснить на основе термического эффекта, связанного с возрастанием температуры активной области излучающей диодной гетероструктуры из-за ее деградации. Деградация приводит к увеличению концентрации центров безызлучательной рекомбинации, что при постоянном потребляемом токе означает снижение к.п.д. диода и рост выделения тепла. Это приводит к уменьшению интенсивности свечения в области 2,755 эВ. Поскольку именно это излучение является возбуждающим для люминофора, происходит также снижение интенсивности свечения люминофора. Однако это снижение происходит в большей степени, чем уменьшение интенсивности свечения гетероструктуры, что обуславливает повышение цветовой температуры (смещение ощущения цвета к более «холодному» оттенку). Последний эффект может быть вызван, как показывают оценки, возрастанием вклада процессов термического тушения люминесценции в материале люминофора при нагреве диодной структуры. Соответственно, возможно объяснение наблюдаемых процессов только на основе термического эффекта, без привлечения каких-либо иных механизмов. Очевидно, для устранения такого эффекта необходимо увеличение стойкости активной области излучающей гетероструктуры к процессам генерации безызлучательных центров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Light emitting diodes reliability review / M.-H. Chang [et al.] // Microelectronics Reliability. – 2012 – V. 52. P. 762–782.
2. Chip and package-related degradation of high power white LEDs / M. Meneghini [et al.] // Microelectronics Reliability – 2012. – V. 52. –P. 804–812.
3. Шуберт, Ф. Светодиоды. Пер. с англ. / под ред. А. Э. Юновича. 2-е изд. /Ф. Шуберт. – М.: Физматлит, 2008. – С. 417–424.
4. Color shift failure prediction for phosphor-converted white LEDs by modeling features of spectral power distribution with a nonlinear filter approach / J. Fan [et al.] // Materials. – 2017. – V. 7, № 10. –P. 819.
5. Gurskii, A.L. Color and spectral characteristics of white light emitting diodes and their variation during aging / A. L. Gurskii, M. V. Masheda // Доклады БГУИР. – 2019. – №. 7(125). – P. 39–45.
6. Фок, М. В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы с использованием обобщенного метода Аленцева / М. В. Фок // Труды ФИАН. – 1972. – Т. 59, № 2. – С. 3–24.
7. Балтрамеюнас, Р. Спектроскопия возбуждения электронно-дырочной плазмы в монокристаллах селенида кадмия: горячие электроны и фононы / Р. Балтрамеюнас, А. Жукаускас, Г. Тамулайтис. // ЖЭТФ. – 1986. – Т. 91, №. 5. – С. 1909–1916.
8. Алферов, Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур / Ж. И. Алферов // ФТП. – 1998. – Т. 32, № 1. – С. 3–18.
9. Noncontact and instant detection of phosphor temperature in phosphor-converted white LEDs / T.-H. Yang [et al.] // Scientific Reports. – 2018. – V. 8. – P. 296 (11pp).
10. Robbins, D. J. The Effects of Crystal Field and Temperature on the Photoluminescence Excitation Efficiency of Ce^{3+} in YAG / D. J. Robbins // J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology. – 1979. – V. 126, № 9. – P. 1550–1555.

11. Luminescence Temperature Quenching for Ce^{3+} and Pr^{3+} d-f Emission in YAG and LuAGK / V. Ivanovskikh [et al.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2013. – V. 2, № 2. – P. R3148–R3152.
12. The thermal quenching of YAG:Ce^{3+} phosphors for white LED application / H.-J Li [et al.] // Chinese Journal of Luminescence. – 2008. – V. 29, № 6. – P. 984–988.
13. Thermal degradation kinetics of LED lamps in step-up-stress and step-down-stress accelerated degradation testing / M. Cai [et al.] // Applied Thermal Engineering. –2016. – V. 95. – P. 482–490.
14. Dutta, D. P. Inorganic Phosphor Materials for Solid State White Light Generation /D. P. Dutta, A. K. Tyagi // Solid State Phenomena. – 2009. – V. 155. – P. 113–143.
15. Tabaka, P. The light color quality of LEDs operating at winter temperatures /P. Tabaka, P. Rozga. // Photonics letters of Poland. – 2019. – V. 11, № 4. – P. 112–114.

ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ НИТРИДА ГАЛЛИЯ НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

А. Л. Долгий, Н. С. Писаренко, В. П. Бондаренко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: vitaly51@mail.ru

Электрохимическим анодированием в растворе фтористоводородной кислоты на поверхности монокристаллических кремниевых пластин были сформированы буферные слои пористого кремния, которые состояли из двух субслоев с различной пористостью и толщиной. Первый поверхностный слой имел толщину 0,5 мкм и низкую пористость 30–40 %, а второй слой имел пористость 55–60 % и толщину 5 мкм. Методами атомно-слоевой и молекулярно-лучевой эпитаксии на поверхности пористого кремния были сформированы слои нитрида галлия. Перед эпитаксией был проведен отжиг в атмосфере водорода для спекания пористого кремния. Для изучения структуры полученных гетероэпитаксиальных структур были использованы сканирующая электронная микроскопия и рентгеновский анализ. Установлены особенности образования и роста слоев нитрида галлия и влияния на их структуру параметров буферных слоев пористого кремния и режимов отжига. Показано, что комбинация атомно-слоевой и молекулярно-лучевой эпитаксии позволяет получить гетероэпитаксиальные структуры нитрида галлия приборного качества на кремниевых подложках.

Ключевые слова: пористый кремний; нитрид галлия; атомно-слоевая эпитаксия; молекулярно-лучевая эпитаксия.

HETEROEPITAXIAL GALLIUM NITRIDE FILMS ON POROUS SILICON

A. L. Dolgiy, N. S. Pisarenko, V. P. Bondarenko

Belarusian state university of informatics and radioelectronics, P.Brovka str. 6, 220013 Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. P. Bondarenko (vitaly51@mail.ru)

By electrochemical anodization in a solution of hydrofluoric acid buffer layers of porous silicon, which consisted of two sublayers with different porosities and thicknesses, were fabricated on the surface monocrystalline silicon wafers. The first surface layer had a thickness of 0.5 μm and a low porosity of 30–40%, and the second layer had a porosity of 55–60% and a thickness of 5 μm. Gallium nitride layers were deposited on the porous silicon surface by atomic-layer epitaxy followed by molecular-beam epitaxy. Prior to epitaxy, annealing was performed in a hydrogen atmosphere to sinter porous silicon. To study the structure of the samples of heteroepitaxial structures, scanning electron microscopy and X-ray analysis were used. The features of the formation and growth of gallium nitride layers and the influence of the parameters of the buffer layers of porous silicon and annealing regimes on their structure are established. It was shown that the combination of atomic-layer epitaxy and molecular-beam epitaxy makes it possible to obtain device-quality heteroepitaxial structures of gallium nitride on silicon substrates.

Key words: porous silicon; gallium nitride; atomic-layer epitaxy; molecular-beam epitaxy.

ВВЕДЕНИЕ

Изготовление гетероэпитаксиальных пленок на кремниевых подложках представляет значительный практический интерес, поскольку в этом случае оказывается возможным использовать эти структуры для производства различных перспективных устройств с использованием процессов микроэлектронной кремниевой технологии. Получение гетероэпитаксиальных пленок нитрида галлия с высоким структурным совершенством на кремниевой подложке является сложной задачей из-за того, что параметры кристаллических решеток и коэффициенты термического расширения (КТР) нитрида галлия и кремния значительно отличаются. Это приводит к образованию структурных дефектов в пленках нитрида галлия, выращенных на поверхности кремниевых подложек, а также к значительным внутренним напряжениям, что отрицательно сказывается на оптических и электрофизических характеристиках пленок. Для получения качественных пленок нитрида галлия на кремниевых подложках необходимо использовать промежуточные буферные слои, назначение которых состоит в компенсации механических напряжений, обусловленных рассогласованием решеток и разницей КТР.

Одним из материалов, который может применяться в качестве буферного слоя для наращивания на кремнии пленок нитрида галлия, является пористый кремний (ПК), получаемый методом анодирования. Варьируя режимы анодирования, можно изменять толщину, пористость и структуру слоев ПК. Применение буферного слоя ПК позволяет существенно уменьшить влияние рассогласования параметров кристаллических решёток нитрида галлия и кремния на структурное совершенство пленок нитрида галлия. Буферный слой ПК обладает способностью деформироваться без разрушения и «подстроится» к параметрам кристаллической решетки нитрида галлия.

Буферные слои ПК были успешно использованы для эпитаксии арсенида галлия, сульфида свинца и других сложных полупроводниковых соединений [1–3]. Несмотря на значительный интерес к гетероэпитаксиальным структурам нитрида галлия на кремнии, к настоящему времени опубликовано всего две работы [4, 5], в которых сообщается о благоприятном влиянии буферных слоев ПК на структурное совершенство эпитаксиальных пленок нитрида галлия, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на кремниевых подложках.

Авторы настоящей работы изготовили методом МЛЭ гетероэпитаксиальные слои нитрида галлия на основе двухслойного ПК, подвергнутого высокотемпературному спеканию в атмосфере водорода. В полученных структурах плотность таких крупных дефектов как дислокации удалось уменьшить на три порядка по сравнению со структурами, в которых использовался однослойный буферный слой ПК, не подвергнутый спеканию. В тоже время в изготовленных эпитаксиальных слоях было зафиксировано значительное количество (10^4 см$^{-2}$) микроскопических ростовых дефектов упаковки. Подобный эффект ранее наблюдался специалистами японской фирмы Canon при наращивании методом химического осаждения гомоэпитаксиальных слоев кремния на ПК [6]. Дефекты упаковки зарождаются в местах выхода пор на поверхность спеченного ПК. Японскими специалистами было установлено, что плотность таких дефектов упаковки можно существенно уменьшить, если эпитаксию кремния проводить в режимах, обеспечивающих очень низкую (не более 1 нм/мин) скорость осаждения материала эпитаксиального слоя. Разработанный процесс активно использовался на фирме Canon для индустриального производства эпитаксиальных слоев кремния на подложках диаметром 200 и 300 мм.

В настоящей работе исследованы особенности формирования эпитаксиальных пленок нитрида галлия, для которых количество ростовых дефектов упаковки можно существенно уменьшить, если эпитаксию нитрида галлия на поверхности спеченного двухслойного ПК проводить в две стадии. На первой стадии осаждение нитрида галлия необходимо проводить с минимально возможной скоростью методом атомно-слоевой эпитаксии, а затем на второй стадии – осаждение нитрида галлия до требуемых толщин в несколько микрометров методом МЛЭ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения экспериментов использовались пластины монокристаллического кремния марки КЭС-0,01, легированные сурьмой, с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см и кристаллографической ориентацией (111). Пластины проходили химическую очистку путем кипячения в перекисно-соляном растворе в течение 15 минут с последующей промывкой в проточной деионизованной воде. Для формирования слоев ПК использовался процесс электрохимического анодирования в гальваностатическом режиме в ячейке, изготовленной из фторопласта. Рабочим электродом (анодом) служил графитовый электрод на который помещался для анодирования образец кремния, а катодом являлась спираль из платиновой проволоки. В качестве источника тока использовался потенциогальваностат Metrohm Autolab PGSTAT 302N. Электролит состоял из одной объемной части концентрированной фтористоводородной кислоты, трех частей дистиллированной воды и одной части изопропилового спирта. Изменение длительности анодирования при различных заданных значениях плотности анодного тока обеспечивало формирование слоев ПК с различными макроскопическими (толщина и пористость) и структурными (количество и диаметр пор) пара-

метрами. Перовое анодирование в охлажденном до 3–4 °С электролите позволяло формировать слои ПК с пористостью менее 30–40 %. Электрохимическое анодирование пластин в охлажденном электролите проводилось в морозильной камере, в которую за 30 минут до начала анодирования помещалась ячейка с электролитом. Второе анодирование пластин проводилось при комнатной температуре и позволяло формировать слои ПК с пористостью от 50 до 75 %.

Образцы кремниевых пластин с буферными слоями ПК помещались в камеру предварительной очистки установки МЛЭ и подвергались вначале отжигу в водороде при 200 °С, затем проходили предэпитаксиальную очистку поверхности от чужеродных атомов в ростовой камере при температуре 850 °С в течение 30 мин в потоке активированного азота. После этого проводился отжиг в водороде при температуре 1050 °С в течение 5 мин для спекания верхней низкопористой части буферного слоя ПК. Тонкие слои нитрида галлия были выращены на установке Layerava PE ALD фирмы OkyayTech методом атомно-слоевой эпитаксии. Первый прекурсор вводился в камеру в виде пара, получаемого нагревом раствора TEGa-Ga$(CH_2CH_3)_3$ до температуры 30 °С. Второй прекурсор вводился из плазмы N_2/H_2. Процесс эпитаксии проводился в две стадии. На первой стадии температура процесса составляла 200 °С при этом скорость роста составляла 0,12 нм/мин. На второй стадии температура процесса была увеличена до 300 °С и на этой стадии скорость роста нитрида галлия составляла 1 нм/мин.

Эпитаксиальные слои нитрида галлия толщиной более 0,5 мкм доращивались на поверхности тонких слоев методом МЛЭ с плазменной активацией азота (МЛЭ ПА) на установке марки GEN-930 фирмы Veeco (США). Осаждение слоев нитрида галлия осуществлялось в три этапа в соответствии с технологической инструкцией на процесс эпитаксии.

Исследования фазового состава поверхности были выполнены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на лабораторном спектрометре фирмы SPECS. Микроскопические исследования морфологии поверхности образцов и качества гетерограниц были выполнены на сканирующем электронном микроскопе Hitachi-S4800. Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН 4-07.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате экспериментов было установлено, что толщина и пористость буферных слоев, получаемого электрохимическим анодированием монокристаллического кремния в водно-спиртовых электролитах фтористоводородной кислоты, зависят не только от электрических режимов анодирования, но и от температуры электролита. Это связано с тем, что процесс растворения кремния является результатом протекания двух сопряженных реакций: первичной реакции электрохимического растворения, скорость протекания которой не зависит от температуры, и вторичных химических реакций растворения, скорости протекания которых зависят от температуры, причем роль вторичных химических реакций возрастает при низких плотностях анодного тока – менее 10 мА/см^2, что препятствует получению ПК с низкой пористостью (менее 40 %) и малыми диаметрами пор (20–50 нм) при комнатной температуре электролита из-за химического растворения остова ПК. Анодирование в охлажденном электролите позволяло получать слои ПК кремния с пористостью менее 40 %, которые невозможно получить при анодировании при комнатной температуре элек-

тролита. Полученные слои ПК с низкой пористостью и малыми диаметрами пор были использованы нами в дальнейших экспериментах в качестве верхнего слоя двухслойных пористых буферных слоев для изготовления гетероэпитаксиальных структур нитрида галлия на кремниевых пластинах.

На рисунке приведена схема полученных гетероэпитаксиальных структур нитрида галлия с буферными слоями ПК на кремниевой подложке. Как видно из рисунка, структура состоит из кремниевой подложки (а), буферного слоя ПК толщиной 5 мкм (б), буферного слоя ПК толщиной 0,5 мкм (в), тонкого слоя нитрида галлия толщиной 0,3 мкм (г), полученного методом атомно-слоевой эпитаксии и верхнего слоя нитрида галлия толщиной 1 мкм (д), полученного методом МЛЭ.

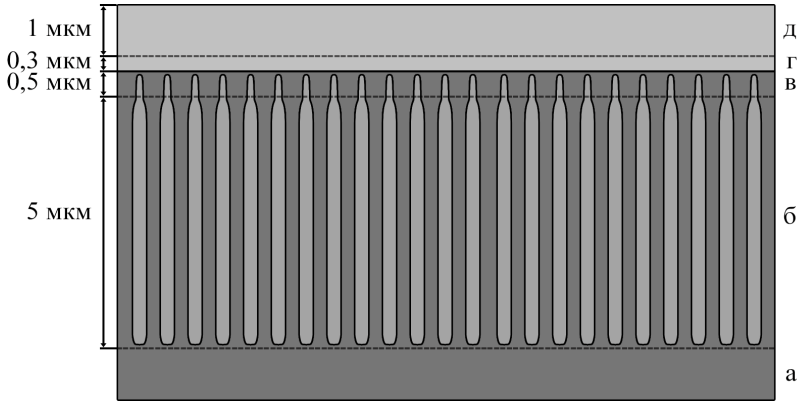


Рисунок – Гетероэпитаксиальная структура нитрида галлия на кремниевой подложке с буферным слоем пористого кремния

Рентгенофазовый анализ образцов был выполнен в стандартной геометрии Брэгга−Брентано с использованием характеристического излучения кобальта для образцов, выращенных на подложках с однослойным и двухслойным пористыми буферными слоями. Было установлено, что на дифрактограммах обоих образцов самыми интенсивными рефлексами являются: отражения от плоскости (111) подложки кремния и дифракционные отражения (0002) и (0004) от эпитаксиального слоя нитрида галлия, что свидетельствует о росте нитрида галлия вюрцитной сингонии в монокристаллической форме. Анализ результатов позволил сделать заключение о том, что на дифрактограммах обоих типов образцов присутствуют запрещенные для данной геометрии измерений рефлексы (0003) от слоя нитрида галлия и (222) от кремния. Для слоя нитрида галлия это происходит ввиду снижения его кристалличности за счет появления дефектов структуры, а для подложки кремния (111) это является фактом небольшого отклонения ее ориентации от плоскости (111). Еще одной особенностью полученных гетероструктур является присутствие фазы нитрида кремния, находящейся в аморфном состоянии. Вероятнее всего, слой нитрида кремния образуется на этапе нитридизации перед ростом эпитаксиального слоя нитрида галлия.

Изучение образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что пленка нитрида галлия имеет толщину 1,3 мкм. Было также оценено качество полученного слоя и межфазной границы между нитридом галлия и буферными слоями. Для структур с однослойным буферным слоем ПК рост пленки нитрида галлия происходит на подложке, верхний слой которой, примыкающий к интерфейсу, имеет

пористую структуру. В зависимости от использованного типа буферного слоя эпитаксиальный слой нитрида галлия имеет разную организацию поверхности. Так, при росте на однослойном буферном слое, пленка нитрида галлия имеет шероховатую поверхность, на которой присутствуют наноразмерные островки фазы нитрида галлия высотой 25–40 нм и диаметром 90–110 нм. В то же время поверхность слоя нитрида галлия, выращенного на двухслойном буферном слое, образована наноразмерными блоками с формой, близкой к гексагональной. При этом блоки нитрида галлия имеют более равновесную и более однородную морфологическую картину, чем подобные блоки, выросшие на подложке с однослойным буферным слоем ПК.

Однородность толщины слоя нитрида галлия на образце диаметром 76 мм не превышала 1,5 %. Показатель преломления выращенного слоя нитрида галлия составлял 1.90. Для определения элементного состава выращенных слоев нитрида галлия была использована Оже-электронная спектроскопия, совмещенная с ионным травлением. Было установлено, что выращенные на первой стадии слои имеют толщину 300 нм и являются стехиометрическими. По всей толщине слои содержат 48,5 ат % азота и галлия и около 3 ат % углерода и кислорода. Слои нитрида галлия, выращенные в двухстадийном процессе имели толщину 1,5 мкм. Они имели монокристаллическую структуру с основной ориентацией [002] и очень незначительным (не более 0,5%) содержанием фаз с ориентацией [0002].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что использование двухслойного буферного слоя пористого кремния, состоящего из первого тонкого слоя с низкой пористостью 30–40 %, сформированного в охлажденном электролите, и второго толстого слоя с пористостью 55–60 %, сформированного при комнатной температуре, позволяет улучшить структурное совершенство эпитаксиальных слоев нитрида галлия при использовании комбинации методов атомно-слоевой и молекулярно-лучевой эпитаксии.

Работа выполнена в рамках задания 3.2.04 подпрограммы «Микро- и наноэлектроника» ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Growth and characterization of molecular beam epitaxial GaAs layers on porous silicon / T. Lin [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1987. – V.51. – P. 814–816.
2. Dariani R.S. Heteroepitaxy on porous silicon. In: Handbook of Porous Silicon / Ed. by L. Canham // Springer International Publishing, Switzerland. - 2014. - P. 581–588.
3. Chubenko E. Porous Silicon as Substrate for Epitaxial Films Growth. In: Porous Silicon: From Formation to Application / Ed. by G. Korotcenkov // Publisher: Tailor and Francis. - 2016. – V.3. – P. 142–157.
4. Гетероэпитаксиальные пленки нитрида галлия на подложках кремния с буферными слоями на основе пористого материала / Ю. Н. Бузынин [и др.] // Известия РАН. Серия физ. – 2008. – Т. 72, № 11. – С. 1583–1587.
5. Влияние слоя нанопористого кремния на практическую реализацию и особенности эпитаксиального роста слоев GaN на темплейтах SiC/por -Si/c-Si / П.В. Середин [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2020. – Т. 54, № 5. – С. 491–503.
6. Yonehara T. ELTRAN Novel SOI Wafer Technology / Yonehara T., Sakaguchi K. // JSAP International. – 2001. - №4. – P. 1–16.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР HfO_2/Si, ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКТИВНЫМ ИОННО–ЛУЧЕВЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

А. С. Зырянова, Е. В. Телеш

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: zyrianova5555@mail.ru

Исследовано влияние состава рабочего газа, температуры подложки, потенциала мишени и электрофизические характеристики тонких пленок диоксида гафния на кремниевой подложке, полученных реактивным ионно-лучевым распылением металлической мишени. Установлено, что при увеличении парциального давления кислорода с $2{,}52 \cdot 10^{-2}$ до $5{,}85 \cdot 10^{-2}$ Па диэлектрическая проницаемость снижается почти в 2 раза. При повышении температуры подложки диэлектрическая проницаемость увеличивается, однако при этом резко увеличиваются диэлектрические потери, а также наблюдается снижение удельного объемного сопротивления. Эти процессы могут быть связаны с десорбцией кислорода из растущей пленки HfO_2. При увеличении потенциала мишени от 40 до 80 В происходило значительное снижение диэлектрических потерь, при этом рост потенциала от 0 до 40 В приводит к резкому увеличению удельного объемного сопротивления (почти в 5 раз), что свидетельствует об интенсификации взаимодействия между кислородом и гафнием.

Ключевые слова: диоксид гафния; реактивное ионно-лучевое распыление; диэлектрическая проницаемость; тангенс угла диэлектрических потерь; удельное объемное сопротивление.

INVESTIGATION OF THE ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF HfO_2/Si THIN FILM STRUCTURES OBTAINED BY REACTIVE ION BEAM SPUTTERING

A. S. Zyrianova, E. V. Telesh

Belarusian state university of informatics and radioelectronics, P.Brovka str. 6,
220013 Minsk, Belarus,
Corresponding author: A. S. Zyrianova (zyrianova5555@mail.ru)

The effect of the composition of the working gas, the substrate temperature and the target potential and the electrophysical characteristics of thin films of hafnium dioxide on a silicon substrate, obtained by reactive ion-beam sputtering of a metal target, has been studied. It has been established that with an increase in the partial pressure of oxygen from $2.52 \cdot 10^{-2}$ to $5.85 \cdot 10^{-2}$ Pa, the dielectric constant decreases by almost 2 times. With an increase in the substrate temperature, the dielectric constant increases, but at the same time the dielectric losses sharply increase, and a decrease in the specific volume resistance is also observed. These processes can be associated with the desorption of oxygen from the growing HfO_2 film. At a target potential of Um = 40–80 V, a significant decrease in dielectric losses occurred, and at Um = 40 V, a sharp increase in the specific volume resistance

(almost 5 times) was observed, which indicates an intensification of the interaction between oxygen and hafnium.

Key words: hafnium dioxide; reactive ion beam sputtering; dielectric constant; dielectric loss factor; tangent delta; volume resistivity.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в микроэлектронике отмечается повышенный интерес к тонкослойным пленочным структурам на кремниевой подложке, одним из основных компонентов для которых является гафний. Структуры на его основе могут использоваться в качестве диффузионных барьеров для металлизации (силицид гафния) или материала оптических покрытий (диоксид гафния) [1, 2].

Широкий круг соединений гафния (оксинитриды, силикаты, оксиды) относится к так называемым «high-k» материалам, которые перспективны для формирования тонкого подзатворного диэлектрика МОП транзисторов [3]. Это объясняется, что при равной удельной емкости такие диэлектрики гораздо толще и, соответственно, имеют существенно более низкие уровни туннельных токов утечки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Формирование пленок HfO_2 осуществляли реактивным ионно-лучевым распылением мишени из гафния на модернизированной установке вакуумного напыления УРМ 3.279.017.В качестве рабочих газов использовались аргон газообразный, чистый марки «А», ГОСТ 10157-73 и кислород ГОСТ 6331-78. В качестве материала мишени использовался металлический гафний марки ГФИ-1 ГОСТ 22517-77. Расстояние мишень-подложка составляло ~ 80 мм, остаточный вакуум составлял $(3,7–3,9)\cdot10^{-3}$ Па, рабочее давление смеси аргона и кислорода – $5\cdot10^{-2}$ Па, ускоряющее напряжение –3,0 кВ, ток мишени – 65–105 мА.

Для подложек применялся кремний марки КДБ-10. Электрофизические параметры пленок (диэлектрическая постоянная ε, тангенс угла диэлектрических потерь tgδ, удельное объемное сопротивление ρ_v) определялись путем измерения характеристик структуры металл/диэлектрик/металл. Металлические контакты диаметром 300 мкм формировались путем ионно-лучевого напыления через маску пленки никеля толщиной ~0,3 мкм. Емкость, сопротивление и tgδ данной структуры измеряли с помощью прибора Е7-20 на частоте 1 МГц. Толщина пленок измерялась с помощью микроскопа-интерферометра МИИ-4.

При реактивном ионном распылении требуемое химическое соединение получают, подбирая материал распыляемой мишени и рабочий газ. При реактивном ионно-лучевом распылении (ИЛР) необходимо максимально интенсифицировать процесс химического взаимодействия между распыленным материалом мишени и активным рабочим газом. Добиться поставленной цели можно путем организации в промежутке мишень-подложка вторичного плазменного разряда с разностью потенциалов в десятки вольт.

При ионно-лучевом распылении мишень, как правило, заземлена через миллиамперметр, который измеряет ток ионов на мишени. Если же мишень изолировать от земли, то на ней появится положительный потенциал, величина которого будет определяться ускоряющим напряжением на аноде и ионным током. Кроме того, потенциал можно плавно регулировать, заземлив мишень через переменный резистор. Так как корпус источника и подложка заземлены, то в пространстве между ними и ми-

шенью возникнет электрическое поле. Силовые линии магнитного поля ионного источника буду пересекать линии электрического поля, то есть образуются скрещенные ExH поля. Таким образом создаются условия для возникновения дополнительного плазменного разряда в промежутке мишень-корпус источника. Возникший вторичный низковольтный плазменный разряд будет способствовать диссоциации молекул кислорода и дополнительному возбуждению молекул кислорода, атомов аргона и распыленных атомов гафния. Эти процессы приведут к интенсификации химической реакции между металлом и кислородом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рисунках 1(*а*, *б*) приведены зависимости диэлектрической проницаемости ε и удельного объемного сопротивления ρ_v от парциального давления кислорода в рабочем газе. Установлено, что диэлектрическая проницаемость снижается почти в 2 раза при увеличении парциального давления кислорода с $2{,}52\cdot10^{-2}$ до $5{,}85\cdot10^{-2}$ Па. Не было обнаружено сильной зависимости удельного объемного сопротивления от содержания кислорода. Однако, при увеличении давления происходит рост ρ_v, что свидетельствует о большей степени окисления гафния. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь tgδ от давления кислорода показала, что содержание кислорода в рабочем газе практически не влияет на диэлектрические потери, которые изменялись в диапазоне 0,046–0,065.

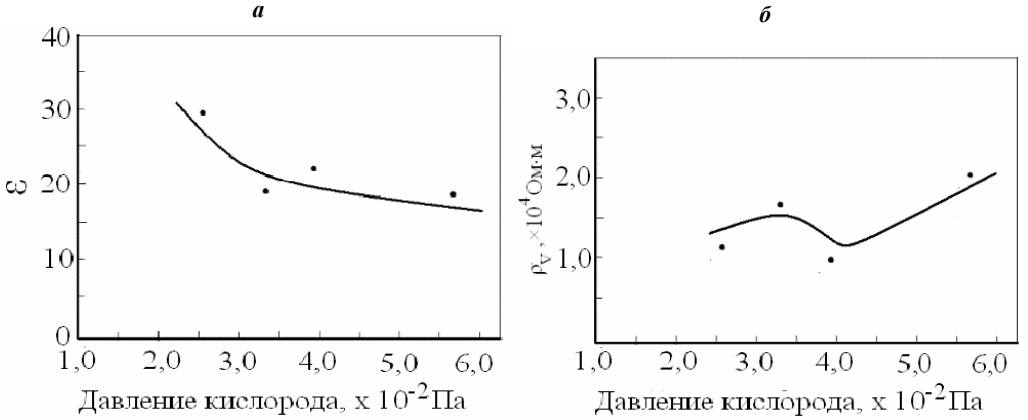


Рисунок 1. – Зависимости диэлектрической проницаемости (*а*) и удельного объемного сопротивления (*б*) пленки от парциального давления кислорода

Нагрев подложки приводит также к изменению электрофизических характеристик пленок HfO_2. На рисунках 2 (*а–в*) приведены зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объемного сопротивления от температуры подложки. Парциальное давление кислорода составляло $4{,}0\cdot10^{-2}$ Па , ускоряющее напряжение – 3,0 кВ, ток мишени – 85 мА. Установлено, что диэлектрическая проницаемость увеличивается до ε = 37 при нагреве до 573 К, что является хорошим результатом. Однако при этом резко увеличиваются диэлектрические потери до tgδ = 0,25. Также наблюдается и снижение удельного объемного сопротивления. Эти процессы могут быть связаны с десорбцией кислорода из растущей пленки HfO_2, что приведет к более низкой степени окисления металлического гафния.

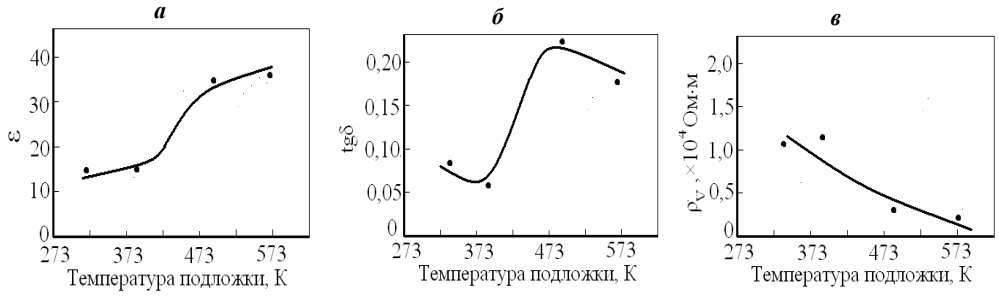


Рисунок 2. – Зависимости диэлектрической проницаемости (*а*), тангенса угла диэлектрическихпотерь пленки (*б*) и удельного объемного сопротивления (*в*) пленки от температуры подложки

Результаты исследований зависимостей электрофизических параметров от напряжения на мишени $U_м$ приведены на рисунках 3 (*а*, *б*).

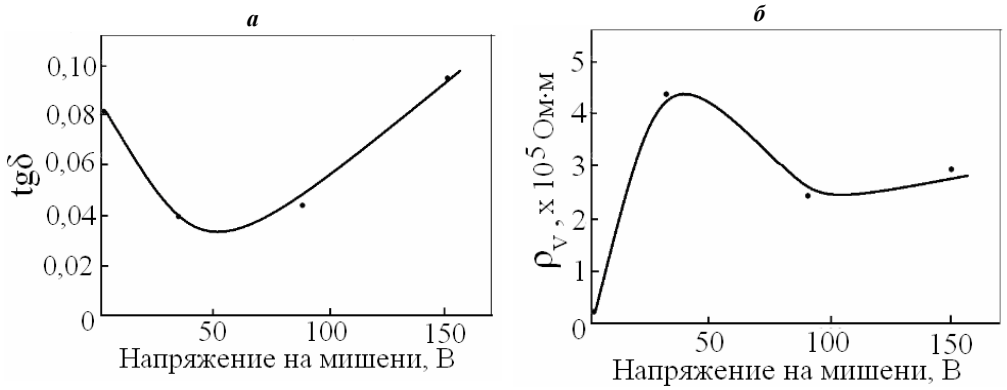


Рисунок 3. – Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (*а*) и удельного объемного сопротивления (*б*) пленки от напряжения на мишени

Парциальное давление кислорода составляло $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ Па, ускоряющее напряжение –3,0 кВ, температура подложки –313 К. Наличие напряжения на мишени незначительно влияло на величину диэлектрической проницаемости. В тоже время при $U_м$=40–80 В происходило значительное снижение диэлектрических потерь. Дальнейшее повышение напряжения на мишени приводило к росту величины тангенса угла диэлектрических потерь. При увеличении потенциала мишени от 0 до 40 В наблюдалось резкое увеличение удельного объемного сопротивления (почти в 5 раз), что свидетельствует об интенсификации взаимодействия между кислородом и гафнием. Дальнейшее повышение напряжения на мишени приводило к некоторому снижению величины ρ_V.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что электрофизические характеристики тонкопленочных структур HfO_2/Si сложным образом зависят от условий формирования. Были определены наиболее оптимальные режимы нанесения оксида гафния для получения покрытий с максимальными диэлектрической проницаемостью и удельным объемным сопротивлением и минимальными диэлектрическими потерями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Khorin, I.A. Hf based layers for Cu metallization / I.A. Khorin, Yu.I. Denisenko, V.N. Gusev// Ed. by K.A. Valiev, A.A. Orlikovsky. Int. Conf. on Micro and Nano Electronics.– 2009. Proc. of SPIE. – 2010. V. 7521.–P. 173–180.
2. Khoshman, J. M. Amorphous hafnium oxide thin films for antireflection optical coatings / J. M. Khoshman, A. Khan, M. E. Kordesch // Surf. Coat. Technol. – 2008. – Vol. 202., № 11. – P. 2500–2502.
3. Huang, A.P. Hafnium based high k gate dielectrics / A.P. Huang, Z.C. Yang, P.K. Chu; Ed. by: P. K. Chu // Advances in Solid State Circuits Technologies. – 2010. – P. 333–350.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО ДЕФЕКТНОГО СЛОЯ САПФИРОВЫХ ПОДЛОЖЕК НА УСТРОЙСТВА МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Ю. В. Клунникова[1], С. П. Малюков[2], А. В. Филимонов[3,4]

[1)] Южный федеральный университет, Таганрог, Россия, e-mail: yvklunnikova@sfedu.ru
[2)] Южный федеральный университет, Таганрог, Россия, e-mail: spmalyukov@sfedu.ru
[3)] Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук
[4)] Санкт – Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия e-mail: filimonov@rphf.spbstu.ru

Изменения структуры и свойств поверхностных слоев сапфировых подложек оказывают существенное влияние на эксплуатацию микроэлектронных устройств на их основе. Проведено исследование появления приповерхностных дефектов в сапфировых подложках, которое явилось основой для оптимизации процессов обработки кристаллов сапфира, а также для формирования рекомендаций по определению свойств приповерхностных слоев сапфира, усовершенствованию качества кристалла.

Ключевые слова: сапфировая подложка; микроэлектронные устройства; дефекты; оптимизация.

STUDY OF SAPPHIRE SUBSTRATE DEVECTIVE LAYER INFLUENCE ON MICROELECTRONIC DEVICES

Yu. V. Klunnikova[1], S. P. Malyukov[2], A. V. Filimonov[3,4]

[1)] Southern Federal University, Taganrog, Russia
[2)] Southern Federal University, Taganrog, Russia
[3)] St. Petersburg Academic University RAS
[4)] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia
Corresponding author: Yu. V. Klunnikova (yvklunnikova@sfedu.ru)

The changes in the structure and properties of the sapphire substrates surface layers have a significant effect on the microelectronic devices. The study of the surface defects in sapphire substrates was carried out. This study is the basis for the sapphire crystals processing optimization and the recommendations formation for sapphire surface layer properties definition and improvement of crystal quality.

Key words: sapphire substrate; microelectronic devices; defects; optimization.

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы сапфира являются одним из перспективных материалов для устройств микроэлектроники. Существенное влияние на надежность и эксплуатационные характеристики монокристаллов для микроэлектроники оказывают изменения структуры и свойств поверхностных слоев сапфировых подложек.

Полупроводниковые микросхемы на сапфировых подложках изготавливаются по эпитаксиально-планарной и диффузионно-планарной технологиям [1]. Качество поверхностного слоя подложек существенно влияет на структурное совершенство эпитаксиального слоя. Дислокации и микротрещины в подложках вызывают образование дефектов и в выращенных слоях, с плотностью, как правило, большей, чем в подложках. Дислокации и дефекты упаковки прорастают из подложки и ухудшают эксплуатационные характеристики микросхем.

Следовательно, для выполнения требований современной микроэлектроники необходимо оптимизировать структуру поверхности на внутренней границе раздела фаз в системе «растущий слой – подложка». В целом ряде работ показано влияние свойств подложки на качество осаждаемого материала [2–9]. Получение исчерпывающей информации о структуре поверхности и приграничных областей материала подложки является весьма актуальной задачей микроэлектроники.

ЭКСПЕРИМЕНТ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механическая обработка поверхности сапфира, полученного методом горизонтальной направленной кристаллизации, проводилась в несколько этапов с уменьшением размера абразива. После финишной обработки до 13–14 класса шероховатости поверхности глубина приповерхностного нарушенного слоя составляла около 0,01 мкм. Вначале поверхность сапфира обрабатывалась инструментом со связанным абразивом, а затем использовался свободный абразив разной зернистости. Размеры используемых абразивов и количество таких переходов определялись экспериментально. Поверхность образцов исследовались методом атомно-силовой микроскопии. На рис. 1 представлены фотографии поверхности сапфира после обработки алмазными порошками АСМ 28/20 и АСМ 1/0.

а *б*

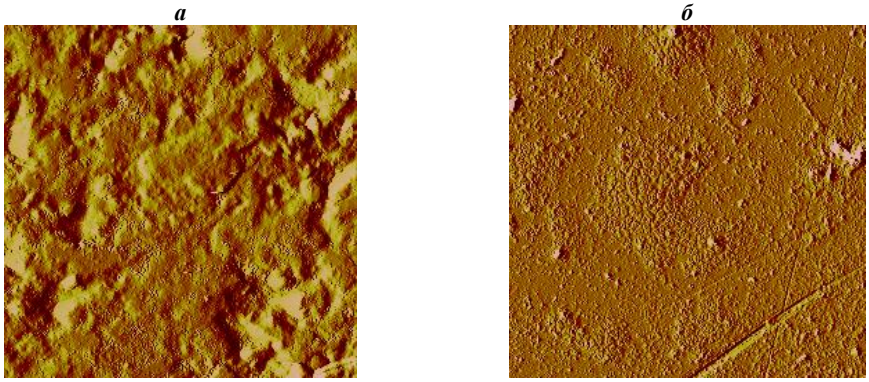


Рисунок 1. – Изображение поверхности сапфира после шлифовки алмазным порошком АСМ 28/20 (а) и АСМ 1/0 (б)

Микроструктуру образцов сапфира исследовали также с помощью метода сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Изображения получали в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ и рабочем расстоянии 8–18 мм. Морфология образцов изучалась с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя [10].

Проведен энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (EDX-SEM) образцов и их картографирование с помощью спектрометра Oxford Instruments X-max. Для предотвращения поляризации перед измерениями образцы покрывались тонкой пленкой палладия (6 нм) с помощью углеродного напылителя Cressington 208. На рис. 2 приведена SEM фотография поверхности образца сапфира и его EDX спектр.

а *б*

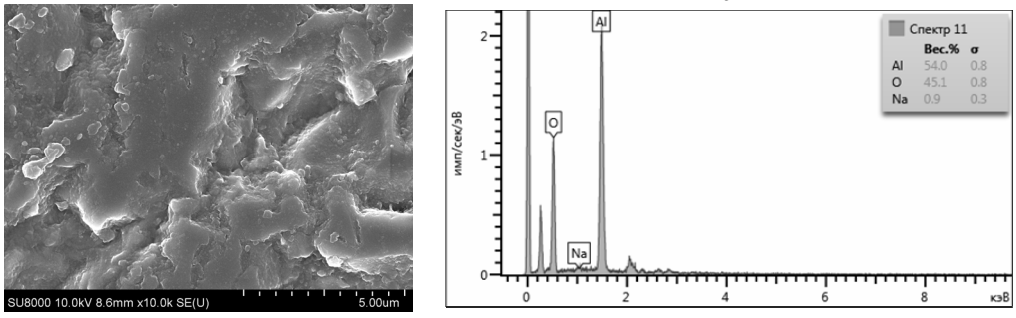


Рисунок 2. – Морфология поверхности образца сапфира (*а*) и его EDX спектр (*б*)

Дефекты приповерхностного слоя сапфировых подложек определялись различными методами (методом поверхностных акустических волн, виброакустическим методом, оптическим и тепловым методом), что позволило определить их местоположение, размеры и следить за изменением морфологии подложки.

Пленки (Si, Cu, Cr, Fe_2O_3, TiO_2) толщиной до 1 мкм получали различными методами (лазерный отжиг, магнетронное распыление, плазмохимического осаждения из газовой фазы) [11–13]. В качестве подложки использовали С-ориентированные

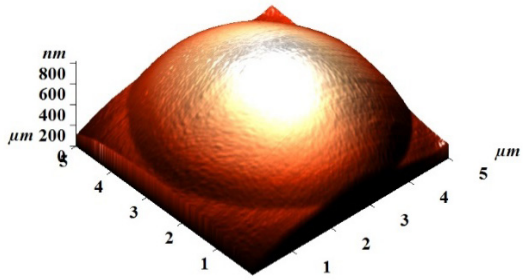


Рисунок 3. – Морфология пленки поликристаллического кремния на дефекте сапфировой подложки

сапфировые пластины диаметром 50 мм и толщиной 0,43 мм, а также сапфировые пластины площадью 1×1 см^2, толщиной 3–5 мм. Полученные образцы пленок исследовали методами стилусной профилометрии, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, порошковой рентгеновской дифрактометрии и мессбауэровской спектроскопии.

Для примера на рис. 3 представлен объемный дефект сапфировой подложки типа «пустот», вскрытый шлифовкой и полировкой, с нанесенной пленкой кремния в виде полусферы диаметром 5,4 мкм и высотой до 0,5–0,7 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для выявления качества сапфировых подложек необходимо применять комплекс структурно-чувствительных методов исследования, своевременно обнаруживать дефекты, появляющиеся в процессе роста и обработки кристаллов сапфира, рассматривать необходимость повторной обработки.

Полученные в работе результаты позволили разработать рекомендации по определению свойств приповерхностных слоев сапфира, что может быть использовано при создании устройств микро- и наноэлектроники, в частности, в специализированных интегральных схемах, солнечной энергетике и газовой сенсорике.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Особенности микрошлифования кристаллов лейкосапфира на станочном модуле с ЧПУ / Коньшин А.С., Теплова Т.Б., Соловьев В.В. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2005. – № 3. – С. 52–56.
2. Atomic step formation on sapphire surface in ultra-precision manufacturing / R. Wang [et al.] // Sci. Rep. – 2016. – V. 6. – P. 29964.
3. Effects of a-plane sapphire substrate tilt angles on the growth behavior of nonpolar a-plane GaN / R. Wang [et al.] // Journal of the Korean Physical Society. – 2011. – V. 58, № 1. – P. 906.
4. Effects of AlN buffer layer thickness on the crystallinity and surface morphology of 10-μm thick a-plane AlN films grown on r-plane sapphire substrates / C.-H. Ling [et al.] // Applied Physics Express. – 2016. – V. 9. – P. 081001.
5. Бахолдин, С.И. Моделирование поверхностных энергий кристаллов сапфира / С.И. Бахолдин, В.Н. Маслов // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 6. – С. 1213–1219.
6. Curiotto S. Surface morphology and composition of c-, a- and m- sapphire surfaces in O_2 and H_2 environments /S. Curiotto, D. Chatain // Surface Science. – 2009. – V. 603, № 17. – P. 2688–2697.
7. Sun C. Crystal growth and design of sapphire: Experimental and calculation studies of anisotropic crystal growth upon pulling directions / C. Sun, D. Xue // Crystal Growth and Design.. – 2014. – V. 14, № 5. – P. 2282–2287.
8. Rogov V.V. Physicochemistry in processes of the formation of functional surfaces of glass and sapphire (α-Al2O3) components for electronics and optical systems in tribochemical polishing / V.V. Rogov // J. of superhard materials.. – 2009. – V. 31, № 3. – P. 74–83.
9. Akselrod M.S. Modern trends in crystal growth and new applications of sapphire / M.S. Akselrod, F.J. Bruni // Journal of Crystal Growth. – 2012. – V. 1, № 360. – P. 134–145.

10. Кашин А.С. Формирование наноразмерных покрытий и наночастиц металлов путем магнетронного распыления и исследование методом сканирующей электронной микроскопии / А.С. Кашин, В.П. Анаников // Изв. АН сер хим. – 2011. – № 12. – С. 2551–2556.
11. Analysis of heat transfer processes for sapphire growth by horizontal directed crystallization method /Yu.V. Klunnikova [et al.] // J. of Advanced Dielectrics – 2020. – V. 10, № 2. – P. 2060001.
12. Клунникова, Ю.В. Исследование термоупругих напряжений в пленках поликристаллического кремния на подложке сапфира, полученных плазмохимическим осаждением / Ю.В. Клунникова, Е.Ю. Гусев // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2018. – № 2. – С. 16–25.
13. Malyukov S.P., Klunnikova Y.V. Complex investigations of sapphire crystals production /S.P. Malyukov, Yu.V. Klunnikova // Springer Proceedings in Physics. – 2014. – V. 152. – P. 55–69.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИКИ НА БАЗЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ

А. И. Клындюк, Е. А. Чижова, Р. С. Латыпов, С. В. Шевченко

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006 Минск, Беларусь, e-mail: klyndyuk@belstu.by

Охарактеризованы композиционные термоэлектрики, полученные в системах $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$–Co_3O_4, $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$–$Ca_3Co_2O_6$ при помощи двухстадийного спекания. Показано, что двухстадийное спекание позволяет получить более плотную керамику с повышенной удельной электропроводностью, а создание в ней фазовой неоднородности приводит к возрастанию ее коэффициента термо-ЭДС, вследствие чего фактор мощности керамики увеличивается более чем в два раза по сравнению с материалами, получаемыми обычным твердофазным методом.

Ключевые слова: слоистый кобальтит кальция; оксидные термоэлектрики; фазовая неоднородность; двухстадийное спекание; фактор мощности.

COMPOSITE THERMOELECTRICS BASED ON THE LAYERED CALCIUM COBALTITE

A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova, R. S. Latypov, S. V. Shevchenko

Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13a, 220006 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. I. Klyndyuk (klyndyuk@belstu.by)

By means of two-step sintering the composite thermoelectrics in the $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$–Co_3O_4, $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$–$Ca_3C0_2O_6$ systems were prepared and characterized. It is shown, that two-step sintering makes it possible to obtain more dense ceramics possessing larger values of electrical conductivity, and creation of phase inhomogeneity in it leads to an increase in its thermo-EMF coefficient, as a result of which the power factor of ceramics increases more than two times compared to the materials obtained by conventional solid-state reactions method.

Key words: layered calcium cobaltite; oxide thermoelectrics; phase inhomogeneity; two-step sintering; power factor.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистый кобальтит кальция является перспективным оксидным термоэлектриком *p*-типа для высокотемпературных приложений, поскольку характеризуется высокими значениями удельной электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (*S*) и низкой теплопроводностью, устойчив на воздухе и не содержит высокотоксичных и дорогостоящих компонентов [1]. Получаемая традиционным методом твердофазных реакций керамика $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ имеет довольно высокую пористость, обусловливающую низкую механическую прочность и удельную электропроводность, что значительно ограничивает ее использование на практике.

Низкопористую керамику $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ получают горячим прессованием [2, 3] или искровым плазменным спеканием [4, 5]. Эти методы требуют редкого и дорогостоящего оборудования. В качестве альтернативы в ряде работ [6, 7] предложены различные варианты двухстадийного метода спекания, на первой стадии которого при высоких (1373–1473 К) температурах происходит эффективное спекание продуктов перитектоидного распада $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ (смеси твердых растворов (Ca,Co)O + (Co,Ca)O), на второй в результате длительного низкотемпературного (T = 973 К) отжига фазовый состав керамики восстанавливается – вновь образуется фаза $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$.

Перспективным способом улучшения термоэлектрических (функциональных) свойств керамики на основе слоистого кобальтита кальция является создание в ней фазовой неоднородности за счет введения в шихту второй фазы [8, 9] либо самодопирования керамики выведением состава исходной шихты за пределы области гомогенности целевого продукта [3, 5, 10, 11].

С целью разработки новых оксидных термоэлектриков на основе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ с улучшенными характеристиками нами твердофазным методом с последующим двухстадийным спеканием получены композиционные термоэлектрики в системе $CaO–Co_3O_4$ и исследованы их микроструктура, электрофизические и термоэлектрические свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Керамические образцы состава $Ca_{2,4}Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2,6}Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2,8}Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_3Co_{3,8}O_{9+\delta}$, $Ca_3Co_{3,6}O_{9+\delta}$ и $Ca_3Co_{3,4}O_{9+\delta}$ получали твердофазным методом из $CaCO_3$ (ч.д.а.) и Co_3O_4 (ч.), на воздухе при 1173 К в течение 12 ч по методике [3, 10]. Далее образцы измельчали в агатовой ступке, после подвергали повторному помолу и прессовали в бруски размером 5×5×30 мм, которые спекали на воздухе при 1473 К в течение 11 ч. Для восстановления фазового состава керамики, соответствующего диаграмме состояния [12], ее потом отжигали на воздухе при 973 К в течение 8 ч, а затем при 1173 К в течение 64 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 4×4×2 мм.

Плотность образцов ($\rho_т$) рассчитывали из уравнения $\rho_т = \Sigma\omega_i \cdot \rho_i$, где ω_i и ρ_i – массовые доли компонентов керамики и их рентгенографические плотности, которые для $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_3Co_2O_6$ и Co_3O_4 составляли 4,68 г/см^3 [13], 4,498 г/см^3 (PDF2 00–051–0311) и 6,056 г/см^3 (PDF2 00–042–1467) соответственно. Кажущуюся плотность ($\rho_к$) керамики определяли по размерам и массе образцов, а пористость полученных материалов вычисляли как $П = (1 – \rho_к/\rho_т)\cdot 100\%$.

Идентификацию образцов и определение параметров кристаллической структуры основной фазы – $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ – проводили при помощи рентгенофазового анализа

(РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CoK_α–излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК Фурье-спектрометр Tensor 27). Микроструктуру и элементный состав образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), используя сканирующий электронный микроскоп Fei Company Quanta 200 с приставкой рентгеновского микроанализа EDAX. Электропроводность и термо-ЭДС спеченной керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [14] в направлении, перпендикулярном оси прессования. Кажущуюся энергию активации электропроводности образцов (E_A) рассчитывали из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, а величину фактора мощности (P) керамики находили при помощи соотношения $P = S^2 \cdot \sigma$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам МРСА, состав образцов после термообработки, с учетом погрешности метода, соответствовал заданному номинальному составу шихты. Полученная керамика стехиометрического состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ была однофазной в пределах погрешности РФА. На дифрактограммах образцов (рис. 1*а*) с избытком оксида кобальта (Ca : Co < 3 : 4) либо оксида кальция (Ca : Co > 3 : 4), помимо выраженных рефлексов основной фазы – $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, присутствовали рефлексы примесных фаз – Co_3O_4 и $Ca_3Co_2O_6$, соответственно. Параметры кристаллической структуры фазы $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ в образцах различного состава были близки и изменялись в пределах a = 0,4829–0,4835 нм, b_1 = 0,4557–0,4566 нм, b_2 = 0,2829–0,2838 нм, c = 1,083–1,085 нм, β = 98,09–98,15°, что находится в хорошем согласии с литературными данными, согласно которым для $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ a = 0,48376(7) нм, b_1 = 0,45565(6) нм, b_2 = 0,28189(4) нм, c = 1,0833(1) нм, β = 98,06(1)° [13].

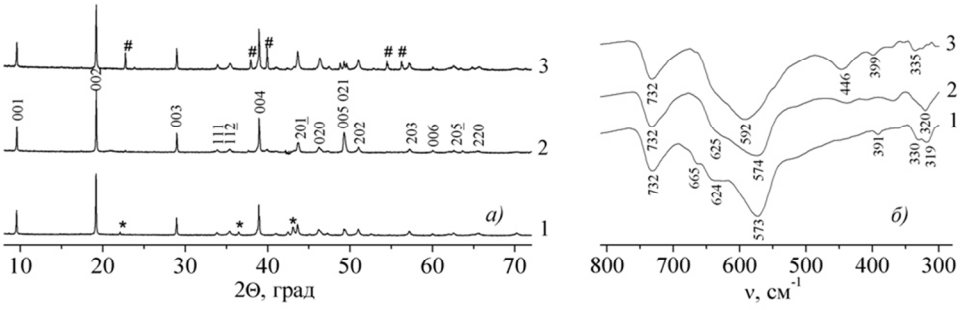


Рисунок 1. – Рентгеновские дифрактограммы (*а*) и ИК-спектры поглощения (*б*) порошков состава $Ca_{2,4}Co_4O_{9+\delta}$ (*1*), $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ (*2*) и $Ca_3Co_{3,4}O_{9+\delta}$ (*3*). На дифрактограмме 2 отмечены индексы Миллера фазы $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$. Индексами * и # отмечены рефлексы фаз Co_3O_4 и $Ca_3Co_2O_6$

Спектры ИК-поглощения порошков (рис. 1, *б*) содержали полосы поглощения с экстремумами при 320–335 $см^{-1}$ (ν_1), 573–592 $см^{-1}$ (ν_2), 624–638 $см^{-1}$ (ν_3) и 732 $см^{-1}$ (ν_4), связанные с валентными (ν_2–ν_4) и деформационным (ν_1) колебаниям связей Co–O (ν_1–ν_3) и Ca–O (ν_4) в $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ [4]. Спектры ИК-поглощения образцов с избытком оксида кобальта (Ca : Co < 3 : 4) содержали дополнительные полосы поглощения с экстремумами при 307–319 $см^{-1}$ (ν_5) и 391 $см^{-1}$ (ν_6), отвечающие валентным (ν_5) и де-

формационным колебаниям связей Co–O (ν_6) в оксиде кобальта Co_3O_4 [15], а с недостатком оксида кобальта (Ca : Co > 3 : 4) – полосу с экстремумом при 446–451 $см^{-1}$ (ν_7), отвечающие валентным колебаниям связей Ca–O в фазе $Ca_3Co_2O_6$ [16].

Полученная в работе керамика имела характерную для $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ микроструктуру и состояла из пластин размером 5–10 мкм и толщиной около 200 нм, частично собранных в стопки. Результаты СЭМ и МРСА находятся в хорошем согласии с данными РФА и ИК-спектроскопии поглощения и подтверждают ожидаемый (таблица) фазовый состав керамики.

Кажущаяся плотность керамики изменялась в пределах 3,98–4,43 $г/см^3$, что соответствует пористости 6,0–14,6 % (таблица). Пористость полученной путем двухстадийного спекания керамики и керамики, получаемой методами горячего прессования или искрового плазменного спекания [2–5], близки, что подтверждает эффективность метода. Однофазная керамика $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ имела наименьшую пористость, которая возрастала в случае композиционных термоэлектриков. Согласно результатам настоящей работы, спекаемость керамики на основе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ ухудшается при создании в ней фазовой неоднородности, что согласуется с данными [3, 8].

Таблица

Значения кажущейся плотности ($\rho_к$), пористости (П) и кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) композиционных термоэлектриков в системах $(1–x)Ca_3Co_4O_{9+\delta}–xCo_3O_4$ и $(1–y)Ca_3Co_4O_{9+\delta}–yCa_3Co_2O_6$

Образец	x	y	$\rho_к$, $г/см^3$	П, %	E_A, эВ	
					$T < T^*$	$T^* < T$
$Ca_{2,4}Co_4O_{9+\delta}$	0,25	–	4,37	10,3	0,045	0,136
$Ca_{2,6}Co_4O_{9+\delta}$	0,17	–	4,43	7,7	0,039	0,123
$Ca_{2,8}Co_4O_{9+\delta}$	0,09	–	4,05	14,6	0,038	0,115
$Ca_3Co_4O_{9+\delta}$	0,00	0,00	4,40	6,0	0,039	0,104
$Ca_3Co_{3,8}O_{9+\delta}$	–	0,10	3,98	14,6	0,038	0,086
$Ca_3Co_{3,6}O_{9+\delta}$	–	0,20	4,17	10,3	0,041	0,103
$Ca_3Co_{3,4}O_{9+\delta}$	–	0,30	4,27	8,0	0,040	0,106

При температурах, близких к комнатной, электропроводность керамики носила слабо выраженный металлический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$), который вблизи 450–500 К (T^*) изменялся на полупроводниковый ($\partial\sigma/\partial T > 0$) (рис. 2*а*) ввиду фазового перехода металл–полупроводник [17]. Значения кажущейся энергии активации электропроводности керамики ниже и выше T^* изменялись в пределах 0,038–0,045 эВ и 0,086–0,136 эВ соответственно (таблица) и были близки к значениям 0,031–0,042 эВ ($T < T^*$) и 0,083–0,091 эВ ($T^* < T$), найденным авторами [17] для керамики на основе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, что указывает на общий механизм электропроводности, определяющейся переносом заряда в пределах основной фазы – $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$. Значения σ композитов системы $(1–y)Ca_3Co_4O_{9+\delta}–yCa_3Co_2O_6$ и однофазной керамики $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ были близки, а для композитов системы $(1–x)Ca_3Co_4O_{9+\delta}–xCo_3O_4$ величина σ значительно уменьшалась с ростом содержания в них Co_3O_4 (рис. 2*г*), причем удельная электропроводность керамики $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, полученной двухстадийным спеканием ($\sigma \sim 50–65$ $См \cdot см^{-1}$ (рис. 2, *а*)), была

значительно выше, чем для керамики, получаемой обычным твердофазным методом ($\sigma \sim 25–30$ См·см$^{-1}$ [10]), что обусловлено ее более низкой пористостью.

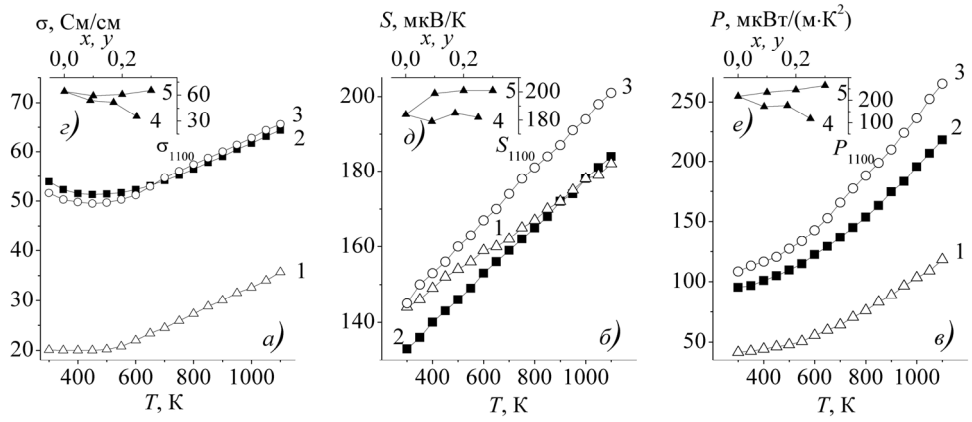


Рисунок 2. – Температурные (*а–в*) и концентрационные (*г–е*) зависимости удельной электропроводности (σ) (*а*, *г*), коэффициента термо-ЭДС (*S*) (*б*, *д*) и фактора мощности (*P*) (*в*, *е*) керамики состава $Ca_{2,4}Co_4O_{9+\delta}$ (1), $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ (2) $Ca_3Co_{3,4}O_{9+\delta}$ (3) и в системах (1–*x*)$Ca_3Co_4O_{9+\delta}$–*x*Co_3O_4 (4), (1–*y*)$Ca_3Co_4O_{9+\delta}$–*y*$Ca_3Co_2O_6$ (5)

Знак коэффициента термо-ЭДС изученных материалов был положительным ($S > 0$), из чего можно заключить, что основными носителями заряда в них являются «дырки», а сами они представляют собой проводники *p*-типа (рис. 2, *б*). Величина *S* керамики увеличивалась с ростом температуры и для композиционных термоэлектриков, в целом, была выше, чем для $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ (рис. 2*б*,*д*), из чего следует, что создание в керамике на основе слоистого кобальтита кальция фазовой неоднородности при введении в нее менее проводящих фаз – $Ca_3Co_2O_6$ или Co_3O_4 – позволяет увеличить ее коэффициент термо-ЭДС.

Фактор мощности исследованных термоэлектриков возрастал при увеличении температуры и при возрастании в них соотношения Ca : Co (рис. 2*в*, *е*), что обусловлено повышенными значениями удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС композиционной керамики системы (1–*y*)$Ca_3Co_4O_{9+\delta}$–*y*$Ca_3Co_2O_6$. Максимальное значение фактора мощности ($P_{1100} = 265$ мкВт·м$^{-1}$·К$^{-2}$) наблюдали для гетерогенной керамики состава $Ca_3Co_{3.4}O_{9+\delta}$ ($0{,}7Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 0{,}3Ca_3Co_2O_6$), что на 20% больше, чем для гомогенной керамики $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ ($P_{1100} = 218$ мкВт·м$^{-1}$·К$^{-2}$), полученной тем же способом и в 2,65 раза больше, чем фактор мощности высокопористой керамики $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, полученной традиционным твердофазным методом ($P_{1100} = 100$ мкВт·м$^{-1}$·К$^{-2}$ при П = 47% [10]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом с помощью двухстадийного спекания получены композиционные термоэлектрики на базе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, содержащие в качестве примесных фаз $Ca_3Co_2O_6$ либо Co_3O_4, изучены их микроструктура, электротранспортные и термоэлектрические свойства. Найдено, что этот метод позволяет получить плотную керамику (П = 6–15%) на основе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, спекаемость которой несколько ухудшается при создании в ней фазовой неоднородности. Удельная электропроводность, коэффициент термо-ЭДС и фактор мощности керамики системы $(1–y)Ca_3Co_4O_{9+\delta}–yCa_3Co_2O_6$ увеличиваются с ростом y. Максимальный фактор мощности демонстрирует композиционный термоэлектрик $Ca_3Co_{3,4}O_{9+\delta}$ – 265 мкВт·м$^{-1}$·К$^{-2}$ при T = 1100 К, что на 20 % выше, чем для однофазного слоистого кобальтита кальция, полученного двухстадийным спеканием (P_{1100} = 218 мкВт·м$^{-1}$·К$^{-2}$) и более, чем в два с половиной раза превышает фактор мощности высокопористой керамики $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ (П = 47%), полученной обычным твердофазным способом (P_{1100} = 100 мкВт·м$^{-1}$·К$^{-2}$).

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.55 «Разработка и исследование композиционных термоэлектриков на основе слоистого кобальтита кальция»).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Ed. by K. Koumoto K., I. Terasaki, N. Murayama N. – Trivandrum: India, 2002. – 255 p.
2. Katsuyama, S. Synthesis of $Ca_3Co_4O_9$ ceramics by polymerized complex and hydrothermal hot-pressing processes and the investigation of its thermoelectric properties / S. Katsuyama, Y. Takiguchi, M. Ito // J. Mater. Sci. – 2008. – V. 43. – P. 3553–3559.
3. Термоэлектрические свойства фазово-неоднородной керамики на основе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, полученной методом горячего прессования / А.И. Клындюк [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2020. – Т. 93, № 8. – С. 1091–1097.
4. Zhang, Y. Rapid Reactive Synthesis and Sintering of Textured $Ca_3Co_4O_9$ Ceramics by Spark Plasma Sintering / Y. Zhang, J. Zhang // J. Mater. Process. Technol. – 2008. – V. 208. – P. 70–74.
5. Influence of processing on stability, microstructure and thermoelectric properties of $Ca_3Co_{4-x}O_{9+\delta}$ / N. Kanas [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2018. –V. 38, № 4. – P. 1592–1599.
6. Preparation of high-performance $Ca_3Co_4O_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method / M.A. Madre [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2013. – V. 33. – P. 1747–1754.
7. High thermoelectric performance of $Ca_3Co_4O_9$ ceramics with duplex structure fabricated via two-step pressureless sintering / Z. Shi [et al.] // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2020. – V. 31. –P. 2938–2948.
8. Thermoelectric properties of $Ca_3Co_4O_9$–Co_3O_4 composites / F. Delorme [et al.] // Ceram. Int. – 2015. – V. 41, № 8. – P. 10038–10043.
9. Redox-Promoted Tailoring of the High-Temperature Electrical Performance in $Ca_3Co_4O_9$ Thermoelectric Materials by Metallic Cobalt Addition / G. Constantinescu [et al.] // Materials. – 2020. – V. 13. – P. 1060 (21 pp.).
10. Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута / И.В. Мацукевич [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2015. – Т. 88, Вып. 8. – С. 1117–1123.
11. Thermoelectric Properties of Inhomogeneous Ceramics Based on the Layered Calcium Cobaltate / A. Klyndyuk [et al.] // Univ. J. Mater. Sci. – 2019. – V. 7, № 4. – P. 43–53.

12. Woermann, E. Phase Equilibria in the system CaO–cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – V. 32. – P. 1455–1459.
13. Misfit-Layered Cobaltite with an Anisotropic Giant Magnetoresistance: $Ca_3Co_4O_9$ / A.C. Masset [et al.] // Phys. Rev. – B. 2000–I. – V. 62, № 1. –P. 166–175.
14. Клындюк, А.И. Структура, тепловое расширение и электрические свойства твердых растворов системы $BiFeO_3$–$NdMnO_3$ / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова // Неорган. матер. – 2015. – Т. 51, № 3. – С. 322–327.
15. Клындюк, А.И. Синтез и термоэлектрические свойства керамики на основе оксида $Bi_2Ca_2Co_{1.7}O_y$ / А.И. Клындюк, Н.С. Красуцкая, Е.А. Чижова // Физ. хим. стекла. – 2018. – Т. 44, № 2. – С. 128–137.
16. Effect of erbium substitution on thermoelectric properties of complex oxide $Ca_3Co_2O_6$ at high temperatures / D Lu [et al.] // J. Rare Earths. – 2008. – V. 26, № 2. – P. 168–172.
17. High-temperature electrical transport behaviors in textured $Ca_3Co_4O_9$-based polycrystalline ceramics / Y.–H. Lin [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 94. – P. 072107 (4 pp.).

СТРУКТУРА И ТЕРМОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК АНТИМОНИДА ИНДИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

Е. А. Колесникова[1], В. В. Углов[1], А. П. Драпезо[2], А. К. Кулешов[1], Д. П. Русальский[1]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: kolesnikova.ar@gmail.com
[2)] ООО «Научно-технический центр Вист групп сенсор», ул. Новаторская, 2Б, 220053, Минск, Беларусь, e-mail: vgs-05@mail.ru

В работе рассматриваются структурные изменения и терморезистивные свойства плёнок антимонида индия на монокристаллических подложках арсенида галлия, полученных методом взрывного термического испарения, в зависимости от температуры осаждения. Было установлено, что тонкая плёнка антимонида индия, температура осаждения которой составляет 430–440 °С, имеет наибольшее значение температурного коэффициента сопротивления. Из плёнок, полученных в установленном интервале температур, были изготовлены опытные образцы тонкоплёночных терморезисторов со следующими характеристиками: номинальное сопротивление $R_{25} = (804 \pm 0{,}12)$ Ом; температурный коэффициент сопротивления $\alpha = (-1{,}23 \pm 0{,}02)$ %K^{-1}; коэффициент температурной чувствительности $B = (1090 \pm 20)$ K.

Ключевые слова: антимонид индия; тонкие плёнки; взрывное испарение; терморезистор.

STRUCTURE AND THERMALRESISTANT PROPERTIES OF INDIA ANTIMONIDE FILMS OBTAINED BY EXPLOSIVE THERMAL EVAPORATION

E. A. Kolesnikova[1], V. V. Uglov[1], A. P. Drapezo[2], A. K. Kuleshov[1], D. P. Rusalsky[1]

[1)] Belarusian State University, Independence Ave., 4, 220030 Minsk, Belarus
[2)] OOO "Scientific and technical center Vist group sensor", st. Novatorskaya, 2B, 220053, Minsk, Belarus
Corresponding author: E. A. Kolesnikova (kolesnikova.ar@gmail.com)

Experimental results of the study of structural changes and thermoresistive properties of indium antimonide films on single-crystal gallium arsenide substrates obtained by explosive thermal evaporation, depending on the deposition temperature. It was found that a thin film of indium antimonide, the deposition temperature of which is 430–440 °C, has the highest value of the temperature coefficient of resistance. From the films obtained in the established temperature range, prototypes of thin-film thermistors with the following characteristics were made: nominal resistance R_{25} = (804 ± 0,12) Om; temperature coefficient of resistance α = (−1,23 ± 0.02) %K^{-1}; temperature sensitivity coefficient B = (1090 ± 20) K.

Key words: indium antimonide; thin films; explosive evaporation; thermistor.

ВВЕДЕНИЕ

Антимонид индия (InSb) полупроводниковое соединение типа $A^{III}B^{V}$ с рекордно высокой подвижностью электронов. На основе этого материала изготавливают широкий класс микроэлектронных приборов, для создания которых необходимо получение плёночных структур антимонида индия с использованием методов вакуумного осаждения.

В современной микроэлектронике миниатюризация компонент и элементов различных устройств, в том числе и на основе антимонида индия, выходит на первый план по отношению к монокристаллическим «большим» устройствам. Современные методы эпитаксиального роста позволяют придавать пленочным структурам, осажденным на полированные кристаллические пластины, свойства монокристаллов. Применение таких плёночных структур даёт возможность создания современных устройств микронных размеров. Вследствие этого исследование тонких плёнок антимонида индия, осаждаемых на кристаллические пластины, имеет большой практический интерес, в первую очередь для производства миниатюрных высокочувствительных датчиков Холла, которые могут применяться для датчиков угла поворота, точного наведения цифровых камер, контроля перемещения подвижных элементов сканеров, в том числе и в космической аппаратуре.

Тонкие плёнки антимонида индия являются перспективным материалом для изготовления терморезисторов и датчиков на их основе, поскольку они имеют большое значение подвижности электронов вблизи комнатной температуры. Именно с этим связано очень большое изменение удельного сопротивления плёнок с ростом температуры.

Целью данной работы является нахождение оптимального температурного режима роста плёнок антимонида индия методом взрывного термического испарения на подложке из монокристаллического арсенида галлия, с целью создания плёночных структур для дальнейшего практического применения в конструкциях датчика угла поворота и терморезисторов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данном исследовании применялся метод взрывного термического испарения. Данный метод основан на испарении в вакууме порошков, подаваемых на испаритель, нагретый до температуры, позволяющей за миллисекунды переводить кристаллические частицы в пар [1, 2].

Ранее исследовалось влияние температуры осаждения на электрические свойства плёнок антимонида индия в интервале 350–420 °C. Было установлено, что при температуре осаждения 375 °C формируется гетероэпитаксиальная плёнка антимонида

индия с высокими значениями концентрации и подвижности носителей [2]. Известно, что монокристалл InSb обладает достаточно большим значением температурного коэффициента сопротивления в области температур более 200 K. Для повышения температурного коэффициента сопротивления необходимо достичь оптимального соотношения концентрации и подвижности носителей.

Увеличение температуры взрывного осаждения InSb по отношению к температуре совершенной эпитаксиальной структуры InSb может позволить изменить соотношение концентрации индия и сурьмы в соединении в сторону формирования твердого или «дефектного» антимонида индия, обедненного сурьмой за счет её высокой летучести в вакууме. Это в свою очередь может позволить изменять соотношение концентрации и подвижности носителей в формируемых тонких плёнках.

В данной работе были исследованы пять образцов, температура осаждения которых составляла 375–480 °C. Толщина всех образцов составляла 2 мкм. Изучение структуры проводилось с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На SEM изображение поверхности образца (рисунок 1), температура осаждения которого 375 °C, показано, что морфология поверхности полностью однородна. С увеличением температуры осаждения наблюдаются изменения структуры тонких плёнок.

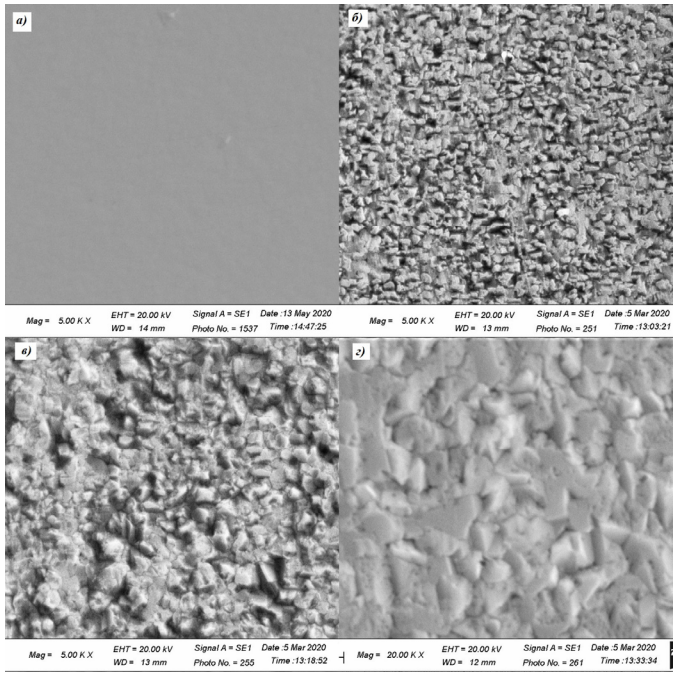


Рисунок 1. – SEM изображение поверхности образца, полученного при температуре: *а* – 375 °C, *б* – 430 °C, *в* – 440 °C, *г* – 460 °C

Так, рентгеноструктурный анализ тонких плёнок показал, что с ростом температуры осаждения в интервале 430–440 °C увеличивается объёмная доля кристаллитов с ориентациями отличными от (400). Плёнка, температура осаждения которой составляла 460 °C, представляет собой поликристаллическую плёнку InSb с присутст-

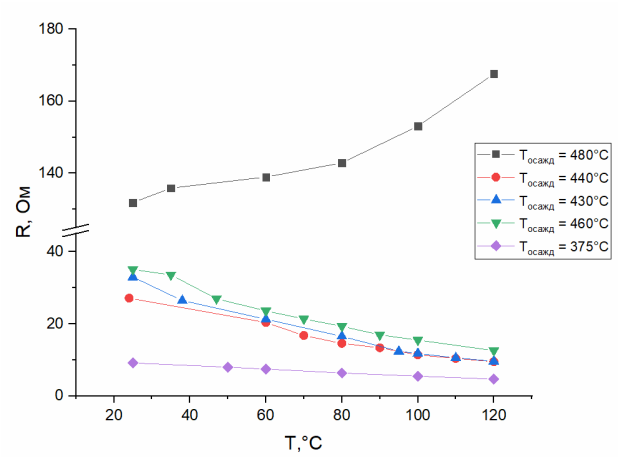


Рисунок 2. – Температурная зависимость сопротивления плёнок антимонида индия, полученных при различной температуре осаждения

вием отдельной фазы индия. При температуре осаждения больше 460 °C наблюдается деградация материала и образование, так называемой, островковой плёнки.

Основной характеристикой терморезисторов является температурная зависимость сопротивления, в значительной мере которая определяет остальные характеристики таких изделий. График зависимости сопротивления от температуры для пленок антимонида индия, полученных при различной температуре осаждения, представлены на рисунке 2.

Из полученной температурной зависимости сопротивления видно, что для образца, температура осаждения которого составляет 480 °C, наблюдается увеличение сопротивления с ростом температуры. Для остальных образцов наблюдается зависимость сопротивления от температуры свойственная всем полупроводниковым материалам: с ростом температуры сопротивление убывает. Ещё одной важной характеристикой терморезисторов является температурный коэффициент сопротивления, который представляет собой относительное изменение электрического сопротивления при изменении температуры на единицу. Тем больше данный коэффициент для плёнки, тем больше измениться электрическое сопротивление прибора даже при небольшом изменение температуры. В таблице представлены электрофизические характеристики тонких плёнок антимонида индия, такие как номинальное сопротивление, температурный коэффициент сопротивление, удельная проводимость, концентрация и подвижность носителей.

Таблица

Электрофизические характеристики плёнок антимонида индия

№	$T_{осажд}$, °C	R_{25}, Ом	α, %K^{-1}	σ, (1/Ом·м)	n, 1/см^3	μ, см^2/(В·с)
1	375	9,2	-0,74	29542,1	$8{,}48\times10^{16}$	21753,7
2	430	33,0	-1,25	11235,9	$5{,}55\times10^{16}$	12640,5
3	440	27,1	-0,93	12578,6	$6{,}63\times10^{16}$	11835,3
4	460	35,1	-1,06	8474,6	$5{,}35\times10^{16}$	9880,6
5	480	131,9	0,27	1378,4	$1{,}83\times10^{18}$	46,9

Таким образом, тонкая плёнка антимонида индия, температура осаждения которой составляет 430 °C, по своим свойствам наиболее удовлетворяет для применения её в качестве терморезистивного датчика.

Для проверки работоспособности данной плёнки в составе микросхемы был изготовлен опытный образец тонкоплёночного терморезистора.

Тонкоплёночный терморезистор представляет собой подложку из тонкой плёнки InSb в виде дорожки, так называемой меандром, для увеличения номинального сопротивления. Такой датчик служит для измерения температуры, регистрируя изменения сопротивления.

Для данного терморезистора была получена температурная зависимость сопротивления в интервале от −82 °C до 150 °C, а также было измерено сопротивление при температуре жидкого азота. Результаты измерения сопротивления с ростом температуры представлены на рисунке 3.

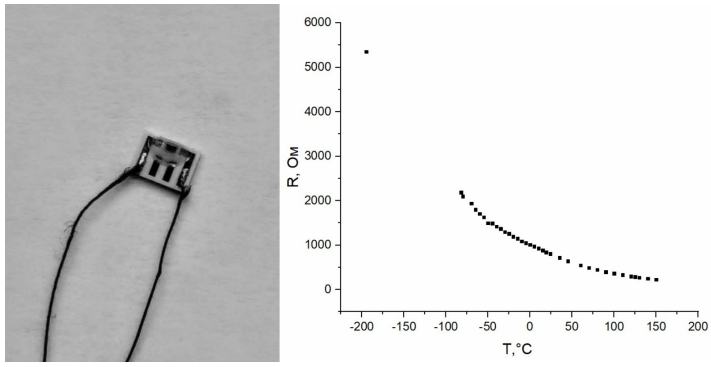


Рисунок 3. – Внешний вид и температурная зависимость сопротивления опытного образца терморезистора

На основание данной температурной зависимости сопротивления были рассчитаны основные характеристики терморезистора. Так, температурный коэффициент сопротивления опытного образца составил $\alpha = (-1{,}23 \pm 0{,}02)\ \%K^{-1}$, а коэффициент температурной чувствительности $B = (1090 \pm 20)\ K$. Номинальное сопротивление опытного образца $R_{25} = (804 \pm 0{,}12)$ Ом. Также было получено значение ширины запрещённой зоны тонкой плёнки антимонида индия, которое составило $\Delta E_g = 0{,}19$ эВ, при комнатной температуре. Для монокристалла антимонида индия ширина запрещённой зоны при комнатной температуре составляет $\Delta E_g = 0{,}17$ эВ [3]. Вероятно, данное различие связано с существованием барьеров, наличие которых связано с увеличением концентрации границ зёрен в получаемой тонкой плёнке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований с помощью РСА, СЭМ и измерений сопротивления с ростом температуры тонких плёнок InSb на монокристаллических подложках GaAs, осаждённых при температуре 375–480 °C методом взрывного термического испарения, установлено, что наилучшими терморезистивными свойствами обладает поликристаллическая плёнка, температура осаждения которой 430 °C. Изготовленный из такой плёнки опытный образец тонкоплёночного терморезистора в виде меандра показал свою работоспособность в области как низких, так и высоких температур. Характеристики полученного терморезистора следующие: номинальное сопротивление $R_{25} = (804 \pm 0{,}12)$ Ом; температурный коэффициент сопротивления

$\alpha = (-1{,}23 \pm 0{,}02)\ \%K^{-1}$; коэффициент температурной чувствительности $B = (1090 \pm 20)\ K$.

Работа выполнена в рамках программы союзного государства «Технология-СГ» задание 2.3.2.2.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Технология тонких пленок. Справочник. Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Том 1. М.: Советское радио. 1977.
2. Влияние ориентации кристаллитов на электрические свойства плёнок антимонида индия (InSb) на подложках из арсенида галлия (GaAs), полученных методом взрывного термического испарения / В.В. Углов, А.П. Драпеза, Е.А. Колесникова, А.К. Кулешов, Д.П. Русальский // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния, матер. V междунар. науч.-практ. конф., Минск, 16-17 мая 2019 г.. – М-во образования РБ, НИУ «Ин-т прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко» – Минск, 2019 –С. 267–269.
3. Michael S Shur. Handbook Series on Semiconductor Parameters - Volume 1: Si, Ge, C (Diamond), Gaas, Gap, Gasb, Inas, Inp, Insb / Michael S Shur, Gennady Sh Gildenblat, Yu A Goldberg. – 1999.

ДОМИНИРУЮЩИЕ МЕХАНИЗМЫ ТОКОВ УТЕЧКИ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ОРТОФОСФАТОМ АЛЮМИНИЯ

Е. В. Коробко, З. А. Новикова

Институт тепло-и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь, e-mail: evkorobko@gmail.com

Определены механизмы токов утечки в электрореологической жидкости при различных температурных воздействиях в сильном электрическом поле. Выявлены такие механизмы проводимости как термоэлектронная ионизация, ударная ионизация, эмиссия Шоттки, полевая эмиссия с ловушек и др.

Ключевые слова: электрореологическая жидкость; ток утечки; механизмы проводимости.

DOMINANT MECHANISMS OF LEAKAGE CURRENTS OF ELECTRORHEOLOGICAL FLUIDS WITH NANOCRYSTALLIC ALUMINUM ORTHOPHOSPHATE

E. V. Korobko, Z. A. Novikova

Laboratory of Rheophysics and Macrokinetics, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Corresponding author: E. V. Korobko (evkorobko@gmail.com)

The mechanisms of leakage currents of electrorheological fluid under various temperature effects in a strong electric field are determined. Such conduction mechanisms as thermionic ionization, impact ionization, Schottky emission, field emission from traps, etc. have been revealed.

Key words: electrorheological fluid; leakage current; conduction mechanisms.

ВВЕДЕНИЕ

Электрореологические (ЭР) жидкости исследуются как управляемые материалы для создания электромеханических устройств различного назначения. Для успешной работы таких устройств жидкости должны обладать эффективным откликом в электрическом поле (ЭР эффектом) в широком диапазоне температур и малыми величинами токов утечки. В настоящей работе основное внимание уделено выявлению доминирующих механизмов проводимости, обуславливающих токи утечки ЭР жидкости, содержащей частицы нанокристаллического дегидратированного ортофосфата алюминия, при температурных воздействиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве дисперсной фазы ЭР жидкости использовали частицы нанокристаллического ортофосфата алюминия, дегидратированного при температуре 720 °С в течение 0,5 часа и имеющего структуру тридимит + кварц [1]. Напряжение сдвига (τ) и плотность тока (j) ЭР жидкости определяли с использованием реометра Physica MCR 301 фирмы Anton Paar с соосноцилиндрической измерительной ячейкой при изменении температуры от 20 °С до 120 °С, напряженности электрического поля от 0 до 3,5 кВ/мм и скорости сдвига от 0,1 до 100 $с^{-1}$. Особенности механизмов проводимости, обуславливающих ток утечки ЭР жидкости, определяли по характеру вольтамперных характеристик (ВАХ), построенных в соответствующих координатах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние напряженности электрического поля (E) и температуры (T) на напряжение сдвига (τ) и плотность тока (j) ЭР жидкости, содержащей 20 мас. % порошка нанокристаллического ортофосфата алюминия в диэлектрическом синтетическом масле, представлено на рисунке 1.

Из рисунка 1, *а* видно, что напряжение сдвига ЭР жидкости увеличивается с ростом напряженности электрического поля во всем диапазоне исследуемых температур. Максимальные величины напряжения сдвига ЭР жидкости наблюдаются в диапазоне температур от 60 °С до 80 °С при всех напряженностях электрического поля (рис. 1, *в*).

Из полученных ВАХ, построенных в соответствующих координатах, можно судить о некоторых механизмах проводимости, обуславливающих ток утечки, что позволит объяснить физическую основу зависимости токов утечки от внешнего воздействия (температуры и напряженности электрического поля). При этом следует учитывать, что возможны несколько различных механизмов воздействия электрического поля, приводящих к увеличению концентрации носителей заряда [2, 3].

Из рисунка 1, *б* видно, что ВАХ в координатах $j(E)$ имеют экспоненциальный характер роста плотности тока в ЭР жидкости при увеличении напряженности электрического поля во всем диапазоне исследуемых температур, что показывает отсутствие омической проводимости. Так, при $E \leq 1{,}5$ кВ/мм ток растет лавинообразно при $T > 100$ °С, а при $E > 1{,}5$ кВ/мм уже при $T > 80$ °С. Такой характер изменения плотности тока ЭР жидкости свидетельствует о наличие различных механизмов проводимости в зависимости от внешней температуры и напряженности электрического поля. Нагрев приводит к увеличению плотности тока утечки ЭР жидкости во всем диапазоне напряженности электрического поля (рис. 1, *г*), что может быть связано

с тепловым возбуждением и увеличением количества перешедших в зону проводимости носителей заряда.

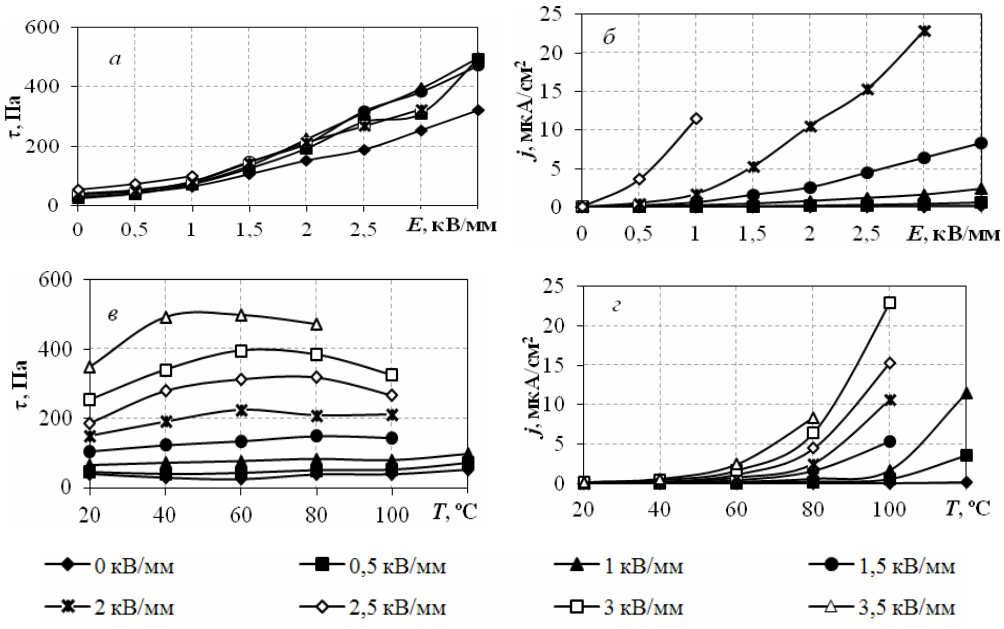


Рисунок 1. – Зависимость напряжения сдвига и плотности тока от напряженности электрического поля (*а*, *б*) и зависимость напряжения сдвига и плотности тока от температуры (*в*, *г*) ЭР жидкости, содержащей 20 вес. % порошка нанокристаллического ортофосфата алюминия, при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100$ с$^{-1}$

Для определения влияния нагрева на увеличение проводимости ЭР жидкости экспериментальные результаты представлены также в системе координат Аррениуса ln$J$ от $1/kT$ (рис. 2, *а*). При увеличении напряженности электрического поля первым начинает действовать механизм термоэлектронной ионизации, который способствует облегчению отрыва электрона от атома. Энергия активации, необходимая для теплового заброса электрона в зону проводимости, уменьшается. В этом случае электропроводность обусловлена эффектом Пула-Френкеля, о чем свидетельствует линейный характер ВАХ в координатах ln(j/E) от $\sqrt{E}$ (рис. 2, *б*).

Для определения тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ), созданного электронами, инжектированными из электрода в ЭР жидкость, ВАХ представлены в логарифмических координатах зависимости ln$j$ от ln$E$ и имеют линейный характер (рис. 3, *а*). Тепловой выброс электронов из нагретого металла в зону проводимости полупроводника посредством их переброса через потенциальный барьер при наличии электрического поля называется термоэлектронной эмиссией или эмиссией Шоттки. Для выявления этого механизма проводимости экспериментальные результаты представлены в системе координат ln j от $\sqrt{E}$. Экспериментальные результаты в этой системе координат аппроксимируются линейной зависимостью, подтверждающей вклад эмиссии Шоттки в проводимость полупроводника (рис. 3, *б*).

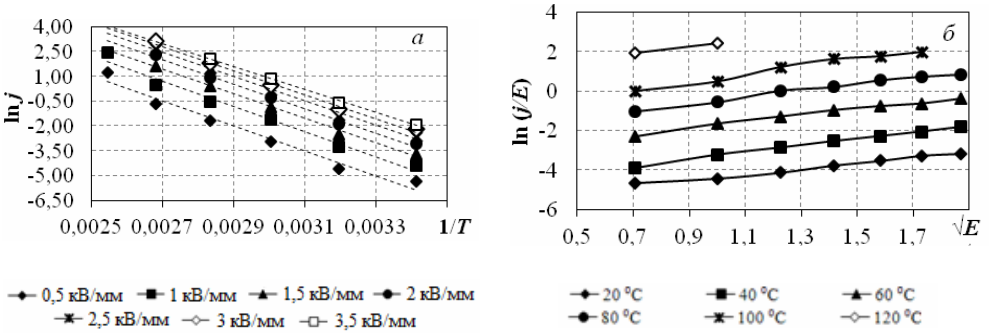


Рисунок 2. – ВАХ образца ЭР жидкости в координатах Аррениуса (*а*) и Пула-Френкеля (*б*)

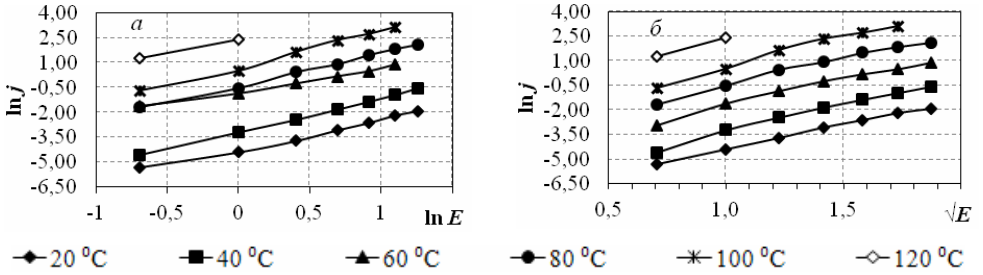


Рисунок 3. – ВАХ образца ЭР жидкости в логарифмических координатах (*а*) и в системе координат Шоттки (*б*)

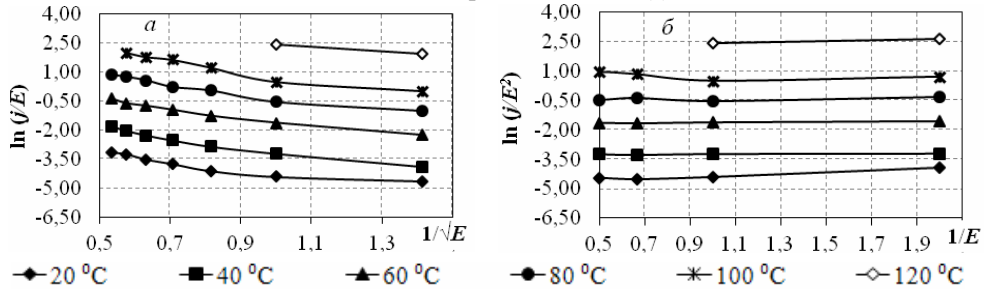


Рисунок 4. – ВАХ образца ЭР жидкости в координатах Фаулера-Нордгейма (*а*) и в координатах полевой эмиссии (*б*) при различных температурах

Когда электроны преодолевают потенциальный барьер на границе металл-полупроводник не за счет кинетической энергии их теплового движения, как при термоэлектронной эмиссии, а путем туннельного эффекта Фаулера-Нордгейма, то ток зависит только от величины напряженности электрического поля. Для выявления наличия этого механизма проводимости экспериментальные результаты представлены в системе координат $\ln j/E$ от $1/\sqrt{E}$. В данной системе координат ВАХ аппроксимируются линейной зависимостью, что позволяет предположить, что проводимость обусловлена туннелированием Фаулера-Нордгейма (рис. 4, *а*). При больших полях или нагреве эффект Пула-Френкеля трансформируется в ловушечное туннелирование или полевую эмиссию электронов с ловушек. Для обнаружения механизма проводимости полевой эмиссии электронов с ловушек ВАХ строят в координатах $\ln (j/E^2)$ от $1/E$ (рис. 4, *б*).

ВЫВОДЫ

Определение влияния температуры на токи утечки ЭР жидкости, содержащей частицы нанокристаллического дегидратированного ортофосфата алюминия, показало, что под влиянием сильного электрического поля проводимость частиц обусловлена такими механизмами, как термоэлектронная ионизация, ТОПЗ, эмиссия Шоттки, полевая эмиссия с ловушек и туннелирование Фаулера-Нордгейма, характерными для полупроводниковых материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ещенко Л. С., Коробко Е. В., Жук Г. М., Новикова З. А. Получение и исследование нанокристаллического ортофосфата алюминия в качестве наполнителя электрореологических суспензий // Материалы V Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2016» (Минск, 22 – 25 ноября 2016 г. – Минск, 2016. – С. 150–153.
2. Shalimova KV (1985) Physics of Semiconductors. Moscow: Energoatomizdat.
3. Sze SM (1981) Physics of SemiconductorsDevices. New York: John Wiley & Sons, Inc.

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В СТРУКТУРЕ ОКСИД ТИТАНА/КРЕМНИЙ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СОЛНЕЧНЫМ СВЕТОМ

А. А. Курапцова

Белорусский Государственный Университет Информатики и Радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь, anku21qwerty@gmail.com

В данной работе приводятся результаты моделирования переноса заряда в структуре пленка оксида титана на подложке из кремния при облучении солнечным светом. Моделирование проводилось в среде Comsol Multiphysics. В ходе моделирования исследовалось влияние толщины пленки оксида титана и длины волны излучения на величину и изменение во времени плотности электрического заряда на поверхности и в объеме структуры, концентрации носителей заряда. Также оценивалась величина и направление электронных и дырочных токов протекающих в структуре.

Ключевые слова: оксид титана; кремний; фотокатализ; электрический заряд.

CHARGE TRANSFER IN THE TITANIUM OXIDE / SILICON STRUCTURE UNDER SUN-LIGHT IRRADIATION

A. A. Kuraptsova

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus
Corresponding author: A. A. Kuraptsova (anku21qwerty@gmail.com)

In this work, we present the results of modeling the charge transfer in the titanium oxide/ silicon structure under sun-light irradiation. The simulation was done with the Comsol Multiphysics environment. In the course of the simulation, the influence of the titanium oxide film thickness and the irradiation wavelength on the magnitude and time variation of the electric charge density on the surface and in the structure volume, the concentration of

charge carriers, and the electron and hole currents flowing in the structure were investigated.

Key words: titanium oxide; silicon; photocatalysis; electric charge.

ВВЕДЕНИЕ

Сейчас возрастает интерес к широкозонным полупроводниковым материалам. Они находят применение в процессах очистки воду и воздуха, в том числе фотокаталитических, прозрачных проводящих контактах в дисплеях и солнечных батареях, фотокаталитическом разложении воды, производстве защитных красителей и во многих других сферах [1]. Оксид титана TiO_2 отличается сравнительно небольшой стоимостью и налаженной технологией производства [2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Моделирование токопереноса в структуре кремний/оксид титана было проведено с помощью программного пакета Comsol Multiphysics. Основные параметры материалов в данной структуре, использованные при моделировании представлены в таблице [3].

Таблица

Параметры структуры кремний/оксид титана

	p-Si	*n*-TiO_2
Ширина запрещенной зоны, эВ	1,124	3,2
Сродство к электрону, эВ	4,05	4,8
Относительная диэлектрическая проницаемость	11,7	40
Время жизни электронов, мкс	10	0,024
Время жизни дырок, мкс	10	0,0023
Концентрация примеси, $см^{-3}$	10^{18}	10^{16}
Подвижность электронов, $см^2/(В·с)$	1450	4
Подвижность дырок, $см^2/(В·с)$	500	0,1

Температура 300 К, мощность излучения для каждой длины волны 1кВт/$м^2$, что соответствует средней мощности солнечного излучения на экваторе («среднее солнце»). Таблично задавались действительная и мнимая части коэффициента преломления материалов [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение во времени распределения плотности пространственного заряда по пленке толщиной 0,3 мкм и для длины волны излучения 500 нм показано на рисунке 1. Были получены зависимости плотности пространственного заряда на поверхности пленки от времени для различных толщин пленки оксида титана, на рисунке 2 представлена зависимость для длины волны излучения 500 нм.

Спустя некоторый период времени величина плотности заряда на поверхности полупроводника достигает постоянного значения в зависимости от толщины пленки. На рисунке 3 представлена зависимость плотности поверхностного заряда для различных толщин пленки оксида титана через 1 секунду после начала облучения структуры. Наибольший поверхностный заряд скапливается на поверхности структуры при облучении светом длиной волны 300–350 нм и 1150–1200 нм, а также при толщине пленки, равной 0,1–0,2 мкм. Накопление заряда на поверхности вызвано протекающими токами в структуре. Дырочный ток на границе раздела кремния и оксида титана, и его плотность может достигать 10^5 А/$м^2$. Электронный ток в боль-

шей степени протекает в пленке оксида титана, что свидетельствует о перераспределении электрического заряда в структуре.

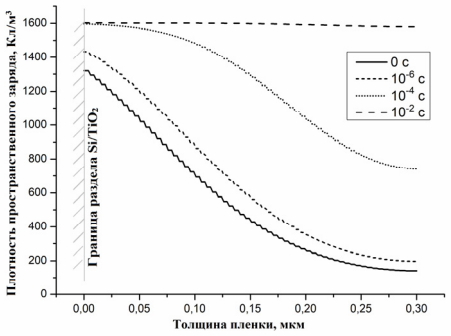


Рисунок 1. – Распределение плотности заряда в пленке оксида титана

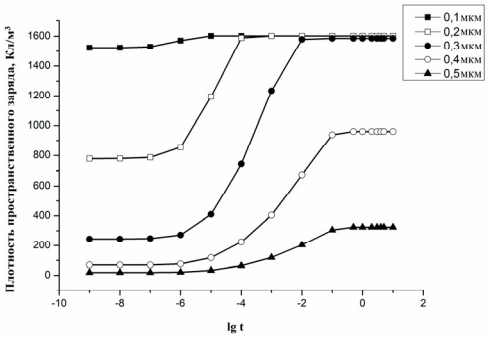


Рисунок 2. – Зависимость плотности пространственного заряда от логарифма времени

Зависимости логарифма концентрации электронов и дырок на поверхности структуры от длины волны излучения представлены на рисунках 4. Концентрация дырок слабо меняется в зависимости от длины волны в диапазоне 400–1200 нм, но при длине волны 300–350 нм наблюдается значительное возрастание концентрации дырок до 10^5 $см^{-3}$ из-за фотогенерации в оксиде титана. Концентрация электронов значительно изменяется в зависимости от длины волны, особенно в диапазоне 300–400 нм и 1100–1200 нм, что может объяснить увеличение плотности электрического заряда в данных диапазонах. Изменение концентрации электронов в данном диапазоне длин волн вызвано генерацией зарядов в кремнии.

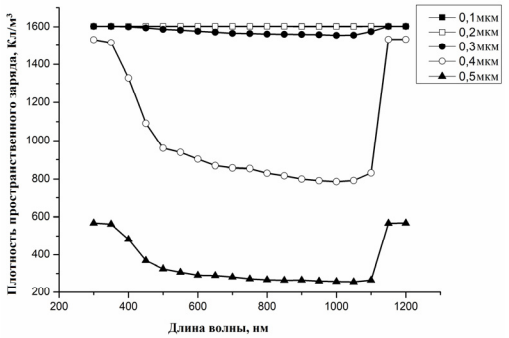


Рисунок 3. – Зависимость плотности пространственного заряда от длины волны

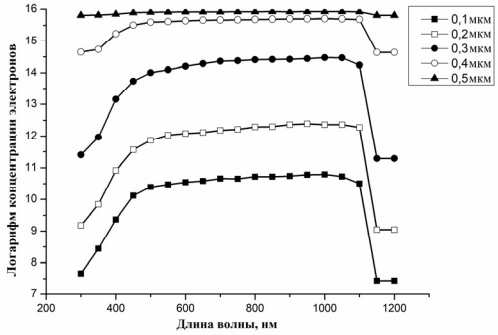


Рисунок 4. – Зависимость логарифма концентрации электронов от длины волны

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диапазон длин волн с наименьшей концентрацией электронов и наибольшей концентрацией дырок соответствует наибольшей плотности заряда у поверхности пленки. Также наибольшая плотность заряда наблюдается при уменьшении толщины пленки. Из рисунков 2 и 3 видно, что максимального значения плотность заряда достигает при меньшей толщине пленки за меньший промежуток времени. Спустя 1 секунду после начала облучения пленки толщиной 100 нм плотность заряда достигает своего максимального значения 1600 $Кл/м^3$ при любой длине волны излучения в диапазоне от 300 до 1200 нм.

Таким образом, тонкие пленки оксида титана на кремниевой подложке можно использовать для фотокаталитической очистки воды и воздуха от загрязнений используя естественное освещение или освещение с применением ультрафиолетовых ламп.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ievlev V.M. Absorption spectra of thin TiO_2 films synthesized by reactive high-frequency magnetron sputtering of titanium / V.M. Ievlev // Physics and technology of semiconductors. – 2014. – Vol. 48, №. 7. – P. 875–884.
2. Российский рынок диоксида титана: реалии и перспективы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://vestkhimprom.ru/posts/rossijskij-rynok-dioksida-titana-realii-i-perspektivy. – Дата доступа: 18.08.2020.
3. Ola O. Review of material design and reactor engineering on TiO_2 photocatalysis for CO_2 reduction / O. Ola, M.M. Maroto-Valer // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2014. – Vol. 24. – P. 16–42.
4. Siefke T. Materials pushing the application limits of wire grid polarizers further into the deep ultraviolet spectral / T. Siefke [et al.] // Advanced Optical Materials. – 2016.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ *p–n*$^+$-ПЕРЕХОДА В ДЕКАРТОВОЙ И ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ СИСТЕМАХ КООРДИНАТ

Н. Л. Лагунович

Филиал научно-технический центр «Белмикросистемы» ОАО «ИНТЕГРАЛ»-управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», ул. Корженевского, 12, 220108 Минск, Беларусь, e-mail: n_dudarby@tut.by

Разработаны программы для одно-, двух- и трёхмерного моделирований технологических процессов изготовления и измерения вольт-амперных характеристик полупроводниковых приборных структур. Сравнительный анализ результатов моделирования показал, что для рассматриваемого *p–n*$^+$-перехода разница в значениях технологических и электрофизических параметров при расчётах в декартовой и цилиндрической системах координат незначительна и ею можно пренебречь. Следовательно, рассматриваемую структуру можно моделировать в обеих системах координат с достаточно высокой степенью точности.

Ключевые слова: *p–n*-переход; моделирование полупроводниковых структур; система координат; технологический процесс; технологический параметр; электрофизический параметр.

p–n$^+$- JUNCTION STRUCTURE SIMULATION IN CARTESIAN AND CYLINDRICAL COORDINATE SYSTEMS

N. L. Lagunovich

Affiliate Research & Design Center "Belmicrosystems" of Open Join-Stock Company "INTEGRAL" – "INTEGRAL" holding managing company, Korzhenevskii Str., 12, 220108 Minsk, Belarus
Corresponding author: N. L. Lagunovich (n_dudarby@tut.by)

Consequently programs for one-, two- and three-dimensional simulation of manufacturing processes and volt-ampere characteristics of semiconductor device structures were developed. The main aim of this work was to perform two-dimensional modeling of a p–n^+-type junction in silicon in both Cartesian (rectangular) and cylindrical coordinate systems. The comparative analysis of simulation results showed that for the considered p–n^+-junction the difference in the values of technological and electrophysical parameters for calculating in Cartesian and cylindrical coordinate systems is insignificant and can be ignored. Therefore, the structure under consideration can be modeled in both coordinate systems with the sufficiently fine precision.

Key words: p–n^+-junction; semiconductor structures simulation; coordinate system; technological process; process parameter; electrophysical parameter.

ВВЕДЕНИЕ

С повышением степени интеграции изделий в микроэлектронике и ростом их сложности возрастает потребность в предварительных расчётах их технологических и электрофизических параметров. В настоящее время моделирование полупроводниковых структур занимает важное место при разработке и оптимизации технологии изготовления новых изделий электронной техники, так как позволяет решить задачу получения конкретных приборов с заданными электрофизическими свойствами и электрическими характеристиками ещё до этапа изготовления их экспериментальных образцов [1]. P–n-переход [2, 3] часто выполняет не только функции основной активной области прибора, например, диода, стабилитрона, но и функции одной из частей полупроводниковой структуры, в частности, переходов биполярных n–p–n- и p–n–p-транзисторов, истоковых и стоковых областей в МДП-структурах и т. д. Степень легирования n- или p-области определяет электрофизические свойства и характеристики прибора. В данной статье исследуется p–n^+-переход, в котором p-область выполняет функцию базы, а n^+-область – функцию эмиттера в биполярном n–p–n-транзисторе [2, 3]. Целью данной работы было выполнение моделирования исследуемого p–n^+-перехода транзистора в декартовой и цилиндрической системах координат для получения предварительной оценки конструктивных размеров и электрофизических параметров прибора и сравнение результатов расчётов, полученных в различных системах координат.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Так как в условиях производства ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» приборы изготавливаются в основном на кремниевых пластинах, в данной работе речь идёт о моделировании p–n^+-перехода, получаемого в кремнии. Моделирование исследуемой структуры осуществлялось с использованием программного комплекса фирмы *Synopsys* версии *V*-2003.12-0. Технологическое моделирование выполнено с применением программы для двухмерного проектирования *TSuprem4*, а приборное моделирование как в декартовой, так и в цилиндрической системах координат было выполнено с использованием программы для двухмерного моделирования электрических характеристик прибора *Medici*. Обе программы входят в состав программного комплекса фирмы *Synopsys*, куда также входит визуализатор результатов моделирования *TaurusVisual*, с помощью которого были получены изображения структуры исследуемого перехода и его электрических характеристик. В состав вышеназванного комплекса входит также программа подготовки

эксперимента *WorkBench*, представляющая собой виртуальную фабрику по производству полупроводниковых схем и приборов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе структура исследуемого p–n^+-перехода была получена путём ионного легирования фосфором дозой Д ≈ $4{,}06\times10^{15}$ ион/см^2 с энергией E = 60 кэВ в область базы p-типа с концентрацией бора 4×10^{17} см$^{-3}$. После выполнения данной операции легирования в процессе получения готового изделия выполнены несколько высокотемпературных обработок, повлиявших на параметры рассматриваемых областей: 1) отжиг при температуре 850 °С в среде O_2 в течение 30 минут; 2) отжиг при температуре 850 °С в среде N_2 в течение 60 минут; 3–5) три последовательных отжига при температуре 850 °С в среде O_2 в течение 30 минут

С учётом всех вышеописанных операций была получена структура p–n^+-перехода для приборного моделирования как в декартовой (см. рис. 1), так и в цилиндрической (см. рис. 2) системах координат. Структура, показанная на рис. 2, использовалась для случаев приборного моделирования как в цилиндрической, так и в декартовой системах координат. Размеры её активных областей равны половине размеров тех же областей структуры, приведенной на рис. 1. В случае, когда приборное моделирование выполняется в цилиндрической системе координат, программа ведёт расчёт конструкции, получаемой путём вращения структуры, полученной в результате технологического моделирования. Следовательно, при технологическом моделировании необходимо задавать координаты областей таким образом, чтобы в результате получить не полную структуру (как на рис. 1), а её половину (см. рис. 2). Тогда можно говорить о соответствии результатов моделирования, полученных в вышеуказанных типах системы координат.

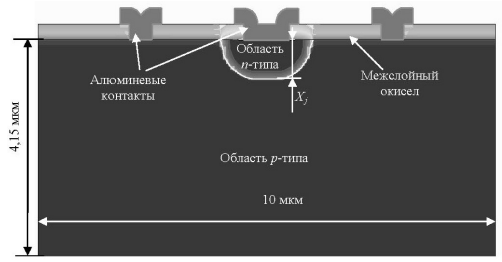


Рисунок 1. – Полная структура p–n-перехода, полученная для приборного моделирования в декартовой системе координат

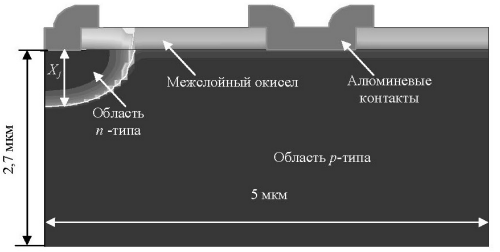


Рисунок 2. – Половина структуры p–n-перехода, полученная для приборного моделирования как в декартовой, так и в цилиндрической системах координат

В данной работе с целью выполнения сравнительного анализа были осуществлены расчёты электрофизических параметров половины исследуемого p–n^+-перехода ещё и в прямоугольной системе координат. Все три варианта структуры (полная структура, полученная в декартовой системе координат, половины структуры, полученные, как в декартовой, так и в цилиндрической системах координат), имея одинаковые размеры в поперечном сечении, показанном на рис. 1 и рис. 2, различаются по площади в планарной плоскости прибора. Это связано с тем, что при моделировании в декартовой системе координат ширина структуры в планарной плоскости по умолчанию составляет 1 мкм, поэтому площадь p–n^+-перехода, пока-

занного на рис. 1, составляет 10 мкм^2, показанного на рис. 2, – 5 мкм^2. Площадь структуры, изображённой на рис. 2, в случае моделирования в цилиндрической системе координат составляет πх(5 мкм)$^2 \approx 78{,}5$ мкм^2.

По результатам технологического моделирования было установлено, что значение удельного сопротивления области *p*-типа ρ_v для всех типов системы координат является одинаковым и составляет 0,062 Ом·см, поверхностное сопротивление области n^+-типа *Rs* равно 27 Ом/кв для случая моделирования полной структуры p–n^+-перехода в прямоугольной системе координат (см. рис. 1) и 25 Ом/кв для случаев моделирования половины структуры p–n^+-перехода как в прямоугольной, так и в цилиндрической системах координат (см. рис. 2). Глубина залегания p–n^+-перехода *Xj* структуры, изображенной на рис. 1, составила 0,74 мкм, а структуры, показанной на рис. 2, как в декартовой, так и в цилиндрической системах координат равна 0,76 мкм. Как следует из вышесказанного, на величины конструктивно-технологических параметров исследуемого p–n^+-перехода больше влияет размер его моделируемой части, чем система координат, в которой выполняются расчёты.

Результаты расчётов пробивного напряжения структур, изображённых на рис. 1 и рис. , приведены в табл. в прямоугольной и цилиндрической системах координат для площади структур равной 1 мкм^2. Из табл. видно, что расчётное значение пробивного напряжения структуры, приведенной на рис. 1, составляет 8,74 В, а структуры, представленной на рис. 2, в прямоугольной системе координат составило 8,78 В, а в цилиндрической системе координат – 8,65 В.

Таблица

Расчётные значения пробивного напряжения, исследуемого p–n^+-перехода при токе, протекающем через площадь 1 мкм^2

	Значения пробивного напряжения, В
Структура в декартовой системе координат (при токе $1 \cdot 10^{-7}$ А/мкм^2)	8,74
Половина структуры в декартовой системе координат (при токе $2 \cdot 10^{-7}$ А/мкм^2)	8,78
Структура в цилиндрической системе координат (при токе $\approx 1{,}27 \cdot 10^{-8}$ А/мкм^2)	8,65

Такие данные свидетельствуют о большем влиянии размера моделируемой структуры при приборном моделировании с использованием программы *Medici*, чем выбранной системы координат. Как видно из табл., значения пробивных напряжений при расчётах в декартовой и цилиндрической системах координат почти одинаковы. Разница в значениях пробивного напряжения при моделировании в декартовой и цилиндрической системах координат составляет 8,74–8,65 =0,09 В (~1 %) или 8,78–8,65 = 0,13 В (~ 1,5 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнение приборно-технологического моделирования структуры p–n^+-перехода, выполняющего функции перехода база-эмиттер в биполярном *n*–*p*–*n*-транзисторе, в декартовой и цилиндрической системах координат позволило оценить конструктивно-технологические параметры данного перехода и опреде-

лить его пробивные напряжения. Сравнительный анализ данных моделирования показал, что на величины конструктивно-технологических параметров исследуемого p–n^+-перехода тип системы координат никакого влияния не оказывает, а разница в значениях пробивного напряжения при моделировании в декартовой и цилиндрической системах координат составляет ~1–1,5 % и ею можно пренебречь.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. МОП-СБИС. Моделирование элементов и технологических процессов / П. Антонетти [и др.] – М.: Радио и связь, 1988. – 496 с.
2. Зи, С. Физика полупроводниковых приборов / С. Зи – М.: Мир, 1984. –Ч. 1 – 455 с.
3. Малер, Р. Элементы интегральных схем / Р. Малер, Т. Кейминс – М.: Мир, 1989. – 630 с.
4. URL: http://www.synopsys.com (дата обращения:17.07.2020).

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ПАЙКА БЕССВИНЦОВЫМИ ПРИПОЯМИ ПРИ МОНТАЖЕ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

В. Л. Ланин, Д. К. Буй

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: vlanin@bsuir.by

Ультразвуковая пайка активно применяется при монтаже солнечных батарей, а именно при создании токопроводящих контактов к алюминированным панелям. Локальные тепловые эффекты кавитации в расплавах создают условия для образования химических связей между компонентами на межфазной границе, а динамические эффекты обеспечивают удаление оксидных пленок с поверхностей материалов, что является физической основой процессов бесфлюсовой пайки труднопаяемых материалов. Актуальна проблема разработки процесса бесфлюсовой пайки алюминиевых сплавов с использованием бессвинцовых припоев с содержанием диффузионно-активных металлов. Моделированием процесса диффузии показано, что воздействие ультразвуковых колебаний увеличивает глубину диффундирующего элемента Zn на 20–50 %. Прочность соединений деталей из алюминиевого сплава АМц зависит от температуры пайки и применяемого припоя. Для припоя системы Sn-20Zn-10Cd прочность в 5–6 раз выше, чем для припоя Sn-10Zn

Ключевые слова: ультразвук; бессвинцовый припой; солнечные батареи; монтаж.

ULTRASONIC SOLDERING BY LEAD FREE SOLDERS WITH SUNNY BATTERIES MOUNTING

V. L. Lanin, D. K. Bui

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: V. L. Lanin (vlanin@bsuir.by)

Ultrasonic soldering is actively used in mounting of solar batteries, namely when creating conductive contacts to aluminized panels. Local thermal effects of cavitation in melts create the conditions for formation of chemical bonds between components at interface,

and dynamic effects ensure removal of oxide films from the surfaces of materials, which is the physical basis for flux-free soldering of hard-to-solder materials. The urgent problem is development of flux-free process soldering of aluminum alloys using lead-free solders with the content of diffusion-active metals. By modeling the diffusion process, it is shown that effect of ultrasonic vibrations increases the depth of diffusing element Zn by 20–50 %. The strength of the joints of parts made of aluminum alloy depends on soldering temperature and solder used. For Sn-20Zn-10Cd solder the strength is 5–6 times higher than for Sn-10Zn solder.

Key words: ultrasound; lead-free solder; sunny batteries; mounting.

ВВЕДЕНИЕ

Ультразвуковая пайка – это технология бесфлюсовой пайки, не требующая никаких химических веществ и использующая энергию ультразвука для соединения таких материалов, как стекло, керамика, композиционные материалы, а также металлы, с трудом поддающиеся или совсем не поддающиеся пайке с помощью традиционных средств. Пайка обычно включает в себя соединение припоя с металлической подложкой. Ультразвуковой (УЗ) метод пайки является усовершенствованным способом, который позволяет припою связываться с металлическими и неметаллическими материалами. Поскольку возобновляемые источники энергии широко используются во всем мире, то потребность в процессах закрепления электродов к алюминированным панелям солнечных батарей методом ультразвуковой пайки возрастает [1]. Данная технология находит всё большее применение при соединении между собой металлических и неметаллических деталей, входящих в конструкцию фотоэлементов солнечных батарей, а также деталей из медицинских сплавов, используемых в специализированных электронных модулях и блоках датчиков.

Главная роль при УЗ пайке материалов отводится процессу кавитации. Под действием кавитационных микроударов поверхность основного материала очищается от мелкой фракции, в результате чего открывается доступ к порам, которые под действием возникающих в жидком припое за счет кавитации высоких давлений заполняются припоем, обеспечивая тем самым достаточную прочность сцепления. Локальные тепловые эффекты при УЗ пайке создают условия для образования химических связей между компонентами на межфазной границе. Динамические эффекты обеспечивают удаление оксидных пленок с поверхностей материалов, что является физической основой процессов УЗ бесфлюсовой пайки труднопаяемых материалов [2].

В последние годы из-за токсичности свинца, содержащемся в эвтектических оловянно-свинцовых припоях, стали активно применять бессвинцовые припои. Однако эти припои, применяемые в настоящее время для формирования контактных соединений в электронике, как правило, имеют худшую смачиваемость, чем эвтектические оловянно-свинцовые, и потому не заполняют необходимую площадь в зоне соединения [3]. Поэтому актуальна проблема разработки процесса бесфлюсовой пайки алюминиевых сплавов с использованием припоев на основе олова с содержанием диффузионно-активных металлов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ В УЗ ПОЛЕ

При воздействии УЗ колебаний в расплавах металлов происходит интенсификация процесса диффузии в жидком состоянии, что связано с изменением коэффициента диффузии, вязкости среды, а также с появлением микро- и макропотоков. Воздей-

ствуя мощным ультразвуковым полем на расплав, можно уменьшить энергию активации, а, следовательно, увеличить коэффициент диффузии и активизировать процесс зародышеобразования [4]:

$$D' = D_0 e^{-\frac{E-\Delta E}{R \cdot T}}$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации диффузии; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура, К, ΔE – изменение энергии активации диффузии в УЗ поле.

Если вводимая УЗ энергия в расплав без учета потерь активирует процесс диффузии, то

$$\Delta E = 0,5M(A\omega)^2$$

где M – молярная масса, A – амплитуда колебаний, ω – частота колебаний.

Глубина диффузии может быть ориентировочно определена как [5]:

$$d = \sqrt{D \cdot t}$$

где t – время диффузии.

Поскольку в расплавах действуют только продольные волны, то на диффундирующие частицы действует сила УЗ поля F и под ее влиянием частицы будут двигаться со средней скоростью:

$$U = \upsilon \cdot F \tag{1}$$

где υ – подвижность частиц.

В этих условиях к потоку диффузии добавится поток частиц, движущихся под действием силы УЗ поля F, и тогда полный поток будет равен [5]:

$$J = -D' \frac{\partial C}{\partial x} + U \cdot C_1 \cos\beta \tag{2}$$

где C_1 – концентрация частиц, β – угол между векторами УЗ поля и диффузионного потока.

Сила УЗ поля, воздействующая на поток частиц сечением S пропорциональна волновому сопротивлению ρc, амплитуде и частоте колебаний:

$$F = \rho c \omega A S. \tag{3}$$

Подставляя выражение (1) и (3) в (2) получим:

$$J = -D' \frac{\partial C}{\partial x} + \upsilon \cdot \rho c \omega A S \cdot C_1 \cos\beta. \tag{4}$$

Из уравнения (4) следует, что активация процессов формирования соединений энергией УЗ поля увеличивает скорость и глубину диффузии. Это приводит к увеличению переходной зоны на границе припой – материалы и к образованию химических соединений между компонентами припоя и материалами, что увеличивает механическую прочность, повышает качество паяных соединений.

Моделировалось влияние УЗ на глубину диффузии Zn из припоя Sn-Zn в поверхность алюминиевого сплава АМц при следующих условиях: амплитуда УЗ колебаний 10 – 20 мкм; площадь контактирования 50 мм^2; частота УЗ колебаний 44 кГц; температура 250°С; предэкспоненциальный множитель цинка 0,5 см^2/с; энергия активации диффузии Zn23 ккал/моль; изменение энергии активации диффузии в УЗ поле 1,5 ккал/моль; концентрация Zn в расплаве-20%; время диффузии 5–20 с; углы α и β

близки к нулю; молярная масса цинка 65 г/моль. Зависимости глубины диффузии цинка в мкм от времени пайки показаны на рис. 1.

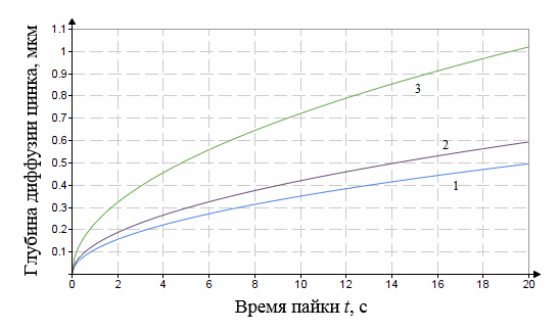


Рисунок 1. – Зависимости глубины диффузии цинка от времени пайки: *1* – без УЗ; *2* – с УЗ колебаниями 10 мкм; *3* – с УЗ колебаниями 20 мкм

Результаты моделирования показали, что УЗ активация увеличивает глубину диффундирующего элемента Zn на 20 % при А = 10 мкм и на 50 % при А = 20 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовались припои на основе олова, содержащие металлы средней химической активности: Zn (Sn-10Zn), Zn и Cd (Sn-20Zn-10Cd).

На рис. 2 показана схема исследования процесса УЗ пайки и зависимости прочности соединений от температуры пайки и типа применяемого припоя. Для контроля амплитуды колебаний использовался измеритель вибраций контактного типа. Дополнительный нагрев деталей осуществляли с помощью источника тока.

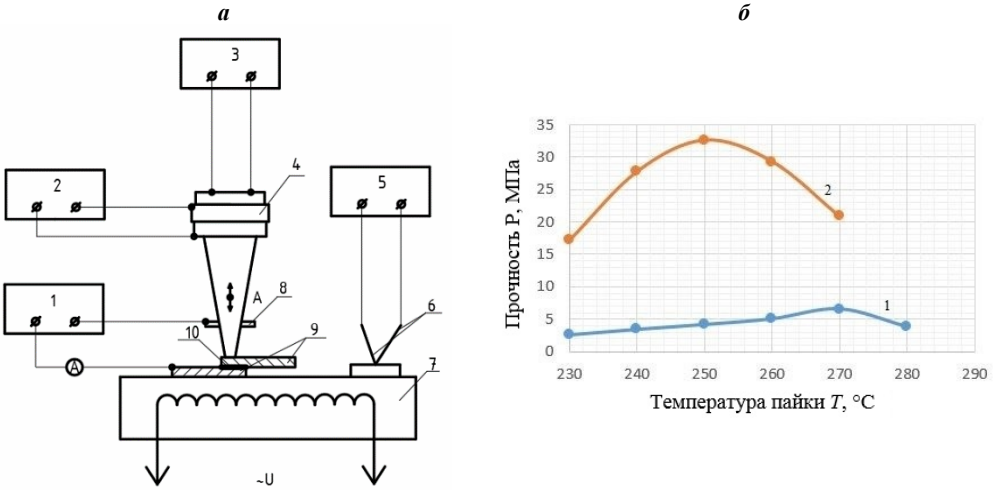


Рисунок 2. – Схема исследования УЗ пайки (*а*): *1* – источник тока; *2* – УЗ генератор; *3* – измеритель вибраций; *4* – УЗ паяльник; *5* – измеритель температуры; *6* – термопара; *7* – плита; *8* – зажим; *9* – детали; *10* – припой, зависимости прочности соединений от температуры пайки (*б*): *1* – Sn-10Zn; *2* – Sn-20Zn-10Cd

Образцы для испытания на прочность представляли пластины из алюминиевого сплава АМц толщиной 0,5 мм. Процесс пайки вели с применением УЗ колебаний частотой 44±1 кГц и амплитудой 10–15 мкм. Прочность паяных соединений образцов проверяли методом нормального разрыва на разрывной машине НТЦ 13.04.05.

По результатам исследований установлено, что прочность соединений УЗ пайки зависит от температуры пайки и применяемого припоя. С увеличением температу-

ры прочность соединений УЗ пайки достигает определенного максимума в зависимости от состава припоя. Воздействие УЗ активирует диффузию реакционноактивных компонентов в зоне пайки и повышает тем самым прочность соединений, получаемых без применения флюса. Прочность соединения для припоя системы Sn-20Zn-10Cd в 5–6 раз выше, чем для припоя Sn-10Zn, поэтому для УЗ пайки рекомендуются припои, содержащие как минимум два металла средней химической активности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ультразвуковая пайка – [Интернет-ресурс]: https://www. japanunix.com/en/method/ultrasonic/.
2. Jacobson, D.M. Fluxless Soldering / D.M. Jacobson, G. Humpston // Int. Materials Reviews, 2006, vol. 51, No 5.– P. 313–328
3. Новоттник, М. Паяемость бессвинцовых припоев / М. Новоттник, А. Новиков // Технологии в электронной промышленности, 2006, № 6. – С. 61–63.
4. Шиляев, А.С. Ультразвуковая обработка расплавов при производстве и восстановлении деталей машин / А.С. Шиляев – Минск.: Наука и техника, 1992. – 176 с.
5. Diffusion Behavior of Zn during Reflow of Sn-9Zn Solder on Ni/Cu Substrate / J. Mittal [et al.] // Journal of Electronic Materials, 2009.vol. 38, No. 12.– P. 2436–2442.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ВОДЫ, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ В ТЕХНОЛОГИИ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

В. В. Лукьяница

Белорусский государственный медицинский университет, кафедра физики, пр. Дзержинского 83, 220116 Минск, Беларусь, e-mail: lukyan.1952@mail.ru

Проведены исследования воздействия ультразвука на водородный показатель дистиллированной воды (pH). Использовался ультразвук с частотой 22 кГц. Измерялись изменения pH и спектров (340–900 нм) оптической плотности воды (*D*) под действием ультразвука. Получены зависимости этих изменений от времени воздействия ультразвуком в интервале от 5 до 65 мин. с шагом в 5 мин.

Установлено, что pH воды сначала резко уменьшается, а затем стабилизируется с ростом времени ультразвуковой обработки воды. С учетом данных по одновременным изменениям *D* полученные результаты интерпретированы посредством структурных изменений воды при воздействии ультразвука.

Ключевые слова: вода; водородный показатель; оптическая плотность воды; ультразвук.

INFLUENCE OF ULTRASOUND ON THE HYDROGEN INDEX OF WATER USED IN MICRO – AND NANOELECTRONICS TECHNOLOGY

V. V. Lukjanitsa

Belarusian state medical University, Department of physics, 83 Dzerzhinsky Ave., 220116 Minsk, Belarus
Corresponding author: V. V. Lukjanitsa (lukyan.1952@mail.ru)

The influence of ultrasound on the hydrogen index of distilled water (pH) has been studied. Ultrasound with a frequency of 22 kHz was used. Changes in the pH and spectra (340–900 nm) of the optical density of water (D) under the influence of ultrasound were measured. The dependences of these changes on the time of exposure to ultrasound in the range from 5 to 65 minutes in 5-minute increments are obtained.

It was found that the pH of water decreases sharply from the beginning, and then stabilizes with the increase in the time of ultrasonic water treatment. Taking into account data on simultaneous changes in D, the results were interpreted by means of structural changes in water under the influence of ultrasound.

Key words: water; hydrogen index; optical density of water; ultrasound.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность данной работы обусловлена тем, что при производстве микро- и нано- полупроводниковых приборов вода является одним из основных технологических материалов. Она в качестве универсального растворителя используется на различных этапах и ступенях технологии изготовления кремниевых полупроводниковых приборов. В частности, для улучшения очистки стартовых (базовых) пластин кремния вода применяется в сочетании с ультразвуком (УЗ).

При этом возникает вопрос: влияет ли ультразвук на свойства самой воды, а если влияет, то как? В единичных работах отмечалось возможное влияние УЗ на свойства воды. Действительно, растворяющие (химические) свойства воды во многом определяются ее водородным показателем (pH). Но лишь в одной работе [1] среди прочего приведены данные по увеличению pH воды под действием УЗ с частотой 1,5 МГц при временах воздействия более 15 минут. Однако систематических и целенаправленных исследований этого, в том числе и на других частотах, не проводилось, что и определяет новизну данной работы.

В связи с этим целью данной работы является установление характера и степени влияния ультразвука низкой частоты на водородный показатель воды.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования была дистиллированная вода.

Результаты получены из измерений и последующего совместного анализа временных зависимостей pH и разности $\Delta D = D – D_0$ оптических плотностей воды до (D_0) и после (D) её обработки ультразвуком ($\nu = 22$ кГц). Для измерения pH использовался электронный ионометр И-160, а для снятия в процессе ультразвукового воздействия временных зависимостей ΔD на длинах волн 340–900 нм – фотометр PM 2111 Solar.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках 1 и 2 приведены изменения значений pH воды и соответствующие им типичные изменения ΔD в зависимости от времени обработки воды ультразвуком.

Из рис. 1 видно, что с течением времени ультразвукового воздействия ($t_в$) pH воды резко уменьшается, выходя при $t_в \geq 10$ мин. на «плато», где имеют место последующие небольшие колебания pH. В тоже время временные зависимости ΔD имеют немонотонный характер: они изменяются как по амплитуде, так и по характеру по мере увеличения времени ультразвуковой обработки воды. При этом в ряде случаев наблюдается переход ΔD в отрицательную область значений (см. рис. 2). А это озна-

чает, что оптическая плотность в обработанной ультразвуком воде становится меньше ее значений (D_0), измеряемых в исходных образцах воды. То есть при некоторых временах ультразвуковой обработки воды происходит ее «просветление». Подобное «просветление» воды нами наблюдалось под действием магнитного поля и лазерного излучения [2, 3].

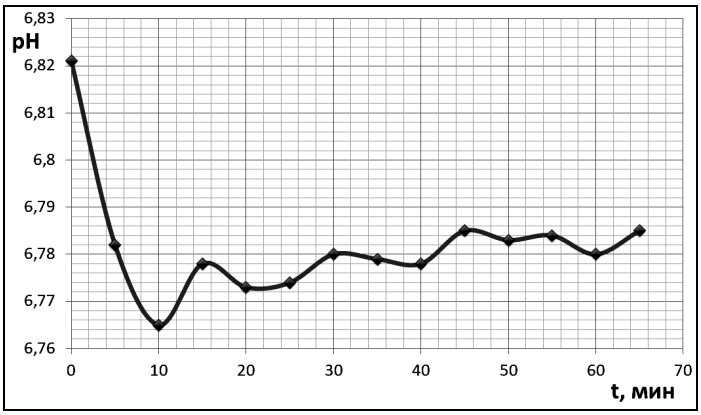


Рисунок 1. – Зависимость pH от времени воздействия ультразвуком на воду с интервалом 5 мин.

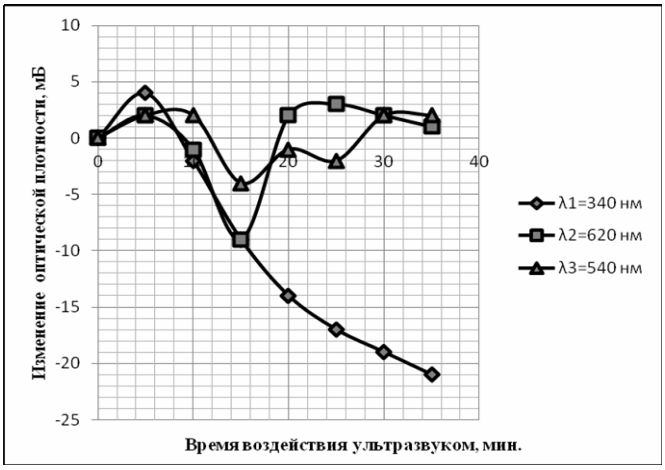


Рисунок 2. – Зависимости изменений оптической плотности воды на различных длинах волн (λ1 – λ3) от времени воздействия на воду ультразвуком

Другими словами, под воздействием УЗ происходит изменение не только химических (pH), но и физических (D) свойств воды, что указывает на единую причину возникновения этих согласованных изменений. С учетом сохранения изменений D в течение 30 мин. после прекращения ультразвукового воздействия такой причиной являются структурные изменения воды, а не изменения колебаний молекул и атомов или их электронных плотностей и возбужденных электронных состояний, которые при комнатной температуре за это время полностью бы релаксировали.

ВЫВОДЫ

Под действием ультразвука с частотой 22 кГц на воду её pH уменьшается, что приводит к изменению растворяющих свойств воды и скорости (эффективности) протекания химических реакций в водных растворах. Полученные результаты могут найти применение не только в технологии микроэлектроники, но и в других технологиях, использующих сочетанное воздействие воды и ультразвука. В частности, это технологии медицины и фармакологии, тонкие химические и физические технологии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Мусиенко, Е. С., Игнатова, Т. М., Глазкова, В. В. Изучение влияния физических полей на физико-химические свойства воды/ Е. С. Мусиенко, Т. М. Игнатова, В. В. Глазкова // Биомедицинская инженерия и электроника. – 2014. – №2(6). – С. 84–90.
2. Лукьяница, В.В. Зависимость оптической плотности воды от времени воздействия магнитным полем/В.В.Лукьяница // Доклады БГУИР. – 2018. - №7. – С.36–40.
3. Лукьяница, В.В. Эффекты воздействия на воду электромагнитных полей и излучений / В.В. Лукьяница.- Riga: Lambert Academic Publishing, 2019. –84 с.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $Bi_{0.80}Gd_{0.20-x}La_xFeO_3$

И. И. Макоед[1], Г. С. Римский[2], К. И. Янушкевич[2]

[1)] Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина, бульвар Космонавтов, 21, 224016, Брест, Беларусь, e-mail: makoed@brsu.brest.by

[2)] Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 12, 220072, Минск, Беларусь, grigorij.rimskij@mail.ru; kazimiry@inbox.ru

Методом диэлектрической спектроскопии исследованы оптические свойства керамических образцов $Bi_{0.80}Gd_{0.20-x}La_xFeO_3$ (x = 0–0.20). Экспериментально исследованы диэлектрические функции в диапазоне 400 – 1000 $см^{-1}$ при комнатной температуре. Выполнено теоретическое моделирование диэлектрических свойств в рамках модели невзаимодействующих квазигармонических осцилляторов. Установлены корреляции «структура – оптические свойства».

Ключевые слова: феррит висмута; содопирование; оптические свойства.

OPTICAL PROPERTIES OF $Bi_{0.80}Gd_{0.20-x}La_xFeO_3$ MULTIFERROICS

I. I. Makoed[1], G. S. Rimskij[2], K. I. Yanushkevich[2]

[1)] A. S. Pushkin Brest State University, Kosmonavtov Boulevard 21, 224016 Brest, Belarus

[2)] Scientific and Practical Materials Research Center, NAS of Belarus, P. Brovki str. 19, 220072 Minsk, Belarus

Corresponding author: I. I. Makoed (makoed@brsu.brest.by)

The optical properties of $Bi_{0.80}Gd_{0.20-x}La_xFeO_3$ (x = 0–0.20) ceramic samples are studied by means of dielectric spectroscopy. Room-temperature dielectric functions are examined experimentally at 400–1000 cm^{-1}. Theoretical modeling of dielectric properties is carried

out within the framework of the model of non-interacting quasi-harmonic oscillators. Correlations between structural parameters and optical properties are established.

Key words: bismuth ferrite; co-doping; optical properties.

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес в области функциональной электроники представляют структуры на основе мультиферроика $BiFeO_3$. При температурах, меньших точки Нееля, феррит висмута обладает сложной пространственно модулированной магнитной структурой циклоидного типа. В ней спиновая система сохраняет в ближайшем окружении антиферромагнитный порядок G-типа, но изменяется вдоль направления распространения циклоиды с периодом, несоразмерным периоду кристаллической решетки. Одним из способов подавления спиновой циклоиды является замещение катионов висмута изовалентными катионами группы лантаноидов – редкоземельных элементов (РЗЭ). При этом наблюдают рост результирующего магнитного момента и усиление магнитоэлектрического взаимодействия. Вызванные замещением структурные превращения влекут за собой изменения диэлектрических и оптических характеристик. Представляет интерес изучение оптических свойств керамик сложного состава в зависимости от степени замещения катионов Bi^{3+} катионами РЗЭ [1]. Известно относительно небольшое количество работ, в которых представлены данные о структуре и физических свойствах материалов, полученных при содопировании $BiFeO_3$ катионами La – Gd [1], La – Sm [2], La – Ho [3], La – Dy [4], La – Tb [5], La – Ce [6] и La – Er [7]. Наименее полно исследованы оптические свойства подобных соединений. Целью работы является исследование оптических свойств керамик $Bi_{0.80}Gd_{0.20-x}La_xFeO_3$ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы были получены методом твердофазных реакций по керамической технологии [8]. Результаты анализа структуры образцов представлены в работе [9]. С точки зрения изучения диэлектрических и оптических свойств представляет интерес синтез образцов с ионами, отличающимися электронными поляризуемостями. Результирующая поляризация материала в общем случае зависит от объема элементарной ячейки. Близкие по абсолютной величине ионные радиусы La^{3+} (1.16 Å) и Bi^{3+} (1.17 Å), дают основание предполагать, что определяющее влияние на изменение диэлектрических и оптических свойств будут оказывать катионы Gd^{3+} (1.05 Å) [10]. Оптические свойства образцов исследовали на основании данных обработки спектров коэффициента отражения по методу Крамерса-Кронига [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На полученных в инфракрасной области спектральных зависимостях коэффициентов отражения и спектров действительных компонент комплексной диэлектрической проницаемости выражены решеточные резонансы, характеризующие колебательные свойства кристаллических решеток. Результаты анализа оптических свойств образцов показали высокую чувствительность величин резонансных частот решеточных колебаний и их интенсивностей к малым изменениям состава и структуры (рис.1, 2). Выявлен рост абсолютных величин коэффициентов отражения относительно данной характеристики феррита висмута практически при всех замещениях. При этом происходят сдвиги резонансных частот, величины и направления которых

зависят от типов замещающих катионов и кристаллохимических характеристик образцов. Изменение длин связей Gd – O, La – O, Fe– O и, как следствие, величин углов Fe – O – Fe приводит к изменению жесткости межионных взаимодействий, сил осцилляторов и коэффициентов затухания. При преобладании катионов Gd^{3+}, положения резонансных частот смещены в сторону СВЧ, и значения коэффициентов отражения в высокоэнергетическом пределе убывают. Если же преобладают катионы La^{3+}, то резонансные частоты смещаются сторону УФ-области, и величины коэффициентов отражения увеличиваются.

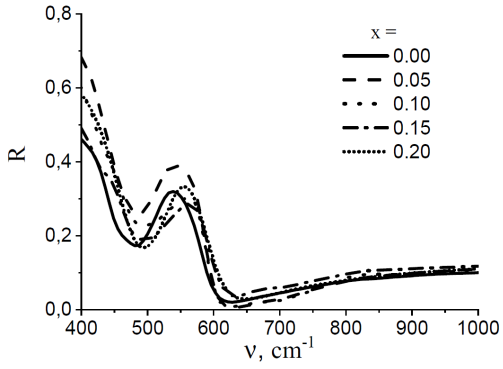


Рисунок 1. – Спектры коэффициентов отражения образцов $Bi_{0.80}Gd_{0.20-x}La_xFeO_3$ в области решеточных резонансов

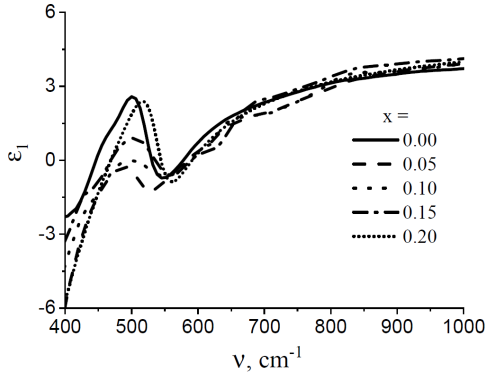


Рисунок 2. – Спектры действительных компонент диэлектрической проницаемости образцов $Bi_{0.80}Gd_{0.20-x}La_xFeO_3$ в области решеточных резонансов

Концентрационно обусловленный рост величины $\varepsilon_{эл}$ при увеличении содержания катионов лантана, как и уменьшение величины ширины запрещенной зоны в соединениях $Bi_{0.80}Gd_{0.20-x}La_xFeO_3$ по отношению к $BiFeO_3$, можно объяснить в рамках модели Лорентц–Лоренца [12]. В кристаллах кубической симметрии, к которым относятся исследуемые составы, величина электронной составляющей диэлектрической проницаемости в статическом пределе переменного электрического поля может быть вычислена по формуле: $\varepsilon_{эл} = 1 + (8\pi.3)\sum_{i} N_i\alpha_i \Big/ 1 - (4\pi/3)\sum_{i} N_i\alpha_i$, где N_i и α_i- концентрация и поляризуемость ионов i- го типа. Согласно теории поляризации, величины поляризуемостей катионов слабо зависят от ионного окружения. Поляризуемость анионов, напротив, определяется координационным числом, плотностью упаковки и типом ближайших соседей. Электронные поляризуемости катионов Bi^{3+} и Fe^{3+} соответственно равны $1.38\cdot10^{-24}$ см^3 и $0.48\cdot10^{-24}$ см^3 [13]. Значения поляризуемостей катионов La^{3+} ($1.32\cdot10^{-24}$ см^3) и Gd^{3+} ($1.08\cdot10^{-24}$ см^3) [14]. Способность к поляризации и электроотрицательность катиона Bi^{3+} выше, чем у изовалентных катионов гадолиния и лантана. Следовательно, химическая связь $Bi^{3+} – O^{2–}$ содержит большую ковалентную составляющую по отношению к связям $Gd^{3+} – O^{2–}$ и $La^{3+} – O^{2–}$.

Изменение составов катионных подрешеток в значительной степени влияет на межподрешеточные (La-Gd-Bi)-O-(La-Gd-Bi) и внутриподрешеточные Fe-O-Fe обменные взаимодействия. Изменение длин связей (La-Gd-Bi) – O, а также Fe-O и, как следствие, величин углов Fe – O – Fe приводит к изменению условий косвенных обменных антиферромагнитных взаимодействий. Небольшое увеличение толеранц-

фактора Гольдшмидта от 0.91 (x=0) до 0.92 (x=0.20) свидетельствует о незначительном снижении устойчивости кристаллической решетки. Это выражается в уменьшении угла наклона октаэдров и, как следствие – в изменении величины валентного угла Fe – O – Fe. Длины связей (La-Gd-Bi) – O и углы Fe – O – Fe растут с увеличением эффективного радиуса замещающего катиона. Наблюдаемое при этом снижение величины ширины запрещенной зоны обусловлено появлением новых электронных состояний как у потолка валентной зоны, так и в нижней части зоны проводимости. Изменения валентной зоны вызваны гибридизацией 4*f*-состояний редкоземельных элементов с *p*-состояниями кислорода и висмута. В формировании дна зоны проводимости определяющую роль играют обменные взаимодействия между 3*d*-состояниями железа и 2*p*- состояниями кислорода. Данный тип взаимодействий обладает выраженной структурной зависимостью и связан с изменением величин углов Fe-O-Fe.

Оптическую ширину запрещенной зоны восстанавливали по методу Тауца [15]. Электронная составляющая $\varepsilon_{эл}$ равна квадрату оптического показателя преломления n_0, измеренному на частотно-независимом (ближний ИК - диапазон) участке спектра электромагнитных волн. Показатель преломления и ширина запрещенной зоны (E_g) проявляют выраженную корреляцию в соответствии с эмпирическим выражением [16]: $1-(n_0^2-1)\big/(n_0^2+2)=\sqrt{E_g/20}$. Анализ результатов исследования оптических функций образцов показывает, что использование формулы, подобной данной, но с коэффициентом 12 вместо 20 в знаменателе подкоренного выражения правой части уравнения позволяет достичь соответствия обеих частей равенства с точностью до 90 %. В таблице приведены характеристики, восстановленные из оптических спектров, полученных в области фундаментального поглощения. Величины $\varepsilon_{эл}$ считывали в оптическом окне прозрачности при ν = 1000 см$^{-1}$.

Таблица

Параметры оптических функций образцов $Bi_{0.80}Gd_{0.20-x}La_xFeO_3$

Состав	$\varepsilon_{эл}$	E_g, *эВ* (Tauc)	E_g, *эВ*
$Bi_{0.80}Gd_{0.20}FeO_3$	4,10	2,20	2,47
$Bi_{0.80}Gd_{0.15}La_{0.05}FeO_3$	4,35	2,18	2,43
$Bi_{0.80}Gd_{0.10}La_{0.10}FeO_3$	4,44	2,15	2,34
$Bi_{0.80}Gd_{0.05}La_{0.15}FeO_3$	4,52	2,12	2,24
$Bi_{0.80}La_{0.20}FeO_3$	4,57	2,14	2,29

Рассчитанные величины ширины запрещенной зоны представлены в 4 столбце таблицы. Данные величины близки к соответствующим значениям, восстановленным по методу Тауца, которые приведены в 3 столбце таблицы. Как свидетельствуют результаты анализа, для величин $\varepsilon_{эл}$ и E_g выполняется условие $1/(\varepsilon_{эл})^2=f(E_g)$ [17] с высоким коэффициентом корреляции Пирсона (r=0,996) для E_g (Tauc), получаемым при линейной интерполяции зависимости для всех данных, за исключением образца состава $Bi_{0.80}La_{0.20}FeO_3$, который кристаллизуется в ромбической C222 решетке.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Suresh, P. Role of (La,Gd) co-doping on the enhanced dielectric and magnetic properties of $BiFeO_3$ ceramics / P. Suresh, P.D. Babu, S. Srinath // Ceram. Intern. – 2016. – V. 42, № 3. – p. 4176–4184.
2. Khomchenko, V.A. Substitution-driven structural and magnetic phase transitions in $Bi_{0.86}(La,Sm)_{0.14}FeO_3$ system / V.A. Khomchenko, L.C.J. Pereira, J.A. Paixão // J. Phys. D Appl. Phys. – 2011. – V. 44. – P. 185406-1–185406-5.
3. Zhang, X. Multiferroic and magnetoelectric properties of single-phase $Bi_{0.85}La_{0.1}Ho_{0.05}FeO_3$ ceramics / X. Zhang [et al.] //J. All. Comp. – 2011. – V. 509. – P. 5908–5912.
4. Qian, F.Z. Multiferroic properties of $Bi_{0.8}Dy_{0.2-x}La_xFeO_3$ nanoparticles / F.Z. Qian [et al.] // J. Phys. D Appl. Phys. – 2010. – V. 43. – P. 025403-1–025403-7.
5. Magnetoelectricity at room temperature in the $Bi_{0.9-x}Tb_xLa_{0.1}FeO_3$ system / V.R Palkar [et al.] // Phys. Rev. – 2004. – V. B 69. – P. 212102-1–212102-3.
6. Enhanced multiferroic properties in La and Ce co-doped $BiFeO_3$ nanoparticles / P. Priyadharsini [et al.] // J. Phys. Chem. Sol. – 2014. – V. B 75(7). – P. 797—-802.
7. Varshney, M. Structural, magnetic and magnetoelectric properties of single phase La^{3+} and Er^{3+} co-doped $Bi_{0.85-x}La_{0.15}Er_xFeO_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) ceramics / M. Varshney, K.L. Yadav and A.K. Mall // Mater. Res. Exp. – 2016. – V. 3(117). – P. 115703-1–115703-13.
8. Evolution of structure and magnetic properties in $Eu_xBi_{1-x}FeO_3$ multiferroics obtained under high pressure / I.I. Makoed [et al] // J. Magn. Magn. Mater. – 2019. – V. 489. – P. 165379-1–165379-10.
9. Effect of Co-Doping on Magnetic Properties of Bismuth Ferrite / I.I. Makoed [et al.] // Acta Phys. Polonica. – 2020. – V. 137, No. 5. – P. 985–988.
10. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon //Acta Cryst. – 1976. – V. A32. – P. 751–767.
11. Kuzmenko, A.B. (2005). Kramers–Kronig constrained variational analysis of optical spectra / A.B. Kuzmenko // Rev. Sci. Instrum. – 2005. – V. 76, № 8. – P. 083108-1–083108-9.
12. Krupicka, S. Fyzika ferritu pribuznych magnetikuch kyslicniku / S. Krupicka. – Academia. : Praha, 1969. – 594 c.
13. Danilkevich, M.I. Dielectric Properties of Spinel, Garnet and Perovskite Oxides / M.I. Danilkevitch and I.I. Makoed // Phys. Stat. Sol. – 2000. – V. 222, № 2. – P. 541–551.
14. Electronic polarizability and optical basicity of lanthanide oxides / X. Zhao [et al.] // Phys. Cond. Matt. – 2007.– V. 392(1). – P. 132–136.
15. Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A.Vancu // Phys. Stat. Sol. (b). – 1966. – V. 15. – P. 627–637.
16. Duffy, J.A. Chemical bonding in the oxides of the elements: A new appraisal / J.A. Duffy // J. Sol. Stat. Chem. – 1986.– V. 62. – P. 145–157.
17. T.S. Optical Properties of Semiconductors / T.S. Moss. – Butterworth Sci. Pub. London 1959. – 279 p.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА ЗА СЧЕТ КОМБИНАЦИИ НЕСКОЛЬКИХ ТИПОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

К. М. Москальков, Ю. В. Тимошков, В. И. Курмашев

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
ул. П.Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: Rabbit_by@list.ru

Рассматривается возможность увеличения суммарного коэффициента преобразования солнечных элементов за счет использования одного потока солнечного излучения на преобразователях двух разных типов: фотоэлектрическом и пьезоэлектрическом. Для реализации предполагается использовать оптический концентратор с

последующим расщеплением солнечного потока на необходимые каждому преобразователю диапазоны длин волн.

Ключевые слова: солнечный элемент; спектральное расщепление; линза Френеля; пьезо-фотоэлемент.

IMPROVED EFFICIENCY OF SOLAR CELL DUE TO COMBINATION OF SEVERAL TYPES OF ENERGY CONVERSION

K. M. Moskalkov, U. V. Timoshkov, V. I. Kurmashev

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics
6 P. Brovki Street, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: K. M. Moskalkov (Rabbit_by@list.ru)

The possibility of increasing the total conversion coefficient of solar cells due to the use of one stream of solar radiation on converters of two different types is considered: photovoltaic and piezoelectric. For implementation, it is planned to use an optical concentrator with subsequent splitting of the solar flow into the wavelength ranges required for each converter.

Key words: solar cell; spectral splitting; Fresnel lens; piezoelectriccell.

ВВЕДЕНИЕ

При использовании фотоэлектрических установок их главным недостатком является невысокая эффективность преобразования потока солнечной радиации в электрическую энергию (КПД промышленных фотоэлементов составляет 15–20 %). Поскольку эффективность пьезоэлектрических материалов часто может достигать 90 %, для повышения КПД системы целесообразно использовать комбинированную солнечную установку, фотоэлектрический и пьезоэлектрический модули.

Когда солнечный свет достигает Земли в виде электромагнитного излучения, длина его оптического пути через земную атмосферу определяется как коэффициент воздушной массы (AM) относительно длины вертикального пути. Солнечный спектр AM1.5, который в основном ограничен 0,3 мкм $\leq \lambda \leq$ 2,5 мкм, повсеместно используется для характеристики солнечного спектра. Солнечное излучение от AM1.5 обычно можно преобразовать в полезные формы электрической и тепловой энергии, используя широкий спектр технологий солнечной энергии, таких как фотоэлектрические [1], солнечная термохимическая реакция и концентрированная солнечная энергия [2]. В последние годы альтернативно предлагались технологии разделения солнечного спектра для сбора солнечной энергии в широком спектре [3]. Используя дихроические фильтры с разделением спектра, часть инфракрасного излучения отделяется от широкого солнечного спектра, и солнечный свет в единственном видимом диапазоне затем направляется в солнечные элементы для преобразования фотоэлектрических элементов. Из солнечных элементов можно не только удалить чрезмерный нагрев, чтобы улучшить их фотоэлектрические характеристики, но также и отфильтрованный солнечный спектр в инфракрасном диапазоне одновременно используется для других солнечных тепловых приложений, таких как нагрев воды и термоэлектричество.

КОМБИНИРОВАННЫЙ СОЛНЕЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Комбинированный солнечный элемент представляет собой совокупность двух преобразователей солнечной энергии – фотоэлемента и фото-пьезоэлемента.

Принцип работы заключается в концентрации и разложении поступающего на оптический усилитель солнечного света на 2 диапазона длин волн: 0,4 мкм ≤ λ<1,2 мкм(для фотоэлемента) и 1,2 мкм ≤ λ ≤ 2,5 мкм(для пьезоэлемента). Выбор предельной длины волны в 1,2 мкм обосновывается шириной запрещенной зоны (1,12 эВ) у кристаллического кремния (c-Si), являющегося самым распространенным материалом для фотоэлементов.

На рис. 1 показан оптический усилитель, представляющий собой комбинацию из линзы Френеля и находящейся под ней дисперсионной оптической системы, состоящей из дифракционной решетки и составной призмы: призма Литтроу с низкой дисперсией и еще одна треугольная призма с высокой дисперсией, аналогичная концепции призмы Амичи [4].

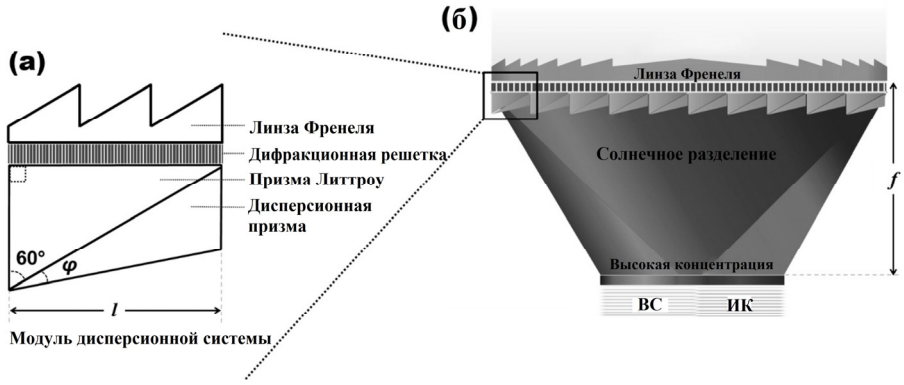


Рисунок 1. – Схема дисперсионной оптической системы (*а*) Модуль дисперсионной системы. Принцип работы системы (*б*)

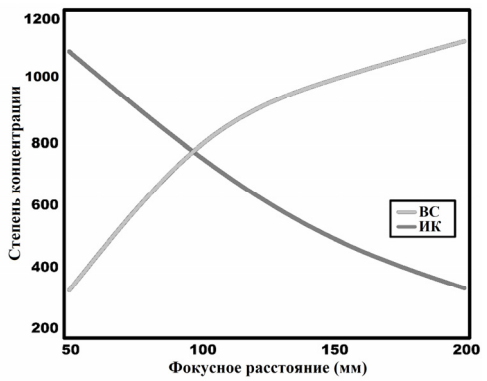


Рисунок 2. – Влияние фокусного расстояния (f) на характеристики солнечной концентрации для диапазонов длин волн ВС и ИК. Коэффициенты концентрации для каждого диапазона длин волн имеют обратную зависимость

Входящий солнечный свет фокусируется внешним концентратором, разделяется на две полосы длин волн видимого (ВС) и инфракрасного (ИК) света через массив модуля дисперсионной системы, прежде чем достигнет соответствующих солнечных приемников, таких как солнечные элементы и тепловые поглотители, расположенные на той же фокальной плоскости. Фокусное расстояние внешней линзы Френеля, как характеристика оптического расстояния, на котором сходятся световые лучи, имеет ключевое влияние на оптические характеристики, достигаемые дисперсионной оптической системой. На рис. 2 показаны концентрации для видимого и инфракрасного диапазона длин волн.

Единственный диапазон видимого солнечного света может быть сфокусирован на солнечных элементах с коэффициентом концентрации 798×, чтобы улучшить его фотоэлектрическое преобразование. В то же время разделенное инфракрасное излучение может также использоваться для нагревания приемной пластины пьезоэлемента с коэффициентом концентрации до 755 ×. Такие высокие концентрационные характеристики для обоих диапазонов длин волн могут быть достигнуты за счет использования дополнительных оптических компонентов - дифракционной решетки и дисперсионных призм, которые позволяют свести к минимуму оптические аберрации за счет дифракции и преломления и приводят к высококонцентрированному разделению солнечного света. Безусловно, в системе есть потери на каждом уровне: плотность прилегания дифракционной решетки и угла призмы, потери на отражение, дисперсии из-за материалов совмещенных призм, однако оптическая система способна обеспечить высокую концентрацию солнечного излучения для минимизации занимаемой площади солнечных приемников как для видимого, так и для инфракрасного диапазонов длин волн, но и уменьшить тепловую деградацию солнечных элементов за счет подавления ИК-излучения, при коммерческом использовании за счет высокой степени концентрации солнечного излучения.

Не используемая на фотоэлементе часть солнечного излучения (1,2 мкм $\leq \lambda \leq$ 2,5 мкм) используется для нагревания приемных пластин пьезоэлементов. ИК-излучение используется для нагрева теплоприемников биметаллических пьезоэлементов [5]. Это могут быть как кантилеверы [6] рис. 3, так и комбайны с пьезоэлектрической частью в виде меандра рис. 4.



Рисунок 3. – Микрокантилеверный фотоэлемент

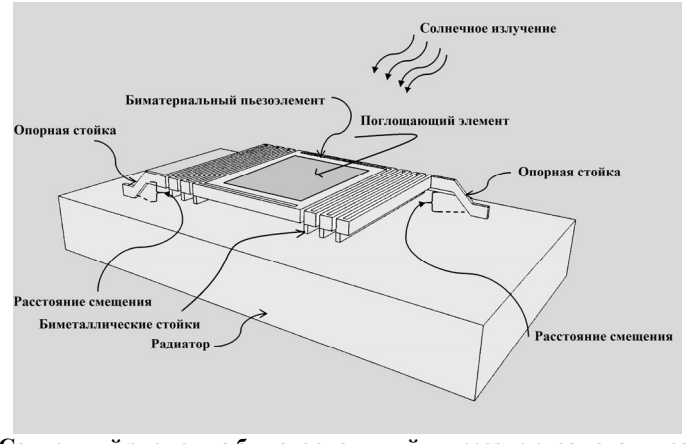


Рисунок 4. – Солнечный элемент с биматериальный микроэлектромеханической системой

Способ выработки электроэнергии с помощью устройства генератора солнечной энергии с биматериальной микроэлектромеханической системой (MEMS) [7, 8] заключается в:

– получении ИК-излучения на биматериальной пьезоэлектрической структуре;

– преобразовании части указанной солнечной энергии в тепловую энергию биматериальной пьезоэлектрической структурой;

– преобразование части тепловой энергии в механическую энергию за счет биморфного эффекта биматериальной пьезоэлектрической структурой;

– преобразовании механической энергии в электрическую энергию посредством пьезоэлектрического эффекта биматериальной пьезоэлектрической структурой;

– передача части указанной тепловой энергии от пьезоэлектрического материала к структуре теплоотвода в положении максимального смещения, так что пьезоэлектрический материал и указанные покрытия не деформируются.

Физический способ работы биматериальной микромеханической системы заключается в использовании материалов с разными коэффициентами теплового расширения. Пьезоэлектрический материал представляет собой такой материал, как нитрид алюминия (AlN) [9] или карбонат кремния (SiC), а в качестве второго материала в биматериальной системе может выступать любой материал с отличным от пьезоматериала коэффициентом теплового расширения.

Исследованный размер биматериальной микромеханической системы составляет 200 мкм × 200 мкм, что позволяет ей демонстрировать разность потенциалов в 80 мВ. За счет миниатюрных размеров и большого количества свободной площади под линзой Френеля в комбинированном солнечном элементе, биматериальные микроэлектромеханические системы могут собираться в большие массивы, а также характер их соединения (последовательно или параллельно) можно настроить для поддержки энергетических потребностей конкретной нагрузки.

ВЫВОДЫ

Комбинированный солнечный элемент представляет собой дисперсионную оптическую систему, которая обеспечивает высококонцентрированное спектральное расщепление для эффективного сбора солнечной энергии по всему спектру AM1.5. Разделив солнечный свет на две полосы длин волн, видимую и инфракрасную, концепция комбинированного солнечного элемента может помочь расширить использование всего спектра солнечного света для фотоэлектрического преобразования солнечных элементов, в то же время, собирая энергию из остальной части спектра солнечного света для ее преобразования с помощью микромеханических систем. Достаточно низкие потери на отражение, вызванные оптическими компонентами в дисперсионной оптической системе, оцениваются только с дополнительными потерями около 2,7 по сравнению с обычными солнечными применениями с одной концентрирующей линзой.

После успешной реализации комбинированный солнечный элемент может собирать солнечную энергию при высоких концентрациях по всему спектру AM1.5 с солнечными элементами c-Si, преобразующими 0,4 мкм $\leq \lambda <$ 1,2 мкм света в электричество, в то время как остальная часть солнечного излучения (1,2 мкм $\leq \lambda \leq$ 2,5 мкм) будет преобразована в электричество с помощью биматериальных электромеханических систем. Комбинированный солнечный элемент может быть экономически жиз-

неспособном, эффективным и практичным как для промышленного, так и для домашнего использования.

Коллектив авторов имеет опыт и показал возможность использования MEMS технологий в оптических системах, а проведенное предварительное моделирование в среде ANSYS, с использованием пакета программ Zemax OpticStudio, показало, что реальное увеличение КПД составит от 5 до 15 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Baran, D.; Ashraf, R.S.; Hanifi, D.A.; Abdelsamie, M.; Gasparini, N.; Röhr, J.A.; Holliday, S.; Wadsworth, A.; Lockett, S.; Neophytou, M.; et al. Reducing the efficiency–stability–cost gap of organic photovoltaics with highly efficient and stable small molecule acceptor ternary solar cells. Nat. Mater. 2016, 16, 363.
2. Narasimhan, V.; Jiang, D.; Park, S.-Y. Design and optical analyses of an arrayed microfluidic tunable prism panel for enhancing solar energy collection. Appl. Energy 2016, 162, 450–459.
3. Zamfirescu, C.; Dincer, I. Assessment of a new integrated solar energy system for hydrogen production. Sol. Energy 2014, 107, 700–713.
4. Duarte, F. Tunable laser optics: Applications to optics and quantum optics. Prog. Quantum Electron. 2013, 37, 326–347.
5. Liu H.C., Zhong J.W., Lee C., Lee S.W., Lin L.W. A comprehensive review on piezoelectric energy harvesting technology: Materials, mechanisms, and applications. Appl. Phys. Rev. 2018;5:041306. doi: 10.1063/1.5074184.
6. Du Y., Xu J., Paul B., Eklund P. Flexible thermoelectric materials and devices. Appl. Mater. Today. 2018;12:366–388. doi: 10.1016/j.apmt.2018.07.004.
7. Tian W.C., Ling Z.Y., Yu W.B., Shi J. A Review of MEMS Scale Piezoelectric Energy Harvester. Appl. Sci. 2018;8:645. doi: 10.3390/app8040645.
8. Todaro M.T., Guido F., Mastronardi V., Desmaele D., Epifani G., Algieri L., De Vittorio M. Piezoelectric MEMS vibrational energy harvesters: Advances and outlook. Microelectron. Eng. 2017;183:23–36. doi: 10.1016/j.mee.2017.10.005.
9. Fei C., Liu X., Zhu B., Li D., Yang X., Yang Y., Zhou Q. AlN piezoelectric thin films for energy harvesting and acoustic devices. Nano Energy. 2018;51:146–161. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.06.062.

ВЛИЯНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА УСИЛЕНИЯ БИПОЛЯРНОГО *n–p–n*-ТРАНЗИСТОРА

В. Б. Оджаев[1], А. Н. Петлицкий[2], В. А. Пилипенко[2], В. С. Просолович[1], В. А. Филипеня[2], Д. В. Шестовский[2], В. Ю. Явид[1], Ю. Н. Янковский[1]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: prosolovich@bsu.by

[2)] Открытое акционерное общество «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца И.П., д.121А, 220108, Минск, Беларусь, e-mail: petan@tut.by

Исследованы температурные зависимости статического коэффициента усиления по току (β) биполярных *n–p–n*-транзисторов, сформированных по аналогичным технологическим маршрутам (серии *A* и *B*), в интервале температур 20–125 °C. Содержание технологических примесей в приборах серии *A* было ниже предела обнаружения методом полного внешнего отражения рентгеновского излучения (по $Fe < 4.0 \cdot 10^9$ ат/см^2). В приборах серии *B* вся поверхность пластин была покрыта сло-

ем Fe со средней концентрацией $3.4 \cdot 10^{11}$ ат/см^2, наблюдались также пятна Cl, K, Ca, Ti, Cr, Cu, Zn. Установлено, что в приборах обеих серий при среднем уровне тока коллектора ($1.0 \cdot 10^{-6} < I_c < 1.0 \cdot 10^{-3}$ А), величина β и его температурная зависимость определяются эффективностью эмиттера и температурным изменением ширины запрещенной зоны кремния. При низком уровне инжекции ($I_c < 1.0 \cdot 10^{-6}$ А) на величину β и его температурную зависимость для приборов серии *B* существенное влияние оказывает высокая концентрация технологических примесей. Для приборов серии *A* при $I_c < 10^{-6}$ А температурная зависимость β практически не отличается от аналогичной зависимости для среднего уровня инжекции.

Ключевые слова: биполярный *n–p–n*-транзистор; статический коэффициент усиления по току; рекомбинационно-генерационный ток; температурное изменение ширины запрещенной зоны.

INFLUENCE OF THE BAND GAP ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE GAIN COEFFICIENT OF A BIPOLAR *n–p–n*-TRANSISTOR

V. B. Odzaev[1], A. N. Pyatlitski[2], V. A. Pilipenko[2], V. S. Prosolovich[1], V. A. Filipenia[2], D. V. Shestovski[2], V. Yu. Yavid[1], Yu. N. Yankovski[1]

[1)] Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,
[2)] JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company,
121A Kazintsa Street, 220108 Minsk, Belarus
Corresponding author: V. S. Prosolovich (prosolovich@bsu.by)

The temperature dependences of the static current gain (β) of bipolar *n–p–n*-transistors formed by similar process flow (series *A* and *B*) in the temperature range of 20–125° C have been investigated. The content of technological impurities in the *A* series devices was below the detection limit by the TXRF method (for Fe < $4.0 \cdot 10^9$ at/cm^2). In series *B* devices, the entire surface of the wafers was covered with an Fe layer with an average concentration of $3.4 \cdot 10^{11}$ at/cm^2; Cl, K, Ca, Ti, Cr, Cu, and Zn spots were also observed. It was found that in devices of both series, at an average collector current ($1.0 \cdot 10^{-6} < I_c < 1.0 \cdot 10^{-3}$ A), the value of β and its temperature dependence are determined by the emitter efficiency and the temperature change in the silicon band gap. At a low injection level ($I_c < 1.0 \cdot 10^{-6}$ A), the value of β and its temperature dependence for *B* series devices is significantly influenced by a high concentration of technological impurities. For series *A* devices at $I_c < 10^{-6}$ A, the temperature dependence of β practically does not differ from the analogous dependence for the middle injection level.

Key words: bipolar *n–p–n*-transistor; static current gain; recombination-generation current; temperature change in the band gap.

ВВЕДЕНИЕ

В практическом плане при эксплуатации биполярных транзисторов важным параметром является статический коэффициент усиления по току (β), который определяет усилительные свойства, как отдельного прибора, так и схемы в целом. Численным моделированием установлено [1], что управлять величиной β можно изменяя геометрические и физические параметры эмиттера и базы. Однако наличие в готовой структуре технологических примесей может оказывать существенное влияние на усили-

тельные свойства биполярных транзисторов и нивелировать те изменения, которые достигаются варьированием параметров эмиттера и базы. Авторами [2] показано, что влияние генерационно-рекомбинационных центров (ГРЦ) наиболее существенно проявляется при низких ($I_c < 10^{-6}$ А) уровнях инжекции вследствие увеличения темпа рекомбинации носителей в эмиттерном переходе в приборах с высоким содержанием технологических примесей. В связи с вышесказанным актуальным является выявление причин лабильной воспроизводимости основных характеристик биполярных планарных *n–p–n*-транзисторов с целью выявления факторов, определяющих надежность и стабильность эксплуатационных параметров полупроводниковых приборов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследованы температурные зависимости статического коэффициента усиления по току биполярных *n–p–n*-транзисторов, сформированных по аналогичным технологическим маршрутам (серии А и В) с использованием идентичных материалов с помощью метода измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на измерителе параметров полупроводниковых приборов Agilent B 1500A с применением зондовой станции Cascide Summit 11000 (минимальный измеряемый ток ~ 10–15 А) в интервале температур 20–125 °С. Легированные слои создавались в пластинах кремния р-типа проводимости с удельным сопротивлением 10 Ом·см ионной имплантацией бора при формировании р-слоя, фосфора при формировании *n*-слоя. Содержание технологических примесей на поверхности пластин кремния исследовалось методом полного внешнего отражения рентгеновского излучения на установке Rigaku TXRF 3750 [3, 4]. Содержание технологических примесей (таких, как Fe, Cl, Ca, Cu, Zn и др.) в приборах серии А было ниже предела обнаружения (по Fe $< 4.0 \cdot 10^9$ ат/см^2). В приборах серии В вся поверхность пластин была покрыта слоем Fe со средней концентрацией $3.4 \cdot 10^{11}$ ат/см^2, наблюдались также пятна Cl, K, Ca, Ti, Cr, Cu, Zn по поверхности пластин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 1 (*а*, *б*) видно, что для средних и высоких значений коллекторного тока в приборах серии *B* имеют место более высокие значения статического коэффициента усиления по току в схеме с общим эмиттером, чем в приборах серии *A*. В области больших токов для приборов обеих серий наблюдается спад коэффициента усиления вследствие уменьшения удельного сопротивления базы, оттеснения тока эмиттера к периферии, увеличения физической толщины базы. При малых токах коллектора ($I_c < 10^{-6}$ А) величина β в приборах серии *B* наоборот меньше соответствующего значения для приборов серии *A*. Это обусловлено тем, что вклад рекомбинационно-генерационного тока (так называемого тока Са-Нойса-Шокли [5]) в обедненной области эмиттера и поверхностных токов утечки вследствие наличия высокого содержания технологических примесей может превышать полезный диффузионный ток неосновных носителей в базе, что приводит к снижению эффективности эмиттера γ. С увеличением температуры для приборов обеих серий β в интервале значений тока коллектора $10^{-6} < I_c < 10^{-3}$ А заметно увеличивается. Рост β главным образом, связывают с улучшением эффективности эмиттера γ и коэффициента переноса носителей в базе α_T [5, 6]. Величину γ определяет непосредственно степень легирования эмиттера.

При очень высокой концентрации примеси в эмиттере начинает сказываться эффект сужения ширины запрещенной зоны, который играет ключевую роль в зависи-

мости β от температуры [5,7]. Сужение ширины запрещенной зоны в сильнолегированном кремнии, как показали исследования [5,8], связано с повышением энергии электростатического взаимодействия основных и неосновных носителей заряда. Согласно [5] в биполярном транзисторе с шириной базы $W < 0.1\ L_B$ при условии, что коэффициент переноса инжектированных носителей в базе $\alpha_T \approx 1$, коэффициент усиления по току практически полностью определяется эффективностью эмиттера:

$$\beta \approx \frac{\gamma}{1-\gamma} \sim \frac{N_E}{N_B W} = \frac{N_E}{Q_b} \tag{1}$$

где N_B и N_E – концентрация легирующей примеси в базе и эмиттере соответственно, Q_b – число Гуммеля, количество примеси на единицу площади базы (доза при имплантации):

$$Q_b = \int_0^W N_B(x)dx\ . \tag{2}$$

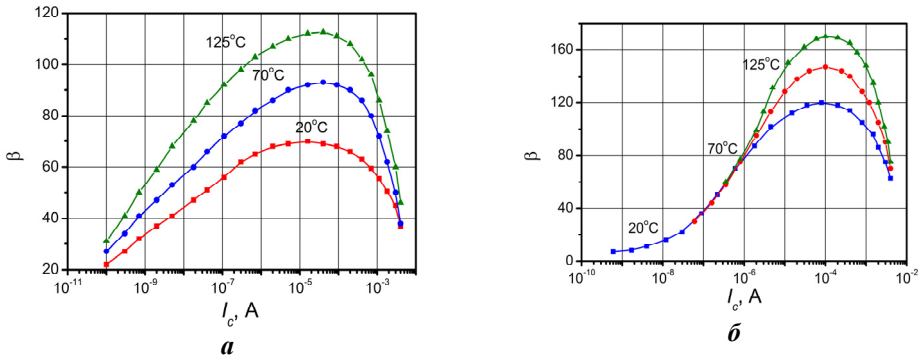


Рисунок 1. – Зависимость статического коэффициента усиления по току β биполярного *n–p–n*-транзистора от тока коллектора I_c при разных температурах в приборах серии *A* (*а*) и приборах серии *B* (*б*)

Из (1) следует, что β будет тем выше, чем сильнее легирован эмиттер, а также иметь. такую же температурную зависимость, как и γ. Поэтому коэффициент усиления транзистора по току β также будет пропорционален $exp(-\Delta E_g/kT)$, следовательно, γ зависит от температуры практически экспоненциально. Для умеренно и слаболегированных эмиттеров (концентрация ниже $1{\cdot}10^{18}$ см$^{-3}$) величина ΔE_g достаточно мала и так же пренебрежимо мало влияние температуры на значение коэффициента усиления. Действительно, из рис. 2 видно, что если для приборов серии В при токе коллектора температурное изменение коэффициента усиления по току ($\delta\beta/\delta T$) составляет 0.49 °C^{-1}, то для приборов серии А – 0.39 °C^{-1}. При уменьшении токов инжекции менее $1.0{\cdot}10^{-6}$ А коэффициент усиления по току для приборов серии *B* становится существенно меньше соответствующих значений для приборов серии *A*. В данной области β для приборов серии *B* практически перестает зависеть от температуры. Проведенные оценки показали, что $\delta\beta/\delta T$ при изменении коллекторного тока от $1.0{\cdot}10^{-4}$ А до $1.0{\cdot}10^{-7}$ А для приборов серии А уменьшается от 0.39 °C^{-1} до 0.34 °C^{-1}, а приборах серии *B* от 0.49 °C^{-1} до 0.02 °C^{-1}. Это обусловлено существенным влиянием

вклада рекомбинационно-генерационного тока, вследствие наличия большого количества поверхностных состояний в обеднённой области эмиттера на границе раздела кремний-окисел по сравнению с полезным диффузионным током неосновных носителей в базе при низких ($I_c < 10^{-6}$ А) уровнях инжекции при наличии в приборах серии *B* высокой концентрации технологических примесей (таких, как Fe, Cl, Ca, Cu, Zn и др.).

Проведенные расчеты показали, что сужение ширины запрещенной зоны кремния при 20 °С в эмиттере *n–p–n*-транзистора, ответственное за рост β равно 36 и 48 мэВ в приборах из партий *A* и *B*, соответственно. Сопоставив расчетные значения ΔE_g, была оценена N_E. Для транзисторов из партии *A* приблизительно равна $1.2 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. Для транзисторов из партии *B* – $N_E \approx 4.5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, что примерно в 3.5 раза больше, чем для приборов из партии *A*. Таким образом, при $I_c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ А, большее значение β для приборов серии *B*, несмотря на большее содержание в них технологических примесей, обусловлено в первую очередь более высокой N_E. Это связано и с более сильной температурной зависимостью β в данной области. Высокий вклад рекомбинационно-генерационных процессов в приборах серии *B* превалирует над эффектом температурного изменения ширины запрещенной зоны. Для приборов серии *A* с низким содержанием технологических фоновых примесей при $I_c < 10^{-6}$ А температурная зависимость β практически не отличается от аналогичной зависимости для среднего уровня инжекции. Таким образом, при малых токах коллектора из-за существенного вклада рекомбинационно-генерационных в обедненной области эмиттера и поверхностных токов утечки в транзисторах из партии *B* эффект влияния температуры на величину β существенно выше, чем в транзисторах из партии *A*.

Коэффициент усиления транзистора в схеме с общим эмиттером при повышении температуре, начиная с некоторых значений тока коллектора для обеих серий приборов, становится ниже, чем низкотемпературный (20 °С) коэффициент усиления. Данный эффект более выражен для приборов серии *A*, имеющих низкую концентрацию технологических примесей. Это может свидетельствовать о резком спаде с ростом температуры коэффициента диффузии электронов в базе вследствие рассеяния носителей заряда на носителях [7, 8].

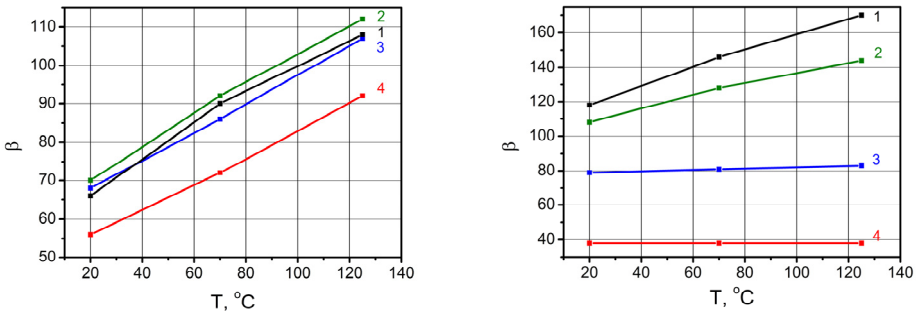


Рисунок 2. – Температурные зависимости статического коэффициента усиления по току биполярного *n–p–n*-транзистора приборов серии *A* (*а*) и серии *B* (*б*).
I_c: *1*– $1.0 \cdot 10^{-4}$ А, *2*–$1.0 \cdot 10^{-5}$ А, *3* – $1.0 \cdot 10^{-6}$ А, *4* – $1.0 \cdot 10^{-7}$ А

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в биполярном *n–p–n*-транзисторе с высоким содержанием технологических фоновых примесей для увеличения β необходима более высокая N_E по сравнению с приборами с низким содержанием технологических фоновых примесей. Данное обстоятельство обусловливает и более сильную температурную зависимость β вследствие значительного вклада в его величину ΔE_g в сильнолегированном Si. При низких токах инжекции (I_c<1.0·10^{-6} А) статический коэффициент усиления по току для приборов серии *B* становится существенно меньше соответствующих значений для приборов серии *A* и практически перестает зависеть от температуры. Это вызвано существенным вкладом рекомбинационно-генерационного тока в приборах серии *B* по сравнению с полезным диффузионным током неосновных носителей в базе вследствие наличия высокой концентрации технологических примесей и, соответственно, большим количеством поверхностных состояний в обеднённой области эмиттера на границе раздела кремний-окисел.

Для приборов серии *A* с низким содержанием технологических фоновых примесей при $I_c < 10^{-6}$ А температурная зависимость β слабо отличается от аналогичной зависимости для среднего уровня инжекции. Для $I_c > 10^{-3}$ А β при повышенной температуре для обеих серий приборов, становится ниже, чем низкотемпературный (20 °C) коэффициент усиления. Данный эффект более выражен для приборов серии *A*, имеющих низкую концентрацию технологических примесей. Это может свидетельствовать о резком спаде с ростом температуры коэффициента диффузии электронов в базе вследствие рассеяния носителей заряда на носителях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Белоус А.И. Проектирование интегральных микросхем с пониженным энергопотреблением / А.И Белоус, В.А. Емельянов, В.С. Сякерский. - Минск: Интегралполиграф, – 2009. – 320 с.
2. Оджаев В.Б. Зависимость коэффициента усиления биполярного *n–p–n*-транзистора от параметров легированных областей и содержания технологических примесей/ В.Б. Оджаев, А.К. Панфиленко, А.Н. Петлицкий, В.А. Пилипенко, В.С. Просолович, В.А. Филипеня, В.Ю. Явид, Ю.Н. Янковский //Материалы VIII Международной научной конференции "Материалы и структуры современной электроники". Минск. - 2018. – С. 195–199.
3. SEMI M33-0988.
4. Berneike W. Surface analysis for Si-Wafers using total reflection X-ray fluorescence analysis / W. Berneike, J. Knoth, H. Schwenke, U. Weisbrod, Z. Fresnius // Anal. Chem. – 1989. − Vol. 333. – P. 524−526.
5. Sze S.M. Semiconductor Devices: Physics and Technology / S.M. Sze, M.K. Lee – 3nd ed. – John Wiley & Sons Singapore Pte. Limited, 2012. – 582 p.
6. Блихер А. Физика силовых биполярных и полевых транзисторов. Пер. с англ. В. М. Волле, Л. С. Костиной; Под ред. И. В. Грехова. - Л. : Энергоатомиздат : Ленингр. отд-ние, 1986. – 248 С.
7. D. Buhanan Investigation of current-gain temperature dependence in silicon transistors // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1969. - Vol. 16. - No. 1. - P. 117–124.
8. Фистуль В. И. Сильнолегированные полупроводники/ В. И. Фистуль. - М.: Наука, - 1967. – 416 с.

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ КРИСТАЛЛА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА-ПОЛУПРОВОДНИКА

А. П. Одринский

Институт технической акустики НАН Беларуси, пр. Людникова 13, 210009 Витебск, Беларусь, e-mail: a.odrinsky@gmail.com

Рассматривается вопрос участия глубокоуровневых дефектов как центров локализации заряда в формировании электрической неоднородности слоистого кристалла сегнетоэлектрика-полупроводника. Описаны условия эксперимента, позволившего уточнить механизм формирования электрической неоднородности кристалла $TlGaSe_2$. Показано доминирующее влияние в развитии аномальной реакции кристалла на фотовозбуждение фотогальванической эдс, ответственной за нарушение локальной электронейтральности кристалла.

Ключевые слова: слоистые сегнетоэлектрики-полупроводники; центры локализации заряда; фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия; фотогальванический ток.

ABOUT THE MECHANISM OF ELECTRIC HETEROGENEITY FORMATION IN THE CRYSTAL OF FERROELECTRIC – SEMICONDUCTOR

A. P. Odrinsky

Institute Technical Acoustics NAS Belarus, Ludnikova av.13, BY-210009 Vitebsk, Belarus, Corresponding author: A. P. Odrinsky (a.odrinsky@gmail.com)

The question of participation deep level defects as centers of charge localization in formation of electric heterogeneity of the layered ferroelectric-semiconductor crystal is examined. The experimental conditions that allowed specifying the mechanism of electric heterogeneity formation of the $TlGaSe_2$ crystal are described. The dominate influencing of a photo galvanic emf in development of abnormal reaction under a crystal photo excitation was been shown, that is responsible for a breaking of local electro neutrality of crystal.

Key words: layered ferroelectrics-semiconductors; the centers of charge localization; photo-induced current transient spectroscopy; photo galvanic current.

ВВЕДЕНИЕ

Расширение сферы применений сегнетоэлектриков в современной электронике [1] стимулирует углубление понимания явлений, связанных с пространственными неоднородностями локализации и делокализации заряда в этих материалах, а также наработку соответствующих методик изучения их электронной подсистемы. При исследовании электрической активности центров локализации заряда (ЦЛЗ) в сегнетоэлектрическом кристалле метод нестационарной спектроскопии (DLTS) сталкивается с проблемой неконтролируемой активности внутренних электрических полей, обусловленных доменной структурой. Формирование неравновесного заполнения ЦЛЗ посредством фотовозбуждения дает уникальную возможность изучения их активности при малом возмущении доменной структуры кристалла [2]. Нами впервые на основе фотоэлектрической релаксационной спектроскопии проведены систематические ис-

следования процессов термоэмиссии с ЦЛЗ в 2D-структурированных монокристаллах сегнетоэлектриков-полупроводников $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$. Показаны возможности и перспективность метода в изучении ЦЛЗ на данном семействе кристаллов, обнаружен набор идентичных процессов термоэмиссии заряда с ЦЛЗ [2-9]. Наличие у кристалла сегнетоэлектрических свойств дает ощутимое увеличение вариации оценки эффективного сечения захвата ЦЛЗ и энергии активации делокализации [7]. Эти совместно определяемые оценки строго коррелированны в соответствии с правилом Майер – Нельделя и подвержены влиянию электрической неоднородности кристалла [2, 7, 10]. Участие обнаруженных ЦЛЗ в формировании пространственной неоднородности локализации заряда подтверждает корреляция участков температуры регистрации термоэмиссии и диапазонов температуры наложения поляризующего поля, существенно меняющих ток деполяризации кристалла $TlGaSe_2$ [5]. В области температуры параэлектрической фазы ($T > 120$ K) поляризованное состояние $TlGaSe_2$ можно представить исключительно как пространственно неоднородное заполнение ЦЛЗ, формирующее систему электретов [5]. Изучение процессов делокализации заряда в электрически неоднородном кристалле (поляризованном в низкотемпературной сегнето-фазе) обнаружило в релаксации фотоотклика процесс пространственного перераспределения заряда под действием кулоновских сил, что хорошо сопоставимо с наличием пространственно-неоднородного заполнения ЦЛЗ [10]. Однако при этом наблюдались и аномалии фотоотклика, аналогичные описанным ранее, интерпретированные как резонанс с участием фотогальванического тока [11]. Действие фотогальванической эдс сопровождается нарушением локальной электронейтральности и, как следствие, также сопровождается пространственным перераспределением заряда в процессе релаксации возбужденного состояния кристалла. Для выяснения механизма, ответственного за электрическую неоднородность фотовозбуждаемого кристалла, проведены исследования зависимости динамики фотоотклика $TlGaSe_2$ от напряженности внешнего поля, а также энергии фотонов оптического возбуждения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Условия эксперимента и испытуемые образцы не отличались от описанных ранее [4, 5, 7], за исключением начальных условий эксперимента. Предварительно образец приводили в состояние близкое к термодинамическому равновесию (выдержка в темноте в течение часа при температуре 350 K) и охлаждали без освещения до температуры ~ 250 K (соответствует оптимуму наблюдения аномалий фотоотклика [11]). Таким образом, все измерения проводили в области температуры параэлектрической фазы $TlGaSe_2$, что исключало возможность формирования электретного состояния в результате активности доменной структуры кристалла в низкотемпературной сегнето-фазе. Исследования проводили на основе специально развитого программного модуля интерактивного управления регистрацией данных. Сбор данных об изменениях в динамике фотоотклика состоял из последовательной регистрации кинетики фотоотклика через фиксированный интервал времени $\tau_0 = 10$ с. При регистрации проводилось поточечное накопление и усреднение сигнала реакции на возбуждение светом (2000 отсчетов, расположенных через фиксированный интервал времени $\Delta t = 5\ 10^{-5}$ с) по 64 реализациям временной зависимости. Длительность отдельного процесса регистрации не превышала τ_0, позволяя отслеживать эволюцию реакции кристалла на возбуждение светом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

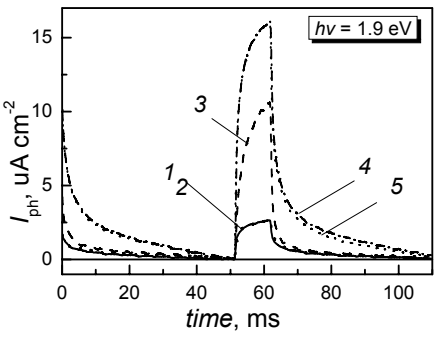


Рисунок 1. – Эволюция реакции кристалла на возбуждение с hν ~ 1,9 эВ при ступенчатом переключении приложенного напряжения с *U* = 3 В (кривая *1*) до 9 В (кривые *2–5*). Кривая *2* получена непосредственно после переключения, кривые *3–5* по прошествии 10 с, 20 с, и 30 с, соответственно

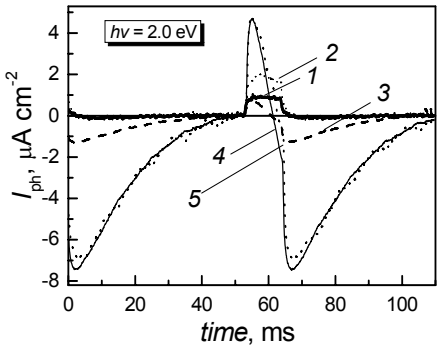


Рисунок 2. – Эволюция реакции кристалла на возбуждение с hν ~ 2,0 эВ при ступенчатом переключении приложенного напряжения с *U* = 3 В (кривая *1*) до 9 В (кривые *2–5*). Кривая *2* получена после переключения, кривые *3–5* по прошествии 10 с, 20 с, и 100 с, соответственно

На рис. 1–3 представлены примеры кинетики фотоотклика кристалла $TlGaSe_2$, полученные при температуре ~ 250 K на образце в состоянии близком к термодинамическому равновесию, не охлаждавшемся до температуры сегнетоэлектрической фазы. На рис. 1 показаны изменения кинетики при ступенчатом переключении напряжения U ~ 3–9 В. Кривая *2*, полученная сразу после увеличения напряжения, фактически совпадает с кривой *1*, соответствующей установившемуся режиму периодического фотовозбуждение при U ~ 3 В. Для кривых *3* и *4* наблюдается постепенное увеличение фототока, сменяющееся выходом в установившийся режим, в пользу чего свидетельствует фактическое совмещение кривых *4* и *5 с* небольшим различием в релаксации сигнала. Такую реакцию фотоотклика можно сопоставить с изменением проводимости кристалла. Существенно меняется реакция кристалла на возбуждение светом с hν =2,0 эВ ~ E_g. Если кривая *1* на рис. 2, соответствующая установившемуся режиму периодического фотовозбужденияе при U ~3 В, остается вполне сопоставимой с изменением проводимости кристалла, то для кривых *2–5*, полученных после ступенчатого переключения напряжения U ~ 3–9 В, наблюдается развитие аномалий фотоотклика. Отметим существенную трансформацию кинетики на начальном этапе ~ 30 с, сменяющуюся слабыми изменениями (ср. кривые 4 и 5). На рис. 3 показаны изменения реакции на возбуждение с hν ~ 2.2 эВ ≥ E_g. Здесь наблюдается довольно быстрый выход в относительно стабильный режим изменений сигнала. При дальнейшем увеличение энергии фотонов возбуждения вплоть до hν ~ 2.5 эВ характер реакции на освещение и ее поведение при переключении внешнего напряжения существенно не изменяются.

Трансформация реакции кристалла на свет, в частности изменение знака фотоотклика (ср. рис. 1– 3), хорошо сопоставимы с ранним предположением о формировании реакции как развитии резонанса с участием фотогальванического тока [11] и

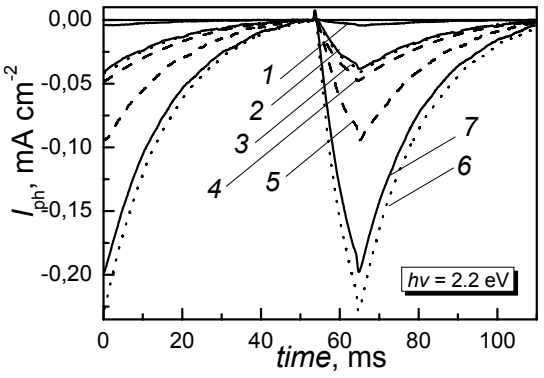


Рисунок 3. – Эволюция реакции кристалла на возбуждение с hν ~ 2,2 эВ при ступенчатом переключении приложенного напряжения с U = 9 В (кривые *1–4*) до 21 В (кривые *5–7*). Кривая *1* получена после переключения 3-9 В, остальные кривые нумерованы в соответствии с последовательностью их регистрации через интервал τ0 = 10 с

свидетельствуют о доминирующем характере фотогальванической эдс в формировании реакции кристалла на возбуждение светом с энергией фотонов $h\nu_0 \geq E_g$.

Наблюдения развития аномалий на кристалле, приведенном в состояние близкое к термодинамическому равновесию и не охлаждавшемся до температуры сегнето-фазы, вскрывает причинно-следственные связи, свидетельствуя о формировании электрической неоднородности при фотовозбуждении кристалла как результате действия фотогальванической эдс. Отметим, что это заключение отличается от предложенной в работе [12] модели формирования электрической неоднородности $TlInS_2$ в результате возникновения протяженных дефектов, в частности, нарушения последовательности чередования слоев в кристалле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в основе возникновения и развития аномальной реакции $TlGaSe_2$ на фотовозбуждение лежит задающее действие фотогальванической эдс, ведущее к нарушению электронейтральности кристалла в условиях его периодического возбуждения и способствующего формированию пространственно-неоднородного заполнения ЦЛЗ, т.е. электрической неоднородности кристалла.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Scott, J.F. Prospects for ferroelectrics: 2012–2022. / J.F. Scott // Materials Science. – 2013. – 187313.
2. Одринский, А. П. Фотовольтаические токи и активность структурных дефектов монокристалла сегнетоэлектрика-полупроводника $TlInS_2$:La / А.П. Одринский, M.-H.Yu Seyidov, R.A. Suleymanov, Т.Г. Мамедова, В.Б. Алиева // ФТТ. – 2017. – Т. 58, № 4. – С. 696–701.
3. Seyidov, M.-H.Yu Characterization of Deep Level Defects and Thermally Stimulated Depolarization Phenomena in La - doped $TlInS_2$ Layered Semiconductor / M.-H.Yu Seyidov, R. Suleymanov, F. Mikailzade, E. Kargın, A. Odrinsky // JAP. – 2015. – V. 117. – P. 224104 (11 pp.).
4. Grivickas, V. Carrier trapping and recombination in $TlGaSe_2$ layered crystals / V. Grivickas, , A. Odrinski, V. Bikbajevas, K. Gulbinas // Phys. Status Solidi B. – 2013. – V. 250, № 1. – P. 160–168.
5. Seyidov, M.-H.Yu Identification of Intrinsic Deep Level Defects Responsible for Electret Behavior in $TlGaSe_2$ Layered Semiconductor / M.-H.Yu Seyidov, F. A. Mikailzade, T. Uzun, A. P. Odrinsky, E. Yakar, V. B. Aliyeva, S. S. Babayev, T. Mammadov // Physica B. – 2016. – V. 483. – P. 82–89.
6. Seyidov, M.-H.Yu Photo - Induced Current Transient Spectroscopy of $TlInS_2$ Layered Crystals Doped by Er, B and Tb Impurities / M.-H.Yu Seyidov, R.A. Suleymanov, A.P. Odrinsky, A.I. Nadjafov, T.G. Mammadov, E.G. Samadli // Japanese journal of applied physics. – 2011. – V. 50, № 5. – P. 05FC08 (2 pp.).
7. Одринский, А.П. Фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия сегнетоэлектрика - полупроводника $TlGaSe_2$ / А.П.Одринский // ФТТ. – 2014. – Т. 56, № 2. – С. 331–336.

8. Seyidov, M.-H.Yu Пироэлектрические свойства и дефекты структуры слоистого кристалла $TlInS_2$, легированного лантаном / M.-H.Yu Seyidov, А.П. Одринский, R. A. Suleymanov, E. Acar, Т.Г Мамедов, В.Б.Алиева // ФТТ. – 2014.– Т. 56, №10. – С. 1964–1969.
9. Одринский, А.П. Фотоэлектрическая активность структурных дефектов монокристалла сегнетоэлектрика-полупроводника $TlInS_2$:La / А.П.Одринский, Т.Г. Мамедов, M.H.Yu. Seyidov, В.Б. Алиева // ФТТ. – 2014. – Т. 56, №8. – С. 1554–1558.
10. Одринский, А.П. Эффект модификации вклада термоэмиссии локализованных зарядов в релаксацию фотоотклика монокристалла $TlGaSe_2$. / ФТТ. – 2020. – Т. 62, №4. – С. 596–602.
11. Одринский, А.П. Параметрический резонанс и фотогальванические токи в слоистом кристалле $TlGaSe_2$ / А.П. Одринский, M.-H.Yu Seyidov, Т.Г. Мамедов, В.Б. Алиева // ФТТ. – 2017. – Т. 59, № 3. – С. 447–452.
12. Grivickas, V. Carrier dynamics in highly excited $TlInS_2$: evidence of 2D electron–hole charge separation at parallel layers. /V. Grivickas, P. Scajev, V. Bikbajevas, O.V. Korolik and, A.V. Mazanik. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2019. – V. 21. – P. 2102–2114.

ДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА АЛЮМИНИЕВУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

М. П. Патапович[1], А. П. Зажогин[2], В. А. Акулич[1], М. А. Малец[1]

[1)] Учреждение Образования «Белорусская государственная академия связи», ул. Ф.Скорины, 8/2, 220076 Минск, Беларусь, e-mail: mpetpat@mail.ru
[2)] Белорусский государственный университет, пр-т Независимости,4, 220030 Минск, Беларусь

Импульсное лазерное напыление может быть использовано для формирования тонкопленочных структур и покрытий из самых различных металлов. Эксперименты проводились с помощью лазерного двухимпульсного атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1. Установлено, что увеличение числа импульсов в серии обеспечивает рост концентрации оксида алюминия (AlO) за счет сверхзвукового расширения турбулентного перемешивания газа, содержащего ионы алюминия. Выявлено, что воздействие последовательности серий сдвоенных лазерных импульсов, сдвинутых относительно друг друга, на поверхность алюминиевой мишени, обеспечивает увеличение количества ионов алюминия в лазерной плазме. Определены оптимальные параметры возбуждающих импульсов при эффективной расфокусировке и угле падения излучения на мишень. Разработанные методики повышения выхода нанокластеров при предварительном оксидировании поверхности алюминия можно использовать при получении высокоактивных нанопорошков.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия; сдвоенные лазерные импульсы; оксид алюминия; лазерная абляция; нанокомплексы; тонкие пленки.

DYNAMICS OF ALUMINUM OXIDE FORMATION BY EXPOSURE ON ALUMINUM SURFACE LASER PULSES

M. P. Patapovich[1], A. P. Zazhogin[2], V. A. Akulich[1], M. A. Malets[1]

[1)] Belarusian State Academy of Communications, st. F. Skarina, 8/2, 220076 Minsk, Belarus, e-mail: mpetpat@mail.ru
[2)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: M. P. Patapovich (mpetpat@mail.ru)

Pulsed laser deposition can be used to form thin-film structures and coatings from a wide variety of metals. The experiments were performed using laser double-pulse atomic emission spectrometer LSS-1. It has been found, that an increase in the number of pulses in a series results in grouth of concentration of aluminum oxide (AlO) forming due to supersonic expansion and turbulent mixing of the gas containing aluminum. It was found, that the effect of a series of double laser pulses on the surface of a metal target leads to the increased numbers of aluminum in the laser plasma. The optimum parameters of the exciting pulses are determined for effective defocusing and the angle of incidence of the radiation on the target. The developed techniques for increasing the yield of nanoclusters during preliminary oxidation of the aluminum surface can be used to obtain highly active nanopowders.

Key words: atomic-emission spectrometry; double laser pulses; aluminum oxide; laser ablation; nanocomplexes; thin films.

ВВЕДЕНИЕ

Нанопорошковые технологии являются одними из самых распространенных направлений в нанотехнологиях. Получаемые таким способом материалы находят применение в электронике, медицине, биологии, химическом катализе и других областях науки и техники, а также используются для конструирования объемных изделий. Развитие методов синтеза наночастиц с требуемыми свойствами (нужным размером, формой, химическим составом и структурой) является очень важной практической задачей [1].

Импульсное лазерное напыление широко используется для формирования тонкопленочных структур и покрытий из самых различных материалов. Однако, физические процессы, связанные с образованием приповерхностной лазерной плазмы настолько многофакторные, что получить простые закономерности, описывающие данные процессы, не всегда удается. Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе дополнительного лазерного воздействия [2–5].

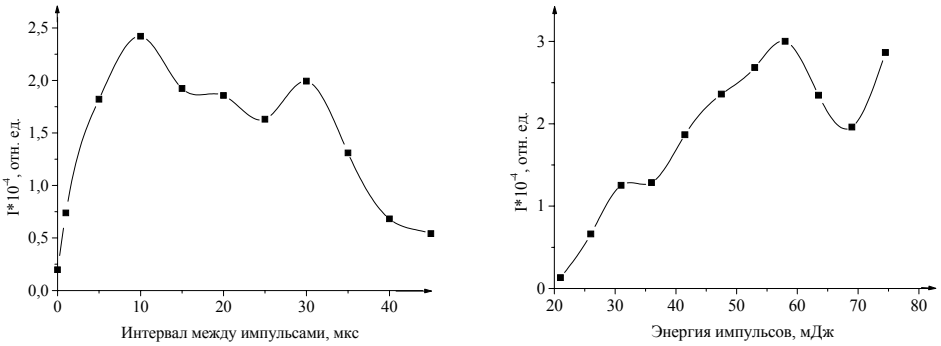
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Использование метода лазерной абляции со сдвоенными лазерными импульсами позволяет целенаправленно влиять на компонентный и зарядовый состав потока лазерной плазмы. Ряд вопросов, возникающих при создании оптимальных условий для проведения исследований поверхности металлов, можно эффективно решить с помощью лазерного многоканального атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемым временным интервалом между импульсами. Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс) и может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов составляет 15 нс. Размер сфокусированного пятна равен примерно 50 мкм.

Прибор позволяет определять более семидесяти химических элементов, проводить математическую обработку результатов анализа и, кроме того, получать микрофотографию поверхности образца [1].

Для выбора оптимальных условий проведения эксперимента были зарегистрированы спектры при различных энергиях импульсов и временных междуимпульсных интервалах и проведены оценки влияния данных параметров на интенсивность линий химических элементов [6].

Была изучена динамика изменения атомного и ионного состава приповерхностной плазмы и образования нанокластеров оксида алюминия в приповерхностной лазерной плазме в зависимости от изменения временного интервала между ними. Двухимпульсное лазерное излучение фокусировали на пластинку толщиной 1 мм алюминиевого сплава Д16Т с помощью ахроматического конденсора. Образование продуктов взаимодействия атомов алюминия с кислородом (AlO) изучено по наиболее интенсивной электронно-колебательной полосе радикала AlO (484,21 нм). На рис. 1 приведена зависимость интенсивности линий оксида алюминия от интервала времени между первым и вторым импульсом (а), а также зависимость интенсивности линии данного компонента от энергии лазерных импульсов (б). Число последовательных сдвоенных импульсов в серии составило 40, а размер пятна повреждения равнялся примерно 120 мкм.



а *б*

Рисунок 1. – Зависимость интенсивности линии оксида алюминия от интервала между импульсами (*а*) и энергии импульсов (*б*)

Кроме того, была оценена динамика пробоя по поступлению компонентов мишени в плазму при воздействии серий из 120 сдвоенных лазерных импульсов на точку и параметры, относящиеся к лазерной абляции образцов Д16Т последовательностью сдвоенных лазерных импульсов при образовании кластеров оксида алюминия. Временной интервал между сдвоенными импульсами составил 10 мкс, энергия импульсов находилась в интервале 30–80 мДж. Размер точки фокусировки равнялся 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм. Дополнительно было изучено образование ионов алюминия по линиям Al II (466,3 нм) и Al III (452,92 нм).

На рис. 2 в качестве примера приведена зависимость интенсивности линии исследуемой компоненты плазмы от числа сдвоенных лазерных импульсов при средней энергии импульсов порядка 49 мДж и задержкой между сдвоенными импульсами 10 мкс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенных данных видно, что наиболее существенное образование комплексов AlO наблюдается при воздействии на образец второго импульса при задержке порядка 1–40 мкс. При большей задержке интенсивность линий в плазме падает, скорость об-

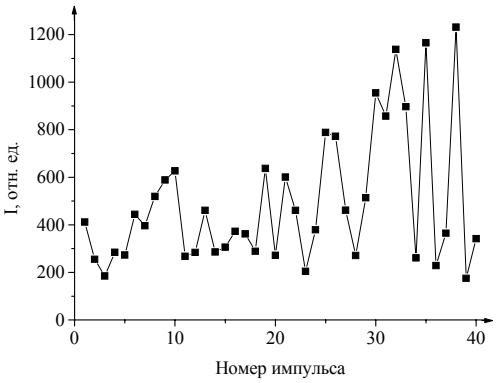


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности линии оксида алюминия в последовательных послойных спектрах

разования продуктов уменьшается примерно в 5 раз. Так как время жизни возбужденных состояний молекулы оксида ал по отношению к излучению составляет около 100 нс, то присутствие излучения в течении нескольких микросекунд можно связать с образованием электронно-возбужденных молекул AlO.

При увеличении интервала между сдвоенными лазерными аблирующими импульсами низкопороговый пробой на частицах возникает все реже и восстанавливается высокая «оптическая прочность» чистого воздуха. Это связано с удалением или оседанием частиц [2, 6]. При нулевом и малом временном интервале между импульсами скорость образования продуктов очень мала; при большом времени задержки эффект воздействия второго импульса ослабляется.

Максимальное образование молекул AlO соответствует энергии 45–65 мДж. Дальнейшее увеличение энергии импульсов приводит к замедлению скорости роста, интенсивность полосы оксида алюминия даже несколько уменьшается, что, может свидетельствовать об изменении процесса их образования.

Кроме того, скорость образования оксида алюминия значительно зависит от номера импульса. Можно отметить корреляционную связь между интенсивностью линии Al III и полосы AlO. При падении интенсивности линии алюминия Al III в 2–4 раза примерно с 10 импульса, одновременно практически во столько же раз увеличилась интенсивность полосы AlO.

Имеют место резкие изменения интенсивности линий компонентов в спектрах испускания плазмы. При этом наибольшая интенсивность линий оксида алюминия и ионов алюминия наблюдается в интервале 15–45 импульсов. При меньшем числе импульсов (менее 10) образование продуктов уменьшается. Наличие конденсированной фазы в плазменном факеле оказывает значительное влияние на кинетические процессы, протекающие в плазме, и, следовательно, на характеристики самой плазмы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследования, проведенные с помощью метода лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии, показали возможность контроля и управления характеристиками плазмы, а также возможность получить необходимые концентраций молекул оксида алюминия в расширяющейся плазме. На примере синтеза тонкопленочных оксидных покрытий оценены возможности использования высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для технологии лазерного напыления тонких пленок на стекло непосредственно в воздухе. Следовательно, показанные возможности и преимущества использования сдвоенных лазерных импульсов при получении нанокомплексов и пленок оксида алюминия можно использовать и

для других соединений, в частности, нитридов металлов, перспективных для создания на их основе электронных и оптоэлектронных приборов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Атомно-эмиссионный многоканальный спектральный анализ: научное и практическое применение / Е. С. Воропай [и др.] // Вестн. Бел. гос. ун-та. – 2009. – Сер. 1, № 1. – С. 14–20.
2. Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling? / A. Bogaerts [et al.] // Spectrochimica Acta, Part B : Atomic Spectroscopy. – 2003. – Vol. 58, № 11. – P. 1867–1893.
3. Laser-induced vaporization of a metal surface / M. Aden [et al.] // J. of Physics. D, Appl. Physics. – 1992. – Vol. 25, № 1. – P. 57–65.
4. Сухов, Л. Т. Лазерный спектральный анализ: физические принципы / Л. Т. Сухов ; отв. ред. В. Ф. Шабанов. – Новосибирск : Наука, 1990. – 139 с.
5. Материалы в приборостроении и автоматике : справочник / Ю. М. Пятин [и др.] ; под ред. Ю. М. Пятина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1982. – 528 с.
6. Чинь, Н. Х. Спектральный контроль и управление процессами образования кластеров нитридов алюминия в плазме при воздействии на алюминий сериями сдвоенных лазерных импульсов / Н. Х. Чинь, А. Р. Фадаиян, А. П. Зажогин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов : межвуз. сб. науч. тр. / под общей ред. В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова ; Тверской гос. ун-тет. – Тверь, 2011. – Вып. 3. – С. 259–263.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ С ДИОДАМИ ШОТТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЫСТРОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

Я. А. Соловьёв, В. А. Солодуха, В. А. Пилипенко, Д. В. Жигулин, Е. С. Ацецкая, О. Э. Сарычев

ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца И.П., 121А, Минск, Беларусь, e-mail: jsolovjov@integral.by

При быстрой термообработке пленок никеля, платины и сплава никель-платина-ванадий некогерентным световым потоком в режиме теплового баланса в диапазоне температур от 400 до 550 °С получены барьеры Шоттки высотой 0,63, 0,71 и 0,82 В. Это обеспечивает работоспособность диодов Шоттки при верхней границе диапазона температур окружающей среды от +125 до +175 °С.

Ключевые слова: диод Шоттки; силицид никеля; силицид платины; быстрая термообработка.

FORMATION OF SEMICONDUCTOR DEVICES WITH SCHOTTKY DIODES USING RAPID THERMAL TREATMENT

Ja. A. Solovjov, V. A. Solodukha, V. A. Pilipenko, D. V. Zhygulin, E. S. Atsetskaya, O. E. Sarychev

JSC "INTEGRAL" – Holding Management Company 121 A, Kazintsa I.P. Str., Minsk, 220108, Belarus
Corresponding author: Ja. A. Solovjov (jsolovjov@integral.by)

Schottky barriers with height of 0.63 V, 0.71 V and 0.82 V were obtained by rapid thermal treatment of nickel, platinum and nickel-platinum-vanadium alloy films on silicon with non-coherent light flux in thermal balance mode at temperature range from 400 °C to 550°C. This ensures the operability of Schottky diodes at the upper limit of the ambient temperature range from+125°C to +175°C.

Key words: Schottky diode; nickel silicide; platinum silicide; rapid thermal treatment.

ВВЕДЕНИЕ

Современные микроэлектронные устройства должны сочетать высокую надежность и низкое потребление энергии. Проблемы снижения потерь электрической энергии при ее преобразовании решаются в рамках соответствующего направления электронной техники – силовой электроники, которая, в свою очередь, опирается на собственную электронную компонентную базу (ЭКБ), включающую как различные классы силовых полупроводниковых приборов, так и интегральных схем [1]. Практически идеальным элементом ЭКБ силовой электроники являются диоды Шоттки, отличающиеся от традиционных выпрямительных диодов с *p*–*n*-переходом меньшим падением напряжения при прямых смещениях, высоким быстродействием, обусловленным отсутствием неосновных носителей, и радиационной стойкостью. К недостаткам диодов Шоттки относят высокие уровни обратных токов, значения которых сильно зависят от высоты барьера и температуры перехода металл-полупроводник [2]. Конкретную величину барьера Шоттки выбирают исходя из условия минимальных потерь мощности в заданных условиях эксплуатации, включающих температуру окружающей среды и характер рабочего цикла диода Шоттки, характеризуемый максимальными прямым током и обратным напряжением, длительностью прямого и обратного смещений, а также частотой переключения между данными состояниями [3].

Широкое применение в качестве материала барьеров Шоттки в изделиях силовой электроники, характерной особенностью которых является формирование протяженных границ силицид – кремний с низкой дефектностью и микрошероховатостью, получили силициды переходных металлов [4]. Наилучшим способом формирования протяженных слоев силицидов является их диффузионный синтез путем термообработки тонких пленок металлов, нанесенных на поверхность кремния, поскольку в таком случае формируется атомарно чистая граница силицид – кремний с минимальными колебаниями контактных свойств [5]. С другой стороны, наилучшее качество силицидных слоев при диффузионном синтезе обеспечивается путем быстрой термообработки (БТО) благодаря минимальному термическому бюджету и возможности обеспечения исключительной чистоты процесса в реакторе ограниченного объема [6, 7]. Для целей силовой электроники представляют собой интерес переходные слои силицидов с высотой барьера Шоттки на кремнии от 0,6 до 0,85 В, что позволяет обеспечивать температурный диапазон ее эксплуатации от +125 до +175°С [2]. Формирование диодов в данном диапазоне высоты барьеров Шоттки может обеспечиваться применением силицидов Pt и Ni [8, 9].

Данная работа посвящена установлению закономерностей изменений электрофизических и контактных свойств силицидов Ni, Pt и Ni-Pt-V от условий их формирования диффузионным синтезом БТО.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки Ni, Pt и сплава Ni(77 мас.%)–Pt(18 мас.%)–V(5 мас.%) толщиной 50–80 нм наносили на подложки монокристаллического кремния (ПМК). При анализе удельного сопротивления использовали ПМК марки КЭФ 0,5 (111). Для исследований высоты барьера Шоттки использовали ПМК марки КЭМ 0,005 (111) со сформированным на рабочей стороне эпитаксиальным слоем (5,3–5,8) КЭФ (0,58–0,63), содержащем охранные кольца и вскрытые в полевом окисле контакты для формирования структуры диодов Шоттки размером кристалла 1,42×1,42 мм. Затем подложки обоих типов подвергали БТО в режиме теплового баланса путем облучения нерабочей стороны подложек некогерентным световым потоком в среде азота в течение 7 с. Источником нагрева служили кварцевые галогенные лампы накаливания. Температуру БТО образцов для исследований удельного сопротивления варьировали в интервале от 200 до 550°С, а образцов для исследований высоты барьера - в интервале от 400 до 550°С.

На подложках со структурами диодов Шоттки после БТО удаляли непрореагировавшие остатки металлов, а затем на рабочую сторону последовательно наносили слои Ti толщиной 0,11 мкм, сплава АК1 толщиной 1,4 мкм и при помощи фотолитографии формировали металлизацию анода. Затем подложки шлифовали с обратной стороны до остаточной толщины 300 мкм и на шлифованную поверхность наносили металлизацию катода Ti/Ni-V/Ag. После этого подложку разделяли на отдельные кристаллы диодов Шоттки, которые собирали в пластмассовый корпус типа ТО-220.

Поверхностное сопротивление исходных пленок и их силицидов R_S измеряли четырехзондовым методом на установке RS-30 (ф. KLA Tencor, США). Толщину пленок металлов до и после термообработки определяли с помощью растрового электронного микроскопа S4800 (ф. Hitachi, Япония). Удельное сопротивление рассчитывали по формуле:

$$\rho = R_S d\,, \tag{1}$$

где R_S – поверхностное сопротивление металлической пленки [Ом/□], d – толщина пленки [см].

Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) проводились на комплексе прецизионных измерений характеристик элементной базы ИМС B1500 (ф. Agilent, США). Высоту барьера Шоттки определяли методом ВАХ [9]. Высоту барьера из силицидов сплава Ni–Pt–V (φ_{NiPt}, В) рассчитывали в приближении параллельных контактов NiSi/Si и PtSi/Si исходя из того, что V не участвует в реакциях с кремнием до температур ниже 600°С, согласно формуле [10]:

$$\varphi_{NiPt} = -\frac{kT}{q}\ln\left\{C_{Ni}\left[\left(\exp\left(\frac{-q\varphi_{Ni}}{kT}\right)\right) - \exp\left(\frac{-q\varphi_{Pt}}{kT}\right)\right] + \exp\left(\frac{-q\varphi_{Pt}}{kT}\right)\right\}, \tag{2}$$

где k – постоянная Больцмана [Дж×К$^{-1}$] , T – абсолютная температура [К], q – элементарный заряд [Кл], C_{Ni} – атомная доля Ni в исходном сплаве без учета V, φ_{Ni} – высота барьера Шоттки NiSi/Si [В]; φ_{Pt} – высота барьера Шоттки PtSi/Si [В].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости удельного сопротивления и высоты барьера Шоттки структур Ni/Si, Pt/Si и Ni-Pt-V/Si представлены на рис. 1, *а*, *б*.

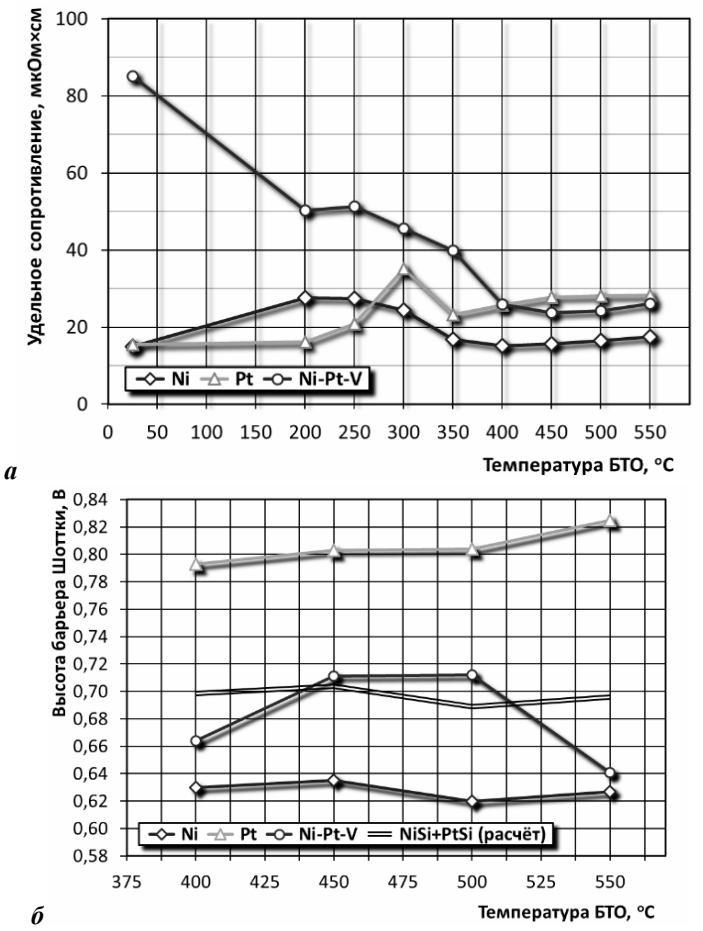


Рисунок – Зависимость свойств структур Ni/Si, Pt/Si, Ni-Pt-V/Si от температуры БТО: *а* – удельное сопротивление; *б* – высота барьера Шоттки

Как видно из рис. 1, *а*, удельное сопротивления структуры Ni/Si при температуре БТО 200–250°С возрастает относительно исходного значения порядка 16 мкОм×см до величины порядка 27 Ом×см, что свидетельствует о формировании фазы силицида Ni_2Si. При увеличении температуры БТО до 350°С удельное сопротивление постепенно снижается до величины порядка 16 мкОм×см и изменяется незначительно вплоть до температуры БТО 550°С, что обусловлено формированием низкоомной фазы NiSi. Для структуры Pt/Si удельное сопротивление исходной пленки порядка 16 мкОм×см достигает своего максимального значения порядка 35 мкОм×см при температуре БТО 350°С, что обусловлено формированием фазы Pt_2Si. При дальнейшем увеличении температуры до 400 – 550°С формируется фаза PtSi с удельным сопротивлением порядка 28 мкОм×см. Для структуры Ni-Pt-V/Si исходное удельное сопротивление порядка 85 мкОм×см при температуре БТО 200–250°С уменьшается до уровня порядка 50 мкОм×см. Дальнейшее увеличение температуры БТО до 400–550 °С приводит к дальнейшему уменьшению удельного сопротивления до значений порядка 25 мкОм×см. В целом анализ зависимости удельного сопротивления

пленки сплава Ni-Pt-V от температуры БТО позволяет сделать вывод о преимущественном влиянии на его величину фаз силицидов никеля Ni_2Si при температурах БТО 200–250°С и NiSi при температурах БТО 400–550°С.

Высота барьера Шоттки структуры Ni/Si достигает своего максимального значения порядка 0,63 В при температурах БТО 400 – 450°С, а при дальнейшем увеличении температуры БТО до 500–550°С уменьшается до значений порядка 0,62 В, что обусловлено ростом плотности структурных дефектов на границе NiSi/Si. Для структуры Pt/Si при увеличении температуры БТО от 400 до 550 °С высота барьера Шоттки монотонно возрастает от 0,79 до 0,82 В, что обусловлено снижением плотности дефектов на границе PtSi/Si. Для структуры Ni-Pt-V/Si наблюдается ярко выраженный максимум высоты барьера Шоттки в диапазоне температур БТО 450–500 °С на уровне 0,71 В. В целом характер экспериментальной зависимости высоты барьера Шоттки для силицидов, сформированных БТО сплава Ni-Pt-V на Si, существенно расходится с расчетной зависимостью для параллельных контактов NiSi/Si и Pt/Si, что обусловлено неоднородным распределением Pt по толщине переходного силицидного слоя [11]. Таким образом, локальный максимум высоты барьера на уровне 0,71 В после БТО структуры Ni-Pt-V/Si при температуре 450–500 °С обусловлен преимущественным распределением платины на границе раздела переходного силицидного слоя с кремниевой подложкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены зависимости удельного сопротивления и высоты барьера Шоттки структур Ni/Si, Pt/Si и Ni-Pt-V/Si БТО некогерентным световым потоком в режиме теплового баланса. На основе данных структур в диапазоне температур БТО от 400 до 550°С получены барьеры Шоттки высотой 0,63, 0,71 и 0,82 В, что обеспечивает работоспособность диодов Шоттки при верхней границе диапазона температур окружающей среды от +125 до +175°С и делает данную технологию пригодной для формирования полупроводниковых приборов с диодами Шоттки для силовой электроники.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Белоус, А.И. Основы силовой электроники / А.И. Белоус, В.А. Солодуха, С.А. Ефименко, В.А. Пилипенко. – М.: Техносфера, 2019. – 424 с.
2. Попов, С. Силовые диоды Шоттки. Ч. 1 / С. Попов // Электронные компоненты. – 2002, – № 8. – С. 77–81.
3. Baliga, B.J. Advanced power rectifier concepts / B.J. Baliga. – New York: Springer Science + Business Media, LCC, 2009. – 352 p.
4. Баранов, В.В. Материалы и процессы формирования самосовмещенных пленочных структур изделий твердотельной электроники и микроэлектроники / В.В. Баранов // Доклады БГУИР. – 2004, – №3. – С. 103 – 117.
5. Мьюрарка, Ш.П. Силициды для СБИС / Ш.П. Мьюрарка. – М.: Мир, 1986. – 176 с.
6. Doering, R. Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology // R. Doering, Y. Nishi. – New York: CRC Press, 2008. – 1722 p.
7. Пилипенко, В. Быстрые термообработки в технологии СБИС / В. Пилипенко. – Минск: Изд. Центр БГУ, 2004. – 531 с.
8. Зи, С.М. Физика полупроводниковых приборов: В 2-х кн. / С.М. Зи. – М.: Мир, 1984. – Кн. 1 – 455 с.
9. Ohdomari, I Parallel silicide contacts / I. Ohdomari, K.N. Tu // J. Appl. Phys. – 1980, - V. 51, №7. – P. 3735–3739.
10. Формирование барьеров Шоттки на основе никель - платинового силицидного сплава / В. А. Солодуха [и др.] // Микроэлектроника. – 2014. – Т. 43, № 1, - С. 9–16.

О НЕКОТОРЫХ АСПЕКТАХ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИЛОВОЛЬТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ С МНОГОСЛОЙНОЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ МИШЕНЬЮ

М. А. Степович[1], В. В. Калманович[1], Е. В. Серегина[2]

[1)] Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, ул. Степана Разина, 26, 248023 Калуга, Россия, e-mail: m.stepovich@rambler.ru, v572264@yandex.ru
[2)] Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (Национальный исследовательский университет), Калужский филиал, ул. Баженова, 2, 248000 Калуга, Россия, e-mail: evfs@yandex.ru

Рассмотрены некоторые возможности использования матричного метода для математического моделирования процессов взаимодействия киловольтных электронов с многослойной полупроводниковой мишенью. Модельные расчёты проведены для процессов тепломассопереноса в двухслойной структуре: в монокристаллическом нитриде галлия на различных полупроводниковых подложках. Показано, что решение дифференциальных уравнений тепломассопереноса с правой частью, отвечающей электрофизическим параметрам плёнки нитрида галлия, в т.ч. и при проведении расчётов в ином подложечном материале, может дать лишь оценочные значения распределений неравновесных неосновных носителей заряда, генерированных широким пучком электронов, в результате их диффузии в такой двухслойной структуре.

Ключевые слова: матричный метод; математическое моделирование; тепломассоперенос; нитрид галлия; двухслойные полупроводниковые структуры.

SOME ASPECTS OF MATHEMATICAL MODELING OF INTERACTION OF KV ELECTRONS WITH A MULTILAYER SEMICONDUCTOR TARGET

M. A. Stepovich[1], V. V. Kalmanovich[1], E. V. Seregina[2]

[1)] Tsiolkovsky Kaluga State University, Stepan Razin Street 26, 248023 Kaluga, Russia
[2)] Bauman Moscow State Technical University (National Research University), Kaluga Branch, Bazhenov Street 2, 248000 Kaluga, Russia
Corresponding author: M. A. Stepovich (m.stepovich@rambler.ru)

Some possibilities of using the matrix method for mathematical modeling of the processes of interaction of kilovolt electrons with a multilayer semiconductor target are considered. Model calculations were carried out for heat and mass transfer processes in a two-layer structure: in single-crystal gallium nitride on various semiconductor substrates. It is shown that the solution of the differential equations of heat and mass transfer with the right-hand side corresponding to the electrophysical parameters of a gallium nitride film, including when performing calculations in a different substrate material, can only give estimated values of the distributions of nonequilibrium minority charge carriers generated by a wide electron beam as a result of their diffusion in such a two-layer structure.

Key words: matrix method; mathematical modeling; heat and mass transfer; gallium nitride; two-layer semiconductor structures.

ВВЕДЕНИЕ

В полупроводниковом материаловедении при проведении исследований материалов с использованием пучков электронов наиболее часто в качестве информативного регистрируется сигнал, связанный с генерацией и диффузией в полупроводниковой мишени неравновесных неосновных носителей заряда (ННЗ) и/или регистрируются сигналы, характеристики которых существенно зависят от распределения ННЗ, например, катодолюминесцентное излучение, возникающее при излучательной рекомбинации ННЗ, генерированных в полупроводниковой мишени пучком киловольтных электронов [1, 2]. Регистрация информативных сигналов, возбуждаемых в полупроводниковой мишени и сравнение экспериментальных данных с математической моделью этого явления позволяют идентифицировать параметры полупроводника, которые весьма сложно или даже невозможно определить другими методами [2–4]. Для многослойных полупроводниковых структур такие исследования могут быть проведены с использованием широких пучков электронов. При этом реализуются одномерные процессы тепломассопереноса, что в определённой степени позволяет упростить задачу математического моделирования, сведя её к одномерной, хотя даже в этом случае иногда для решения задач идентификации приходится использовать численные методы [5–8].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Кратко опишем изучаемую математическую модель. В случае одномерной диффузии в конечный полупроводник вдоль оси *Z*, перпендикулярной поверхности *n*-слойной полупроводниковой структуры $\left(z \in [0, l]\right)$ распределение ННЗ по глубине находится как решение дифференциального уравнения

$$\frac{d}{dz}\left(D^{(i)}(z)\frac{d\Delta p^{(i)}(z)}{dz}\right) - \frac{\Delta p^{(i)}(z)}{\tau^{(i)}(z)} = -\rho^{(i)}(z),\ i = \overline{1,n}, \tag{1}$$

с граничными условиями

$$D^{(1)}\frac{d\Delta p^{(1)}(z)}{dz}\bigg|_{z=0} = \nu_s{}^{(1)}\Delta p^{(1)}(0),\ D^{(n)}\frac{d\Delta p^{(n)}(z)}{dz}\bigg|_{z=l} = -\nu_s{}^{(n)}\Delta p^{(n)}(l). \tag{2}$$

Верхний индекс в скобках указывает номер слоя. Для многослойной структуры обозначим: $z_1 = 0$, $z_{n+1} = l$ – внешние границы полупроводника, z_2, z_3, ..., z_n – координаты границ раздела слоёв; $D^{(i)}$, $L^{(i)}$, $\tau^{(i)}$ - электрофизические параметры: коэффициент диффузии, диффузионная длина и время жизни ННЗ в *i*-м слое, соответственно, при этом $L^{(i)} = \sqrt{D^{(i)}\tau^{(i)}}$. На границах полупроводника (при $z = 0$ и при $z = l$) приведённые скорости поверхностной рекомбинации $S^{(1)} = L^{(1)}\nu_s{}^{(1)}/D^{(1)}$, $S^{(n)} = L^{(n)}\nu_s{}^{(n)}/D^{(n)}$, где $\nu_s{}^{(1)}$ и $\nu_s{}^{(n)}$ - скорости поверхностной рекомбинации ННЗ в первом и *n*-ом слоях соответственно. Функция $\Delta p^{(i)}(z)$ описывает распределение по глубине в *i*-м слое неравновесных ННЗ, генерированных внешним энергетическим воздействием, после их диффузии в полупроводнике. Функция $\rho^{(i)}(z)$ – зависимость от координаты плотности ННЗ, генерированных электронным пучком в полупроводниковой мишени. Для широкого электрон-

ного пучка $\rho^{(i)}(z)$ может быть найдена из выражения для плотности энергии электронного пучка $\rho^{*(i)}(z)$, выделяемой в мишени в единицу времени до начала процесса диффузии [9], делением $\rho^{*(i)}(z)$ на энергию образования электронно-дырочной пары:

$$\rho^{*(i)}(z)=\frac{1.085\left(1-\eta^{(i)}\right)E_0}{\sqrt{\pi}\,z_{ms}^{(i)}\left(1-\eta^{(i)}+\eta^{(i)}z_{ss}^{(i)}/z_{ms}^{(i)}\right)}\left\{\exp\left[-\left(\frac{z-z_{ms}^{(i)}}{z_{ms}^{(i)}}\right)^2\right]+\frac{\eta^{(i)}}{1-\eta^{(i)}}\exp\left[-\left(\frac{z-z_{ss}^{(i)}}{z_{ss}^{(i)}}\right)^2\right]\right\}.$$

Здесь E_0 – энергия электронного пучка, рассеянная в мишени в единицу времени, $z_{ms}^{(i)}$ – глубина максимальных потерь энергии первичными электронами, испытавшими малоугловое рассеяние и поглощёнными мишенью; $z_{ss}^{(i)}$ – глубина максимальных потерь энергии обратно рассеянными электронами, испытавшими в мишени рассеяние на большие углы и вышедшими из мишени; $\eta^{(i)}$ – коэффициент обратного рассеяния электронов пучка.

АЛГОРИТМ АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ МАТРИЧНЫМ МЕТОДОМ

Введём вектор-столбцы *V*, *W* и матрицу *K* на каждом слое [7, 8, 10]:

$$V^{(i)}(z)=\begin{pmatrix}\Delta p^{(i)}(z)\\ J^{(i)}(z)\end{pmatrix},\ W^{(i)}(z)=\begin{pmatrix}w^{(i)}(z)\\ -D^{(i)}\dfrac{dw^{(i)}(z)}{dz}\end{pmatrix},\ K^{(i)}(z,z_i)=$$

$$=\begin{pmatrix}\operatorname{ch}\dfrac{z-z_i}{\sqrt{D^{(i)}\tau^{(i)}}} & -\sqrt{\dfrac{\tau^{(i)}}{D^{(i)}}}\operatorname{sh}\dfrac{z-z_i}{\sqrt{D^{(i)}\tau^{(i)}}}\\ -\sqrt{\dfrac{D^{(i)}}{\tau^{(i)}}}\operatorname{sh}\dfrac{z-z_i}{\sqrt{D^{(i)}\tau^{(i)}}} & \operatorname{ch}\dfrac{z-z_i}{\sqrt{D^{(i)}\tau^{(i)}}}\end{pmatrix},$$

где $J^{(i)}(z)=-D^{(i)}\Delta p^{(i)}(z)$ – поток, $w^{(i)}(z)$ – некоторое частное решение уравнения (1) для *i*-го слоя. Тогда решение уравнения (1) для *i*-го слоя при известных $\Delta p^{(i)}(z_i)$ и $J^{(i)}(z_i)$ имеет вид

$$V^{(i)}(z)=K^{(i)}(z,z_i)\left(V^{(i)}(z_i)-W^{(i)}(z_i)\right)+W^{(i)}(z),\ \ z_i\le z\le z_{i+1}. \qquad (3)$$

Применяя последовательно с первого слоя формулу (3) и считая контакт слоёв идеальным, т.е. $V^{(i)}(z_{i+1})=V^{(i+1)}(z_{i+1})$, получим

$$V^{(i)}(z)=L^{(i,1)}(z,z_1)V^{(1)}(z_1)+\sum_{j=1}^{i}L^{(i,j)}(z,z_j)\left(W^{(j-1)}(z_j)-W^{(j)}(z_j)\right)+W^{(i)}(z), \qquad (4)$$

где $W^{(0)}(z_1) = 0$, $L^{(i,k)}(z, z_j) = K^{(i)}(z, z_i)K^{(i-1)}(z_i, z_{i-1}) \ldots K^{(k)}(z_{k+1}, z_k)$,

$i \geq k$, $z_i \leq z \leq z_{i+1}$.

В конечной точке системы слоёв, по (4), получим

$$V^{(n)}(z_{n+1}) = L^{(n,1)}(z_{n+1}, z_1)V^{(1)}(z_1) + \sum_{k=1}^{n} L^{(n,k)}(z_{i+1}, z_k)\left(W^{(k-1)}(z_k) - W^{(k)}(z_k)\right) + W^{(n)}(z_{n+1}). \quad (5)$$

Формула (5) связывает значения потенциала $\Delta p^{(i)}(z)$ и потока $J^{(i)}(z)$ в первой и последней точке системы слоёв, что позволяет в общем случае сводить решение краевой задачи первого, второго или третьего типа при любом конечном числе слоёв к решению системы двух линейных уравнений с двумя неизвестными.

Таким образом, аналитический матричный метод можно применять к решению краевых задач тепломассопереноса первого, второго или третьего типов для системы (3) в многослойной среде с любым конечным числом слоев. Однако для этого необходимо знать частное решение уравнения (1). В случае, если частное решение найти не удается или оно имеет очень сложный вид, можно по данному алгоритму получить численное решение задачи (1)–(2).

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При получении слоёв нитрида галлия с заданными свойствами большое значение имеет выбор материала подложки [11]. Технологические трудности получения объемных кристаллов III-N являются причиной того, что массовое производство подложек из этих материалов во всем мире на данный момент отсутствует. Практически все ранние прикладные разработки нитридных приборов основаны на использовании чужеродных подложек, в той или иной мере рассогласованных с III-N по параметру решетки и коэффициенту термического расширения. Эти различия во многом могут влиять и на процессы взаимодействия изначально моноэнергетических электронов с многослойной структурой. Так, в таблице приведены данные о параметрах, характерных для электронной диагностики нитрида галлия и возможных подложечных материалов.

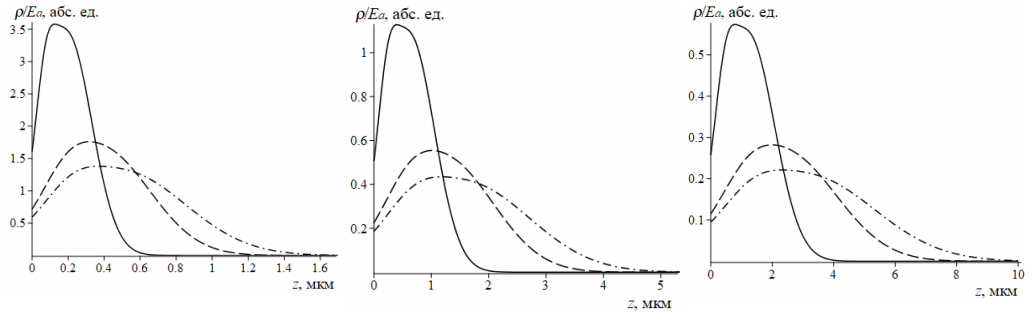
Отличие параметров приводит к весьма существенным различиям в распределении потерь энергии электронами по глубине в этих монокристаллических материалах (см. рисунок) – и, как следствие, к существенным различиям в распределении ННЗ или температуры в результате процессов тепломассопереноса.

Математическое моделирование процессов диффузии ННЗ показало, что существенное различие в параметрах плёнки нитрида галлия и подложечного материала при проведении расчётов не позволяют использовать в правой части дифференциального уравнения (1) одно и то же значение $\rho(z)$ для точных расчётов распределений ННЗ или температуры в рассматриваемых двухслойных структурах. По-видимому, лучшие результаты могут быть получены при учёте нарушения монохроматичности первичных электронов при прохождении ими слоёв мишени [13, 14]. В то же время, даже без учёта этого явления, получаемые оценочные значения позволяют использовать описываемый метод при расчётах в многослойных мишенях.

Таблица

Параметры, характеризующие рассеяние электронов с энергией E_0 = 20 кэВ в монокристаллических GaN, SiC, Si [9, 12]

Параметры материала	GaN	SiC	Si
Коэффициент обратного рассеяния электронов пучка η	0,213	0,152	0,191
Полный пробег электронов пучка в мишени R^*, мкм	2,061	3,345	4,788
Глубина максимальных потерь энергии первичными электронами, испытавшими малоугловое рассеяние и поглощёнными мишенью z_{ms}, мкм	0,615	1,215	1,583
Глубина максимальных потерь энергии обратно рассеянными электронами, испытавшими в мишени рассеяние на большие углы и вышедшими из мишени z_{ss}, мкм	0,230	0,564	0,657



а ***б*** ***в***

Рисунок – Нормированные на мощность E_a, выделяемую в мишенях электронным пучком, потери энергии электронами в монокристаллических нитриде галлия (сплошные кривые), карбиде кремния (пунктирные линии) и кремнии (штрих-пунктирные линии) для различных энергий электронов пучка: 10 (*а*), 20 (*б*) и 30 кэВ (*в*)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При математическом моделировании процессов тепломассопереноса, обусловленных взаимодействием киловольтных электронов с полупроводниковыми мишенями, решение дифференциальных уравнений тепломассопереноса с правой частью, отвечающей электрофизическим параметрам плёнки нитрида галлия, в т.ч. и при проведении расчётов в ином подложечном материале, может дать лишь оценочные значения распределений неравновесных неосновных носителей заряда, генерированных широким пучком электронов, в результате их диффузии в такой двухслойной структуре.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Yacobi, B.G. Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids / B.G. Yacobi, D.B. Holt – New York: Plenum Press, 1990. – 354 pp.
2. Степович, М.А. Количественная катодолюминесцентная микроскопия прямозонных материалов полупроводниковой оптоэлектроники: Дис. д-ра физ.-мат. наук (01.04.07). / М.А. Степович. – М.: Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 2003. – 351 с.
3. Катодолюминесцентные экспериментальные исследования транспорта экситонов в нитриде галлия / А.Н. Поляков [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76, № 9. – С. 1082–1085.
4. Двумерная диффузия и катодолюминесценция экситонов, генерированных электронным пучком в полупроводниковом материале: результаты математического моделирования / А.Н. Поляков [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 11. – С. 35–40.
5. О возможности реализации стохастической модели распределения неравновесных неосновных носителей заряда в полупроводниковом материале / Е.В. Серегина, А.М. Макаренков, М.А. Степович // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 10. – С.75–86.
6. On a Modified Projection Scheme of the Least-Squares Method for the Modeling of the Distribution of Minority Charge Carriers Generated by an Electron Beam in a Homogeneous Semiconductor Material / E.V. Seregina, M.A. Stepovich, A.M. Makarenkov // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2013. – Vol. 7, No. 6. – P. 1077–1080.
7. On the Possibility of a Numerical Solution of the Heat and Mass Transfer Problem with the Combined Matrix&Generalized Powers of Bers Method / V.V. Kalmanovich, E.V. Seregina, M.A. Stepovich // J. of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1163. – 012012.
8. Comparison of analytical and numerical modeling of distributions of nonequilibrium minority charge carriers generated by a wide beam of medium-energy electrons in a two-layer semiconductor structure / V.V. Kalmanovich, E.V. Seregina, M.A. Stepovich // Journal of Physics: Conf. Series. – 2020. – Vol. 1479. – 012116.
9. Михеев, Н.Н. Распределение энергетических потерь при взаимодействии электронного зонда с веществом / Н.Н. Михеев, М.А. Степович // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1996. – Т. 62, № 4. – С. 20–25.
10. Математическое моделирование явлений тепломассопереноса, обусловленных взаимодействием электронных пучков с многослойными планарными полупроводниковыми структурами / В.В. Калманович, Е.В. Серегина, М.А. Степович // Известия РАН. Серия физическая. – 2020. – Т. 84, № 7. – С. 1027–1033.
11. Балакирев, А. Развитие технологии нитрида галлия и перспективы его применения в СВЧ-электронике / А. Балакирев, А. Туркин // Современная электроника. – 2015. – № 4. – С. 28–32.
12. Group III nitride semiconductor compounds / Ed. by B. Gil. – Oxford: Oxford University Press, 1998. – 492 p.
13. Энергетический спектр электронов, прошедших плёночную мишень / Н.Н. Михеев, В.И. Петров, М.А. Степович // Известия РАН. Серия физическая. – 1993. – Т. 57, № 9. – С. 7–11.
14. Mikheev, N.N. The Energy Spectrum of Electrons Passing through Film Targets and some of its Applications to Electron Beam Engineering / N.N. Mikheev, M.A. Stepovich // Materials Science and Engineering B. – 1995. – Vol. 32, Nos. 1–4. – P. 11–16.

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР SiOF / Si ПРЯМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ИОННЫХ ПУЧКОВ

Е. В. Телеш

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки ,6 , 220013 Минск, Беларусь, e-mail: etelesh@mail.ru

Исследовано влияние состава рабочего газа и температуры подложки на электрофизические характеристики структур SiOF/Si, полученных прямым осаждением из ионных пучков моносилана, кислорода и хладона-14. Установлено, что увеличение парциального давления хладона-14 привело к существенному уменьшению диэлектрической проницаемости. Повышение температуры подложки привело к росту диэлектрической проницаемости, это может быть связано с десорбцией фтора из покрытия. Анализ ИК спектров пропускания показал, что нагрев подложки привел к снижению интенсивности полосы поглощения фторида кремния и к увеличению поглощения на связях C–O и O=C=O.

Ключевые слова: фторированный диоксид кремния; прямое осаждение; ионный пучок; торцевой холловский ускоритель; диэлектрическая проницаемость; ИК спектр.

FORMATION OF THIN-FILM SiOF / Si STRUCTURES BY DIRECT DEPOSITION FROM ION BEAMS

E. V. Telesh

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki str., 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: E. V. Telesh (etelesh@mail.ru)

The effect of the composition of the working gas and the substrate temperature on the electrophysical characteristics of SiOF / Si structures obtained by direct deposition from ion beams of monosilane, oxygen, and freon-14 is studied. It was found that an increase in the partial pressure of freon-14 led to a significant decrease in the dielectric constant. An increase in the substrate temperature led to an increase in the dielectric constant, which may be due to the desorption of fluorine from the coating. Analysis of IR transmission spectra showed that heating of the substrate led to a decrease in the intensity of the absorption band of silicon fluoride and to an increase in absorption at the C–O and O=C=O bonds.

Key words: fluorinated silicon dioxide; direct deposition; ion beam; end Hall accelerator; the dielectric constant; IR spectrum.

ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения перехода на меньшие проектные технологические нормы в микроэлектронной индустрии разрабатываются новые технологии формирования систем металлизации с использованием медных проводников и изолирующих диэлектрических слоев с низкой ($\varepsilon < 3{,}8$) и с ультранизкой ($\varepsilon < 2{,}2$) диэлектрической проницаемостью для увеличения быстродействия и уменьшения энергопотребления сверх-

больших интегральных схем. Диоксид кремния (SiO_2), широко применяющийся в кремниевой технологии, является одним из перспективных материалов для получения диэлектрических пленок, т.к. изменяя его структуру и состав, можно значительно понизить диэлектрическую проницаемость SiO_2 [1]. Существенно понизить значение ε удаётся с помощью легирования диоксида кремния фтором или углеродом. При легировании оксида кремния фтором получается материал SiOF с ε = 3,5 (по сравнению с ε SiO_2 = 3,9) [2]. Слои обладают высокими защитными свойствами, устойчивы к воздействию влаги и могут использоваться в качестве изолирующих защитных слоев и для изоляции межсоединений в интегральных схемах. Существующие вакуумные методы формирования межуровневого диэлектрика, основанные на термическом испарении, ионном распылении, связаны с использованием дорогостоящих мишеней и материалов для испарения. Энергия осаждаемых на подложку атомов составляет 0,01–5 эВ, что не позволяет получать тонкопленочные покрытия с высокой адгезией и требуемой микроструктурой при низких температурах подложки. Прямое осаждение из ионных пучков предполагает использования только рабочего газа, причем стоимость последнего намного ниже стоимости мишеней [3].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования проводили на модернизированной установке ВУ-1А, оснащенной ионным источником на основе торцевого холловского ускорителя (ТХУ). Покрытия наносились на подложки из кремния марки КДБ-10, устанавливаемые на неподвижный держатель. Расстояние подложка-ионный источник составляло ~ 150 мм. Схема процесса нанесения покрытий представлена на рис. 1. В качестве рабочих газов использовались смесь моносилана с аргоном (5 % SiH_4 + 95 % Ar), хладон-14 (CF_4) и кислород. Остаточный вакуум в процессе нанесения не превышал значения $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ Па. Ток соленоида составлял 3 А, ток эмиттера электронов – 12–14 А, напряжение на аноде –75–80 В, ток разряда –3,0 А. При таких режимах скорость нанесения составляла 0,40 – 0,53 нм/с, толщина покрытий –100–160 нм.

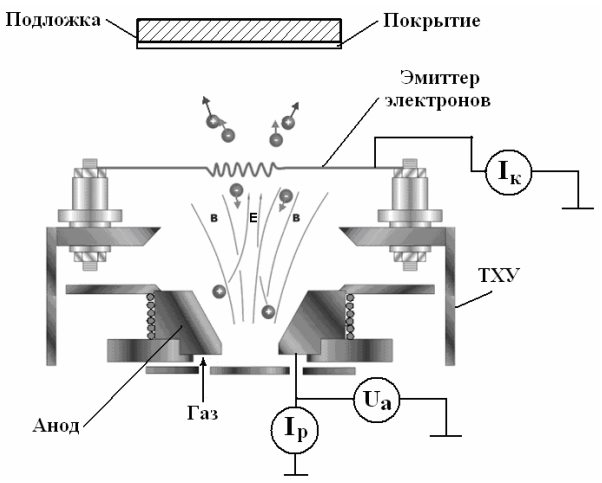


Рисунок 1 – Схема процесса для нанесения слоев SiOF методом прямого осаждения

Исследование электрофизических параметров (диэлектрическая проницаемость ε, тангенс угла диэлектрических потерь tgδ, удельное объемное сопротивление ρ_v) диэлектрика из SiO_2 осуществляли путем измерения характеристик структур металл-диэлектрик-полупроводник. Полученные тестовые образцы измерялись с помощью моста Е7-20 на частоте 1 МГц. Значения ε и ρ_v определяли расчетным путем из величины емкости и сопротивления тестовой структуры соответственно. Исследования

инфракрасных (ИК) спектров пропускания осуществлялось с помощью установки Фурье ИК спектроскопии Vertex 70 PAM II фирмы BRUKER.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовано влияние состава рабочего газа и температуры подложки на электрофизические характеристики структур SiOF/Si. Режимы нанесения и результаты измерений представлены в таблице. Установлено, что увеличение парциального давления хладона-14 привело к существенному уменьшению диэлектрической проницаемости. В тоже время влияние парциального давления кислорода на диэлектрические потери и удельное сопротивление структур было неоднозначным.

Повышение температуры подложки привело к росту диэлектрической проницаемости. Проведенные ранее исследования показали, что это может быть связано с десорбцией фтора из покрытия [2]. На рис. 2 представлены ИК спектры пропускания пленок SiOF, полученных при разных температурах подложки. На спектре имеются следующие три характерные полосы поглощения SiO_2: ν_{as}=1085 см$^{-1}$, соответствующую валентным антисимметричным колебаниям Si←→O←Si, ν_s=820 см$^{-1}$, соответствующую валентным симметричным колебаниям Si→O←Si, δ_{as}=450 см$^{-1}$, соответствующую деформационным дважды вырожденным колебаниям Si–O–Si. Также на спектре имеется четко выраженная полоса поглощения кремниевой подложки с частотой ~ 607 см$^{-1}$. Установлено наличие полосы поглощения фторида кремния Si–F на частоте ~ 935 см$^{-1}$.

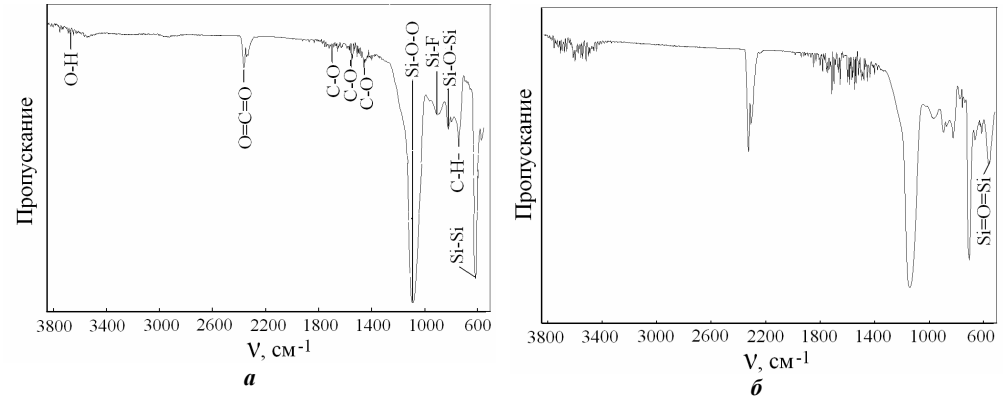


Рисунок 2. – ИК спектры пропускания покрытий SiOF, нанесенных при температурах подложки 335 К (*а*) и 573 К (*б*)

Наблюдались также полосы поглощения на связях С–Н и С–О. Полоса поглощения на ν=2300–2400 см$^{-1}$ соответствует связи О=С=О. В спектре также были замечены полосы поглощения связи О–Н (3800–3600 см$^{-1}$). Нагрев подложки привел к снижению интенсивности полосы поглощения фторида кремния и к увеличению поглощения на связях С–О и О=С=О. Химическое взаимодействие между углеродом и кислородом вызовет дефицит последнего в покрытии. Кроме того при нагреве будет происходить и десорбция кислорода, как с поверхности, так и из объема пленки SiOF. Дефицит кислорода приводит к недостаточному окислению кремния, что, в свою очередь, вызовет рост тангенса диэлектрических потерь и снижение удельного объемного сопротивления пленки.

Таблица

Результаты измерения электрофизических характеристик

№	P_{O2}, Па	P_{CF4} Па	P_{SiH4}, Па	$T_п$, К	ε	tgδ	ρ_v, Ом·м
1	$4{,}0\cdot10^{-2}$	$8{,}0\cdot10^{-2}$	$2{,}66\cdot10^{-1}$	335	3,76	0,025	$1{,}8\cdot10^{5}$
2	$6{,}6\cdot10^{-2}$	$1{,}06\cdot10^{-1}$	$2{,}8\cdot10^{-1}$	335	1,84	0,045	$2{,}0\cdot10^{5}$
3	$8{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}2\cdot10^{-1}$	$2{,}8\cdot10^{-1}$	335	1,35	0,070	$1{,}6\cdot10^{5}$
4	$6{,}6\cdot10^{-2}$	$1{,}06\cdot10^{-1}$	$2{,}8\cdot10^{-1}$	398	4,20	0,057	$0{,}9\cdot10^{5}$
5	$6{,}6\cdot10^{-2}$	$1{,}06\cdot10^{-1}$	$2{,}8\cdot10^{-1}$	483	4,40	0,110	$0{,}4\cdot10^{5}$
6	$6{,}6\cdot10^{-2}$	$1{,}06\cdot10^{-1}$	$2{,}8\cdot10^{-1}$	573	3,80	0,090	$0{,}4\cdot10^{5}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали перспективность нового метода формирования структур диэлектрик/кремний с низкой диэлектрической проницаемостью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Зайцев, Н.А. Физико-технологические проблемы проектирования ультрабольших интегральных схем с пониженной мощностью потребления /Н.А. Зайцев, И.В. Матюшкин, А.И. Сухопаров // Электронный научный журнал «Исследовано в России».– 2007. – № 836.
2. Телеш, Е.В. Формирование пленок SiOF реактивным ионно-лучевым распылением кварцевой мишени / Е.В. Телеш, О.В. Гуревич, С.А. Юшкевич // Приборостроение – 2017: материалы 10-й Международной научно-технической конференции, г. Минск, 01–03 ноября 2017 г. БНТУ; редкол.: О.К. Гусев [и др.]. – Минск, 2017. – С. 287–289.
3. Электрофизические процессы и оборудование в технологии микро- и наноэлектроники: монография / А.П. Достанко [и др.]; под общей ред. А.П. Достанко, А.М. Русецкого.– Минск: Бестпринт, 2011.– 210 с.

БЕСКОНТАКТНОЕ КАРТИРОВАНИЕ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА В КРЕМНИИ ЗОНДОВЫМ ЗАРЯДОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ

А. К. Тявловский[1], А. Л. Жарин[1], К. Л. Тявловский[1], К. В. Пантелеев[1], Р. И. Воробей[1], А. И. Свистун[1], В. А. Пилипенко[2], А. Н. Петлицкий[2]

[1)] Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: nil_pt@bntu.by

[2)] ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца, 121А, 220108 Минск, Беларусь, e-mail: office@bms.by

Для определения и картирования примеси железа в кремнии *p*-типа разработана методика контроля, основанная на использовании методов сканирующей зондовой электрометрии и дополнительных неразрушающих воздействий, таких как освещение поверхности и нагрев полупроводниковой пластины. Приведено краткое описание реализующей методику измерительной установки, показаны примеры получаемых с её помощью результатов. Выполняемые измерения носят полностью бескон-

тактный и неразрушающий характер, что обеспечивает возможность последующего исследования пластин другими методами либо их возвращения в технологическую линию.

Ключевые слова: кремний; примесь железа; картирование; поверхность; полупроводниковая пластина; сканирующая зондовая электрометрия.

CONTACTLESS MAPPING OF IRON-IN-SILICON DISTRIBUTION USING A CHARGE-SENSITIVE PROBE TECHNIQUE

A. K. Tyavlovsky[1], A. L. Zharin[1], K. L. Tyavlovsky[1], K. V. Pantsialeyeu[1], R. I. Vorobey[1], A. I. Svistun[1], V. A. Pilipenko[2], A. N. Petlitsky[2]

[1)] Belarusian National Technical University, Nezavisimosti Av. 65, 220013 Minsk, Belarus
[2)] JSC "INTEGRAL" – Holding Management Company, Kazintsa str., 121A, 220108 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. K. Tyavlovsky (tyavlovsky@bntu.by)

To determine and map iron contamination in p-type silicon, a testing technique has been developed based on the use of scanning probe electrometry and additional non-destructive factors, such as surface illumination and low heating of a semiconductor wafer. A brief description of the measuring setup that implements the technique is given, also shown examples of results obtained on real semiconductor wafers. Due to completely contactless and non-destructive mode of operation the investigated wafers could be subsequently studied with other methods or returned into production line.

Key words: silicon; iron contamination, mapping, surface, semiconductor wafer, scanning probe electrometry.

ВВЕДЕНИЕ

При производстве изделий микроэлектроники железо рассматривается как одна из наиболее значимых вредных примесей, оказывающих отрицательное влияние на электрические характеристики полупроводниковых материалов, в первую очередь, кремния [1]. В зависимости от конкретного применения предельно допустимая концентрация атомов железа в объеме полупроводниковой пластины может составлять до $1 \cdot 10^{10}$ см$^{-3}$ при предельно допустимой поверхностной плотности (концентрации) примеси до $1 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$ [2]. При этом практически неустранимым источником примеси железа являются элементы конструкции самого технологического оборудования производственной линии. Для уменьшения вредного влияния примеси и предотвращения формирования глубоких рекомбинационных центров в рабочей области пластины применяют геттерирование [2]. Оценка эффективности таких мер, определение источников загрязнения, а также оценка качества и в целом пригодности полупроводниковой пластины для конкретного применения требует не только количественного определения концентрации или поверхностной плотности примеси железа в кремнии, но и анализа ее пространственного распределения по поверхности пластины (картирования). При этом предпочтительно использование неразрушающих методов картирования, обеспечивающих возвращение пластины после исследования в технологический процесс.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

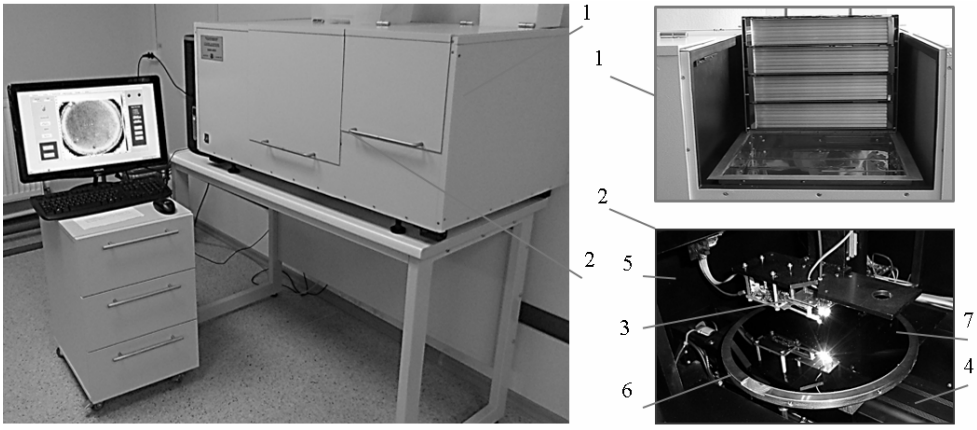
В представленном исследовании неразрушающее картирование примеси железа в кремнии *p*-типа обеспечивалось за счет применения измерительной установки СКАН-2015 (рисунок 1), разработанной и изготовленной в научно-исследовательской лаборатории полупроводниковой техники Белорусского национального технического университета. Установка реализует зондовый электрометрический метод картирования, процедура которого включает следующие основные операции.

1. Картирование пространственного распределения длины диффузии неосновных носителей заряда (ННЗ) на поверхности полупроводниковой пластины с использованием сканирующего электрометрического зонда и дополнительного воздействия оптическим излучением нескольких длин волн.

2. Отжиг пластины при температуре 200 °С с использованием бесконтактного инфракрасного нагревателя.

3. Повторное картирование пространственного распределения длины диффузии ННЗ.

4. Вычисление концентрации примеси железа в кремнии на основании результатов первого и второго картирований.



1 – камера отжига; *2* – камера сканирования; *3* – измерительная головка, включающая отсчетный электрод и источник светового воздействия, и электронный блок драйверов управления; *4* – приводы двухкоординатного сканирования (координаты [*x*, *y*]); *5* – привод подвода отсчетного электрода (координата [*z*]); *6* – предметный столик; *7* – контролируемая полупроводниковая пластина

Рисунок 1. – Общий вид измерительной установки СКАН-2015

При нормальных условиях атомы железа в кремнии *p*-типа, легированном бором, практически полностью присутствуют в виде пар Fe-B. Связи в этих парах являются нестойкими, и нагрев пластины до температуры 200 °С приводит к их распаду с выделением интерстициального железа. Данный процесс является обратимым, при этом повторное формирование пар Fe-B занимает несколько часов (до суток и более), вследствие чего второе картирование пространственного распределения длины диффузии ННЗ должно выполняться непосредственно, либо в течение первого часа, после нагрева. Поскольку интерстициальное железо и пары Fe-B характеризуются различными вероятностями захвата ННЗ и, соответственно, оказывают разное влияние на длину их диффузии, то анализ изменений длины диффузии ННЗ в каждой точке

поверхности образца (полупроводниковой пластины) с использованием соответствующих математических моделей позволяет определить концентрацию примеси железа в кремнии и картировать ее распределение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках 2 и 3 приведены результаты исследования (картирования) длины диффузии ННЗ кремниевой пластины-спутника «Дюна 1820» диаметром 150 мм в исходном состоянии (до отжига) и после отжига при температуре 200 °С в течение 30 минут. Кремний *p*-типа, пластина геттерирована сурьмой с дозой $5 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$. Толщина окисла на поверхности пластины 200 нм, толщина геттера 1 мкм.

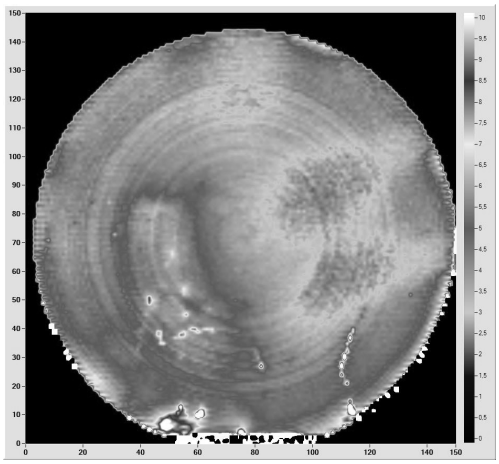


Рисунок 2. – Результат картирования длины диффузии ННЗ геттерированной кремниевой пластины до отжига

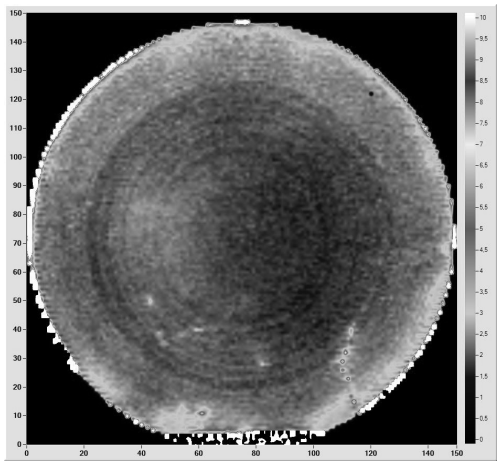


Рисунок 3. – Результат картирования длины диффузии ННЗ геттерированной кремниевой пластины после отжига

Представленные карты наглядно демонстрируют изменение длины диффузии ННЗ после распада пар Fe-B и выделения интерстициального железа, а также распределение дефектов, вызывающих сокращение длины диффузии ННЗ, по поверхности пластины. На основании результатов картирования были вычислены значения поверхностной плотности примеси железа в кремнии, составившие: в среднем по пластине – $1{,}54 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$; то же, без учета базового среза – $1{,}49 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$; в центре пластины – $1{,}94 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$.

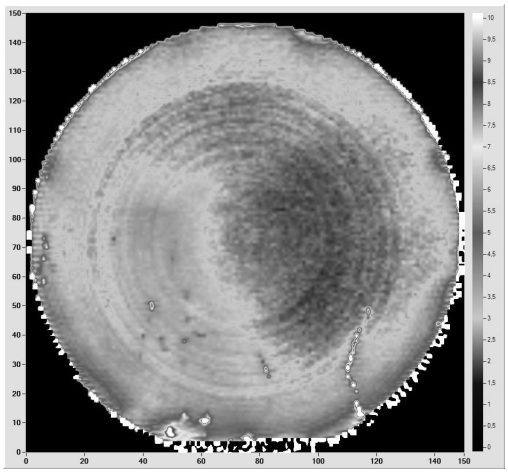


Рисунок 4 – Результат картирования длины диффузии ННЗ геттерированной кремниевой пластины спустя 24 часа после отжига

Картирование той же пластины спустя 24 часа после отжига продемонстрировало распределение длины диффузии ННЗ, практически совпадающее с таковым до отжига (рисунок 4), указывающее на восстановление пар Fe-B и отсутствие необратимых изменений поверхности образца после проведения исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многочисленные исследования, выполненные на других образцах, включая полупроводниковые пластины, непосредственно используемые для изготовления приборных структур и взятые на различных стадиях технологического процесса обработки, показали высокую эффективность средств зондовой электрометрии в выявлении и картировании примеси железа в кремнии *p*-типа. При этом полностью бесконтактный и неразрушающий характер измерений обеспечил возможность дальнейшего исследования пластин другими методами, либо же их возвращения в технологическую линию.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. М.: Мир, 1984. 472 с.
2. Пилипенко, В.А. Методы и механизмы геттерирования кремниевых структур в производстве интегральных микросхем / В.А. Пилипенко [и др.] // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2013, № 2-3. – С. 43–57.

ЗОНДОВЫЕ ЗАРЯДОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ПРОИЗВОДСТВА БОЛЬШИХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ

К. Л. Тявловский[1], А. К. Тявловский[1], О. К. Гусев[1], Р. И. Воробей[1], А. Л. Жарин[1], А. И. Свистун[1], В. А. Пилипенко[2], А. Н. Петлицкий[2]

[1)] Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: nil_pt@bntu.by

[2)] ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца, 121А, 220108 Минск, Беларусь, e-mail: office@bms.by

Рассмотрено использование зондовых зарядочувствительных методов на основе сканирующего бесконтактного электрометрического зонда в неразрушающем контроле качества проведения технологических операций обработки полупроводниковых пластин диаметром до 200 мм. Контроль различных параметров поверхности полупроводниковой пластины (времени жизни неосновных носителей заряда, удельное поверхностное сопротивление ионно-легированных и диффузионных слоев) обеспечивается модификацией классического метода сканирующих электрометрических измерений, включающей дополнительные воздействия на образец (полупроводниковую пластину) оптическим излучением различных длин волн. Приведены краткие описания измерительных установок, реализующих разработанные методы измерений. Установки обеспечивают полностью неразрушающий контроль и визуализацию электрофизических параметров поверхности полупроводника и могут использоваться в межоперационном контроле производства больших интегральных схем.

Ключевые слова: полупроводниковая пластина; кремний; поверхность; неразрушающий контроль; зарядочувствительные измерения.

CHARGE-SENSITIVE PROBE METHODS IN TECHNOLOGICAL CONTROL OF BIG INTEGRATED CIRCUITS PRODUCTION

K. L. Tyavlovsky[1], A. K. Tyavlovsky[1], O. K. Gusev[1], R. I. Vorobey[1], A. L. Zharin[1], A. I. Svistun[1], V. A. Pilipenko[2], A. N. Petlitsky[2]

[1)] Belarusian National Technical University, Nezavisimosti Av. 65, 220013 Minsk, Belarus
[2)] JSC "INTEGRAL" – Holding Management Company, Kazintsa str., 121A, 220108 Minsk, Belarus
Corresponding author: K. L. Tyavlovsky (ktyavlovsky@bntu.by)

New charge-sensitive probe methods for technological control of big integrated circuit production are proposed on a basis of contactless scanning electrometry probe technique. To access different parameters of semiconductor wafer's surface including minor carrier lifetime and surface resistivity of ion-doped and diffusion layers, a classic scanning charge-sensitive probe technique was modified by augmentation of electrometric measurements with illumination of semiconductor surface at different wavelengths. The proposed methods are implemented in measurement installation designs described in the paper. The described installations provide completely non-destructive testing and visualization of semiconductor surface properties and can be used in the interoperational control of big integrated circuits production.

Key words: semiconductor wafer; silicon; surface; non-destructive testing; charge-sensitive measurements.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологии полупроводниковых интегральных схем, связанное с увеличением степени интеграции и уменьшением характерных размеров приборных структур, требует развития методов контроля приповерхностных слоев материалов с широким диапазоном характеристик, определяющих их применимость в данной технологии, и приборных структур с малой толщиной активных областей. Особенно остро стоит проблема диагностики состояния нескольких верхних атомных слоев поверхности при производстве полупроводниковых приборных структур больших интегральных схем (БИС) с субмикронными активными слоями. При этом качество технологического процесса характеризуется не только достигнутыми значениями электрофизических параметров поверхности полупроводниковой пластины, но и, в большей степени, однородностью пространственного распределения этих параметров по всей поверхности пластины.

Зондовые зарядочувствительные методы контроля, основанные на использовании сканирующего бесконтактного емкостного зонда в качестве первичного измерительного преобразователя, обеспечивают эффективное неразрушающее картирование электростатического потенциала или контактной разности потенциалов (КРП) поверхности полупроводника и при этом обладают высокой чувствительностью к любым дефектам и неоднородностям поверхности [1, 2]. Существенным преимуществом таких методов является то, что формирование измерительного сигнала происходит в пределах Дебаевской длины экранирования, что для кремния составляет несколько атомарных слоев и позволяет контролировать электрофизические свойства тонких диффузионных и ионно-легированных слоев независимо от свойств подложки. При этом, благодаря большой Дебаевской длине экранирования диэлектриков,

наличие на поверхности полупроводниковой пластины диэлектрических слоев не оказывает влияния на результаты контроля. Основным фактором, сдерживающим применение зондовых электрометрических методов, является сложность интерпретации результатов контроля, поскольку регистрируемый электростатический потенциал поверхности полупроводника является комплексным параметром, некоррелированно и сложным образом зависящим одновременно от ряда электрофизических параметров поверхности полупроводника [1].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для решения проблемы контроля конкретных электрофизических параметров поверхности полупроводниковой пластины были рассмотрены возможности модификации классических методов сканирующей зондовой электрометрии путем введения дополнительных неразрушающих воздействий на поверхность образца. Контролируемое использование дополнительных воздействий позволяет выделить влияние на измеряемый сигнал только контролируемого параметра. При этом наибольший интерес с точки зрения технологии производства БИС представляют такие параметры, как длина диффузии или время жизни неосновных носителей заряда (ННЗ) и удельное поверхностное сопротивление ионно-легированных и диффузионных слоев малой толщины. Результаты проведенных исследований показали, что наиболее целесообразным для решения данной задачи является использование дополнительных неразрушающих воздействий с целью локального изменения зарядового состояния поверхности полупроводниковой пластины, таких как освещение участка поверхности оптическим излучением различных длин волн заданной интенсивности.

Воздействие оптическим излучением на полупроводник приводит к возникновению эффекта поверхностной фотоЭДС, связанного с генерацией неравновесных носителей заряда (ННЗ) и проявляющегося в виде локального изменения электрического потенциала поверхности, которое может быть зафиксировано зондовым электрометрическим преобразователем. Поскольку одновременно с генерацией имеют место процессы диффузии и рекомбинации ННЗ, величина регистрируемой поверхностной фотоЭДС будет уменьшаться по мере удаления от точки воздействия, причем характер изменения поверхностной фотоЭДС связан с электрофизическими параметрами полупроводника, в частности, длиной диффузии ННЗ и удельным поверхностным сопротивлением, однозначной зависимостью. Это позволяет, используя известные математические модели, определять указанные электрофизические параметры на основе регистрации поверхностной фотоЭДС на различном удалении от места генерации ННЗ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты математического моделирования показали, что для определения длины диффузии ННЗ целесообразно воспользоваться зависимостью коэффициента поглощения оптического излучения в кремнии от длины волны излучения. Поскольку поглощение оптического излучения в веществе описывается законом Бугера-Ламберта-Бэра, различие коэффициентов поглощения α приводит к разному профилю генерации ННЗ по глубине для оптического излучения различных длин волн λ, а результирующая зависимость поверхностной фотоЭДС $V_p(\alpha)$ описывается законом вида:

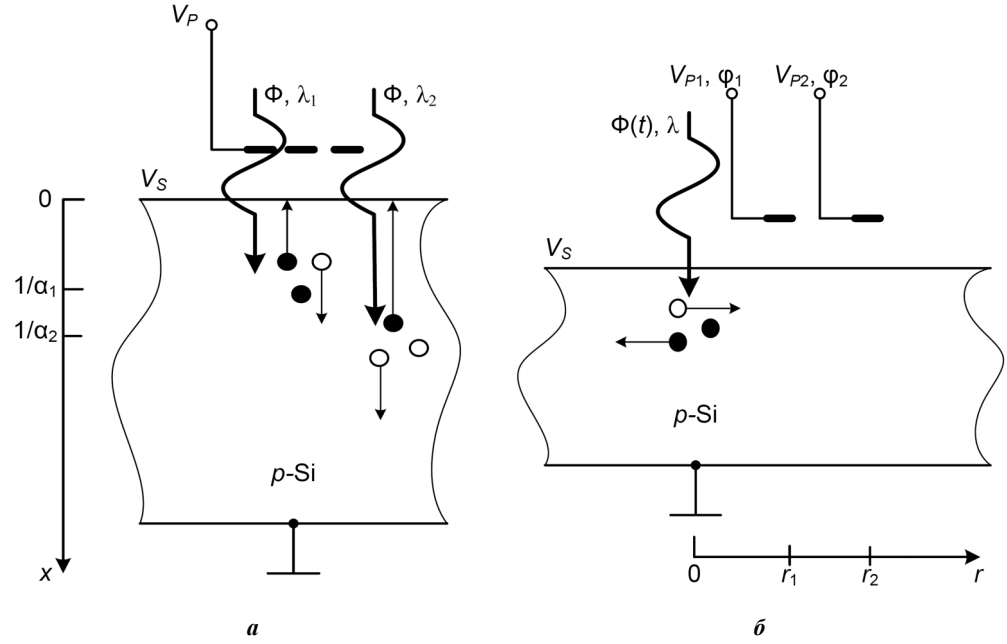
$$\frac{1}{V_P} \approx C_2 \left(L_n + \frac{1}{\alpha} \right), \tag{1}$$

где L_n – длина диффузии ННЗ; C_2 – константа, определяемая собственными параметрами полупроводника (концентрацией легирующей примеси, скоростью рекомбинации ННЗ и др.), температурой окружающей среды и плотностью мощности воздействующего оптического излучения Ф.

Теоретическое определение константы C_2 составляет трудноразрешимую задачу. В связи с этим разработанная методика измерений предусматривает поочередное освещение участка поверхности под полупрозрачным электродом емкостного электрометрического зонда оптическим излучением с длинами волн λ_1, λ_2, характеризующимися коэффициентами поглощения α_1, α_2, и регистрацию соответствующих значений поверхностной фотоЭДС V_{p1}, V_{p1} (рисунок 1*а*) с последующим расчетом значения длины диффузии ННЗ L_n по формуле:

$$L_n = \frac{V_{P2} \cdot \frac{1}{\alpha_2} - V_{P1} \cdot \frac{1}{\alpha_1}}{V_{P1} - V_{P2}}. \tag{2}$$

Для повышения достоверности получаемых результатов методика измерений предусматривает использование нескольких (до четырех) длин волн [2].

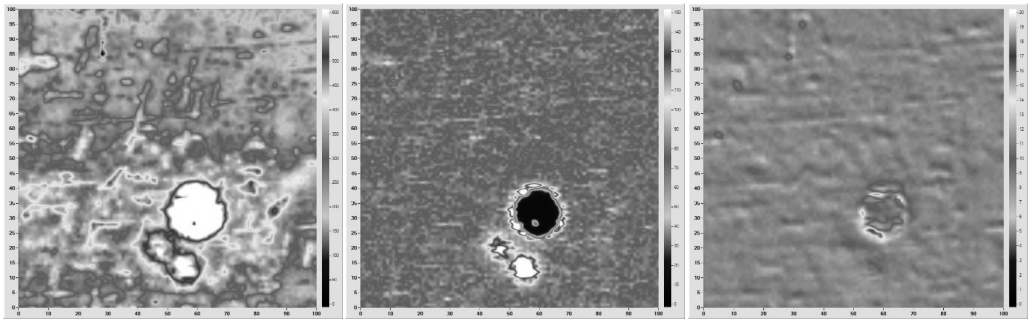


***а*) Измерение длины диффузии ННЗ L_n.**
***б*) Измерение удельного поверхностного сопротивления R_S**

Рисунок 1. – Схема измерения параметров ионно-легированных и диффузионных слоев полупроводника с использованием зондовых зарядочувствительных методов

Латеральное распределение поверхностной фотоЭДС определяется величиной удельного поверхностного сопротивления полупроводниковой пластины R_S. Математическая модель для данного случая отличается большой сложностью и требует для вычисления R_S системы из нескольких дифференциальных уравнений, решение которой возможно при условии, что плотность мощности оптического излучения Ф является переменной величиной, зависящей от времени. В рамках разработанной методики измерений последнее обеспечивается периодической модуляцией потока оптического излучения. Для измерений удельного поверхностного сопротивления используется чувствительный элемент специальной конфигурации, включающий несколько концентрических секторных электродов, отстоящих на различные расстояния r от точки воздействия модулированным оптическим излучением по оси чувствительного элемента. Данные электроды используются для регистрации амплитуд V_{P1}, V_{P2} и фазовых сдвигов φ_1, φ_2 на различных расстояниях r_1, r_2 от точки воздействия модулированным оптическим излучением (рисунок 1, *б*), а величина удельного поверхностного сопротивления R_S определяется путем решения системы уравнений с использованием быстродействующей микропроцессорной системы [3].

Разработанные методы контроля параметров ионно-легированных и диффузионных слоев полупроводника реализованы в конструкции разработанных в научно-исследовательской лаборатории полупроводниковой техники Белорусского национального технического университета измерительных установок СКАН-2015 и СКАН-2019. Установки обеспечивают картирование поверхности полупроводниковых пластин диаметром до 200 мм по параметрам поверхностного электростатического потенциала, длины диффузии ННЗ и удельного поверхностного сопротивления в диапазоне от 10 до 100 000 Ом/квадрат с визуализацией результатов картирования в виде цветного (с использованием условных цветов) или трехмерного изображения (рисунок 2).



а ***б*** ***в***

Рисунок 2 – Характеризация дефектов эпитаксиального слоя кремниевой пластины:
***а* – в режиме сканирующего зонда Кельвина (электростатический потенциал поверхности);**
***б* – в режиме измерения времени жизни ННЗ;**
***в* – в режиме измерения удельного поверхностного сопротивления**

Такое представление результатов измерений обеспечивает наглядную и оперативную оценку однородности распределения контролируемых параметров по поверхности пластины или выбранного участка ее поверхности, что позволяет использовать данные установки в технологическом контроле производства больших интегральных схем [4]. Отметим, что использование контактных зондовых методов для измерения удельного электрического сопротивления на слоях субмикронной толщины неприменимо [3]. Пространственное разрешение измерительных установок составляет величину не-

сколько более 0,1 мм, а применённые методы обработки измерительного сигнала и параметры дополнительных воздействий обеспечивают измерение параметров диффузионных и ионно-легированных слоёв толщиной от 0,1 до 10 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существенным преимуществом зондовых зарядочувствительных методов является их бесконтактность, что позволяет возвращать исследованные пластины в производственный процесс и исключает необходимость использования пластин-спутников. Это также обеспечивает возможность исследования «биографии» пластин в процессе технологии изготовления приборных структур, процессов модификации дефектов технологическими операциями, их влияния на параметры материала и приборных структур, и, в конечном итоге, на процент выхода годных приборов с учетом локализации отклонений контролируемых параметров материала от допустимых значений. В ходе эксплуатации установок практически подтверждена возможность контроля параметров ионно-легированных и диффузионных слоев субмикронной толщины, что недоступно другим неразрушающим методам контроля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Schroder, D.K. Semiconductor Material and Device Characterization / D.K. Schroder // Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, Inc. – 2006. – 790 p.
2. Характеризация электрофизических свойств границы раздела кремний-двуокись кремния с использованием методов зондовой электрометрии / В.А. Пилипенко [и др.] // Приборы и методы измерений. – 2017, Т. 8, № 4. – С. 344–356.
3. Зондовые электрометрические методы для измерения удельного электрического сопротивления ионно-легированных и диффузионных слоев / А.К. Тявловский [и др.] // Приборостроение: материалы 12 между-нар. науч.-техн. конф., Минск, 13–15 ноября 2019 г. / Белорус. нац. техн. ун-т ; редкол.: О. К. Гусев (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2019. – С. 36–38.
4. Influence of rapid thermal treatment of initial silicon wafers on the electrophysical properties of silicon dioxide obtained by pyrogenous oxidation / V.A. Pilipenko [et al.] // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2019. – V. 23, № 3. – P. 283–290. DOI: 10.1615/HighTempMatProc. 2019031122.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА С ГРАФЕНОМ

А. А. Хорт[1], А. А. Савицкий[2], Ю. С. Гайдук[2], Н. М. Лапчук[2], А. Е. Усенко[2], В. В. Паньков[2]

[1)] KTH Royal Institute of Technology, Stockholm 100-44, Sweden
[2)] Белорусский государственный университет, просп. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь
e-mail: j_hajduk@bk.ru

Методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей микроскопии, электронного парамагнитного резонанса исследована структура и морфология композиции оксида вольфрама с графеном. Оксид вольфрама был получен золь-гель методом, графен - методом горения в растворе. Сделан вывод о структурном разупорядочении и формировании более сложной дефектной структуры в образцах

композиций по сравнению с исходными оксидами. Высказаны предположения о природе парамагнитных центров с различными значениями *g*-факторов.

Ключевые слова: оксид вольфрама; графен; парамагнитные центры; газовые сенсоры.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF A GAS-SENSITIVE TUNGSTEN OXIDE COMPOSITION WITH GRAPHENE

A. A. Khort[1], A. A. Savitsky[2], Yu. S. Haiduk[2], N. M. Lapchuk[2], A. E. Usenka[2], V. V. Pankov[2]

[1)] KTH Royal Institute of Technology, Stockholm 100-44, Sweden
[1)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: Yu. S. Haiduk (j_hajduk@bk.ru)

Using the methods of x-ray phase analysis, scanning and transmission microscopy, electron paramagnetic resonance, the structure and morphology of the composition of tungsten oxide with graphene were studied. Tungsten oxide was obtained by the sol-gel method, graphene – by solution combustion synthesis. The conclusion is drawn about the structural disordering and the formation of a more complex defective structure in the samples of the compositions in comparison with the initial oxides. Assumptions are made about the nature of paramagnetic centers with different values of *g*-factors.

Key words: tungsten oxide; grapheme; paramagnetic centers; gas sensors.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее исследовалась структура и газочувствительные свойства оксидных композиций WO_3-In_2O_3 [1] и WO_3 с добавкой углеродных нанотрубок [2]. Композиции были получены золь-гель методом. В первом случае композиция использована для создания чувствительных сенсоров диоксида азота, а композиция WO_3 с углеродными нанотрубками – для изготовления чувствительных сенсоров диоксида азота и горючих газов. В настоящей работе представлены результаты исследования газовой чувствительности WO_3 с добавкой графенометаллического композита [3]. Чувствительность данного материала к NO_2 и парам органических растворителей в сопоставимых условиях (на образцах в виде газопористых таблеток) превышает чувствительность исследованных ранее материалов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Получение WO_3 золь-гель методом описано в [2, 3]. Графено-металлический композит Gr_{Cu} с содержанием наночастиц металла не более 25 % мас был получен методом горения в растворе (ИТМО им. А.В. Лыкова) и введен в гель вольфрамовой кислоты на стадии сушки на воздухе при $T < 100$°C.

Таблетки диаметром 10 мм, толщиной 3,5 мм, массой 0,7–0,8 г прессовались из порошка ксерогеля вольфрамовой кислоты с добавкой 2 % мас Gr_{Cu} с применением канифоли в качестве органического связующего. Давление гидравлического пресса составляло 150 кПа. После спекания таблеток на воздухе при 450 °C (2 ч) на обе поверхности наносилась серебряная паста для улучшения электрического контакта. Электрическое сопротивление образцов измеряли в интервале 100–250 ºC двухзондовым методом в корундовой ячейке, помещенной в трубчатую печь с терморегулято-

ром. Сенсорный отклик S определяли как $S = R_a/R_g$ для паров органических растворителей и как $S=R_g/R_a$ для диоксида азота, где R_a – сопротивление образца на воздухе, R_g – сопротивление в газовой среде.

Рентгенографические исследования проводились при помощи дифрактометра ДРОН–3 (Co-Kα–излучение). ОКР (размер кристаллитов) определяли по формуле Дебая–Шеррера. ИК-спектры записывали на спектрометре AVATAR 330 (Thermo Nicolet) в области волновых чисел (ν) 400–4000 $см^{-1}$ с точностью ± 1 $см^{-1}$. Запись производили методом диффузионного отражения при помощи приставки Smart Diffuse Reflectance.

Метод СЭМ применяли для изучения структуры поверхности поликристаллических и плёночных образцов. Образцы изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO 1420. Одновременно методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализ) определяли соотношение концентрации атомов металлов в образцах. Метод ПЭМ применяли для изучения размеров и морфологии структуры композиций на микроскопе Hitachi H-800 с ускоряющим напряжением 200 кэВ.

Спектры ЭПР образцов регистрировались на спектрометре RadioPan SE/X–2543 с резонатором H_{102} в X-диапазоне при комнатной температуре. Частота модуляции магнитного поля составляла 100 кГц, амплитуда – 0,1 мТл. Частота СВЧ излучения в резонаторе ~ 9,3 ГГц контролировалась частотомером, поляризующее магнитное поле – датчиком ядерного магнитного резонанса. Для контроля изменения добротности резонатора использовался закрепленный на его стенке ориентированный монокристалл рубина (Al_2O_3:Cr).

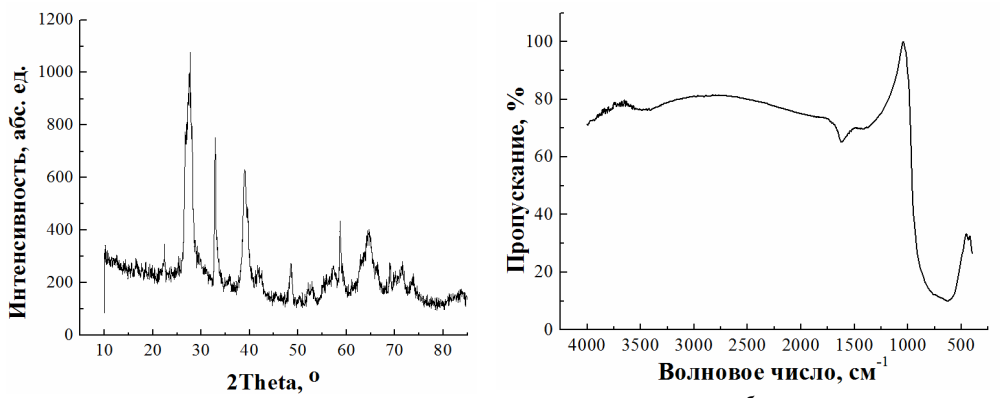
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, высушенный при 20 °С ксерогель, представляет собой гидратированную вольфрамовую кислоту ($H_2WO_4 \times H_2O$). После 2 часовой термообработки при 450 °С на приведенных на рис. 1, *а* рентгенограммах появляются пики, относящиеся только к моноклинной структуре WO_3. Рентгенограммы характеризуются сильно уширенными полосами характеристических пиков, с размерами ОКР d = 7–8 нм (для WO_3 без добавки в тех же условиях отжига – d = 38 нм).

Полосы поглощения на ИК-спектре (рис. 1, *б*) связаны с колебаниями адсорбированной воды. Полоса поглощения вблизи 3500 $см^{-1}$, вероятно относится к поглощению структурных ОН-групп. Наличие остаточных поверхностных ОН-групп в порошках WO_3, содержащих добавку Gr_{Cu} также способствует повышенной газоадсорбционной активности материала.

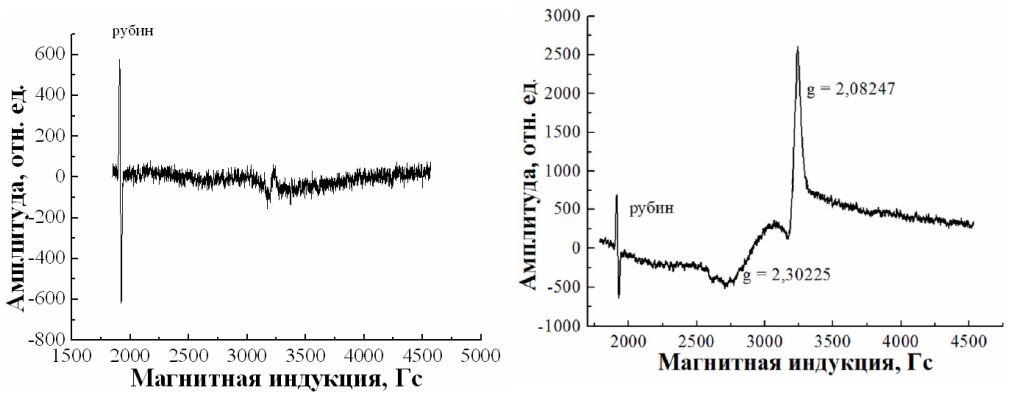
Записанный при комнатной температуре и приведенный на рис. 2 спектр ЭПР порошка индивидуального WO_3, прошедшего термообработку при 450 °С (2 ч) содержит единственный слабовыраженный узкий сигнал с g = 2,0753 и шириной 43,93 Гс.

Материал с добавкой Gr_{Cu} (см. рис. 2, *б*) после отжига при 450 °С, 2 ч содержит значительное количество парамагнитных дефектов, которые фиксируются методом ЭПР при комнатной температуре и отсутствуют в порошке WO_3 без добавки. В частности, обнаруживаются широкая линия с g = 2,30225 (резонансное поле $H_{рез.}$ = 2891,55 Гс, ширина линии ΔH = 338,92 Гс) и узкая линия с g = 2,08247 (резонансное поле $H_{рез}$ = 3196,72 Гс, ширина линии ΔH = 73,83 Гс).



а *б*

Рисунок 1. – Спектр РФА (а) и ИК-спектр (б) композита WO3/GrCu (2 % мас)



а *б*

Рисунок 2. – Обзорный спектр ЭПР при 300 К: *а*) WO_3, *б*) WO_3/GrCu (2 % мас.), 450 °С, 2 ч

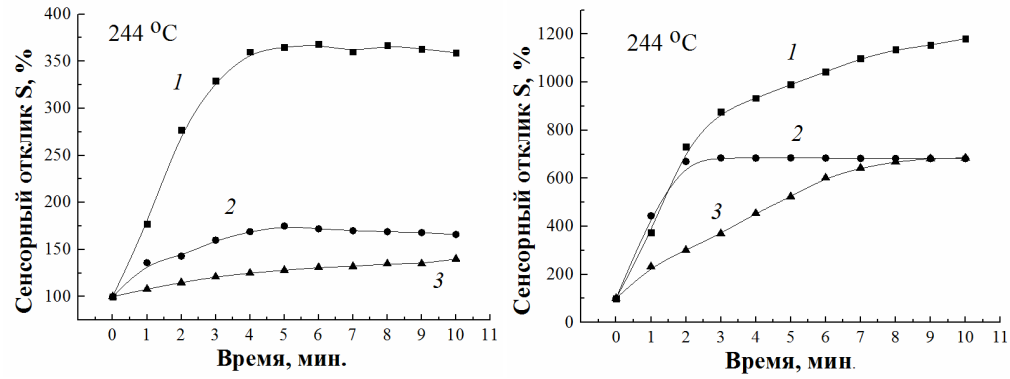
Сигналы, соответствующие узкой линии по значению g-фактора, является характерным для дырочных центров и их ассоциатов, анион-радикальных форм кислорода, а также для *F*-центров (электронов, локализованных на электронной вакансии). Заметное отклонение фактора Ландэ от g_e для сигнала, соответствующего широкой линии, может свидетельствовать в пользу образования частично восстановленных соединений вольфрама.

На рис. 3 представлены зависимости сенсорного отклика образцов WO_3 и WO_3 с добавкой графенометаллического композита для ряда газовоздушных смесей от времени воздействия газовой смеси. Во всех случаях наблюдается заметное (в 3 и более раз) возрастание сенсорного отклика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в оксид вольфрама получаемый золь-гель методом добавки графенометаллического (медь + никель) композита приводит к существенному возрастанию чувствительности к газам окислительной и восстановительной природы. Исследование методом ЭПР подтверждает выводы о структурном разупорядочении и формировании сложной дефектной структуры в полученном материале. Значительное уве-

личение концентрации парамагнитных дефектов в оксиде вольфрама является одной из непосредственных причин увеличения их газоадсорбционной активности. Другими причинами возрастания газовой чувствительности является уменьшение размеров кристаллитов и, как следствие, увеличение удельной поверхности, а также присутствие после отжига остаточных поверхностных ОН-групп.



а *б*

Рисунок 3. – Сенсорный отклик образцов различного состава: *а*) WO_3, *б*) WO_3 + 2 % мас. Gr_{Cu}: *1* – 45 000 ppm ацетона; *2* – 45 000 ppm изопропанола; *3* – 4 ppm NO_2 (в воздухе)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Haiduk Yu. S. Study of WO_3–In_2O_3 nanocomposites for highly sensitive CO and NO_2 gas sensors / Yu. S. Haiduk [at al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2019. – Vol. 273. – P. 25–31 https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.023.
2. Гайдук Ю. С. Газовые датчики на основе композиции оксида вольфрама и многостенных углеродных нанотрубок / Ю. С. Гайдук [и др.] // Приборы и методы измерений. 2016. – Т. 7, № 1. С. 127–138.
3. Khort A. A. Graphene@metal nanocomposites by solution combustion synthesis / A. A. Khort [at al.] // Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 59, Is.9, P. 6550–6565. https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00673.

ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ. РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

APPROACHES TO SIMULATION OF INTERACTION OF CONCENTRATED SOLAR RADIATION WITH MATERIALS

M. S. Payzullakhanov[1], Zh. Z. Shermatov[1], E. Z. Nodirmatov[1], O. T. Rajamatov[1], F. N. Ernazarov[1], M. T. Sulaimanov[1], F. Nurmatov[1], Sh. Y. Makhmudov[1], N. N. Cherenda[2]

[1)] Material sciences institute SPA "Physics-Sun" Academy of Sciences Republik of Uzbekistan, fayz@bk.ru, shermatov-82@bk.ru

[2)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus, cherenda@bsu.by

Corresponding author: Zh. Z. Shermatov (shermatov-82@bk.ru)

The features of the interaction of concentrated solar radiation with materials are analyzed. The principles of approaches to modeling such interaction with allowance for the spectral composition of radiation are revealed.

Key words: solar furnace; melt; cooling; disparity; qwenching.

INTRODUCTION

The Big Solar Furnace (BSP) in Parkent region (Uzbekistan) is a unique tool for conducting full-scale research in the field of high-temperature synthesis of materials, carrying out high-temperature researches and testing of various materials and components of special equipment. BSP is an optical-mechanical complex with automatic control systems, consisting of a heliostat field (62 heliostats) and a parabolic concentrator, forming a stationary high-density energy flow in the focal zone of the concentrator (up to 600 W/cm^2). The total reflecting surface of the heliostat field is 3020 m², the concentrator is 1840 m². The width of the concentrator is 54 m, the height is 42 m. The temperature at the focus of the concentrator exceeds 3000 °C. It is possible to cool the melt at different speeds.

To the present time a systematic study of the synthesis of composition oxide systems of higher refractoriness from the melt has been carried out on the BSP. The question of the synthesis of materials from a melt obtained by exposing a substance to high-density concentrated light radiation in which compounds are formed during reactions in melts is widely studied, and then this state is fixed by quenching [1–4]. Almost the entire group of materials of various classes – high refractory oxides, glasses, and glass metals – were synthesized on the BSP. This made a possible to identify the features of the effect of concentrated solar radiation (CSR) on the properties, and accordingly take a step along the path of directed synthesis. It was revealed that as the flux density increases, an increase in the homogeneity of the melt is observed. With increasing of flux density and melt holding time, the apparent density of the material were increased (figures 1 and 2).

METODOLOGY

A decrease in abrasion was also observed with increasing flux density of concentrated solar radiation (Fig. 3). With increasing of flux density during glass synthesis, mechanical strength and deformation under load are improved.

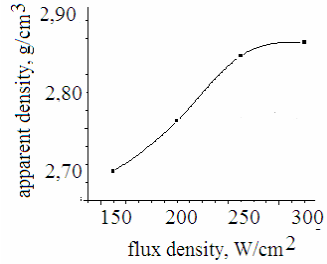


Figure 1. – Dependence of apparent density of pyroxene material samples on flux density

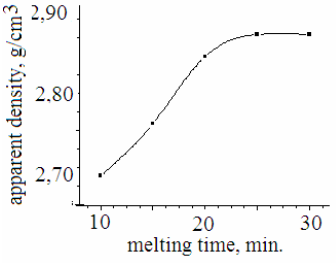


Figure 2. – Dependence of the apparent density of pyroxene material samples on the melt holding time at 300 W/cm^2

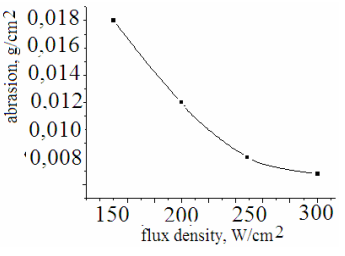


Figure 3. – Dependence of the abrasion of the pyroxene material on the flux density

This may be due to the perfection of the structure, the type of crystalline and glass phases, and their relative amount. As a rule, during synthesis under the influence of concentrated solar energy, a more highly symmetric structure is stabilized.

Accordingly, prerequisites are created for the stability of materials at higher temperatures. The materials are characterized by high purity - during the melting process, purification occurs due to evaporation and diffusion into the skull area. The use of ultrafast hardening technique has shown the possibility of controlling the process of formation of the required crystalline structure and dispersion.

RESULTS AND DISCUSSION

Powders <5 microns in size were obtained, and ceramics based on them are characterized with an unusual change in heat resistance and mechanical strength.

The use of solar energy in relation to the production of materials of higher refractoriness was first carried out by Japanese and French scientists. For this purpose, small-capacity Solar Furnaces were built in Japan, and subsequently, taking into account this experience, the Large Solar Furnace was created in France.The results obtained by French researchers were quite interesting and promising from both a scientific and a practical point of view. In the scientific plan, oxide and some non-metallic systems with melting points above 2000 °C in an oxidizing atmosphere were studied, which is difficult to achieve using traditional techniques. It was found that as a result of exposure to solar radiation, the mechanical, optical characteristics and a number of other functional parameters of materials are significantly improved.

Despite the many years of experience and sufficient scientific and experimental material in this area, little attention has been paid to the study of the physical foundations of the processes of interaction of concentrated solar radiation with matter and the mathematical modeling of these processes.

Researches and literature analysis showed that knowledge of the physical basis of the processes of interaction of concentrated solar radiation with matter plays an important role in the synthesis and heat treatment of materials. However, due to the complexity, this prob-

lem has not been practically studied; there is very scarce data both in terms of interpreting physical processes and in terms of constructing a mathematical model. Therefore, the study of this problem is an urgent task of our time.

It should be noted that the structure of substances cannot yet be fully described, statistical parameters (enthalpy, entropy) do not allow tracking the local evolution of a substance under the influence of radiation, although it has long been proposed to transfer the formalism of the coherence theory to the description of matter [5]. For radiation, in such experiments as interference, diffraction, polarization, dispersion, the wave properties of light are manifested and wave characteristics are used to describe light: λ, ν (spectral composition of radiation). In the effects of quantum optics, such as thermal radiation, the photoelectric effect, the photochemical effect of light, the pressure of light, the Compton effect, light manifests itself as a particle and particle characteristics are used to describe it - mass, momentum. The development of optics, the totality of optical phenomena, showed that the continuity properties characteristic of the electromagnetic field of a light wave should not be opposed to the discrete properties characteristic of photons. Light has complex wave-particle properties, i.e. possesses both wave and quantum properties - particle-wave duality (duality) of the properties of light. As for matter, in some cases its quantum nature is manifested - under the influence of the radiation field, transitions occur between the energy levels of the particles of which this substance consists. This usually occurs when the radiation frequency coincides with the transition frequency.

The same effects occur during interband absorption in semiconductors and dielectrics, when electron-hole pairs are produced, or during impurity absorption, when an electron is generated in the conduction band or a hole in the valence band. In this case, one has to resort to a quantum-mechanical description. If the quantum nature of the substance does not appear, then it is much easier to consider on the basis of the classical description, using macroscopic characteristics, such as dielectric constant, magnetic constant, conductivity, etc. When it comes to the interaction of radiation with matter, a semi-classical description is often used: the substance is considered as a quantum system and the corresponding physical quantities are replaced by operators, and the radiation field is considered classically, based on Maxwell's equations.

The main problem is, of course, the lack of a single formalism for the simultaneous description of both matter and radiation. This is especially true for the situation when the phenomenon occurs in the region that is transitional from quantum-mechanical to classical scales, which is characteristic of most optical phenomena, as was recently shown in the modern theory of quantum measurements [6]. Hence the complexity of the problem. In this sense, the problem of creating a theory of the process of the interaction of radiation with matter is very far from its solution.

It is well known that the electromagnetic field in any medium in the classical description is determined by setting the vectors of electric strength E and magnetic H fields, as well as vectors of electric D and magnetic induction B (Maxwell's equation). The Maxwell equations themselves do not form a closed system, on the basis of which it would be possible to calculate the fields in the crystal. These equations reflect only the influence of the crystal on the propagation of electromagnetic radiation in it. In its most general form, this dependence is determined by the equations of quantum mechanics that describe the effect of an electromagnetic field on the motion of crystal charges. However, the solution of these

equations and finding on their basis the functional relationship between the physical characteristics of the crystal and the field strengths is a very difficult task.

One of the options for constructing the achievement of such a goal may be to use the formalism of statistical physics and fluid theory. By the way, we note that the use of the theory of integral, and, in particular, Fourier, transformations in statistical physics and fluid theory allows us to talk about an analogy between the phenomena described in them with the processes of wave field formation in Fourier optics and apply a number of results , for example, in computer optics [7].

CONCLUSION

Thanks to the advent of lasers, the theory of the interaction of radiation with substances received a certain impetus to development. For some types of lasers and substances, mathematical models of these processes have been developed. The literature contains the development of a mathematical model and an algorithm for calculating the temperature distribution in complex multilayer systems under the influence of laser radiation. These models are based on the finite-difference method and take into account the anisotropy of the optical and thermal parameters of the structure of materials. Typically, the model is two-dimensional and non-stationary and allows you to simulate the interaction of various types of laser with substances.

REFERENCES

1. R. Yu. Akbarov and M.S. Paizullakhanov. Characteristic Features of the Energy Modes of a Large Solar Furnace with a Capacity of 1000 kW // Applied Solar Energy, 2018, Vol. 54, No. 2, pp. 99–109.
2. M.S. Payzullahanov. Particularities of the syntheses BaTiO3 in the field of concentrated light energy. Horizon Research Publishing, USA Manuscript ID: 16200286. 2013, No. 27.
3. M.S.Paizullakhanov, Sh.R. Nurmatov, Zh.Z. Shermatov. Barium and strontium titanates synthesized in a field of concentrated light energy. Glass and ceramics. 2013, No. 6, p.123–125.
4. M.S.Paizullakhanov, SA Faiziev, SR Nurmatov, ZZ Shermatov. Synthesis features of barium titanate in the field of concentrated light energy//Applied Solar Energy 49 (4), 248–250.
5. Delone NB The interaction of laser radiation with matter. - M.: Science, - 1989. –280 p.
6. Kadomtsev B. B. Dynamics and information. 2nd ed. - M.: Editorial Board of Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 1999. – 400 p.
7. Soifer V.A., Kotlyar V.V., Doscolovich L.L. Iterative methods for diffractive optical elements computation / - London: Taylor & Francis Ltd., 1997 –240 p.

THE LUMINESCENCE CENTER WITH ZPL AT 468 nm IN CVD DIAMONDS

A. M. Zaitsev[1,2], N. M. Kazuchits[3], K. S. Moe[2]

[1)] The College of Staten Island / CUNY, 2800 Victory Blvd., Staten Island, NY 10312, USA
[2)] Gemological Institute of America, 50 W 47th, New York, NY 10036, USA
[3)] Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030, Minsk, Belarus
Corresponding author: A. M. Zaitsev (amzaitsev@gmail.com)

It is shown that the luminescence center with zero-phonon line at 468 nm commonly seen in spectra of CVD-grown diamonds is associated with the vacancy clusters. Based on the results of the measurements performed on several samples doped with nitrogen we could make an assumption that the defects responsible for the 468 nm center are complexes

of nitrogen, hydrogen and vacancies in negative charge state. These complexes are located at the walls of vacancy clusters. Taking into account high luminescence efficiency of the 468 nm center, we anticipate that this center could be used for detection of trace concentrations of vacancy clusters in CVD diamonds.

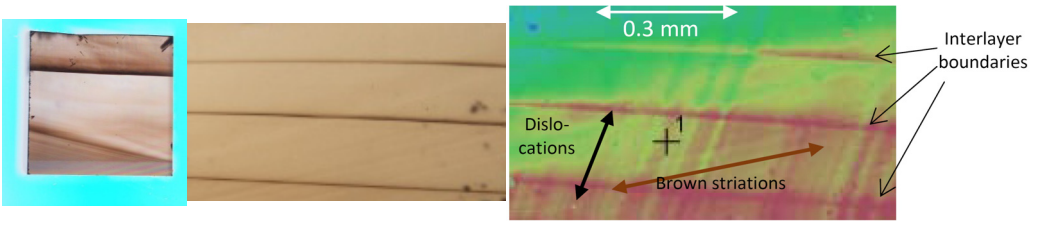
Key words: CVD-grown diamonds; the vacancy clusters; the luminescence; strong electron-phonon interaction; complexes of nitrogen; hydrogen and vacancies.

INTRODUCTION

Brown is a common color of as-grown CVD diamonds. It is especially intense in diamonds grown at high growth rate and when nitrogen is added to the growth gas. Vacancy clusters are thought be the defects responsible for the brown color in natural and CVD diamonds [1–3]. This unwanted coloration has always been a matter of concern. Thus, the methods of the reduction (eventually elimination) of brown color as well as the evaluation of the brown color intensity are the subjects of attention of researchers and technologists dealing with CVD diamonds. Intensity of brown color can be measured using optical absorption. However, due to the limited sensitivity of commercial optical absorption spectrometers, more sensitive methods of the detection of traces of brown coloration have to be developed. Below, we show that the luminescence center with zero-phonon line (ZPL) at 467.7 nm at liquid nitrogen temperature (468 nm center), which is common for CVD diamonds [4], is closely related to the brown color and this center can be used as a very sensitive indicator of the presence of vacancy clusters.

EXPERIMENTAL

Single crystal CVD diamonds of brown color grown in GIA CVD Diamond Lab using PLASSYS150 2.45 GHz microwave plasma reactor were studied. The diamonds were grown in hydrogen plasma with addition of 5 % of methane. Some samples were grown with addition of nitrogen at concentrations from 10 to 200 ppm. The diamonds were grown as blocks in several layers to a total thickness from 3 to 4 mm. The as-grown blocks were cross-sectionally cut in sample plates. Optical image of one of the samples is shown in Fig. 1, *a*.



a ***b*** ***c***

Figure 1. – (*a*) Optical image of CVD diamond sample showing typical distribution of brown color. (*b*) Optical image of an area with brown striations and boundaries between growth layers. (*c*) Distribution of luminescence intensity of 468 nm center over the area shown in (*b*). In (*c*), red color corresponds to high luminescence intensity, while green color shows areas of low luminescence intensity

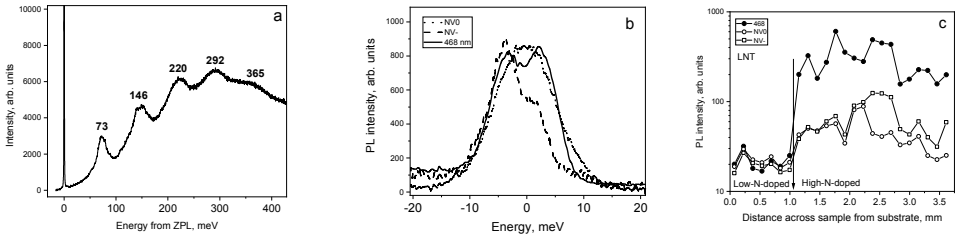
Distribution of brown color is highly non-homogeneous forming linear striations and diffused areas (Fig. 1, *a*). The luminescence imaging reveals that the intensity of the 468 nm center follows the brown striation pattern (brown arrow) simultaneously forming other stria-

tions along direction close to the perpendicular with respect to the growth surface (black arrow) (Fig. 1, *b*, *c*). Thus, the 468 nm center luminescence is the most intense at the intersections of these two types of striations. These other striations look very similar to the bundles of dislocations formed in CVD diamonds grown on (100)-oriented substrates [5–7].

Comparative studies of the intensity distributions of 468 nm center and NV centers revealed their strong correlation, the closest correlation being with NV^- center (ZPL at 637 nm). This correlation suggests that 468 nm center probably relates to nitrogen-containing defects in negative charge state. The electron-phonon spectrum of the 468 nm center is shown in Fig. 2, *a*. The strong electron-phonon interaction in 468 nm center is determined primarily by quasilocal vibration of energy 73 meV [4]. The spectral positions of the electron-phonon bands in its spectrum are precisely equidistant suggesting weak interaction with lattice phonons. Relatively high energy of the quasilocal vibrations is suggestive of the involvement of light atoms, e.g. hydrogen.

ZPL of 468 nm center considerably broadens and even splits in diamonds with intense brown color suggesting that the defects responsible for 468 nm center are "soft", contain vacancy and are located in highly stressed crystal lattice (Fig. 2, *b*). The two-component splitting pattern is similar to that of NV^- center.

In nitrogen-doped samples, the intensity of 468 nm center follows the intensity of NV centers (Fig. 2, *c*). However, in the highly-doped layers, the 468 nm center is over-proportionally stronger than NV centers. This may suggest that the intensity of the 468 nm center is a product of three parameters: the total nitrogen concentration, the concentration of nitrogen donors and the concentration of vacancy clusters.

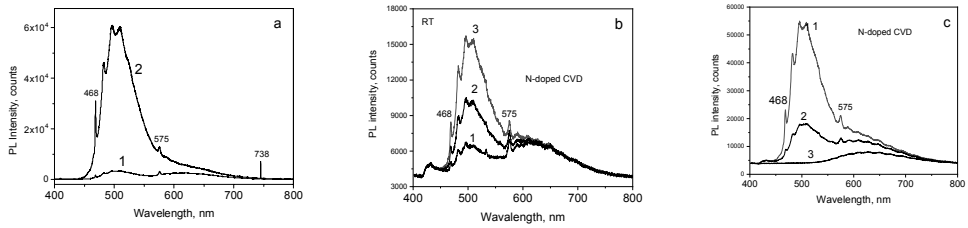


a ***b*** ***c***

Figure 2. – (*a*) Spectral structure of the electron-phonon band of the 468 nm center. (*b*) Distortion of ZPLs of 468 nm, NV^0 and NV^- centers in dark brown CVD diamond. (*c*) Luminescence intensities of NV^0, NV^- and 468 nm centers measured across N-doped CVD sample. Vertical arrow shows the boundary between low-doped and high doped layers. All measurements at liquid nitrogen temperature

Peculiarities of 468 nm center are its presence in actually any CVD diamonds including visually colorless (Fig. 3, *a*), the strong stimulation of its intensity by UV irradiation in nitrogen-doped diamonds (Fig. 3, *b*), and the complete quenching by relatively low temperatures (Fig. 3, *c*).

The thermo- and photo-chromic behavior of the 468 nm center resembles that reported for the brown color absorption, NVH center and the concentration of neutral and positively charged nitrogen. This suggests that the 468 nm center is directly involved in the process of the charge transfer between the vacancy clusters and nitrogen donors.



a *b* *c*

Figure 3. – Dependence of luminescence intensity of 468 nm center on (*a*) intensity of brown color: *1* - near colorless, *2* - dark brown (measurements at room temperature); (*b*) time of exposure to UV irradiation, *1* – 2 s, *2* – 7 s, *3* – 162 s (measurements at room temperature); (*c*) measurement temperature, *1* – 20°C, 2 – 50 °C, *3* – 200 °C. All measurements with excitation at wavelength 360 nm

Natural brown diamonds have a number of ZPLs at wavelengths close to 468 nm. However, none of them has been identified as the 468 nm center seen in CVD diamonds. This suggests that there is a substantial distinction between the vacancy clusters in natural and CVD diamonds. We assume that the culprit is the hydrogen, which fills vacancy clusters in CVD diamond during growth. In natural diamonds, vacancy clusters are essentially hydrogen-free. Thus, the involvement of hydrogen in atomic structure of the defects responsible for 468 nm center is possible.

Optical absorption of the 468 nm center is not detected even in dark brown samples. Small concentration might seem to be an obvious explanation. However, strong luminescence of the 468 nm center in these diamonds is a contradicting fact. The recharging of the defects from negative to neutral charge state during intracenter photoexcitation could be an alternative explanation.

The available experimental data allow us to assume that the defects responsible for the 468 nm luminescence center of brown CVD diamonds are nitrogen-vacancy-hydrogen complexes residing at vacancy clusters. When in negative charge state, these defects produce 468 nm luminescence center.

CONCLUSION

The vacancy clusters responsible for brown color of CVD diamonds are luminescence active. We assume that this activity is the result of formation in the vicinity of vacancy clusters, or even may be at their surface, the nitrogen-vacancy-hydrogen complexes which produce optical center with ZPL at 468 nm. Since nitrogen and hydrogen are impurities in any CVD diamond, the 468 nm center always appears once vacancy clusters are formed. From our experience, the 468 nm center is detected in luminescence spectra of practically any as-grown CVD diamond. High luminescence efficiency of the 468 nm center suggests that it can be used as a very sensitive indicator of the presence brown color.

REFERENCES

1. N. Fujita, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon, Large spherical vacancy clusters in diamond – Origin of the brown colouration? Diamond & Related Materials, 18 (2009) 843–845.
2. L. S. Hounsome, R. Jones, P. M. Martineau and D. Fisher M. J. Shaw, P. R. Briddon, S. Öberg, Origin of brown coloration in diamond, PHYSICAL REVIEW B 73, 2006 125203-(1-8).
3. R. Jones, Dislocations, vacancies and the brown colour of CVD and natural diamond, Diamond & Related Materials 18 (2009) 820–826.

4. K. Iakoubovskii and G. J. Adriaenssens, Optical studies of some interstitial-related centers in CVD diamond, Phys. Stat. Sol. (a), 181 (2000) 59–64.
5. P. M. Martineau, S. C. Lawson, A. J. Taylor, S. J. Quinn, D. J. F. Evans and M. J. Crowder. Identification of synthetic diamond grown using chemical vapour deposition (CVD), Gems and Gemology, (2004) Vol. 40, p. 2–25.
6. P. M. Martineau, M. P. Gaukroger, K. B. Guy, S. C. Lawson, D. J. Twitchen, I. Friel, J. O. Hansen, G. C. Summerton, T. P. G. Addison and R. Burns, High crystalline quality single crystal chemical vapour deposition diamond, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 364205 (8pp).
7. A. Muchnikov, U. F. S. Haenens-Johansson, S. Stoupin, L. C. Loudin, A. M. Zaitsev, "Study of multi-layered thick single-crystal CVD diamond", (2018), GIA lab report, (unpublished).

ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА HPHT АЛМАЗОВ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ И ОТЖИГА

И. И. Азарко[1], И. А. Карпович[1], О. В. Игнатенко[2], А. В. Коновалова[2], А. В. Колесникова[1]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: azarko@bsu.by
[2)] Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь

Изучено влияние облучения ускоренными электронами с энергией 6 МэВ и последующего отжига на парамагнитные свойства пластинок алмаза, вырезанных из кристаллов, синтезированных методом HPHT в системах Fe-Ni–C. Установлено, что для всех исследованных образцов наблюдается рост интенсивности сигнала С-дефекта уже при флюенсе $1{,}5\cdot10^{17}$ эл/см^2, а также сигналов, ответственных за наличие примесного никеля. Спектры ЭПР облученных электронами пластинок алмаза после вакуумного отжига вернулись к исходным значениям.

Ключевые слова: HPHT алмазы; ЭПР; электронное облучение; вакуумный отжиг.

PARAMAGNETIC PROPERTIES OF HPHT DIAMONDS AFTER IRRADIATION WITH ACCELERATED ELECTRONS AND ANNEALING

I. I. Azarko[1], I. A. Karpovich[1], O. V. Ignatenko[2], A. V. Konovalova[2], A. V. Kolesnikova[1]

[1)] Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030, Minsk, Belarus
[2)] Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science, P. Brovki str, 19, 220072 Minsk, Belarus
Corresponding author: I. I. Azarko (azarko@bsu.by)

The effect of the fluence of accelerated electrons with an energy of 6 MeV on the paramagnetic properties of diamond crystals synthesized by the HPHT method in the Fe – Ni – C was studied. It was found that for diamonds, a sharp increase in the intensity of the signal from the C-defect was observed at a fluence of $1.5\cdot10^{17}$ el/cm^2, as well as a change in the saturation power for the central signal component.

Key words: HPHT diamonds; ESR; accelerated electrons; vacuum annealing.

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз привлекает внимание многих исследователей не только как драгоценный камень, но и благодаря его кристаллической структуре. Исследование парамагнитной системы HPHT алмазов позволит расширить сферу практического использования синтетических алмазов как в сфере ювелирной промышленности, так и в производстве электронных приборов, способных работать в экстремальных условиях.

Одним из основных методов выращивания синтетических алмазов является метод высоких температур и высоких давлений – HPHT. Суть метода сводится к искусственному воссозданию природного процесса роста алмазных кристаллов при давлении от единиц ГПа и температуре порядка 1500°C [1]. Наряду с задачей роста крупных структурно-совершенных кристаллов алмаза проблема влияния технологических примесей и обусловленных ими эффектов в свехтвердой матрице на физические свойства полученных материалов имеет первоочередное значение при разработке научных направлений наноэлектроники.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной работе продолжено исследование HPHT алмазов, облученных ускоренными электронами с энергией 6 МэВ. Синтез алмазов осуществлялся в условиях, описанных в работе [2]. Из кристаллов алмаза, с большим содержанием азотной примеси в виде P1-центров, т.е. одиночных атомов азота в узлах кристаллической решетки, были вырезаны пластинки желтого цвета. В спектрах ЭПР исходных образцов, зарегистрированных при температуре жидкого азота помимо сигналов от P1-центров присутствовали также сигналы от парамагнитного никеля. Далее было проведено облучение высокоэнергетичными электронами с набором доз от $1{,}5\cdot10^{17}$ эл/см^2 до 3,0 10^{18} эл/см^2, и последующий отжиг при высокой температуре в условиях вакуумной откачки. В спектрах ЭПР облученных высокоэнергетичными электронами пластинок алмаза помимо парамагнитных сигналов от одиночных атомов азота и никеля в положении замещения наблюдается сигнал от обменно-связанных атомов азота [3]. Воздействие радиации на кристаллы алмазов исследовалось нами ранее при больших и малых флюенсах нейтронов когда концентрация введенных дефектов, например, вакансий, была гораздо выше или сопоставима количества собственных дефектов [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке представлены зависимости интенсивности сигнала центральной и боковой компонент P1-центров от мощности СВЧ для исходных пластинок алмаза, после электронного облучения дозами от $3\cdot10^{17}$ эл/см^2 до $3\cdot10^{18}$ эл/см^2 и затем оттоженных. При облучении образцов с флюенсом $3\cdot10^{17}$ эл/см^2 для центральной и боковой компонент наблюдался рост интенсивности сигнала ЭПР при уменьшении ширины линии, при этом мощность насыщения данных сигналов также увеличивалась до 1,5 мВт. При дальнейшем увеличении флюенса до $3\cdot10^{18}$ эл/см^2 продолжалось увеличение интенсивности только центральной компоненты сигналов при уменьшении ширины линии, а интенсивности сигнала боковых компонент C-дефекта уменьшились.

Следует отметить, что уже при дозе облучения $3\cdot10^{17}$ эл/см^2 наблюдается обратный рост интенсивности центрального сигнала при мощностях СВЧ излучения бо-

лее 15 мВт, что может быть связано с увеличением оборванных углерод-углеродных связей. С увеличением дозы видно сглаживание графиков, что связано с уменьшение интенсивности пика P1-центра и ростом числа вакансий, захваченных одиночными атомами азота, находящимися в узлах кристаллической решетки.

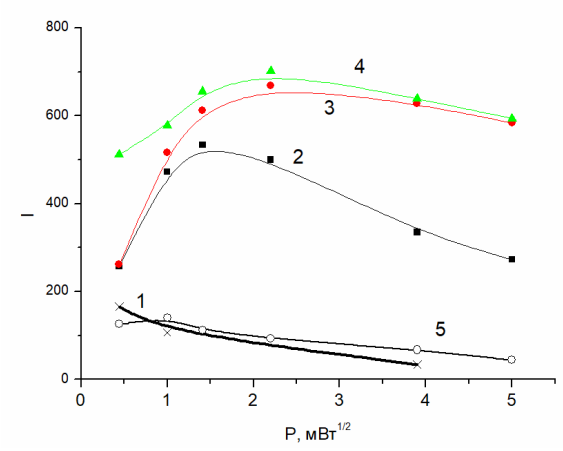


Рисунок – Зависимости интенсивности сигнала центральной компоненты P1-центра от мощности СВЧ:
***1* – исходные пластины алмаза;**
***2*, *3*, *4* – после электронного облучения дозами от $3\cdot10^{17}$ эл/см^2 до $3\cdot10^{18}$ эл/см^2;**
***5* – отожженные после облучения**

Спектры ЭПР P1-центров в облученных алмазах в результате последующего высокотемпературного отжига в условиях вакуумирования вернулись к исходным значениям. Как видно из рисунка зависимости интенсивности сигнала от мощности СВЧ для исходных и отожжённых после электронного облучения пластинок практически совпадают.

Парамагнитный никель также является очень чувствительным индикатором состояния кристаллической решетки алмаза. В HPHT алмазах концентрация атомов никеля, захваченных дислокациями или межблоковыми границами алмазной решетки может превышать число находящихся в узлах решетки, с чем может быть связано изменение числа ионов узельного никеля в пластинках алмаза вследствие электронного облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Облучение ускоренными электронами синтетических алмазов с высокой концентрацией С-дефекта приводит к изменению парамагнитных и оптических свойств. Для всех пластинок наблюдалось первоначальное увеличение концентрации P1-центров при флюенсе $3\cdot10^{17}$ эл/см^2, а также изменение мощности насыщения для центральной и боковых компонент сигнала. Последующий высоко-температурный отжиг в вакууме приводит к изменению окраски образцов и возвращению интенсивности сигналов ЭПР P1 центров к исходным значениям, записанным при СВЧ-мощности от 0,01 до 36 мВт. В HPHT алмазах присутствуют также захваченные дислокациями или межкристаллитными границами алмазной решетки атомы непарамагнитного никеля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Пальянов Ю.Н. Где растут алмазы // Наука из первых рук. 2008. №1 (19).
2. Влияние флюенса ускоренных электронов на парамагнитные свойства HPHT алмазов / И.И. Азарко, И.А. Карпович, О.В. Игнатенко, А.В. Коновалова, С.Б. Ластовский, В.А. Комар // «Взаимодействие излучений с твердым телом». Материалы 13 межд. конф.. Минск. 2019. – Мн., Изд. Центр БГУ, 2019. – С.126–129.

3. Н.А. Поклонский. Инвертирование при нормальных условиях сигнала электронного парамагнитно-го резонанса P1-центра в монокристалле синтети-ческого алмаза. Письма в журнал технической фи-зики, том 32, выпуск 7, с. 61, 2006.
4. Дутов, В.Б. Шипило, В.А. Комар, И.И. Азарко, Н.В. Шипило. Воздействие малых доз нейтронного облучения на свойства кристаллов синтетических алмазов. Неорганические материалы, 2003, Т. 39, № 4, с. 1–4.

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ В СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

О. М. Бородавченко[1], В. Д. Живулько[1], А. В. Мудрый[1], М. А. Сулимов[2], И. А. Могильников[2], М. В. Якушев[2,3]

[1)] Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: borodavchenko@physics.by
[2)] Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, 620108 Екатеринбург, Россия, e-mail: Sulimov.m.a@gmail.com
[3)] Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, 620002 Екатеринбург, Россия, e-mail: michael.yakushev@strath.ac.uk

Микроструктура поверхности и размеры нанокристаллических зерен тонких пленок твердых растворов $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ в структуре солнечных элементов исследовались с использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. По спектрам фотолюминесценции и спектрам возбуждения люминесценции определена оптическая ширина запрещенной зоны поглощающего слоя $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ солнечных элементов, которая составила $E_g \sim 1.122$ эВ при температуре ~ 4.2 K.

Ключевые слова: $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$; твердый раствор; солнечный элемент; фотолюминесценция; ширина запрещенной зоны.

STRUCTURAL AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF BASIC ABSORBING LAYERS OF $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ SOLID SOLUTIONS IN SOLAR CELLS

O. M. Borodavchenko[1], V. D. Zhivulko[1], A. V. Mudryi[1], M. A. Sulimov[2], I. A. Mogilnikov[2], M. V. Yakushev[2,3]

[1)] Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, P. Brovki str., 19, 220072 Minsk, Belarus
[2)] M. N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS, Sophia Kovalevskaya str, 18, 620108 Ekaterinburg, Russia
[3)] Ural Federal University, Mira str., 19, 620002 Ekaterinburg, Russia
Corresponding author: O. M. Borodavchenko (borodavchenko@physics.by)

The surface microstructure and sizes of $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ nanocrystalline solid solutions in solar cells have been studied using scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The photoluminescence and luminescence excitation spectra were used to determine the optical band gap of $E_g \sim 1.122$ eV at ~ 4.2 K for the solid solutions.

Key words: $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$; solid solution; solar cell; photoluminescence; band gap.

ВВЕДЕНИЕ

Для развития возобновляемой экологически безопасной энергетики в последние годы все большее внимание уделяется фотовольтаике, основанной на использовании новых перспективных полупроводниковых материалов [1]. К наиболее востребованным полупроводникам относят многокомпонентные твердые растворы $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ (CIGSSe) со структурой халькопирита, которые обладают прямой энергетической зонной структурой и имеют ряд других преимуществ по сравнению с широко распространенными в фотовольтаике материалами (Si, GaAs, InP, CdTe и др.) [1]. Твердые растворы CIGSSe в области края фундаментального поглощения имеют высокий коэффициент поглощения $\alpha \sim 10^5$ см$^{-1}$ и ширину прямой запрещенной зоны $E_g \sim 1.0 – 1.25$ эВ [2], численное значение которой можно приблизить к максимуму солнечного излучения посредством регулирования соотношения между элементами Cu/(In+Ga) и S/(S+Se). Рекордное значение коэффициента полезного действия, достигнутое для этих материалов в лабораторных условиях, составляет ~ 23.35 % [3]. Последующий прогресс в технологии создания солнечных элементов на основе прямозонных полупроводников CIGSSe может быть ускорен всесторонним исследованием их структурных и оптических характеристик для широкого диапазона составов твердых растворов [4]. Однако в настоящее время в литературе можно найти очень мало научных публикаций по исследованиям оптических характеристик твердых растворов CIGSSe. Опубликованные же результаты весьма противоречивы. В настоящей работе представлены новые результаты по исследованию структурных и оптических характеристик базовых поглощающих слоев солнечных элементов на основе прямозонных полупроводников CIGSSe.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

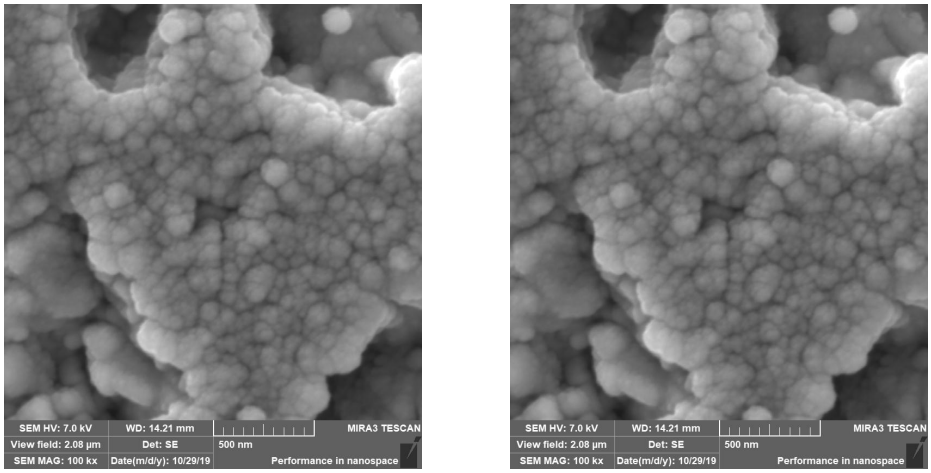
Солнечные элементы со структурой EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/стекло (где EVA – верхний прозрачный защитный слой этиленвинилацетата) были изготовлены с использованием многостадийного технологического процесса, описанного в работах [5–7].

Определение элементного состава, микроструктуры поверхности и поперечных сколов солнечных элементов проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), TESCAN MIRA 3 (фирма «TESCAN», Чехия) с рентгеноспектральным анализатором EDX X-max. Определение фазового состава солнечных элементов и параметров элементарной ячейки твердых растворов было проведено с применением рентгенодифракционных исследований на дифрактометре ДРОН-3 в области углов дифракции $2\Theta \sim 15–65^\circ$.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) при температурах 4.2, 78 и 300 K были зарегистрированы с использованием монохроматора МДР-12 с дифракционной решеткой 600 штр./мм (обратная линейная дисперсия ~ 52 Å/мм). При низкотемпературных 4.2 и 78 K измерениях исследуемые образцы погружались непосредственно в оптические криостаты с жидким гелием или азотом, соответственно. Для возбуждения неравновесных носителей заряда в исследуемых образцах использовалось излучение твердотельного лазера с длиной волны ~ 532 нм. При регистрации спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) в качестве источника света использовалась вольфрамовая лампа накаливания мощностью ~ 250 Вт. В качестве детектора оптических сигналов использовался InGaAs p-i-n фотодиод с рабочим спектральным диапазоном ~ 0.5 – 1.7 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ-изображение поверхности, снятое с тыльной стороны базового поглощающего слоя CIGSSe после отслоения солнечного элемента со структурой EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe от стеклянной подложки с контактным слоем Mo, представлено на рис. 1, *а*, а поперечный скол солнечного элемента – на рис. 1, *б*. Как видно на рис. 1, поверхность пленки характеризуется плотной упаковкой однородных зерен с размерами ~ 30 – 600 нм. Толщина пленки CIGSSe, определенная по поперечному сколу, составляет ~ 3.0 мкм. По данным рентгеноспектрального анализа тонкие пленки твердых растворов $Cu(In_{1-x},Ga_x)(S_y,Se_{1-y})_2$ имели соотношение атомных долей элементов x = Ga/(Ga+In) ~ 0.21 и y = S/(S+Se) ~ 0.11.



а ***б***

Рисунок 1. – СЭМ-изображения поверхности тонкой пленки CIGSSe (*а*) и поперечного скола гетероструктуры солнечного элемента EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/стекло (*б*)

На рис. 2 представлена дифрактограмма солнечного элемента со структурой ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/стекло. Математическая обработка с помощью программного обеспечения FullProf позволила провести полнопрофильный анализ дифрактограммы, выявить дополнительные фазы и определить параметры элементарной ячейки. Соответствующая разностная кривая приведена в нижней части рис. 2. Наиболее интенсивный рефлекс 112 с угловым положением 2Θ ~ 26.93° относится к направлению 112 халькопиритной фазы CIGSSe. Соотношение интенсивности рефлексов $I_{112}/I_{204/220}$ ~ 2.5 свидетельствует о преимущественной ориентации нанокристаллов в кристаллографическом направлении <112> в тонких пленках твердых растворов CIGSSe. Дополнительные рефлексы 100, 002, 101 в области углов ~ 30 – 38° и рефлекс 110 ~ 56.76° соответствуют фазе оксида цинка ZnO, как проводящего слоя в структуре солнечного элемента. Рефлекс 110 ~ 40° относится к тонкой пленке Mo (контактный слой солнечного элемента). Процедура последовательного уточнения по методу Ритвельда, реализуемая программным обеспечением FullProf, позволила определить параметры элементарной ячейки твердых растворов CIGSSe и проводящего слоя ZnO, численные значения которых составили: ***a*** ~ 5.72 Å и ***c*** ~ 11.52 Å и ***a*** ~ 3.25 Å и ***c*** ~ 5.21 Å, соответственно.

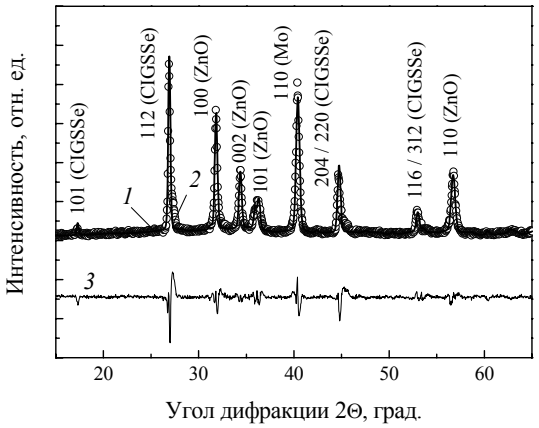


Рисунок 2. – Дифрактограмма солнечного элемента EVA/ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/стекло: *1* – эксперимент, *2* – подгоночная кривая, *3* – разностная кривая

Оптическая ширина запрещенной зоны E_g тонкой пленки твердого раствора CIGSSe была определена с помощью математической обработки спектров ФЛ и СВЛ, снятых при ~ 4.2 K, рис. 3.

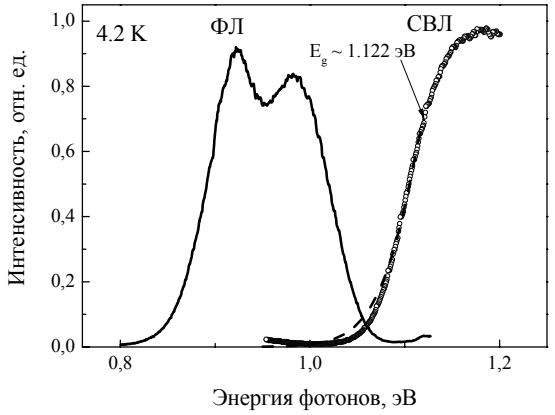


Рисунок 3. – Спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции твердых растворов CIGSSe, снятые при температуре 4,2 K

Энергия детектирования $E_{дет.}$ ~ 0.924 эВ при регистрации СВЛ соответствовала максимуму полосы ФЛ. Спектр СВЛ был обработан с помощью известной зависимости [8]:

$$\alpha \propto \exp\left(-\frac{2}{5\sqrt{\pi}}\left(\frac{E_g - \hbar\omega}{\gamma_{opt}/2}\right)^{5/4}\right),$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, γ_{opt} – амплитуда флуктуаций потенциала.

По данным обработки СВЛ значение оптической ширины запрещенной зоны составило E_g ~ 1.122 эВ. В дополнение к определенному численному значению E_g было оценено среднее значение амплитуды электростатического потенциала, составившее γ_{opt} ~ 23 мэВ. Как известно, флуктуации концентрации заряженных дефектов (доноров, акцепторов) в кристаллической решетке определяют электронную структуру прямозонных сильнолегированных и компенсированных полупроводников вблизи зоны проводимости и валентной зоны [9]. Поэтому коэффициент γ_{opt} ~ 23 мэВ отражает искажение энергетической зонной структуры и соответствующее образование «хвостов» плотности электронных состояний в запрещенной зоне наноструктурированных тонких пленок твердых растворов CIGSSe.

Спектры ФЛ в полулогарифмическом масштабе, снятые в диапазоне плотностей мощности лазерного возбуждения ~ 0.0034 – 4.0 Вт/см^2 при температуре ~ 4.2 K, приведены на рис. 4. На данном рисунке видно, что спектры ФЛ при малых плотностях мощности лазерного возбуждения состоят из двух широких полос с максимумами ~ 0.93 эВ и ~ 1.02 эВ. Увеличение плотности мощности лазерного возбуждения приводит к высокоэнергетическому смещению полосы от 0.93 эВ до 1.013 эВ.

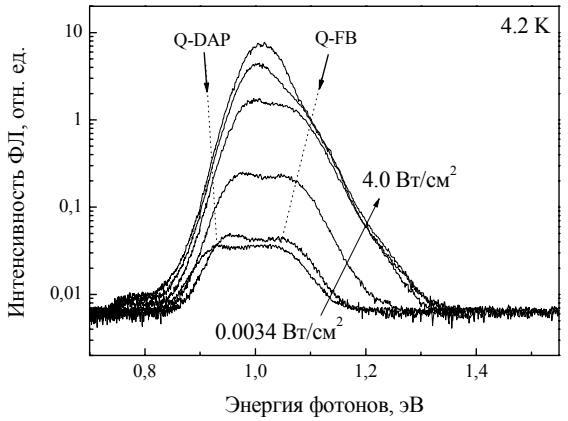


Рисунок 4. – Зависимость спектров фотолюминесценции от плотности мощности лазерного возбуждения для тонкой пленки твердого раствора CIGSSe, снятая при 4,2 K

Коэффициент *j*, характеризующий высокоэнергетическое смещение полос ФЛ с максимумами ~ 0.93 эВ и ~ 1.02 эВ при изменении плотности мощности возбуждения на порядок, составил *j* ~ 24 мэВ и *j* ~ 16 мэВ, соответственно. Относительно высокие значения коэффициента *j* указывают на сильное влияние флуктуаций потенциала в

кристаллической решетке твердых растворов CIGSSe на энергетические уровни дефектов структуры, ответственных за появление в спектрах этих полос ФЛ. Предполагается, что полоса ФЛ с максимумом ~ 0.93 эВ и полушириной ~ 85 мэВ обусловлена донор-акцепторными оптическими переходами в условиях наличия сильного электростатического потенциала и значительного разупорядочения в кристаллической решетки из-за отклонения состава твердых растворов от стехиометрии (модель квази-донор-акцепторной парной излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда Q-DAP) [8, 9]. Наличие пространственных флуктуаций потенциала в кристаллической решетке наноструктурированных тонких пленок CIGSSe приводит к сильной зависимости энергетических состояний дефектов (доноры и акцепторы) от уровня лазерного возбуждения. Полоса ФЛ с максимумом ~ 1.02 эВ может быть отнесена к излучательной рекомбинации свободных электронов из зоны проводимости на акцепторные уровни дефектов структуры, что соответствует рекомбинации типа Q-FB [8, 9].

Спектры ФЛ тонких пленок твердых растворов CIGSSe, снятые при температуре ~ 78 K, характеризуются единичной полосой с максимумом ~ 1.015 эВ и полушириной ~ 87 мэВ, рис. 5.

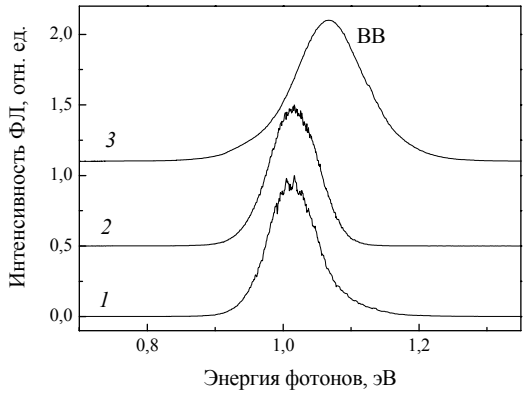


Рисунок 5. – Спектры фотолюминесценции тонкой пленки твердого раствора CIGSSe, записанные при температурах: *1* ~ 4.2, *2* ~ 78 и *3* ~ 300 K

При этом значительное высокоэнергетическое смещение полосы с коэффициентом j ~ 34 мэВ от плотности мощности лазерного возбуждения в диапазоне от 0.0034 до 4.0 Вт/см^2 подтверждает сильное влияние электростатического потенциала на энергетические уровни дефектов для обоих типов оптических переходов Q-DAP и Q-FB. На рис. 5 представлен также спектр ФЛ, снятый при комнатной температуре ~ 300 K. В этом спектре ФЛ наблюдается полоса BB с максимумом ~ 1.07 эВ, полушириной ~ 123 мэВ и спектральным положением, не зависящим от плотности мощности лазерного возбуждения. Предполагается, что полоса BB обусловлена межзонной излучательной рекомбинацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным измерения спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения люминесценции определено значение оптической ширины запрещенной зоны $E_g \sim 1.122$ эВ и ~ 1.07 эВ при температурах ~ 4.2 K и 300 K для твердых растворов $Cu(In_{1-x},Ga_x)(S_y,Se_{1-y})_2$ с соотношением элементов x = Ga/(Ga+In) ~ 0.21 и y = S/(S+Se) ~ 0.11. Предполагается, что при криогенных температурах ~ 4.2 K и 78 K процессы излучательной рекомбинации реализуются с участием квази-донор-акцепторных пар (полоса ФЛ ~ 0.93 эВ) и энергетических уровней акцепторов (полоса ФЛ ~ 1.02 эВ), а при комнатной температуре – через межзонные оптические переходы (полоса ВВ ~ 1.07 эВ).

Работа выполнена по проекту БРФФИ Ф20М – 058 и Государственного задания Минобрнауки России («Спин» № АААА-А18-118020290104-2).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Solar cell efficiency tables (Version 55) / M.A. Green [et al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2020. – V. 28. – P. 3–15.
2. Determination of the band gap depth profile of the penternary $Cu(In_{(1-X)}Ga_X)(S_YSe_{(1-Y)})_2$ chalcopyrite from its composition gradient / M. Bär [et al.] // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 96, № 7. – P. 3857–3860.
3. Cd-Free $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35% / M. Nakamura [et al.] // IEEE J. Photovolt. – 2019. – V. 9, Iss. 6. – P. 1863–1867.
4. Enhancement of photovoltaic performances of $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ solar cell through combination of heat-light soaking and light soaking processes / J. Chantana [et al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2018. – V. 26. – P. 868–876.
5. Karg, F.H. Development and manufacturing of CIS thin film solar modules / F.H. Karg // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2001. – V. 66. – P. 645–653.
6. Rapid CIS-process for high efficiency PV-modules: development towards large area processing / V. Probst [et. al.] // Thin Solid Films. – 2001. – V. 387. – P. 262–267.
7. Karg, F. High Efficiency CIGS Solar Modules / F. Karg // Energy Procedia. – 2012. – V. 15. – P. 275–282.
8. Band tailing and efficiency limitation in Kesterite solar cells / T. Gokmen [et. al] // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 103. – P. 103506-1–103506-5.
9. Леванюк, А.П. Краевая люминесценция прямозонных полупроводников / А.П. Леванюк, В.В. Осипов // УФН. – 1981. – Т. 133, №8. – С. 427–477.

СПЕКТРЫ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ СУРЬМЫ

Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, В. С. Просолович, Ю. Н. Янковский

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: brinkevich@bsu.by

Методом ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения исследованы радиационно-индуцированные процессы, протекающие при имплантации ионов Sb^+ в пленки фоторезиста ФП 9120 на кремнии. Установлено, что ионная имплантация приводит к появлению в спектре полосы при 2331 $см^{-1}$, обусловле0нной валентными колебаниями O=C=O. Нарушение адгезии на границе раздела

фоторезист/Si проявляется в появлении полосы 610 $см^{-1}$, связанной с решеточным поглощением кремния. Обнаружено образование новых С–О–С связей в результате эфирных сшивок кетена с ОН-группой новолачной смолы. Имплантации ионов Sb^+ приводит к снижению интенсивности полосы, обусловленной валентными колебаниями С–О связей в феноксильной группе.

Ключевые слова: диазохинон-новолачный резист; имплантация; спектр нарушенного полного внутреннего отражения; кремний.

FRUSTRATED TOTAL INTERNAL REFLECTION SPECTRA OF DIAZOQUINONE-NOVOLAC PHOTORESIST FILMS IMPLANTED WITH ANTIMONY IONS

D. I. Brinkevich, S. D. Brinkevich, V. S. Prosolovich, Y. M. Yankouski

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,
Corresponding author: D. I. Brinkevich (brinkevich@bsu.by)

Radiation-induced processes occurring during the implantation of Sb^+ ions into FP 9120 photoresist films on silicon have been investigated by FTIR spectroscopy. It was found that ion implantation leads to the appearance in the spectrum of a band at 2331 cm^{-1}, caused by stretching vibrations of O=C=O. Disruption of adhesion at the photoresist/Si interface manifests itself in the appearance of a 610 cm^{-1} band associated with lattice absorption of Si. The formation of new C–O–C bonds as a result of ether cross-links of ketene with the OH-group of novolac resin was found. The implantation of Sb^+ ions leads to a decrease in the intensity of the band caused by the stretching vibrations of C–O bonds in the phenoxyl group.

Key words: diazoquinon-novolac resist; implantation; frustrated total internal reflection spectrum; silicon.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее показано, что при ионной имплантации полимеров радиационно-индуцированные процессы протекают не только в области пробега ионов, но и за его пределами [1,2]. Однако механизм процессов, ответственных за изменение физико-механических свойств полимерных композитов за слоем внедрения ионов, не был установлен. Для исследования тонких пленок широко применяется метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), позволяющий получать качественную и количественную информацию о составе и структуре сложных органических соединений и их смесей в твердом агрегатном состоянии [3]. В настоящей работе метод ИК-Фурье спектрометрии НПВО был использован для изучения механизмов радиационно-индуцированной модификации свойств пленок диазохинон-новолачного (ДХН) фоторезиста при имплантации ионов Sb.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки фоторезиста (ФР) толщиной 1.8 мкм наносились на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 методом центрифугирования при скорости вращения $\nu = 2900$ об/мин [4]. Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью профилометра «Dectak». Имплантация ионами сурьмы Sb^+ проводилась с энергией 60 кэВ в интервале доз Ф = $1 \cdot 10^{15}$–5.10^{16} $см^{-2}$ при плотности ионного тока

$j = 4$ мкА/см^2 в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} мм. рт. ст. на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6». Спектры НПВО структур фоторезист-кремний в диапазоне волновых чисел $\nu = 400–4000$ см$^{-1}$ регистрировались при комнатной температуре ИК-Фурье спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH). Разрешение было не хуже 2 см$^{-1}$, количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После имплантации Sb^+ дозой свыше $5 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ в спектрах НПВО появляется узкая симметричная полоса с максимумом при 2331 см$^{-1}$. Ее интенсивность растет пропорционально увеличению дозы имплантации (рис.1). Этот диапазон волновых чисел характерен для валентных колебаний кумулятивных двойных связей [5, 6]. Вероятнее всего, указанная полоса обусловлена ассиметричными валентными колебаниями O=C=O. Так, колебания CO_2 в газах дают очень сильную полосу поглощения с максимумом при 2349 см$^{-1}$, используемую для градуировки спектрофотометров [5]. В жидких растворителях газообразный CO_2 согласно [6] обуславливает поглощение в диапазоне волновых чисел 2325–2335 см$^{-1}$.

Основной причиной появления в спектре имплантированных пленок резиста полосы 2331 см$^{-1}$, вероятнее всего, является радиационно-индуцированное разложение остаточных растворителей, которые содержат ацетатный фрагмент, например, бутилацетата, 2-метоксиэтилацетата. Эти вещества входят в состав рецептур растворов ДХН-резистов. Поскольку их температуры кипения составляют 126 °С и 145 °С соответственно, они полностью не удаляются из тонких пленок при сушке. Жесткая структура сетки фенол-формальдегидной смолы может удерживать небольшие количества растворителей даже при глубоком вакууме в процессе ионной имплантации. При облучении органических сложных эфиров, в том числе и ацетатов, CO_2 является одним из основных продуктов радиолиза [7].

Тот факт, что мы регистрируем CO_2 в качестве продукта радиолиза ДХН-резиста может быть связан как с малой скоростью диффузии этого газообразного соединения в объеме полимера, так и с формированием у поверхности пленки в области пробега ионов (вследствие термализации ионов Sb^+) своеобразной «корки» из плотно сшитого полимерного компаунда, снижающего унос CO_2 и других летучих продуктов из пленки в условиях глубокого вакуума при ИИ.

В низкоэнергетичной области после имплантации Sb^+ в диапазоне волновых чисел 590-610 см$^{-1}$ появляется широкая структурированная полоса с несколькими слабо выраженными максимумами, а также низкоинтенсивная полоса при ~ 510 см$^{-1}$ (рис. 2). Интенсивность этих полос с увеличением дозы имплантации существенным образом не изменялась (кривые *2*, *3*, рис. 2). Аналогичные полосы с существенно большей интенсивностью наблюдаются в спектре НПВО кремниевой подложки (кривая *4*, рис. 2) и связаны с решеточным поглощением Si [8].

Появление в спектре НПВО имплантированного фоторезиста полосы в диапазоне волновых чисел 590–610 см$^{-1}$ и низкоинтенсивной полосы при ~ 510 см$^{-1}$ обусловлено следующими обстоятельствами. Как отмечалось выше, эффективная глубина проникновения излучения в фоторезистивную пленку составляет $d_{эф} \sim 0.45\ \lambda$. В диапазоне волновых чисел 500–700 см$^{-1}$ $d_{эф} \sim 16$ мкм, что почти на порядок величины превосходит толщину фоторезистивной пленки. Таким образом, в указанном диапазоне имеет место отражение излучения от границы раздела резист/кремний, что и обу-

славливает появление в спектре НПВО фоторезистивной пленки полосы в диапазоне волновых чисел 590–610 $см^{-1}$. Ее проявление после внедрения ионов Sb^+ связано с ухудшением адгезии фоторезистивной пленки к кремнию. Резкое снижение адгезии (вплоть до отслоения) после имплантации Sb^+ в фоторезистивную пленку ФП 9120 на кремнии отмечалось ранее в работе [9]. В работе [10] обнаружено усиление отражения в имплантированных сурьмой пленках диазохинонновolачного резиста на кремнии. Эти экспериментальные данные подтверждают высказанное выше предположение, что полосы в диапазоне волновых чисел 590–610 $см^{-1}$ и при ~ 510 $см^{-1}$ обусловлены отражением излучения от кремния.

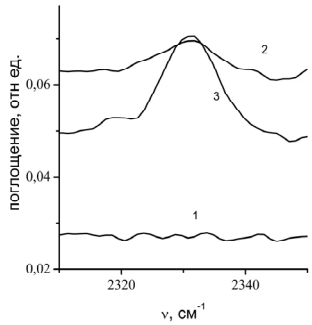


Рисунок 1. – Спектры НПВО исходной (*1*) и имплантированных Sb^+ дозами $1·10^{16}$ $см^{-2}$ (*2*) и $5·10^{16}$ $см^{-2}$ (*3*) пленок ФП9120 в области двойных кумулятивных связей

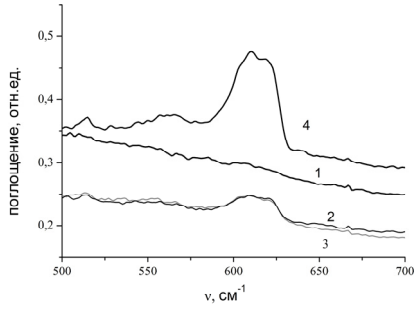


Рисунок 2. – Спектры НПВО исходной (*1*) и имплантированных Sb^+ дозами $1·10^{15}$ $см^{-2}$ (*2*) и $5·10^{16}$ $см^{-2}$ (*3*) пленок ФП9120 и кремниевой подложки (4)

Об ухудшении адгезии пленки ФР к кремнию свидетельствует также исчезновение после имплантации максимума полосы НПВО при ~ 1070 $см^{-1}$, наблюдавшегося в исходных образцах на низкоэнергетичном крыле полосы с максимумом при 1100 $см^{-1}$ (рис. 3). При дозе $1·10^{15}$ $см^{-1}$ его интенсивность снижается, а при $Ф \geq 5·10^{15}$ $см^{-1}$ он не проявляется вообще. Отметим, что полоса с максимумом при 1070 $см^{-1}$ является наиболее интенсивной полосой ИК поглощения в тетраэтоксисилане и обусловлена валентными ассиметричными колебаниями Si-O-C группы [11]. Согласно [12] эта группа обеспечивает адгезию пленки ФП 9120 к кремнию.

По нашему мнению, к снижению адгезии ДХН-резиста к кремниевой пластине может приводить целый ряд факторов, включая изменение плотности полимера вследствие сшивания макромолекул в объеме, деформация пленки из-за формирования компаунда в зоне термализации ионов Sb^+, а также накопление газообразных и легколетучих продуктов радиолиза на границе раздела фаз полимер-кремний.

Интенсивность полосы в диапазоне волновых чисел 1150–1230 $см^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями С-О связей в феноксильной группе (СОН) снижается при имплантации ионов Sb^+ (рис. 3). В исходных образцах это широкая структурированная полоса с 3-мя выраженными максимумами: при ~ 1150 $см^{-1}$; ~ 1170 $см^{-1}$ и ~ 1200 $см^{-1}$. Ее интенсивность выше интенсивности полосы 1100 $см^{-1}$. В процессе имплантации сначала при $Ф = 1·10^{15}$ $см^{-2}$ пропадает максимум при ~ 1150 $см^{-1}$, а затем при – 1200 $см^{-1}$. Интенсивность полосы в диапазоне волновых чисел 1150–1200 $см^{-1}$ становится ниже интенсивности полосы при 1100 $см^{-1}$ (кривая *2*, рис. 3). Полоса теряет

структуру и при $\Phi = 5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$ проявляется в спектрах как перегиб на высокоэнергетичном плече полосы при 1100 см$^{-1}$.

Такое поведение полос НПВО в диапазоне волновых чисел 1050–1230 см$^{-1}$ свидетельствует о взаимодействии в процессе имплантации кетена с ОН-группой смолы с образованием эфирных сшивок по реакции (1). С другой стороны, аналогичный эффект может давать также окисление фенолов до хинонов, в результате которого группа С−ОН превращается в С=О. Однако последний механизм маловероятен, поскольку после имплантации существенного усиления поглощения в области ~ 1715–1730 см$^{-1}$, обусловленного колебаниями С=О в ароматических соединениях [5, 6], не наблюдалось.

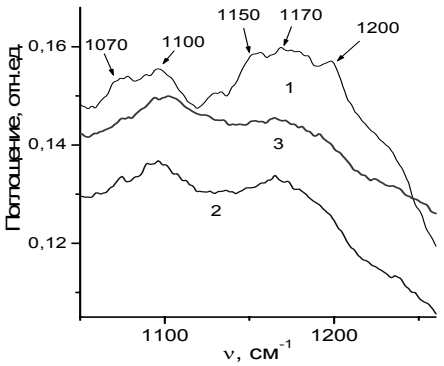
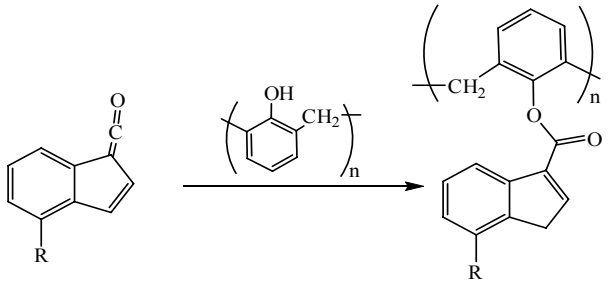


Рисунок 3 – Спектры НПВО исходной (*1*) и имплантированных Sb^+ дозами $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ (*2*) и $5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$ (*3*) пленок ФП9120 в области валентных колебаний Si-O-C и C-O связей

Отметим, что кетен образуется при ионной имплантации из фоточувствительного компонента резиста – орто-нафтохинондиазида [12]. В результате эфирных сшивок образуются С-О-С связи, валентные колебания которых обуславливают полосу с максимумом при 1100 см$^{-1}$. Кроме того, С-О-С связи могут образоваться и при рекомбинации радикалов на фенолформальдегидном полимере [12]. Все это приводит к доминированию полосы 1100 см$^{-1}$ по отношения к обусловленной колебаниями С−О связей полосы ~1170 см$^{-1}$.

О протекании реакции (1) свидетельствует также снижение при имплантации Sb^+ интенсивности полосы в диапазоне волновых чисел 3000–3700 см$^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями связанных О-Н групп, смещение ее максимума в высокоэнергетичную область и появление на ее высокоэнергетичном плече перегиба при ~ 3600 см$^{-1}$.



(1)

При имплантации наблюдалось удаление из пленки формальдегида CH_2=O, не прореагировавшего с фенолом при синтезе полимерной основы резиста, что проявлялось как исчезновение полосы с максимумом ~ 1650 см$^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями С=О связей, и слабой полосы при ~ 1130 см$^{-1}$, связанной с деформационными плоскостными колебаниями. Обе эти полосы наблюдаются в спектрах формальдегида [5, 13]. Удаление CH_2=O обусловлено его высокой реакционной способностью по отношению к электронам, атомам водорода и большинству органических радикалов, образующихся при ИИ в полимере.

Имплантация ионов Sb^+ приводит к увеличению интенсивности интегрального поглощения в диапазоне волновых чисел 1475–1650 $см^{-1}$ при одновременном уширении полос поглощения и сглаживании (вплоть до исчезновения) локальных максимумов. В этом диапазоне наблюдаются колебания углеродного скелета ароматического кольца [5]. На них накладываются валентные симметричные (1475–1525 $см^{-1}$ [5]) и ассиметричные (1620–1760 $см^{-1}$ [14] колебания C=O связей. Приведенные экспериментальные данные могут быть обусловлены несколькими процессами, протекающими во время имплантации. В частности, могут наблюдаться трансформация (изменение состава) ближайших заместителей ароматических колец и связей C=O, усиление меж- и внутримолекулярных связей (сшивка), увеличение количества сопряженных кратных связей. Каждый из этих факторов приводит к изменению частоты колебаний скелета ароматического кольца и двойных связей. Так полоса валентных колебаний C=O связей в ароматических соединениях, в частности в бензальдегиде [14] и O-нафтхинонхинондиазиде, наблюдается при 1700–1715 $см^{-1}$. При сопряжении с C=C связями максимум полосы этих колебаний смещается в диапазон волновых чисел 1600–1650 $см^{-1}$. Участие C=O группы в межмолекулярных водородных связях также приводит к снижению частоты ее валентных колебаний на 40–60 $см^{-1}$ [6]. В сложных ароматических эфирах напротив максимум полосы валентных колебаний C=O группы смещается к 1715–1735 $см^{-1}$ [6]. Суммарное действие перечисленных выше факторов должно приводить к уширению полос колебаний и сглаживанию их максимумов, что и наблюдалось экспериментально.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что имплантация Sb^+ приводит к появлению в спектре НПВО пленок позитивного диазохинон-новолачного фоторезиста ФП 9120 полосы при 2331 $см^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями O=C=O. Нарушение адгезии на границе раздела фоторезист/кремний способствует появлению полосы при 610 $см^{-1}$, связанной с решеточным поглощением Si. Обнаружено образование C–O–C связей в результате эфирных сшивок кетена с OH-группой новолачной смолы. При имплантации наблюдалось также удаление непрореагировавшего формальдегида.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Модификация приповерхностной области пленки полиимида имплантацией ионов бора / А.А. Харченко [и др.] // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2015. – № 1. – С.94–99.
2. Радиационно-стимулированная модификация спектров отражения за областью пробега ионов в пленках полиимида / Д.И. Бринкевич [и др.] // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2017. – № 8. – С.25–30.
3. Беккер, Ю. Спектроскопия. / Ю.Беккер. – М.: Техносфера, 2009 – 528 с.
4. Модификация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионами бора и фосфора / Д.И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника – 2019 – Т. 48, № 3. – С.235–239.
5. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. / Б.Н. Тарасевич. – М: МГУ, 2012 . –. 54 с.
6. Преч, Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. — М: Мир, Бином; 2006 – 439 с.
7. Пикаев, А.К. Современная радиационная химия: Радиолиз газов и жидкостей. / А.К. Пикаев – М.: Наука, 1986. – 360 с.
8. Панков, Ж. Оптические процессы в полупроводниках. / Ж. Панков. – М.: Мир, 1973. – 458 с.
9. Ионная имплантация позитивных фоторезистов / Д.И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника. – 2014. –Т.43, № 3. – С.193–199.

10. Радиационно-стимулированная трансформация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионов сурьмы / А.А. Харченко [и др.] // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2020. – № 6. – С.14–18.
11. Механизм адгезионного взаимодействия пленок диазохинон-новолачного фоторезиста с монокристаллическим кремнием / Бринкевич С.Д. [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т.87, № 4. – С.589–594.
12. Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинон-новолачного фоторезиста, имплантированных ионами бора и фосфора / С.А. Вабищевич [и др.] // Химия высоких энергий. – 2020. – Т.54, № 1. – С. 54–59.
13. Characterization of Phenol–Urea– Formaldehyde Resin by Inline FTIR Spectroscopy / I. Poljansek [et al.] // Journal of Applied Polymer Science - 2006 - V. 99. - С.2016–2028.с.
14. Инфракрасные спектры и структура молекулярных комплексов ароматических кислот / М.В. Бельков [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2011. – Т.78, № 6. – С.851-858.

АДГЕЗИОННЫЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА НА КРЕМНИИ, ОБЛУЧЕННЫХ ГАММА-КВАНТАМИ

С. А. Вабищевич[2], Д. И. Бринкевич[1], Н. В. Вабищевич[2], В. С. Просолович[1], Ю. Н. Янковский[1]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь
[2)] Полоцкий государственный университет, ул. Блохина, 29, 211440 Новополоцк, Беларусь, e-mail: vabser@tut.by

Методом микроиндентирования исследованы структуры фоторезист ФП9120–кремний, облученные γ-квантами ^{60}Co дозами до 300 кГр. Облучение γ-квантами приводит к снижению микротвердости структур фоторезист-кремний при нагрузках 5 г и выше, что связано с ухудшением адгезии пленки диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120 к кремнию после γ-облучения. Удельная энергия отслаивания пленок фоторезиста толщиной 1,0 мкм снижается после облучения γ-квантами в 1,5–4 раза, что обусловлено, вероятнее всего, разрывом связей Si–O–C на границе раздела фоторезист-кремний. Заметные изменения прочностных и адгезионных свойств структур фоторезист-кремний наблюдались при дозах γ-квантов свыше 200 кГр.

Ключевые слова: диазохинон-новолачный резист; γ-облучение; микротвердость; адгезия.

ADHESION AND STRENGTH PROPERTIES OF DIAZOQUINONE-NOVOLACH PHOTORESIST FILMS ON SILICON, IRRADIATED WITH GAMMA-QUANTA

S. A. Vabishchevich[2], D. I. Brinkevich[1], N. V. Vabishchevich[2], V. S. Prosolovich[1], Y. M. Yankouski[1]

[1)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,
[2)] Polotski State University,Blohina str. 29, 211440 Novopolotsk, Belarus,
Corresponding author: V. S. Vabishchevich (vabser@tut.by)

Photoresist FP9120 – silicon structures irradiated with ^{60}Co γ-quanta at doses up to 300 kGy were studed by the microindentation method. Irradiation with γ-quanta leads to a

decrease in the microhardness of the photoresist-silicon structures at loads of 5 g and higher. This is due to the deterioration in the adhesion of the film of diazoquinone-novolac photoresist FP 9120 to silicon after γ-irradiation. The specific peeling energy of the 1.0 μm thick photoresist films decreases after irradiation with γ quanta by a factor of 1.5–4, which is most likely due to the breaking of Si–O–C bonds at the photoresist–silicon interface. Changes in the strength and adhesive properties of the photoresist-silicon structures were observed at doses of γ-quanta above 200 kGy.

Key words: diazoquinon-novolac resist; γ-irradiation; microhardness; adhesion.

ВВЕДЕНИЕ

Позитивный фоторезист ФП9120, который представляет собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазида и фенол-формальдегидной смолы, широко используется в современной полупроводниковой электронике в качестве защитного светочувствительного материала в прецизионных фотолитографических процессах при изготовлении полупроводниковых приборов и интегральных микросхем [1, 2]. Одной из наиболее важных характеристик фоторезистивных пленок является адгезия к подложке монокристаллического кремния. Ранее в [2–4] показано, что ионная имплантация Sb^+, B^+ и P^+ существенным образом изменяет адгезионные свойства пленок диазохинон-новолачного резиста к кремнию. Целью настоящей работы являлось исследование адгезионных и прочностных свойств пленок диазохинон-новолачного фоторезиста ФП 9120, подвергнутых γ-облучению.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки фоторезиста (ФР) толщиной 1,0–2,5 мкм наносились на поверхность пластин (диаметр 100 мм) кремния марки КДБ10 с ориентацией (111) методом центрифугирования [5]. Толщина пленок ФР контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Отклонения от среднего значения по пластине для всех образцов не превышали 1 %. Исследование прочностных свойств проводилось при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 методом микроиндентирования. Нагрузка на индентор в виде четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием в оправе типа НПМ и углом при вершине $\alpha = 136°$ варьировалась в пределах 1–100 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. Измерения микротвердости H проводились по восстановленному отпечатку с использованием стандартной методики согласно ГОСТ 9450-76. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики. Для надлежащей визуализации отпечатка измерения выполнялись на микроскопе Axiovert-10 в поляризованном свете [6]. Удельная энергия отслаивания пленок рассчитывалась по формуле (1), широко используемой для исследования различных полимерных пленок на стеклянных подложках [7]:

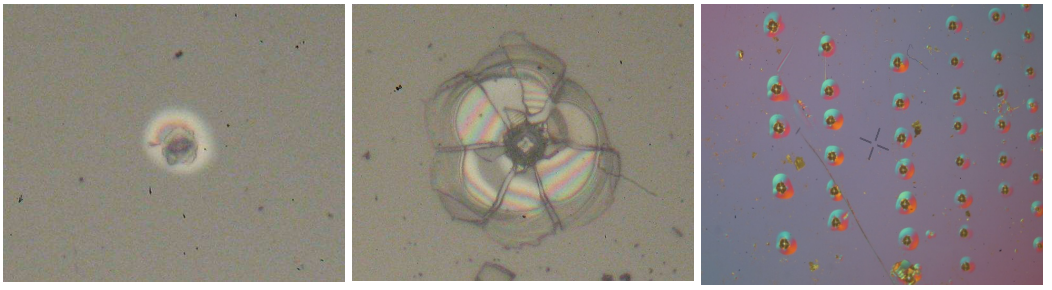
$$G = \frac{0,627 H^2 h\left(1-\nu^2\right)}{E\left(1+\nu+2\left(1-\nu\right)Hl^2/P\right)^2} \qquad (1)$$

где h – толщина пленки; ν – коэффициент Пуассона (использовалось значение 0,3), E – модуль Юнга (для исследовавшейся пленки 8 ГПа); P – нагрузка на индентор, l – длина трещины расслоения.

Облучение γ-квантами ^{60}Co осуществлялось при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении на установке МРХ-γ-25М [8]. Мощность поглощенной дозы составляла 0,120 ± 0,006 Гр/с. Поглощенные дозы находились в интервале от 1 до 300 кГр. Часть образцов перед облучением γ-квантами имплантировалась ионами фосфора P^+ (энергия 100 кэВ) и бора B^+ (энергия 60 кэВ) на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6» по методике, описанной в [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При малых нагрузках, когда глубина проникновения индентора меньше толщины пленки ФР, вокруг отпечатка наблюдаются так называемые «ореолы», проявляющиеся на фотографиях как светлые области, по форме близкие к окружностям (рис.1,а). Вероятнее всего, это области деформации (вспучивания) фоторезиста. Форма отпечатков – бочковидная, что свидетельствует о наличии в пленке растягивающих напряжений, релаксация которых после снятия нагрузки и обеспечивает такую форму отпечатков. При пересечении индентором границы раздела фоторезист – кремний внутри отпечатков наблюдаются четкие четырехгранники, воспроизводящие форму индентора. При этом форма «ореолов» сильно изменяется – они теряют симметрию, становятся похожи на лепестки цветов, внутри их появляются трещины (рис.1,б). Вероятно, это обусловлено отслоением пленки ФР от кремния в процессе пересечения индентором границы раздела фоторезист – кремний. Облучение γ-квантами не приводило к существенной трансформации формы отпечатков.



а *б* *в*

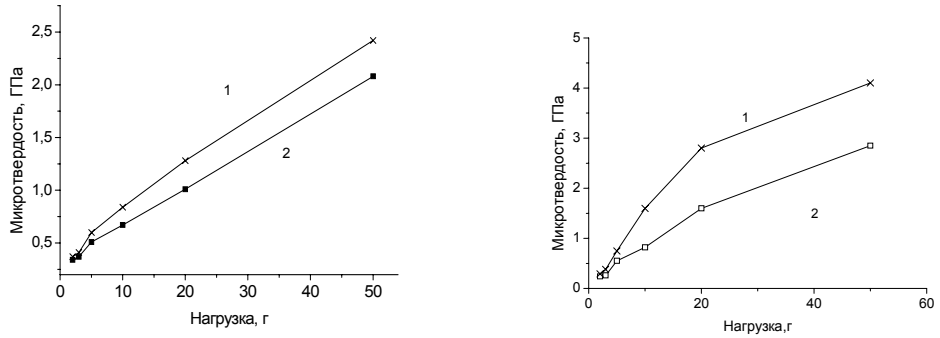
Рисунок 1 – Фотографии характерных отпечатков индентора при нагрузках 2 г (*а*,*в*) и 100 г (*б*) для облученных γ-квантами структур фоторезист-кремний

При индентировании пленок толщиной свыше 2,0 мкм вокруг отпечатков наблюдается сферическая зона деформации (навалы), выявляемая в поляризованном свете (рис.1, *в*). В тонких пленках, когда индентор проникает в кремний, подобная зона не наблюдалась. Внутри зоны деформации наблюдались радиальной трещины (зона разрушений). Размеры зоны разрушений (длина трещин) обычно меньше зоны деформации на 10–30 %.

Для всех образцов при минимальной нагрузке 2 г величина микротвердости составляла $H \sim 0{,}3$ ГПа. Существенного влияния облучения γ-квантами на величину микротвердости фоторезистивной пленки при нагрузках 2–3 г обнаружено не было (рис. 2). При увеличении нагрузки по мере приближения индентора к границе раздела фоторезист – кремний микротвердость структуры (или, другими словами, ее сопротивление вдавливанию) возрастает. Резкий рост величины H наблюдается при проникновении индентора в кремниевую подложку – для пленок толщиной 1,0 мкм

при нагрузках 10 г и выше (рис. 2). Такое поведение микротвердости характерно для «мягких» пленок на «твердых» подложках [10].

Облучение γ-квантами приводило к снижению микротвердости при нагрузках 5 г и выше (рис. 2).



а *б*

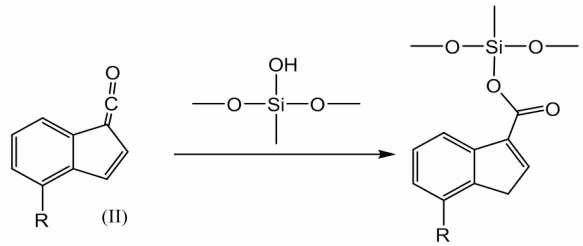
Рисунок 2. – Зависимости микротвердости от величины нагрузки для исходных (*а*) и имплантированных P^+ (*б*) структур фоторезист-кремний толщиной 1 мкм. Доза γ-квантов: *1* – 0; *2* – 270 кГр

Наиболее отчетливо указанный эффект наблюдался в предварительно имплантированных структурах фоторезист-кремний (рис.2, *б*). При указанных выше нагрузках индентор пересекает границу раздела фоторезист-кремний. γ-облучение в дозе до 300 кГр не оказывает существенного влияния на микротвердость монокристаллического кремния [11]. Учитывая это, приведенные на рис. 2 зависимости микротвердости от нагрузки обусловлены, вероятнее всего, снижением адгезии пленки ФР к кремнию после γ-облучения. Ранее [2–5] показано, что высокоэнергетические воздействия, в частности, ионная имплантация. могут существенным образом изменять адгезионные свойства пленок диазохинон-новолачного резиста к кремнию.

Для проверки этого предположения по длине трещин расслоения согласно формуле (1) была рассчитана удельная энергия отслаивания пленок. Действительно (рис.3), γ-облучение приводит к снижению рассчитанных значений G при преобладании латеральной составляющей отрывного усилия (нагрузка свыше 10 г). Причем этот эффект существенно (более чем в 5 раз) выше в образцах предварительно имплантированных фосфором или бором (рис. 3, *б*).

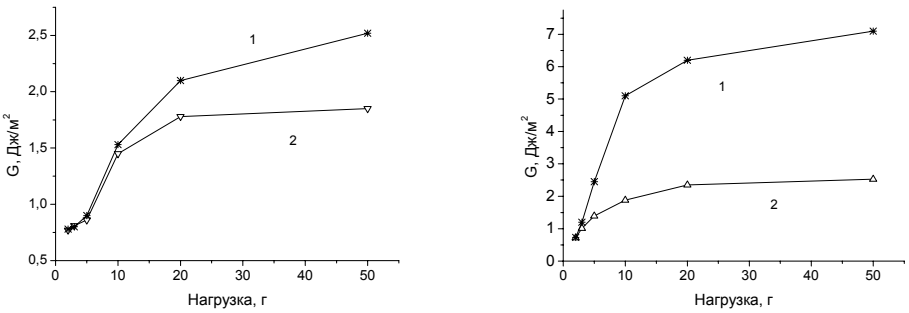
Ранее [3,4] показано, что адгезия ФП9120 к монокристаллическому кремнию обусловлена образованием сложноэфирных сшивок между гидроксильными группами на поверхности оксидного слоя кремниевой пластины и карбоксильной группой 1-Н-инден-3-карбоновой кислоты по реакции (2).

Вероятнее всего, γ-облучение приводит к разрушению нестабильной 1-Н-инден-3-карбоновой кислоты и, соответственно, разрыву связей в Si-O-C группе. Это предположение согласуется с результатами измерений спектров поглощения, в которых интенсивность полос колебаний, связанных с Si-O-C группой, снижается при облучении [3, 12].



(2)

Отметим, что заметные изменения прочностных свойств структур фоторезист-кремний наблюдались при дозах γ-квантов свыше 200 кГр, что также коррелирует с результатами измерений спектров нарушенного полного внутреннего отражения [4].



а *б*

Рисунок 3. – Зависимости удельной энергии отслаивания *G* от величины нагрузки для исходных (*а*) и имплантированных P^+ (*б*) структур фоторезист-кремний. Доза γ-квантов: *1* – 0; *2* – 270 кГр

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что облучение γ-квантами приводит к снижению микротвердости структур фоторезист-кремний при нагрузках 5 г и выше. Это связано с ухудшением адгезии пленки диазохинонновolачного фоторезиста ФП 9120 к кремнию после γ-облучения. Удельная энергия отслаивания пленок фоторезиста толщиной 1,0 мкм снижается после облучения γ-квантами в 1,5–4 раза, что обусловлено, вероятнее всего, разрывом связей Si–O–C на границе раздела фоторезист-кремний. Заметные изменения прочностных и адгезионных свойств структур фоторезист ФП 9120 -кремний наблюдались при дозах γ-квантов свыше 200 кГр. Полученные методом индентирования экспериментальные данные коррелируют с результатами измерений спектров нарушенного полного внутреннего отражения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Моро, У. Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч.2 / У. Моро. — М. : Мир, 1990. – 632 с.
2. Ионная имплантация позитивных фоторезистов / Д.И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника. – 2014. –Т.43, № 3. – С.193–199.
3. Adhesion of diazoquinon-novolac photoresist films with implanted boron and phosphorus ions to single-crystal silicon / S.A. Vabishchevich [et al.] // High energy chemistry. – 2020. – V.54, № 1. – P.46–50.
4. Механизм адгезионного взаимодействия пленок диазохинон-новолачного фоторезиста с монокристаллическим кремнием / Бринкевич С.Д. [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т.87, № 4. – С.589–594.

5. Прочностные свойства структур фоторезист ФП 9120-кремний / С.А. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика. – 2014. – № 12. – С.69–73.
6. Микротвердость пленок полиимида и полиэтилентерефталата, облученных гамма-квантами ^{60}Co / Д.И. Бринкевич [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика – 2017. – № 12. – С.30–34.
7. Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel cjating on glass / J. Malzbender [et al.] // Materials Science and Engineering R – 2002. – V.36 – P. 47–103.
8. Прочностные свойства структур фоторезист-кремний, γ-облученных и имплантированных ионами B^+ и P^+ / С.А. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика – 2016. – № 12. – С.30–36.
9. EPR Spectroscopy of Diazoquinon-Novolac Resist Films Implanted with P^+ and B^+ Ions / D.I. Brinkevich [et al.] // High energy chemistry. – 2020. – V.54, № 2. – P.115–122.
10. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования / А.Р. Шугуров, А.В. Панин, К.В. Оскомов // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 6. – С. 1007–1012.
11. Подавление радиационного упрочнения в кремнии, легированном германием / С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 4. – С.12–14.
12. Модификация пленок диазохинонновolачного фоторезиста имплантацией ионов бора / Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский // Журнал Белорусского государственного университета. – 2020. – № 2. – С.62–69.

СЕГРЕГАЦИЯ УГЛЕРОДА И ПРЕЦИПИТАЦИЯ SiC В УПРУГО-ДЕФОРМИРОВАНЫХ СЛОЯХ Si/SiGe(SiSn)/Si

П. И. Гайдук

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: gaiduk@bsu.by

Горячая имплантация ионов углерода в многослойные структуры с упруго-деформированными слоями сплавов SiGe и SiSn, встроенными в Si подложку, приводит к сегрегации примеси с последующим формированием углеродных фаз и карбида кремния. Обнаружено аномальное перераспределение имплантированной примеси вблизи напряженных слоев SiGe(SiSn)/Si, что сопровождается накоплением атомов углерода на стороне Si и истощением на стороне SiGe(SiSn)-слоев. Электронно-микроскопические исследования показали распределенные вдоль границ раздела Si/SiGe пластинчатые дефекты, которые связаны с углеродными фазами, а также фазами карбида кремния.

Ключевые слова: слои SiGe и SiSn; имплантация ионов углерода; сегрегация; дефекты структуры.

CARBON SEGREGATION AND SiC PRECIPITATION IN STRAINED LAYERS OF Si/SiGe(SiSn)/Si

P. I. Gaiduk

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: P. I. Gaiduk (gaiduk@bsu.by)

Hot ion implantation of carbon into strained multilayer structures of SiGe and SiSn alloys embedded in a Si substrate results in impurity segregation followed by SiC formation. An anomalous redistribution of the implanted impurity nearby strained SiGe(SiSn)/Si layers is accompanied by the accumulation of carbon atoms on the Si side and depletion on the SiGe (SiSn) side of layers. Dark-field images revieled plate-like defects and thin lamellas distributed along the Si/SiGe interface, which are associated with carbon-related phases and SiC.

Key words: SiGe and SiSn strained layers; carbon ion implantation; segregation; structural defects.

ВВЕДЕНИЕ

В современных кремниевых нано-технологиях углерод имеет важное значение, поскольку может использоваться не только в виде различных аллотропных форм, но и в атомарном виде для контроля диффузии основных примесных атомов в напряженных слоях Si и SiGe [1–3]. В частности, известна сильная роль углерода в замедлении диффузионного перераспределения бора [1, 3] в эпитаксиальных и ионно-имплантированных слоях. Углерод также перспективен для зонной инженерии полупроводников IV группы и гетероэпитаксиальных структур, поскольку введение даже небольших концентраций замещающего углерода эффективно деформирует кристаллическую решетку. Мы полагаем, что напряженные псевдоморфные слои Si/SiGe [4,5] являются перспективными для сегрегации атомов углерода и, соответственно, для формирования тонких ламелей SiC. Фазовое и структурное состояние этих преципитатов будет зависеть от конфигурации деформационных полей: в случае двумерных Si/SiGe/Si слоев следует ожидать пластинчатых выделений углеродных фаз или карбида кремния.

В настоящей работе для введения атомов углерода и точечных дефектов использовали высокотемпературную (ВТ) имплантацию ионов углерода в многослойные структуры Si/SiGe или Si/SiSn, что позволяло: (а) получать точечные дефекты в неравновесных концентрациях с их эволюцией в комплексы, пластинчатые дефекты и другие протяженные дефекты; и (б) пространственно разделять междоузлия и вакансии вблизи упруго-деформированных слоев SiGe и SiSn [4,5].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Слоистые структуры Si/SiSn/Si и Si/SiGe/Si выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках (100)-Si на установке VG Semicon V80. После десорбции с поверхности SiO_2 при 850 ºС выращивали последовательно слои Si (100 нм), 30 нм $Si_{0.98}Sn_{0.02}$ при 220 ºС или 11 нм $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ при 450 ºС, 300 нм Si при 450 ºС. Альтернативно выращивали многослойную структуру Si/SiGe/Si в условиях, описанных в [5]. Затем образцы структур имплантировали 100–150 кэВ ионами угле-

рода до 2×10^{14}–10^{16} см$^{-2}$ при комнатной (КТ) или высокой (ВТ = 525 ºС) температуре. Часть образцов термически отжигали в среде N_2 при температурах 700–900 ºС в течение 30 мин. Структурно-фазовые превращения исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в планарной и поперечной (Х-ПЭМ) геометриях на 200 кВ приборе Philips CM20. Профили распределения элементов по глубине исследовали методом вторичной ионно-масс-спектрометрии (SIMS) на приборе Ion-TOF с первичным пучком ионов Cs^+ 6 кэВ при токе 40 нА. Разрешение по глубине и чувствительность к углероду лучше, чем 15 нм и 4×10^{17} см$^{-3}$ соответственно. Шкалу глубин калибровали при сравнении с результатами измерений Х-ПЭМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены профили распределения углерода по глубине после имплантации в многослойные структуры Si/SiSn и Si/SiGe. Видно, что при НТ имплантации углерода происходит сильное перераспределение углерода и трансформация концентрационных профилей в локальных областях вокруг напряженных слоев SiGe и SiSn. Следует отметить сильное накопление углерода в областях границ раздела слоев Si, близко прилегающих к напряженным слоям SiGe, и истощение углерода в центральной части слоев Si и SiGe. Эффект перераспределения углерода в процессе ВТ-имплантации является сильным в поверхностном слое толщиной 0,5 мкм (рис. 1, *c*). Это указывает на то, что усиление перераспределения является феноменом, связанным с имплантацией, так как проникающие ионы замедляются из-за потери энергии в ядерных столкновениях и электронных возбуждений, которые преобладают в приповерхностной области. Как в случае КТ, так и ВТ-имплантированных структур дополнительный термический отжиг при температурах до 800 °С в течение 30 минут не приводит к значительным изменениям профиля концентрации, за исключением тонкого приповерхностного слоя, где исходная концентрация углерода была незначительной.

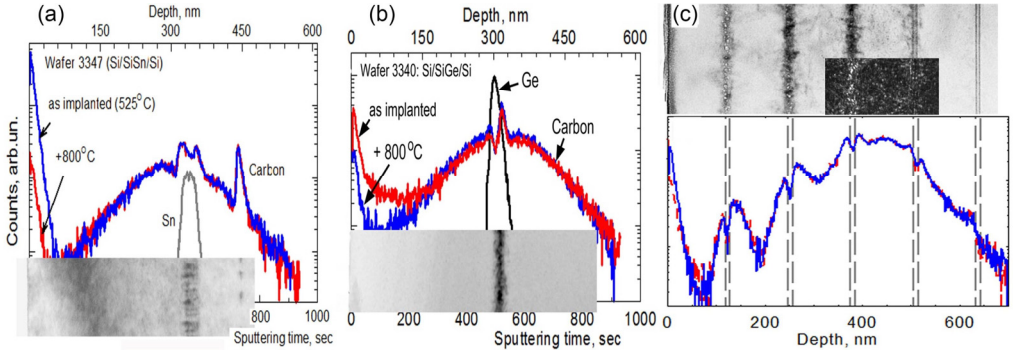


Рисунок 1. – SIMS профили распределения атомов С по глубине в многослойных структурах Si/SiSn (*a*) и Si/SiGe (*b*,*c*) после имплантации ионов углерода и термической обработки при 800 °С. На вставках приведены соответствующие светлопольные Х-ПЭМ изображения структуры. Положение границ раздела Si/SiGe обозначено на (*c*) вертикальными пунктирными линиями

На рисунке 2 (*a*) показано изображение ПЭМ в темном поле и дифракционная картина, полученная из многослойной структуры Si/SiGe после ВТ-имплантации (525 °С) углерода. Дифракционная картина получена из области максимальной концентрации углерода (слои 3–5 на рис. 1(*c*), глубина залегания ~ 300 нм). Установле-

но, что вместе с регулярными рефлексами от Si, дифракционная картина содержит некоторое количество экстра-пятен, имеющих вытянутую форму. Эти экстра-рефлексы обозначены стрелками на дифракционной картине. Положение дополнительных рефлексов соответствует межплоскостным расстояниям 0,32 и 0,28 нм, которые не связаны с кремнием, однако, сопоставляются с $d_{111} \sim 0.321$ нм и $d_{200} \sim 0.277$ нм в кубической углеродной фазе высокого давления [6] или выделений карбида кремния. Вытянутая форма этих дополнительных рефлексов указывает на двумерную морфологию структурных особенностей. Хорошо известно, что тяжи интенсивности (вытянутость рефлексов) на дифракционных картинах обычно обусловлены очень тонкими дефектами или выделениями другой фазы, такими как дефекты упаковки, тонкие упорядоченные домены, пластинчатые дефекты, ламели и тонкие выделения, которые когерентны с матрицей в кристалле [7]. Таким образом, дифракционная картина свидетельствует о формировании тонких ламелей, включающих в свой состав атомы углерода или выделения карбида кремния.

Темнопольные Х-ПЭМ изображения в поперечном сечении, приведенные на рисунке 2 (*г*, *д*) получены в дифракционных экстра-рефлексах (200) углерода и демонстрируют вид пластинчатых дефектов (длинных тонких ламелей), распределенных вдоль границ раздела Si/SiGe (длинные тонкие яркие полоски на темном фоне). Темнопольное планарное изображение на рисунке 2 (а) получено в перекрывающихся (111) рефлексах Si и углерода и показывает, как преципитаты углерода, так и собственные вторичные дефекты слоев Si. Изображение Х-ПЭМ в темном поле на рисунке 2 (*б*) получено от области между слоями 3 и 4, с использованием дифракционного рефлекса d ~ 0,28 нм, от углеродных фаз [6]. На изображении можно выделить яркие пятна, соответствующие частицам двух типов. Частицы первого типа имеют вид трехмерных (сферических) преципитатов малого размера (~ 2–3 нм), однородны по размеру и расположены в центральной части слоя Si на глубине около 450 нм. Эта глубина соответствует среднему проецированному пробегу имплантированных ионов и, соответственно, максимальной концентрации атомов углерода. В качестве примера в левом нижнем углу рисунка 2 (*б*) приведено увеличенное изображение таких частиц. На изображении видны полосы Муара, указывающие на несоответствие кристаллических решеток частицы и матрицы. Анализ изображений таких частиц позволяет отнести их к карбидной (SiC) фазе. Яркой особенностью контраста частиц второго типа являются их двумерность (плоская форма) и расположение вдоль границы раздела Si/SiGe.

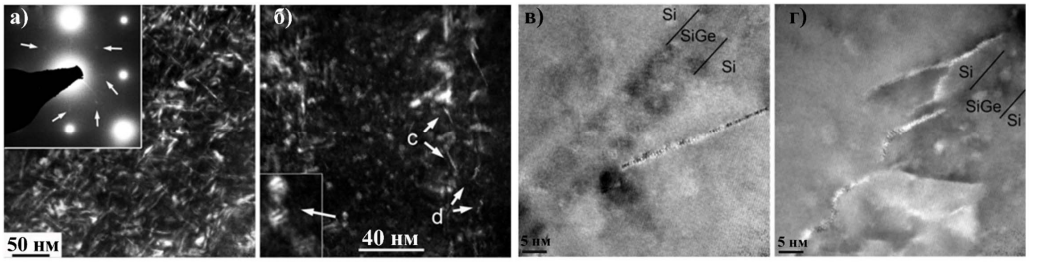


Рисунок 2. – ПЭМ-изображения пластинчатых выделений в многослойной структуре Si/SiGe после ВТ-имплантации ионов углерода. (*а*, *б*) – дифракция и темнопольные ПЭМ изображения; (*в*, *г*) – светлопольные Х-ПЭМ изображения высокого разрешения слоев Si/SiGe на глубине ~ 300 нм

Некоторые из этих плоских преципитатов обозначены стрелками на рисунке 2 (*б*) как «c» и «d». Увеличенные светлопольные ПЭМ изображения этих дефектов в режиме высокого разрешения решетки приведены соответственно на рисунке 2 (*в*) и (*г*). Изображения демонстрируют сложную внутреннюю структуру, типичную для преципитатов (выделений) второй фазы. Кроме того, дефекты изменяют свой контраст, когда они удаляются от слоя SiGe. Такое поведение ПЭМ-контраста можно объяснить преципитацией углерода или карбида кремния в ядрах протяженных вторичных дефектов структуры [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в упруго-деформированных структурах Si/SiGe(SiSn)/Si, имплантированных ионами углерода, происходит сегрегация углерода с последующим формированием углеродных фаз. В частности, методами SIMS обнаружено аномальное перераспределение имплантированных атомов углерода вблизи напряженных слоев SiGe(SiSn)/Si, что приводит к их накоплению на стороне Si и истощению на стороне SiGe (SiSn) структуры. Темнопольные ПЭМ-изображения демонстрируют пластинчатые дефекты и длинные тонкие ламели, распределенные вдоль границ раздела Si/SiGe(SiSn), которые связаны с фазами углерода, а также сверхтонкими пластинками карбида кремния.

Автор признателен А.Н.Ларсену за полезные дискуссии и Дж. Л. Хансену за выращивание Si/SiGe(SiSn) структур методом МЛЭ. Исследования выполнены в рамках проекта 3.2.04 ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», номер госрегистрации 20190644.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Rucker, H. Nonequilibrium point defects and dopant diffusion in carbon-rich silicon / H. Rucker, B. Heinemann, R. Kurps // Phys. Rev. B. – 2001. - V. 64. – P. 073202.
2. Osten, H.J. Dopant diffusion control by adding carbon into Si and SiGe: principles and device application / H.J. Osten, D. Knoll, H. Rucker // Materials Science and Engineering B. – 2001. - V. 87. – P. 262–270.
3. Pawlak, B.J. Effect of amorphization and carbon co-doping on activation and diffusion of boron in silicon / B.J. Pawlak, T. Janssens, B. Brijs, W. Vandervorst, E.J.H. Collart [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89. - № 6. – P. 062110.
4. Gaiduk, P.I. Temperature effect on defect evolution in 800 keV Ge-implanted Si/SiGe multi-layered structure / P.I Gaiduk, J L.Hansen, A.N Larsen, E.A. Steinman // Phys. Rev. B. – 2003. - V. 340. – P. 813-817.
5. Gaiduk, P.I. Strain-driven defect evolution in Sn^+ implanted Si/SiGe multilayer structure / P.I.Gaiduk, A.Nylandsted Larsen, W.Wesch // Nucl.Instr. and Meth.in Phys. Res. B. – 2009. - V. 267. - № 7. – P. 1239.
6. Aust, R.B., Drickamer, H.G Carbon: A new crystalline phase / R.B.Aust, H.G.Drickamer // Science. – 1965. – V. 140. - № 3568. – P. 817–819.
7. Kamins, T.I. Hall Mobility in Chemically Deposited Polycrystalline Silicon / T.I. Kamins // J. of Appl. Phys. – 1971. – V. 42. – P. 4357–4365.
8. Хирш, П. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. - Москва: Мир, 1968. –575 с.

СДВИГ ПОЛОС КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ SiGe, ОБРАБОТАННЫХ В ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

А. В. Гиро, А. Н. Петух, Ю. М. Покотило, О. В. Королик

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: giro@bsu.by

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследовались плёнки твёрдых растворов кремний-германий с различным компонентным составом, которые подвергались обработке в водородной плазме и последующей термообработке при 275 °С. Было обнаружено, что обработка в водородной плазме приводит к сдвигу полос Si-Si, Ge-Ge и Si-Ge в спектре КРС в сторону более низких частот. Полосы Si-H, наблюдаемые в чистом кремнии, не наблюдаются в спектрах твёрдых растворов кремний-германий.

Ключевые слова: твердые растворы кремний-германий; водородная плазма; комбинационное рассеяние света.

RAMAN BANDS SHIFTING IN SiGe SOLID SOLUTIONS TREATED IN HYDROGEN PLASMA

A. V. Giro, A. N. Petukh, Yu. M. Pokotilio, O. V. Korolik

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus, Corresponding author: A. V. Giro (Giro@bsu.by)

Silicon-germanium solid solution films with different compositions, treated in hydrogen plasma and also heat-treated at 275 °C, were studied by Raman spectroscopy. It was found that treatment in hydrogen plasma leads to a shift of the Si-Si, Ge-Ge and Si-Ge bands in the Raman spectrum towards lower frequencies. The Si-H bands observed in pure silicon are not observed in the spectra of silicon-germanium solid solutions.

Key words: silicon-germanium solid solutions; hydrogen plasma; Raman scattering.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к получению и исследованию пленок твердых растворов кремний-германий на подложках из кремния связан с возможностью применения данных структур для создания приборов микро- и оптоэлектроники на основе кремниевой технологии. Водород в кремнии и твердых растворах SiGe является важной технологической примесью, влияющей на оптические, электрические, структурные и прочие свойства материала. Важным способом контроля состава и структуры пленок твердых растворов является метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), который являлся основным в нашем исследовании. Целью настоящей работы являлось исследование влияния компопозиционного состава твёрдых растворов кремний-германий и обработки в водородной плазме на их структурные свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе исследовались твердые растворы $Si_{1-x}Ge_x$ ($0{,}006 \le x \le 0{,}5$), обработанные в водородной плазме. Исследовались пленки твердых растворов толщиной (1–2) мкм,

выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевой подложке с использованием переходного слоя. Обработка структур проводилась в высокочастотной (13,56 МГц, 50 Вт) водородной плазме длительностью до 10 часов при температуре 150 °С. В качестве образца для сравнения использовался кремний КДБ-10.

Спектры КРС записывались при комнатной температуре с помощью микрорамановского спектрометра Nanofinder HE (Lotis TII). Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния, разрешение спектрометра составляло 0,8 $см^{-1}$. Подводимая к образцу мощность составляла 2 мВт, а диаметр возбуждающего пучка – около 1 мкм. Использовалось возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 532 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры КРС плёнок твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ (исходных, после обработки в водородной плазме и после дополнительного отжига при 275 °С в течение 20 минут), нормированные на максимум интенсивности пика III. На спектрах можно выделить пики, обусловленные колебаниями связей Ge-Ge (I), Si-Si (III), а также пиков, соответствующих различным конфигурациям связи Si-Ge (II) [1]. Видно, что обработка образцов в водородной плазме приводит к сдвигу полос в сторону более низких частот, в то время как отжиг существенного влияния на положение полос не оказывает. Это может быть связано с тем, что в процессе плазменной обработки водород проникает в междоузлья кристаллической решётки и приводит к её растяжению, что может быть проверено с использованием формулы Грюнайзена [2]; в то же время термообработка при температуре 275 °С не оказывает влияния на состояние внедрённого водорода и кристаллическую решётку.

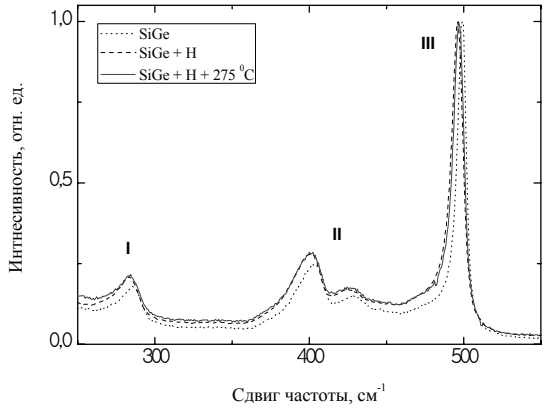


Рисунок 1. – Спектры КРС образцов твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ для x = 0,3 (исходные, после обработки в Н-плазме и после термообработки при 275 °С)

Смещения максимумов полос в спектрах КРС в зависимости от содержания германия приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, частоты колебаний связи Si-Ge не зависят от концентрации компонентов твёрдого раствора. Вместе с тем частоты колебаний связи Si-Si линейно убывают с ростом концентрации германия, что связано с растяжением связей Si-Si в кристаллической решётке. Также видно, что внедрён-

ный водород оказывает влияние на колебание всех рассматриваемых связей в кристаллической решётке вне зависимости от концентрации германия.

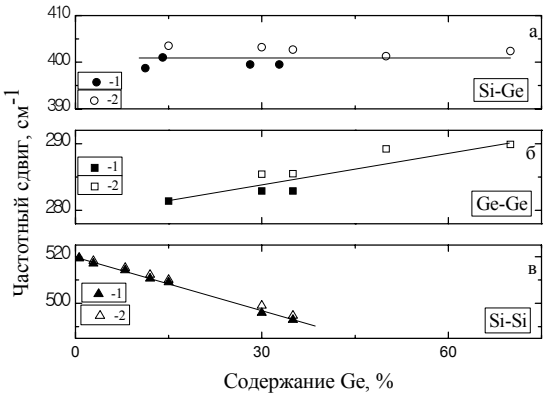


Рисунок 2. – Зависимости смещения максимумов полос КРС в Si_xGe_{1-x} от содержания германия (*а* – колебание связи Si-Ge, *б* – колебание связи Ge-Ge, *в* – колебание связи Si-Si). *1* – исходные образцы, *2* – образцы после обработки в водородной плазме

На рис. 3 представлены спектры КРС для кремния и твёрдого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ (x=0,006). Видно, что в чистом кремнии наблюдаются полосы, связанные с колебаниями связей Si-H [3], в тоже время в $Si_{1-x}Ge_x$ их нельзя чётко выделить на уровне шума. В образцах с большим содержание германия наблюдается аналогичная картина. Можно предположить, что атомы германия в твёрдом растворе препятствуют образованию связей Si-H, однако данное предположение требует дальнейшего изучения.

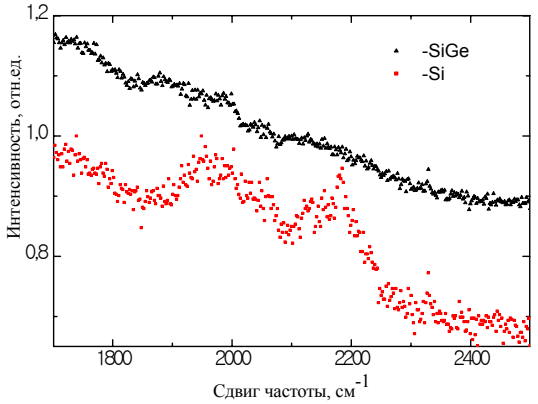


Рисунок 3. – Спектры КРС кремния и твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0,006)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что обработка в Н-плазме приводит к сдвигу в сторону более низких частот полос Si-Si, Ge-Ge и Si-Ge в спектре КРС твёрдых растворов кремний-германий, что может быть связано с влиянием на кристаллическую решётку внедрённого водорода. Последующая термообработка при 275 °С не приводит к сущест-

венного изменения спектров КРС. Полосы Si-H, наблюдаемые в спектрах КРС чистого кремния, не могут быть чётко выделены в спектрах твёрдых растворов кремний-германий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Комбинационное рассеяние света на локальных колебаниях твёрдых растворов $Ge_{1-x}Si_x$ / В. А. Гайслер [и др.] // Физика твёрдого тела – 1989. – Т. 31, № 11. – С.292–296.
2. Расчет спектров комбинационного рассеяния света сплава $Si_{1-x}Ge_x$ / А.В.Васин [и др.] // Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского – 2011. –№ 5 (1). – С.62–68.
3. Formation of hydrogen molecules in crystalline silicon / A.W.R. Leitch [et al.] // Materials Science and Engineering – 1999. – V. B58. – P.6–12.

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИИ С ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ МЕДИ В КРЕМНИИ

Т. В. Горкавенко[1], И. В. Плющай[1], А. И. Плющай[2]

[1)] Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, ул. Владимирская 64/13, 01601 Киев, Украина,
[2)] Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова, бульв. академика Вернадского 36, 03142 Киев, Украина, e-mail:tvgorka@gmail.com, inna.plyushchay@gmail.com

Проведен первопринципный расчет взаимодействия краевой дислокации с примесными атомами меди вблизи ядра дислокации в суперъячейке из 180 атомов кремния. Расчет проводился методом функционала плотности в обобщенном градиентном приближении с помощью пакета программ ABINIT. Получены кривые взаимодействия примесных атомов меди с краевой дислокацией в кремнии. Установлено равновесное положение примесных атомов вблизи ядра дислокации, рассчитана энергия связи примеси меди с краевой дислокацией. Проанализированы изменения электронной структуры кремния при наличии в суперъячейке диполя из двух краевых дислокаций и примеси меди возле ядра дислокации, а также вариации в зависимости от положения примеси. Было показано, что основной характерной особенностью электронной структуры кремния с данной дефектной структурой является возникновение острого пика в запрещенной зоне на 0,23 эВ выше края валентной зоны. Обсуждена возможность формирования магнитного упорядочения на оборванных связях в ядре краевой дислокации и примесных атомах меди вблизи ядер дислокаций в кремнии.

Ключевые слова: кремний; электронная структура; краевая дислокация; примесь меди; магнитное упорядочение.

FIRST PRINCIPLE CALCULATION OF NTERACTION OF THE EDGE DISLOCATION WITH CUPRUM IMPURITIES IN SILICON

T. V. Gorkavenko[1], I. V. Plyushchay[1], O. I. Plyushchay[2]

[1)] Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Str., 64/13, 01601 Kyiv, Ukraine
[2)] G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Boulevard, 03142 Kyiv, Ukraine
Corresponding author: T. V. Gorkavenko (tvgorka@gmail.com)

Ab initio calculation of the interaction of the edge dislocation with copper impurity atoms near the dislocation core in a supercell of 180 silicon atoms has been performed. The calculation was carried out by the density functional method in the general gradient approximation using the ABINIT software package. The interaction curve of the copper impurity atoms with the edge dislocation in silicon is obtained. The equilibrium position of impurity atoms near the dislocation core, and the binding energies of copper impurity with an edge dislocation are calculated. Changes in the electronic structure of silicon in the presence of a dipole of two edge dislocations and a copper impurity near the dislocation core in the supercell, as well as variations depending on the position of the impurity, are analyzed. It was shown that the main characteristic feature of the electronic structure of silicon with a given defect structure is the appearance of a sharp peak in the band gap 0.23 eV above the edge of the valence band. The possibility of a magnetic ordering on the dislocation core dangling bonds and Cu impurity atoms in the vicinity of the edge dislocation nucleus has been discussed.

Key words: silicon; electronic structure; edge dislocation; cuprum impurity; magnetic ordering.

ВВЕДЕНИЕ

Примеси переходных металлов в кремнии имеют важное технологическое значение, поскольку они присутствуют в кремниевом исходном материале, а их взаимодействие со свободными носителями заряда может влиять на работу электронных устройств на основе кремния. Также эти примеси в кремнии чрезвычайно вредны из-за их высокой рекомбинации и способности образовывать преципитаты. Например, примеси, осаждающиеся на протяженных дефектах, создают дополнительные уровни в запрещенной зоне и действуют как центры рекомбинации для неосновных носителей, что ухудшают работу солнечных элементов [1]. Благодаря высокой диффузионной способности, переходные металлы могут легко диффундировать через пластину к устройствам. Устройства, содержащие сильно легированные области *n*-типа и *p*-типа, могут включать области с высокой деформацией решетки и, следовательно, могут обеспечивать эффективные ловушки для переходных металлов посредством механизмов релаксации или сегрегации. Так же примеси переходных металлов или их скопления могут выделяться в поле дислокационной деформации и прочно связываться с ядром дислокации, создавая дополнительные энергетические барьеры для геттерирования [2].

Медь является самой распространенной примесью переходных металлов в кремнии [3, 4]. Она может присутствовать в виде простых точечных дефектов – как медь внедрения и замещения, а также образовывать пары и комплексы с другими примесями, такими как водород [4]. Однако, несмотря на то, что медь является одной из наиболее известных и хорошо изученных примесей переходных металлов в кремнии, в литературе появляются новые данные о появлении зонных состояний в запрещенной зоне, связанных с наличием примесей меди в кремнии. Так, в [5] было показано, что скопления Cu и Ni приводят к возникновению электронных состояний в запрещенной зоне кремния, при этом ширина полосы зависит от размера скопления, но природа полосоподобных состояний не была выяснена.

Поэтому теоретическое исследование особенностей влияния примеси меди на электронную структуру дислокационного кремния является актуальной задачей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

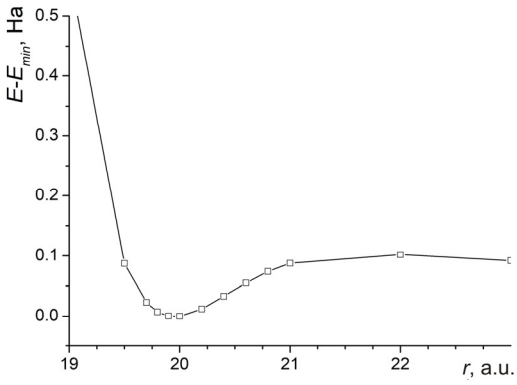


Рисунок 1 – Изменение полной энергии суперъячейки из 180 атомов кремния с диполем из двух краевых дислокаций и примесными атомами меди возле каждого из ядер дислокации в зависимости от положения примесных атомов

В данной работе исследовалось взаимодействие краевой дислокации в кремнии с примесью меди методом функционала плотности в обобщенном градиентном приближении с помощью пакета программ ABINIT [6]. Для этого была построена суперъячейка из 180 атомов кремния, содержащая диполь из двух краевых дислокаций и по одному примесному атому меди возле каждого ядра дислокации. Двигая примесные атомы перпендикулярно к линии дислокации, мы смогли исследовать взаимодействие примесных атомов меди с краевой дислокацией в кремнии, а также влияние данного дефектного комплекса на электронную структуру кремния.

На рис. 1 показано кривую взаимодействия примесных атомов меди с краевой дислокацией в кремнии. Из рисунка видно, что по форме данная кривая соответствуют общеизвестному потенциалу парного взаимодействия Ленарда-Джонсона, что свидетельствует об адекватности наших расчетов. По минимуму данной кривой было установлено равновесное положение примесного атома меди вблизи ядра краевой дислокации, которое составляет 20.0 ат. ед. от середины ячейки. По глубине потенциальной ямы кривой взаимодействия мы определили энергию связи примесных атомов меди с краевой дислокацией в кремнии, которая равна 1,385 эВ на каждый из примесных атомов меди. В [4] приведены энергии связи атома меди в позиции замещения с частичными 30° и 90°-ми дислокациями в кремнии, полученные методом функционала плотности, что составляют 1,5 и 2 эВ соответственно. Таким образом, результаты наших расчетов хорошо согласуются с расчетами других авторов. Также можно отметить, что значения энергии связи атомов меди с краевой дислокацией в кремнии достаточно большое, что свидетельствует о наличии дополнительных энергетических барьеров, а также о возможности образования примесных атмосфер вокруг дислокационных ядер, что наблюдается экспериментально [1].

Далее было исследовано изменение электронной структуры исследуемой суперъячейки в зависимости от положения примесный атомов. В данной работе мы приводим на рис. 2 спектры электронных состояний для двух наиболее важных положений примесной меди возле ядра краевой дислокации в кремнии: в равновесном положении, т.е. на расстоянии 20.0 ат.ед. от центра суперъячейки (рис. 2, *а*), и в положении, когда полная энергия суперъячейки выходит на полочку, т.е. на расстоянии 22.0 ат.ед. от центра суперъячейки (рис. 2, *б*). Уровень Ферми на рисунках обозначен стрелками.

В обоих случаях спектры электронных состояний в целом отвечают спектру чистого кремния за исключением тех характерных особенностей, что наблюдается и для других примесей в дислокационном кремнии [7, 8]. Так, происходит существенное

уменьшение запрещенной зоны, в которой появляется острый пик вблизи уровня Ферми на расстоянии ≈ 0.23эВ над валентной зоной. Экспериментально подтверждается, что после внедрения примесей меди в кремнии обнаруживаются некоторые дополнительные уровни в запрещенной зоне. Так, в работе [4] приводятся различные экспериментально полученные данные по расположению одного из этих дополнительных уровней: на + 0.23 эВ выше края валентной зоны E_v, либо на + 0.24 эВ выше E_v в зависимости от метода измерения. Таким образом, наши расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

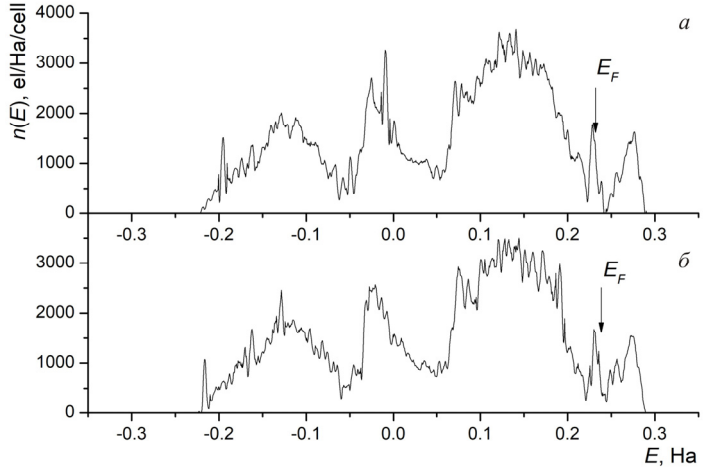


Рисунок 2. – Энергетическая зависимость плотности электронных состояний суперъячейки из 180 атомов кремния с диполем из двух краевых дислокаций и примесными атомами меди возле каждого из ядер дислокации: *а*) в равновесном положении; *б*) в положении, когда полная энергия выходит на полочку

В данной работе острый пик в запрещенной зоне мы связываем с наличием дефектной структуры исследуемой суперъячейки кремния, а именно диполя из двух краевых дислокаций и примесного атома меди возле каждого ядра дислокации. Также следует отметить, что интенсивность и тонкая структура примесных пиков меняется с изменением положения примесных атомов, что можно отметить, сравнив рис.2, *а* и рис. 2, *б*, а также другие спектры электронных состояний при различных положениях примесных атомов меди, которые были проанализированы, но в данной работе не приводятся.

Проанализируем теперь наши расчеты с точки зрения возможности возникновения зонного магнетизма. Для возникновения магнитного упорядочения по зонной схеме, согласно критерию Стонера, необходимо наличие полузаполненной узкой подзоны в окрестности уровня Ферми [9]. Как видно из экспериментальных работ (см. работу [4]), образование примесного пика в области запрещенной зоны является типичным для полупроводников. Исследование электронной структуры дислокационного кремния с примесью меди в окрестности ядра дислокации показало наличие острого пика в запрещенной зоне, связанного с дефектной структурой кремния. При чем в случае равновесного положения примесного атома меди уровень Ферми проходит практически через максимум данного пика (рис. 2, *а*), то есть данный пик является полузаполненным. В случае, когда примесный атом меди находится в поло-

жении, когда полная энергия суперъячейки выходит на полочку, уровень Ферми немного смещается в сторону зоны проводимости, то есть и в этом случае пик в запрещенной зоне остается не полностью заполненным. Таким образом пики, связанные с наличием примеси меди возле ядра дислокации в кремнии, удовлетворяют критерию Стонера. Следовательно, при погружении примесных атомов меди в область ядра дислокации в кремнии может происходить возникновения локального магнитного упорядочения; последнее может быть объяснением влияния магнитного поля на примесную подсистему в кремнии, что экспериментально наблюдется в [10, 11]. При чем данный эффект, более выраженный в равновесном положении примеси меди возле ядра краевой дислокации в кремнии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного нами первопринципного расчета электронной структуры суперъячейки из 180 атомов кремния с краевой дислокацией и примесями меди в области ядра дислокации была получена кривая взаимодействия примеси меди с краевой дислокацией в кремнии, установлено равновесное положение примесей, рассчитаны энергии связи примесных атомов с краевой дислокацией. Полученное значение энергии связи атомов меди с краевой дислокацией в кремнии хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными и может свидетельствовать о возможности образования примесных атмосфер вокруг ядер дислокаций. Выполнен анализ электронных спектров исследуемой суперъячейки при различных положениях примесей возле ядер краевых дислокаций. Показано, что в связи с наличием данной дефектной структуры в кремнии, происходит существенное уменьшение запрещенной зоны, в которой появляется острый пик на расстоянии ≈ 0.23 эВ над валентной зоной, практически на максимум которого приходится уровень Ферми, что также находит экспериментальное подтверждение. Установлено, что за счет присутствия примеси меди возле ядра краевой дислокации в кремнии возможно возникновение зонного магнетизма в местах увеличенной концентрации дефектов, причем данный эффект более выражен в равновесном положении примеси.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Dislocation Density Reduction During Impurity Gettering in Multicrystalline Silicon / H. J. Choi [et al.] // IEEE Journal of photovoltaics. – 2013. – V. 3, № 1. – P. 189–198.
2. Modeling of Competitive Gettering of Iron in Silicon Integrated Circuit Technology / A. A. Istratov, W. Huber, E. R. Weber // J. Electrochem. Soc. – 2003. – V. 150, № 4. – P. G244.
3. Physics of Copper in Silicon / A. A. Istratov, E. R. Weber // J. Electrochem. Soc. – 2002. – V. 149, № 1. – P. G21.
4. A Theoretical Study of Copper Contaminated Dislocations in Silicon / N. Fujita [et al.] // Solid State Phenomena. – 2008. – V. 131-133. – P. 259–264.
5. Electrical properties and recombination activity of copper, nickel and cobalt in silicon / A. A. Istratov, E. R.Weber // Appl. Phys. A. – 1998. – V. 66. – P. 123–136.
6. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties / X. Gonzea [et al.] // Comput. Phys. Com. – 2009. – V. 180, № 12. – P. 2582–2615.
7. Ab Initio Modelling of Interaction of the Edge Dislocation with Oxygen and Carbon Impurity Atoms in Silicon / T. V. Gorkavenko [et al.] // J. Nano- Electron. Phys. – 2017. – V. 9, № 4. – P. 04025-1–04025-4.
8. Ab initio Calculation of Impurity-Dislocation Interaction in Silicon / T. V. Gorkavenko [et al.] // J. Nano- Electron. Phys. – 2018. – V. 10, № 4. – P. 04030-1 –04030-5.
9. Електронний, зарядовий та магнітний стани точкових дефектів в монокристалах кремнію / І. В. Плющай, В. А. Макара, О. І. Плющай // Доповіді НАНУ. – 2011. – V. 9. – P. 82–89.

10. Influence of Magnetic Field on Critical Stress and Mobility of Dislocations in Silicon / M. V. Badylevich [et al.] // Solid State Phenomena. – 2004. – V. 95-96. – P. 433–438.
11. Effect of magnetic field on dislocation-oxygen impurity interaction in silicon / I. Yonenaga, K. Takahashi // J. Appl. Phys. – 2007. – V.101. – P. 053528

ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА АЛМАЗАХ И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДО И ПОСЛЕ ОТЖИГА

Н. М. Казючиц[1], В. Н. Казючиц[1], О. В. Королик[1], М. С. Русецкий[1], Н. С. Кирилкин[2], В. А. Скуратов[2]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: Kazuchits@bsu.by
[2)] Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Россия e-mail: Skuratov@jinr.ru

Распределения интенсивности центров комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) были измерены в алмазе, имплантированном ионами Xe с энергией 167 МэВ. До отжига интенсивность наведенных облучением центров ФЛ уменьшалась вдоль траектории ионов Xe до проективного пробега (Rp). После отжига центры ФЛ распространились глубже 3 Rp. Глубокие «хвосты» распределения центров ФЛ были следствием пластической деформации алмаза в течение отжига. Пластическая деформация алмаза при отжиге также ускоряла агрегацию азота. Используя возбуждение с длиной волны 875 нм, ФЛ связанного с Xe центра при 813 нм была обнаружена в окрестности Rp. Из распределения интенсивности центра 813 нм был измерен Rp ионов Xe с энергией 167 МэВ в алмазе, который составил 9.5 мкм. Это значение приблизительно на 1 мкм меньше рассчитанного методом Монте-Карло.

Ключевые слова: алмаз; ионная имплантация; комбинационное рассеяние света; радиационные дефекты; отжиг.

OPTICALLY ACTIVE DEFECTS IN DIAMONDS I RRADIATED WITH XENON IONS AND THEIR DISTRIBUTION BEFORE AND AFTER ANNEALING

N. M. Kazuchits[1], V. N. Kazuchits[1], O. V. Korolik[1], M. S. Rusetsky[1], N. S. Kirilkin[2], V. A. Skuratov[2]

[1)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,
[2)] Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie 6, 141980 Dubna, Russia
Corresponding author: N. M. Kazuchits (Kazuchits@bsu.by)

Depth profiles of intensities of Raman scattering (RS) and the photoluminescence (PL) signals have been measured in diamond implanted with 167 MeV Xe ions. Before annealing, the intensity of the irradiation-induced PL centers decreased along the path of the Xe ions up to ion projected range Rp. After annealing, PL centers were found at a depth more than 3Rp. Such deep tails of PL centers was a consequence of annealing-induced plastic deformation in diamond. In addition, plastic deformation of the diamond during annealing was also an accelerator of nitrogen aggregation. Using excitation with a wavelength 875 nm,

the Xe related PL center 813 nm was detected near Rp. The 167 MeV Xe ion projected range deduced from the 813 nm center intensity profile was found to be equal 9.5 μm. This value is approximately 1 μm less than that calculated by the Monte Carlo method.

Key words: diamond; ion implantation; Raman scattering; radiation-induced defects; annealing.

ВВЕДЕНИЕ

Имплантированные с энергией около 1 МэВ/нуклон ионы локализованы в узком слое мишени на глубине порядка 10 мкм. Индуцированные при этом структурные нарушения кристалла неоднородно распределены в облученном слое. Для исследования распределения примесей/дефектов в облученных высокоэнергетическими ионами алмазах необходимы информативные и чувствительные методы с высоким пространственным разрешением, такие, например, как КРС и ФЛ. Характеристики центров КРС очень чувствительны к структурным нарушениям алмаза, а достигнутое при облучении состояние аморфизации легко детектируется в КРС по образованию графитовой фаза. Сопровождающая КРС фотолюминесценция позволяет различать отдельные примесные и дефектные центры в алмазе, что удобно при регистрации профилей распределения примесей/дефектов в облученных ионами слоях.

Цель работы – исследование распределения примесей/дефектов в алмазах, облученных ионами Xe с энергией 167 МэВ, до и после отжига.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Эксперименты были выполнены на пластинах синтетического алмаза типа Ib, выращенного методом высоких давлений и высоких температур в ООО «АдамасИнвест» [1]. Облучение ионами Xe флюенсом $F = 6.1 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ проводили на ускорителе ИЦ-100 [2] в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ, г. Дубна. Температура образцов при облучении не превышала 30 °C. Спектры КРС/ФЛ регистрировали по схеме обратного рассеяния микрорамановским спектрометром Nanofinder High End (LOTIS TII Tokyo Instruments), совмещенным с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. Распределение интенсивности КРС/ФЛ до и после отжига при температуре T=1450 °C в вакууме исследовали на полированных поперечных сечениях алмазных пластин. Для возбуждения КРС/ФЛ использовали лазеры с длиной волны излучения 355 нм, 532 нм и 785 нм. Диаметр сфокусированного на поверхности образца лазерного излучения составлял около 1 мкм Измерения проводили при комнатной температуре.

Расчеты потерь энергии ионов Xe при торможении в алмазной матрице, распределения вакансий углерода и внедренной примеси были выполнены методом Монте-Карло с использованием программы TRIM-2000. Рассчитанный средний пробег ионов Xe с энергией 167 МэВ в алмазе составлял 10.67 мкм, средний разброс пробега – 0.44 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры КРС алмазных пластин до облучения ионами Xe содержали интенсивную узкую линию при 1332 см$^{-1}$ от однофононного рассеяния света и полосу в диапазоне 2200 до 2660 см$^{-1}$ от двухфононного рассеяния. Облучение ионами Xe вызвало уменьшение интенсивности основной линии КРС и ее уширение, привело к появлению (см. рис. 1а) узких линий ФЛ при 3530 см$^{-1}$, 3120 см$^{-1}$, 1425 см$^{-1}$, узкой

линии КРС 1635 см$^{-1}$ и широких полос КРС в окрестности 1230 см$^{-1}$ и 400 см$^{-1}$ [3]. Линия 3530 см$^{-1}$ (743 нм) связана с вакансиями в нейтральном зарядовом состоянии – GR1-центр. Линии 3120 см$^{-1}$ (638 нм) – NV^--центр и 1425 см$^{-1}$ (575 нм) – NV^0-центр связаны с отрицательно заряженным и нейтральным комплексом азот-вакансия, соответственно. Широкие полосы при 400 см$^{-1}$ и 1230 см$^{-1}$ связаны с аморфными sp^3-связанным кластерами углерода, локализованными в кристаллической матрице вдоль треков ионов, а линия при 1635 см$^{-1}$ связана [4, 5] с собственными междоузлиями алмаза.

Эволюция спектров КРС/ФЛ в облученном ионами Xe слое и распределение интенсивности основных линий КРС/ФЛ с глубиной показаны на рис. 1. Видно, что интенсивность доминирующей линии КРС монотонно уменьшалась с глубиной проникновения ионов (с ростом радиационного повреждения решетки) вплоть до проективного пробега. Интенсивность широких полос КРС при 400 см$^{-1}$ и 1230 см$^{-1}$ росла от поверхности вглубь облученного слоя синхронно с ростом радиационных повреждений. Интенсивность наведенных облучением центров ФЛ (GR1, NV^-, NV^0) уменьшалась с ростом радиационного повреждения решетки. Очевидно, падение интенсивности ФЛ с ростом радиационного повреждения решетки (радиационное тушение) являлась следствием развития конкурирующих процессов безизлучательной рекомбинации. Линии ФЛ от комплексных дефектов NV^-, NV^0 исчезали на глубине около 8 мкм, в то время как простой вакансионный центр GR1 регистрировался вплоть до пробега ионов Xe. Подобное распределение интенсивности характерно и для связанного с междоузлиями центра КРС 1635 см$^{-1}$. Оба центра GR1 и 1635 см$^{-1}$ наблюдались в спектрах вплоть до 10,5 мкм включительно. За пробегом ионов спектры КРС были такими же, как и до облучения.

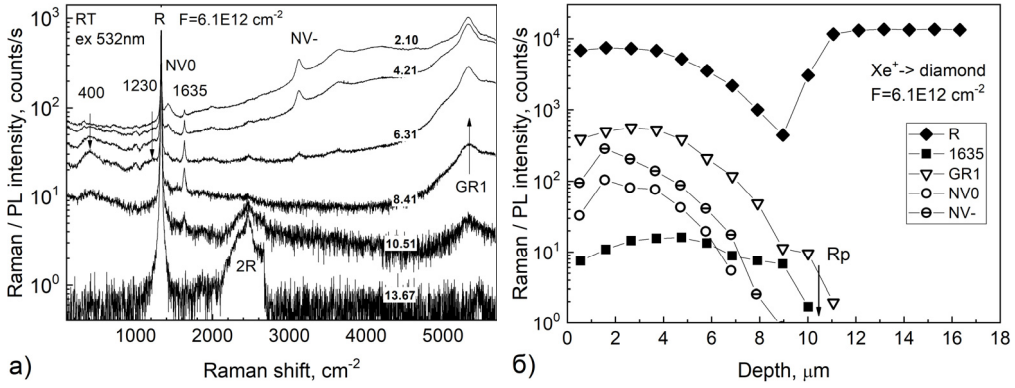


Рисунок 1. – Эволюция спектров КРС/ФЛ (*а*) и распределения интенсивности КРС/ФЛ (*б*) в облученном ионами Xe слое до отжига, F = 6.1E12 см$^{-2}$, длина волны возбуждения 532 нм

После термического отжига облученных образцов при T = 1450 °C в вакууме ФЛ центр GR1 и широкие полосы КРС при 400 см$^{-1}$ и 1230 см$^{-1}$ отожглись, выросла интенсивность NV^0-центра, появились содержащий междоузельный азот центр 389 нм и состоящие из агрегатов азота и углеродной вакансии H3- и N3-центры (см. рис. 2, *а*). Эволюция спектров КРС/ФЛ и распределение интенсивности основных линий КРС/ФЛ с глубиной после отжига показаны на рис. 2. Как видно из рис. 2, *б*, после отжига интенсивность основной линии КРС восстановилась к значениям до облучения в приповерхностной облученной области и за пробегом ионов Xe.

По мере приближения к проективному пробегу интенсивность КРС уменьшалась, как это наблюдалось и до отжига. Приблизительно одинаковое колоколообразное распределение интенсивности всех центров ФЛ заметно снижалось в окрестности проективного пробега. За пробегом она монотонно уменьшалась, но не исчезала полностью даже на глубинах трехкратно превышающих пробег ионов Xe. Исключение составил N3-дефект (три атома азота и вакансия), который не распространился глубже 12 мкм вследствие существенно меньшей вероятности его образования.

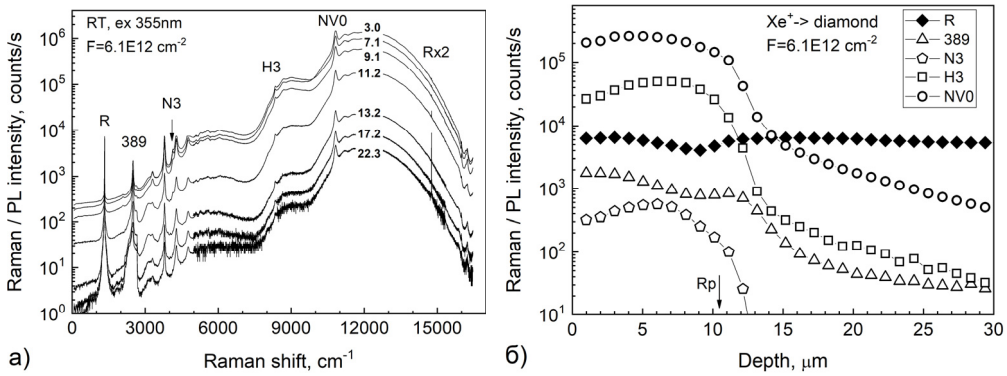


Рисунок 2. – Эволюция спектров (а) и распределения интенсивности центров (б) КРС/ФЛ в облученном ионами Xe алмазном слое после отжига при T=1450 °C, F = 6.1E12 см-2, длина волны возбуждения 355 нм

Уменьшение интенсивности КРС/ФЛ в окрестности проективного пробега ионов Xe отражает не полное восстановление кристаллической решетки алмаза после отжига. Глубокие хвосты распределения интенсивности большинства центров ФЛ могут быть следствием диффузии созданных ионным облучением вакансий/междоузлий углерода и/или пластической деформации алмаза в течение отжига. Принимая во внимание, что вакансии/междоузлия радиационной природы отжигаются при температурах менее 1000 °C [6], деформационный механизм генерации вакансий/междоузлий представляется более вероятным. В самом деле, внедрение ионов Xe на значительную глубину вызвало неоднородное расширение кристаллической решетки в облученном слое [3], которое сдерживалось неповрежденной частью пластины. На границе между облученным и неповрежденным алмазом создавалась напряженная структура. При температурах пластической деформации (для алмаза более 1000 °C [7, 8]) напряжения релаксировали с образованием дислокаций [9], которое сопровождалось генерацией вакансий [10, 11]. Атомы азота захватывали подвижные вакансии и формировали азот-вакансионные комплексы. Этот процесс проходил синхронно с отжигом облученных ионами алмазов и становился более эффективным с повышением температуры.

Еще одним процессом, сопровождающим отжиг облученных ионами алмазов, была диффузия атомов азота с образованием его агрегатов. Индикатором агрегации азота стало образование H3- и N3-дефектов, состоящих из двух и трех атома азота и вакансии, соответственно. Как видно из рис. 2, *б*, интенсивность соответствующих центров ФЛ в облученном ионами слое намного превышает таковую за пределами облученного слоя. В отличие от необлученных, отжиг облученных ионами алмазов сопровождался пластической деформацией и генерацией большого количества ва-

кансий/междоузлий. Известно, что созданные предварительным электронным облучением вакансии [12] и междоузлия [13] в алмазах ускоряли агрегацию азота. По-видимому, созданные пластической деформацией вакансии/междоузлия также ускоряют агрегацию азота, что объясняет повышенную интенсивность ФЛ H3- и N3-центров в облученных слоях.

Возбуждение КРС/ФЛ излучением с длиной волны 785 нм вызывало приведенную на рис. 3, *а* ФЛ при 794 нм и 813 нм. Более коротковолновым светом (532 нм и 473 нм) эта ФЛ не возбуждалась. Спектральное положение линий на рис. 3, *а* соответствует излучательным переходам центра ФЛ, связанного с Xe [14]. Поперечное распределение интенсивности центра 813 нм, наряду с интенсивностью основной рамановской линии, приведены на рис. 3б. Измеренная из распределения интенсивности центра 813 нм глубина локализации внедренных в алмаз с энергией 167 МэВ ионов Xe составила 9.5 мкм, что приблизительно на 1 мкм меньше рассчитанной методом Монте-Карло. Точность определения глубины проникновения ионов таким способом была около 1 мкм.

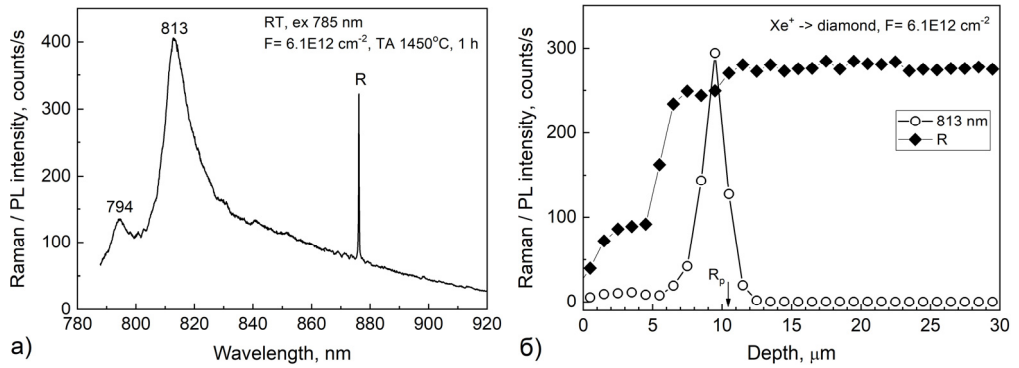


Рисунок 3. – Спектр КРС/ФЛ в окрестности проективного пробега (*а*) и распределения интенсивности линий 1332 см$^{-1}$ и 813 нм (*б*) в облученном ионами Xe слое после отжига, *F* = 6.1E12 см$^{-2}$, возбуждение 785 нм

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распределения интенсивности сигналов КРС и ФЛ были измерены в алмазе, имплантированном ионами Xe с энергией 167 МэВ. До отжига интенсивность наведенных облучением центров ФЛ уменьшалась вдоль траектории ионов Xe до проекционного пробега Rp. После отжига центры ФЛ были обнаружены на глубине более 3 Rp. Столь глубокие «хвосты» распределения центров ФЛ явились следствием пластической деформации алмаза при отжиге. Кроме того, пластическая деформация алмаза во время отжига также ускоряла агрегацию азота. Связанные с Xe центры ФЛ при 794 нм и 813 нм были обнаружены в окрестности проекционного пробега ионов Xe. Значение проективного пробега ионов Xe с энергией 167 МэВ в алмазе, полученное из профиля распределения интенсивности центра 813 нм, составило 9.5 мкм. Это значение приблизительно на 1 мкм меньше рассчитанного методом Монте-Карло.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Effect of synthesis conditions on the impurity composition of STM Almazot diamond single crystals / N.M. Kazyuchits [et al.] // Inorganic Materials. – 2014. – V. 50. – №. 2. – P. 130-135.
2. Ускорительный комплекс ИЦ-100 для проведения научно-прикладных исследований / Б.Н. Гикал [и др.] // Письма в журнал Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 2008. – Т. 5. – №. 1. – С. 59-85.
3. Raman scattering in diamond irradiated with high-energy xenon ions / N.M. Kazuchits [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2020. – V. 472. – P. 19-23.
4. Ion-implantation-induced defects in diamond and their annealing: experiment and simulation / R. Kalish [et al.] // physica status solidi (a). – 1999. – V. 174. – №. 1. – P. 83-99.
5. Raman investigation of damage caused by deep ion implantation in diamond / J.O. Orwa [et al.] // Physical Review B. – 2000. – V. 62. – №. 9. – P. 5461.
6. Annealing of electron radiation damage in a wide range of Ib and IIa diamond samples / J.W. Steeds, S. Kohn // Diamond and related materials. – 2014. – V. 50. – P. 110-122.
7. Multiple slip in diamond due to a nominal contact pressure of 10 GPa at 1,000° C / C.A. Brookes, V.R. Howes, A.R. Parry // Nature. – 1988. – V. 332. – №. 6160. – P. 139-141.
8. Strength of diamond / D.J. Weidner, Y. Wang, M.T. Vaughan // Science. – 1994. – V. 266. – №. 5184. – P. 419-422.
9. A study of plastic deformation profiles of impressions in diamond / E.J. Brookes [et al.] // Diamond and related Materials. – 2000. – V. 9. – №. 3-6. – P. 1115-1119.
10. Photoluminescence studies of sintered diamond compacts / T. Evans, S.T. Davey, S.H. Robertson // Journal of materials science. – 1984. – V. 19. – №. 7. – P. 2405-2414.
11. Spectroscopic and microscopic characterizations of color lamellae in natural pink diamonds / Gaillou E. [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2010. – V. 19. – №. 10. – P. 1207–1220.
12. Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond / A.T. Collins // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1980. – V. 13. – №. 14. – P. 2641.
13. Diffusion of nitrogen in diamond and the formation of A-centres / R. Jones [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2015. – V. 53. – P. 35–39.
14. Photoluminescence spectra of xenon implanted natural diamonds / V.A. Martinovich [et al.] // Journal of luminescence. – 2003. – V. 102. – P. 785–790.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В ПОЛЕВЫХ И БИПОЛЯРНЫХ СТРУКТУРАХ

С. А. Мискевич[1], В. Н. Ювченко[1], Ф. Ф. Комаров[1], А. Ф. Комаров[1], Г. М. Заяц[2]

[1)] НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ, Курчатова, 7, 220045 Минск, Беларусь, e-mail: sergei.miskevich@inbox.ru

[2)] Институт математики НАН Беларуси, Сурганова 11, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: zayats@im.bas-net.by

Разработаны физико-математические модели, программное обеспечение и управляющие программы для моделирования радиационных изменений рабочих характеристик биполярных транзисторов (БТ) и структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП). Проведено моделирование при облучении МДП гамма-квантами ^{60}Co 1,2 МэВ дозами до $1{,}1 \cdot 10^7$ рад и БТ гамма-квантами, нейтронами и электронами. Получены зависимости порогового напряжения МДП структур, коэффициента усиления БТ от дозы облучения.

Ключевые слова: биполярные транзисторы; радиационное облучение; дефектообразование; гамма-кванты; рентгеновское излучение; МДП; моделирование.

SIMULATION OF RADIATION EFFECTS IN MOS AND BIPOLAR STRUCTURES

S. A. Miskiewicz[1], V. N. Yuvchenko[1], F. F. Komarov[1], A. F. Komarov[1], G. M. Zayats[2]

[1)] Institute of Applied Physics Problems, Kurchatov str. 7, 220045 Minsk, Belarus
[2)] Institute of Mathematics of NAS of Belarus, Surganov str. 11, 220072 Minsk, Belarus
Corresponding author: S. A. Miskiewicz (sergei.miskevich@inbox.ru)

The software including the models and interface programs for simulation of radiation changes in the characteristics of MOS and bipolar junction transistors (BJT) was developed. Simulation of 1.2 MeV gamma-quants, neutron and electron impact on MOS and BJT was performed to the doses 1.1×10^7 Rad. The dependences of the MOS threshold voltage and the BJT current gain on the dose were calculated.

Key words: BJT; ionizing radiation; defect formation; gamma-quants; X-rays; MOS; simulation.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с широким применением полупроводниковых приборов в оборудовании космических аппаратов, на объектах атомной энергетики, а также военного назначения, на них накладываются повышенные требования по радиационной стойкости. Разработка, проектирование и изготовление таких приборов являются крайне дорогостоящими процессами, требующими кроме того ещё и натурных испытаний продукции, проводимых за рубежом. Поэтому, важное значение для предприятий электронной промышленности имеет компьютерное моделирование радиационной стойкости полупроводниковых приборов на этапе проектирования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объект исследования – образцы БТ и МДП (МОП)-структур, разработанные на ОАО «Интеграл».

Модель для расчёта радиационных изменений порогового напряжения МДП структур при облучении рентгеновскими квантами [1] была реализована авторами ранее в [2]. В настоящей работе данная модель адаптирована для гамма-квантов ^{60}Co 1,2 МэВ. В основе модели лежит генерация электронно-дырочных пар в подзатворном диэлектрике, разделение их электрическим полем, накопление дырок на ловушках и смещение электрических потенциалов структуры.

Модель работы БТ и аналитический расчёт радиационных эффектов при воздействии нейтронов и электронов на БТ представлены в [3]. Модель основана на численном решении уравнения непрерывности для неравновесных носителей заряда, которое методом прогонки [4] проведено нами в [5, 6]. В настоящей работе разработана двумерная модель для учёта рекомбинации в пассивной базе и эмиттере и проведено численное решение системы уравнений методом Гаусса [4].

Разработка программного обеспечения осуществлялась на языке программирования C++ в средах Borland C++ Builder и MS Visual Studio.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разработаны физико-математические модели, программное обеспечение и управляющие программы для моделирования процессов радиационных воздействий на рабочие характеристики биполярных и МОП-транзисторов.

Для МОП-транзисторов учтено влияние энергии рентгеновских и гамма-квантов в потоке на изменение порогового напряжения и вид сток-затворных и выходных ВАХ. В модель включено изменение концентрации “мелких” и “глубоких” ловушек в подзатворном диэлектрике и на границе раздела SiO2/Si; различные формы профиля концентрации ловушек; зависимость от энергии рентгеновских и гамма-квантов коэффициента генерации электронно-дырочных пар, вероятности разделения этих пар электрическим полем до их рекомбинации, сечений захвата носителей на ловушки, коэффициента образования поверхностных состояний.

Программа позволяет осуществлять ввод исходных данных для расчетной модели, запуск расчетных модулей, вывод результатов моделирования на экран в графическом виде и в текстовый файл в виде таблицы. Результаты представляют собой сток-затворные и выходные ВАХ, зависимость изменения порогового напряжения от дозы облучения. Интерфейс управляющей программы представлен на рисунке 1.

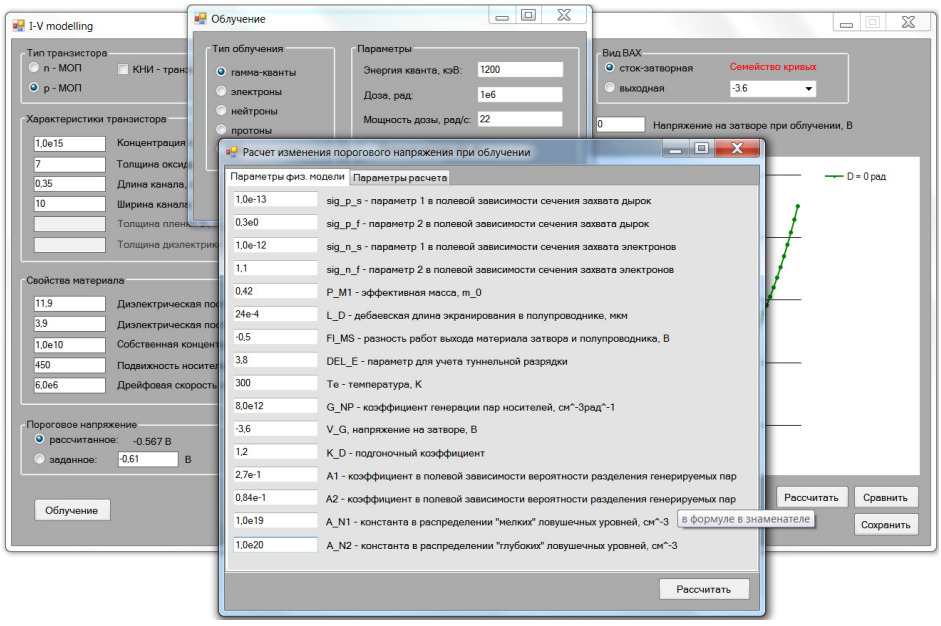


Рисунок 1. – Окна управляющей программы моделирования радиационного воздействия на рабочие характеристики МОП-транзисторов

Было проведено сравнение результатов моделирования выходных и сток-затворных ВАХ *n*-МОП и *p*-МОП транзисторов с экспериментальными результатами, полученными при облучении МОПТ гамма-квантами ^{60}Co с энергией 1,2 МэВ дозами до $1{,}1\times10^{7}$ рад. Использован метод разделения зарядов, позволяющий на основе анализа экспериментальных сток-затворных ВАХ МОПТ разделить сдвиг порогового напряжения при облучении на поверхностную и объемную составляющие. На рисунке 2 представлены результаты расчетов для p-МОП, а на рисунке 3 для n-МОП

транзисторов с толщиной слоя диэлектрика 7 нм, облученных гамма-квантами в активном электрическом режиме (V_G = −3,3 В). ΔV_{it} – поверхностная составляющая сдвига порогового напряжения; ΔV_{ot} – объемная составляющая.

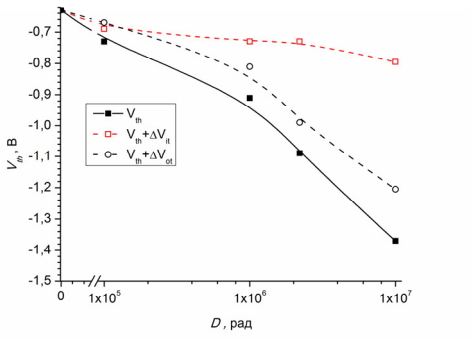


Рисунок 2. – Рассчитанный из экспериментальных ВАХ сдвиг порогового напряжения *p*-МОП транзистора при облучении гамма-квантами

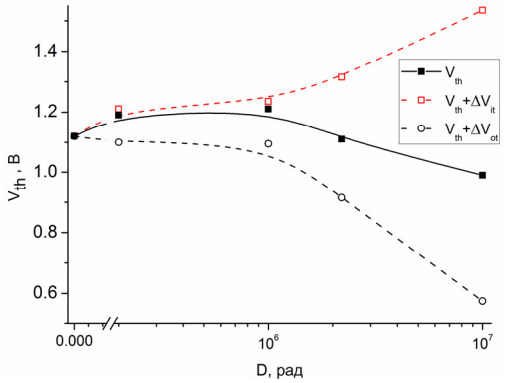


Рисунок 3. – Рассчитанный из экспериментальных ВАХ сдвиг порогового напряжения *n*-МОПТ при облучении гамма-квантами

Управляющая программа для моделирования процессов воздействия разных видов облучения на характеристики БТ, интерфейс которой представлен на рисунке 4, позволяет задавать тип прибора, размеры рабочих областей, концентрации легирующих примесей в них, режимы работы, тип, энергию и дозу облучения.

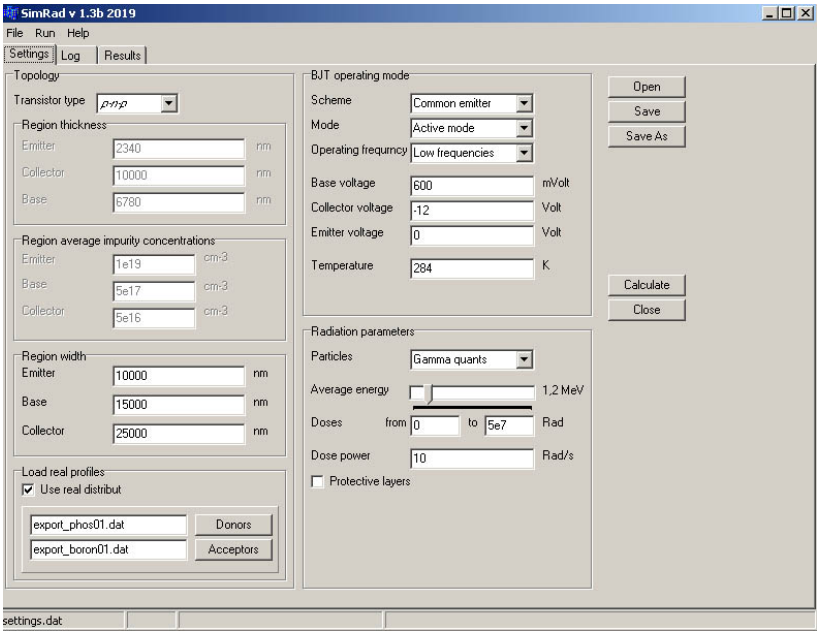


Рисунок 4. – Главное окно управляющей программы по моделированию радиационных изменений характеристик БТ

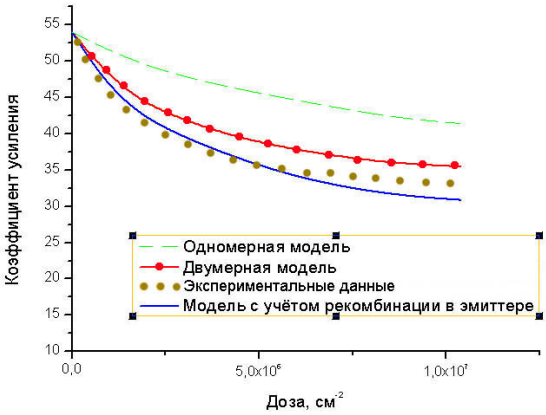


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента усиления БТ от дозы облучения

Она осуществляет запуск расчетных модулей, вывод результатов моделирования на экран в графическом и текстовом виде (ВАХ, зависимость коэффициента усиления от дозы облучения). На рисунке 5 представлены результаты моделирования изменения коэффициента усиления *p–n–p* БТ в режиме усиления в схеме с общим эмиттером при облучении гамма-квантами 1,2 МэВ с учётом рекомбинации неосновных носителей заряда в эмиттере в сравнении с ранее использованными моделями. Как видно из рисунка, последняя модель наиболее точно описывает характер зависимости коэффициента усиления от дозы облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанное программное обеспечение и результаты расчетов позволят прогнозировать воздействие потоков рентгеновских и гамма-квантов на характеристики полупроводниковых приборов, входящих в состав ИС для использования в условиях радиационного облучения, а также позволят технологам/конструкторам микроэлектронной промышленности проводить расчеты для прецизионной корректировки пороговых напряжений МОП/КМОП- транзисторов и коэффициента усиления биполярных транзисторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Рентгеновская корректировка пороговых напряжений в производстве МДП интегральных схем / М.Н. Левин [и др.] // Микроэлектроника. – 2002. – Т. 31, № 6. – С. 408 – 413.
2. Simulation of radiation effects in SiO2/Si structures / F.F. Komarov [et al.] // Acta Physica Polonica. – 2015. – V. 128, № 5. – P. 857 – 860.
3. Радиационная стойкость биполярных транзисторов / Э.Н. Вологдин, А.П. Лысенко – М., – 2000. – 101 с.
4. Теория разностных схем / А.А. Самарский. – М.: Наука, 1989.
5. Radiation degradation of bipolar transistor current gain / S.A. Miskiewicz [et al.] //Acta Physica Polonica. – 2017. – V. 132, №. 2. –P. 288–290.
6. Моделирование радиационной стойкости биполярных транзисторных структур на кремнии / С.А. Мискевич, Ф.Ф. Комаров, А.Ф. Комаров, Г.М. Заяц, В.Н. Ювченко, С.Б. Ластовский, Ю.В.Богатырёв // Актуальные проблемы физики твёрдого тела: матер. VIII Междунар. науч. конф., Минск, 24–28 сент. 2018 г. – Минск: Изд. центр БГУ, 2018. – С. 208–210.

РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В КРЕМНИЕВЫХ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ УМНОЖИТЕЛЯХ

Д. А. Огородников[1], Ю. В. Богатырев[1], А. В. Кетько[2], С. Б. Ластовский[1], А. М. Лемешевская[2], В. С. Цымбал[2]

[1)] Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: ogorodnikov@ifttp.bas-net.by
[2)] ОАО «Интеграл», ул. Казинца, 121А, 220108 Минск, Беларусь, e-mail: office@bms.by

Представлены результаты экспериментальных исследований токовых параметров малогабаритных кремниевых фотоэлектронных умножителей (Si ФЭУ) при воздействии гамма-излучения Co^{60}. Установлено, что наиболее сильные изменения в результате облучения наблюдаются для обратной вольтамперной характеристики образцов Si ФЭУ, облучаемых в активном электрическом режиме.

Ключевые слова: кремниевые фотоэлектронные умножители; гамма-излучение; обратная вольтамперная характеристика.

RADIATION EFFECTS IN SILICON PHOTOELECTRON MULTIPLIERS

D. A. Ogorodnikov[1], Yu. V. Bogatyrev[1], A. V. Ket'ko[2], S. B. Lastovskij[1], A. M. Lemeshevskaja[2], V. S. Tsymbal[2]

[1)] Scientifically-practical centre HAH of Belarus on materials technology, P.Brovki's street, 19, 220072 Minsk, Belarus
[2)] Open Society "Integral", Kazintsa street, 121A, 220108 Minsk, Belarus
Corresponding author: D. A. Ogorodnikov (ogorodnikov@ifttp.bas-net.by)

Effects of experimental researches of current parameters of small-sized silicon photoelectron multipliers under the influence of Co^{60} gamma radiation are presented. It was found that the strongest changes as a result of an irradiation are observed for a reverse current-voltage characteristic of samples Si photoelectron multipliers irradiated in the active electrical mode.

Key words: silicon photoelectron multipliers; a gamma radiation; a reverse current-voltage characteristic.

ВВЕДЕНИЕ

Кремниевые фотоэлектронные умножители (Si ФЭУ) относятся к приборам с внутренним усилением и предназначены для регистрации предельно слабого оптического излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов, ионизирующих излучений и единичных фотонов. Si ФЭУ представляет собой фотоприемник, содержащий на одном кремниевом кристалле матрицу ячеек, каждая из которых представляет собой диод и включенный последовательно с ним резистор с сопротивлением до 10 МОм. Все ячейки матрицы соединены параллельно. Приборы данного типа могут быть использованы в системах оптической связи, медицинской технике, приемниках детектирования ионизирующих частиц, приемниках изображений, авиационном и

космическом приборостроении, военной технике, метрологии и разнообразных научных исследованиях, а также в физике элементарных частиц и в астрофизике [1].

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований токовых параметров малогабаритных Si ФЭУ при воздействии гамма-излучения Co^{60}.

ОПЫТНЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследований являлись опытные образцы малогабаритных Si ФЭУ, изготовленные в ОАО «Интеграл». Размеры кристаллов Si ФЭУ составляли $S_{кр}$=1,44×1,44 мм^2 со светочувствительной площадью 1×1 мм^2 и размером одного пикселя 35×35 мкм^2 (всего 1004 пикселя). Пиксели представляют собой n^+-p-диодные структуры, изготовленные в эпитаксиальной плёнке с удельным сопротивлением 5 Ом·см толщиной 3 мкм p-типа (3КДБ5), выращенной на низкоомной подложке p-типа КДБ(0.007÷0.020). Последовательно в цепи с каждым диодом выполнен высокоомный гасящий резистор. Фотоактивная поверхность диода покрыта слоями SiO_2 и Si_3N_4 с целью получения просветляющего покрытия, обладающего минимальным коэффициентом отражения на длине волны $\lambda \sim 450$–550 нм. Напряжение лавинного пробоя исследуемых Si ФЭУ составляло порядка $U_{br} = 34 \pm 1{,}0$ В.

Конструктивной особенностью исследуемых образцов Si ФЭУ является наличие оптической экранировки ячеек друг от друга с помощью разделительных металлизированных канавок в виде решетки для устранения паразитного оптического взаимодействия. Вывод разделительной канавки соединен через гасящий резистор с n^+-областью.

Облучение приборов гамма-квантами Co^{60} проводилось на гамма-установке «Исследователь» при температуре 25 °С. Мощность поглощенной дозы гамма-излучения составляла 8 рад/с, а полученная приборами доза – $D = (1 \div 100)\cdot 10^4$ рад.

Облучение проводилось в активном и пассивном электрических режимах. В активном режиме на образцы подавалось обратное смещение U_b, превышающее значение U_{br}. Испытания проводились при значениях превышающего напряжения $|U_b - U_{br}| = 1$, 3, 4 и 5 В. В процессе облучения в пассивном электрическом режиме все выводы образцов были короткозамкнуты.

Измерения обратной вольтамперной характеристики (ВАХ) образцов Si ФЭУ проводились до и после облучения с помощью автоматизированного измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП-1/6 при нормальных условиях в темноте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обратные ВАХ опытного образца Si ФЭУ до и после воздействия гамма-излучения Co^{60} в активном электрическом режиме представлены на рис. 1.

До облучения гамма-квантами Si ФЭУ имеют типичный для кремниевых диодов вид обратной характеристики, на которой можно выделить два характерных участка. На первом участке, соответствующем предпробойной области ВАХ, ток утечки слабо зависит от прикладываемого обратного смещения, а на втором — резко увеличивается с ростом напряжения, что соответствует механизму лавинного умножения подвижных носителей заряда. Вызывает вопрос присутствие на характеристике в области лавинного пробоя двух резких изломов. Первый наблюдается при $U_b = -33 \div -35$ В, а второй — при $U_b = -41 \div -42$ В. Одной из наиболее вероятных причин такого вида характеристики для обычного диода может быть неоднородность

лавинного пробоя по площади p–n-перехода. Измеряемый обратный ток Si ФЭУ является суммой обратных токов всех 1004 диодов, соответствующих отдельным пикселям. В нашем случае вид характеристики может быть связан либо с неоднородностью пробоя всех 1004 диодов, либо с неоднородностью лавинного пробоя по площади n^+–p-переходов в пределах каждого отдельного диода (пиксела). Первый случай реализуется при неоднородном распределении легирующих примесей или при наличии каких-либо дефектов и включений в исходных пластинах кремния [2]. Второй случай может быть обусловлен конструктивными особенностями самих ячеек Si ФЭУ. Например, вблизи разделительных канавок напряженность электрического поля может достигать критического значения при меньших значениях U_b.

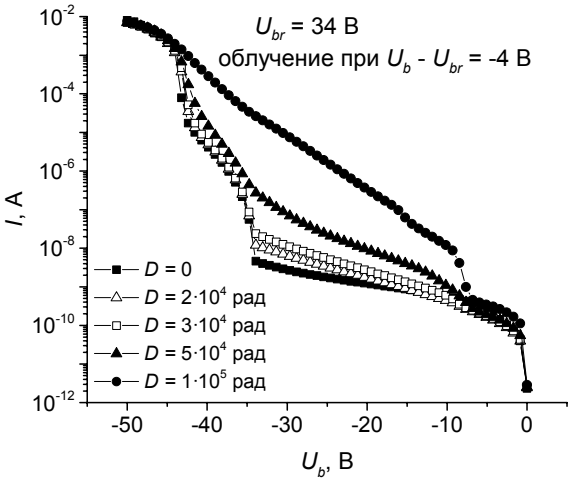


Рисунок 1 – Обратная ВАХ Si ФЭУ до и после облучения гамма-квантами Co^{60} при значении обратного смещения U_b = -38 В ($|U_b - U_{br}|$ = 4 В)

Обратная ВАХ образцов Si ФЭУ в результате воздействия гамма-излучения Co^{60} изменяется, главным образом, в области значений обратного смещения больше -45 В. С ростом поглощенной дозы гамма-квантов наблюдается практически монотонное увеличение темновых обратных токов для всех исследуемых образцов независимо от значения перенапряжения $U_b - U_{br}$ при облучении.

Представляет интерес сравнение дозовых зависимостей обратного тока $I(D)$ в предпробойной области ВАХ (например, при U_b = −30 В) всех образцов Si ФЭУ, облучаемых в режиме электрического пробоя при различных значениях перенапряжения $U_b - U_{br}$. Соответствующие этому результаты показаны на рис. 2. Видно, что величина перенапряжения не влияет на вид дозовых зависимостей обратных токов. Все кривые расположены очень близко друг к другу. Пятикратное увеличение обратного тока достигается при дозе порядка 2,6·10^4 рад.

Обратные ВАХ опытного образца Si ФЭУ до и после воздействия гамма-излучения Co^{60} в пассивном электрическом режиме представлены на рис. 3.

Из результатов, показанных на рис. 3, видно, что поведение ВАХ образца, облученного в пассивном электрическом режиме, существенно отличается от поведения характеристик образца, облучаемого в активном режиме. Здесь также наблюдается монотонное увеличение обратного тока с ростом поглощенной дозы гамма-квантов. Однако заметные изменения I наблюдаются при значениях поглощенной дозы на порядок больших, чем в предыдущем случае. Вид зависимостей $I(D)$ сильнее меняется в области значений обратного смещения больше −45 В. В области развитого ла-

винного пробоя (при $U_b \leq -45$ В) обратный ток также слабее зависит от значения поглощенной дозы. Установлено, что значение поглощенной дозы, при которой наблюдается пятикратное увеличение обратного тока при $U_b = -30$ В, составляет порядка $7{,}4 \cdot 10^5$ рад.

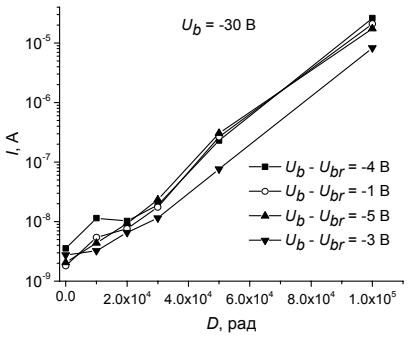


Рисунок 2. – Дозовые зависимости обратных токов $I(D)$ при $U_b = -30$ В всех образцов Si ФЭУ, облучаемых в активном режиме при различных значениях перенапряжения $U_b - U_{br}$

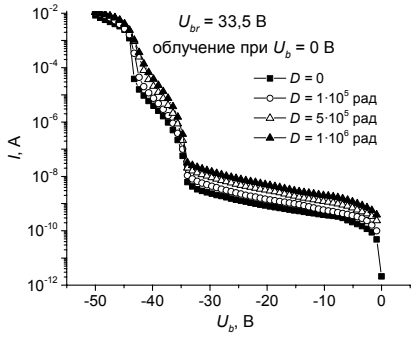


Рисунок 3. – Обратная ВАХ Si ФЭУ до и после облучения гамма-квантами Co^{60} в пассивном электрическом режиме ($U_b = 0$ В)

Полученные результаты можно объяснить влиянием положительного радиационно-индуцированного заряда в разделительном оксиде [3]. При этом в активном электрическом режиме происходит образование канальной утечки между анодом и катодом за счет инверсии проводимости *p*-области, прилегающей к стенкам оксида в канавке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние гамма-квантов Co^{60} на обратную вольт-амперную характеристику малогабаритных кремниевых фотоумножителей с 1004 активными ячейками в виде n^+–*p*-диодных структур, оптически изолированных друг от друга с помощью разделительных металлизированных канавок в виде сетки. Установлено, что наиболее сильные изменения обратной ВАХ в результате облучения наблюдаются для фотоумножителей, облучаемых в режиме электрического пробоя (положительный потенциал на канавке и n^+-области). Значение тока при обратном напряжении, равном -30 В, у образцов, облучаемых в активном электрическом режиме, увеличилось в пять раз при дозе $2{,}6 \cdot 10^4$ рад, а в пассивном (без обратного смещения) – $7{,}4 \cdot 10^5$ рад.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Гулаков, И.Р. Фотоприемники квантовых систем / И.Р. Гулаков. – Минск: УО ВГКС, 2012. – 276 с.
2. Влияние локальных неоднородностей в полупроводниковой подложке на характеристики лавинных фотоприемников / Гасанов А.Г. [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1990. – Т.16. Вып.1. – С. 14–18.
3. Першенков, В.С. Поверхностные радиационные эффекты в элементах интегральных микросхем / В.С. Першенков, В.Д. Попов, А.В. Шальнов. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 256 с.

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ АЗОТА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СИЛОВЫХ МОП-ТРАНЗИСТОРОВ

В. Б. Оджаев[1], А. К. Панфиленко[2], А. Н. Петлицкий[2], В. С. Просолович[1], Н. С. Ковальчук[2], Я. А. Соловьев[2], В. А. Филипеня[2], Д. В. Шестовский[2]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: prosolovich@bsu.by

[2)] Открытое акционерное общество «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца И.П., д.121А, 220108 Минск, Беларусь,

Исследованы силовые МОП-транзисторы с вертикальной структурой. Дополнительно в часть приборов проводилась ионная имплантация азота с энергиями 20 кэВ и 40 кэВ в диапазоне доз 1×10^{13}–5×10^{14} см$^{-2}$ через защитный оксид толщиной 20 нм. Для одной группы пластин проводился сначала быстрый термический отжиг (БТО), затем снятие оксида (прямой порядок), для другой группы – обратный порядок. Установлено, что при прямом порядке термообработки для образцов, изготовленных с дополнительной операцией имплантации N^+, происходит увеличение порогового напряжения. При обратном порядке термообработки существенных различий в величине порогового напряжения для образцов, созданных с дополнительной имплантацией азота, и контрольных не наблюдается. Показано, что в диапазоне напряжений $V_G = 0\ldots{-}0{,}3$ В ток стока образцов, изготовленных с применением прямого порядка термообработки, выше, чем для контрольных образцов, а при обратном порядке термообработки − ниже. Полученные результаты объясняются различием в процессах генерации, трансформации и отжига радиационных дефектов на границе раздела Si/SiO_2 при прямом и обратном режимах БТО.

Ключевые слова: подзатворный диэлектрик; ионная имплантация; ионы азота; силовые МОП транзисторы.

INFLUENCE OF ION IMPLANTATION OF NITROGEN ON THE ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF POWER MOS-TRANSISTORS

V. B. Odzaev[1], A. K. Panfilenka[2], A. N. Pyatlitski[2], V. S. Prasalovich[1], N. S. Kovalchuk[2], Ya. A. Soloviev[2], V. A. Filipenia[2], D. V. Shestovski[2]

[1)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

[2)] JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company, 121A Kazintsa Street, 220108 Minsk, Belarus

Corresponding author: V. S. Prasalovich (prosolovich@bsu.by)

Power MOSFET transistors with vertical structure are investigated. Additionally, in some devices, ion implantation of nitrogen with energies of 20 keV and 40 keV was carried out in a dose range of 1×10^{13}–5×10^{14} cm^{-2} through a sacrificial oxide 20 nm thick. For one group of wafers, rapid thermal annealing was first carried out, then oxide removal (forward order), for the other group – reverse order. It was established that in the direct order of heat treatment for the samples prepared with the additional operation of N^+ implantation, the

threshold voltage increases. With the reverse order of heat treatment, no significant differences in the value of the threshold voltage for the samples created with additional implantation of nitrogen and the control ones are observed. It is shown that in the voltage range $V_G = 0$ ... −0.3 V the drain current of the samples made using the direct order of heat treatment is higher than for the control samples, and in the reverse order of heat treatment it is lower. The obtained results are explained by the difference in the processes of generation, transformation, and annealing of radiation defects at the Si/SiO_2 interface in the forward and reverse *RTA* regimes.

Key words: gate dielectric; ion implantation; nitrogen ions; power MOS transistors.

ВВЕДЕНИЕ

Основной проблемой при создании пленок изолятора подзатворного диэлектрика МОП-транзисторов является получение требуемой оптимальной структуры диэлектрической пленки, обеспечивающей эффективный захват носителей заряда на ловушки, а так же обладающей высокой инжекционной способностью и низкой зарядовой дефектностью. Всё это обусловливает необходимость комплексного и всестороннего исследования процесса формирования плёнки с целью оптимизации её параметров, необходимых для повышения стабильности и надежности приборов. Оксид кремния имеет низкую плотность поверхностных состояний на границе Si/SiO_2 и малую (10^{17} см$^{-3}$) концентрацию дефектов (ловушек) в объёме. Захват электронов и дырок в слое оксида приводит к накоплению заряда и деградации приборов. Нитрид кремния, наоборот, имеет высокую (10^{19}–10^{20} см$^{-3}$) концентрацию электронных и дырочных ловушек. Оксинитрид кремния SiO_xN_y сочетает преимущества оксида и нитрида кремния. В работах [1, 2] предложены способы улучшения эксплуатационных характеристик (величина заряда пробоя, ток насыщения, ток утечки затвора и т.д.) управляющих МОП транзисторов сверхбольших интегральных схем (СБИС) путем азотирования подзатворного диэлектрика или его границ раздела с монокристаллическим кремнием методами нитрования, ионной имплантации (ИИ) или плазмостимулированными процессами. Авторами [3–5] установлено влияние количества ионно-имплантированного азота на пороговое напряжение, крутизну вольт-амперной характеристики и величину заряда на границе Si/SiO_2 для субмикронных MOSFET с толщиной подзатворного диэлектрика 2–7 нм. Однако толщина подзатворного оксида может оказывать существенное влияние на процессы, происходящие в приповерхностных слоях или на границах раздела, и, соответственно, на характеристики полученных устройств. В настоящей работе исследовалось влияние азотирования подзатворного окисла методом ИИ на электрофизические параметры силовых МОП транзисторов с толщиной подзатворного диэлектрика 42 нм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались силовые *p*–МОП-транзисторы с вертикальной структурой (PMOSFET), полученные на основе метода двойной диффузии. Приборы формировались на кремниевых пластинах р-типа проводимости с удельным сопротивлением ρ = 0,005 Ом·см ориентации (100) с эпитаксиальным слоем *p*-типа (ρ = 2 Ом·см). Области базы транзисторов формировались ИИ фосфора с энергией 80 кэВ дозой 5×10^{14} см$^{-2}$. Азот имплантировался в активную область структуры прибора через защитный оксид толщиной 20 нм энергиями 20 кэВ и 40 кэВ в диапазоне доз 1×10^{13}–5×10^{14} см$^{-2}$ в одну половину кремниевой пластины. Пластины подвергались

БТО при температурах 900 °С или 1000 °С длительностью 15 с и химическому удалению защитного оксида. Для одной группы пластин проводилось сначала БТО с последующим снятием оксида (прямой порядок, F), а для другой группы – сначала снятие оксида, а потом пластины подвергались БТО (обратный порядок, B). Затем проводилось выращивание оксида затвора толщиной 42 нм и последующие операции по формированию прибора. Параллельно исследовались контрольные образцы, изготовленные на второй половине тех же кремневых пластин, прошедшие все этапы формирования прибора, но без ионной имплантации азота (W/O). Измерения вольт-амперных (ВАХ) характеристик проводились на измерителе параметров полупроводниковых приборов *Agilent B*1500*A* с зондовой станцией *Cascade Summit* 11000*B-AP*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость порогового напряжения транзисторов от дозы имплантированного азота (D_N^+). Видно, что при прямом порядке термообработки для образцов, изготовленных с дополнительной операцией ИИ N^+, происходит увеличение порогового напряжения. Это может быть связанно с увеличением как концентрации заряженных центров на границе раздела Si/SiO_2, так и количества встроенного заряда в диэлектрике вследствие формирования радиационных нарушений при дополнительной имплантации ионов азота. Наибольшие различия величины порогового напряжения наблюдаются при прямом порядке термообработки для дозы имплантации N^+ 5×10^{14} $см^{-2}$, что обусловлено возрастанием числа постимплантационных дефектов [6]. Если доза имплантации азота превышает 5×10^{14} $см^{-2}$ в кремниевой подложке могут образовываться дислокационные петли [3]. Для энергии имплантации 40 кэВ увеличение порогового напряжения по сравнению с контрольными образцами может быть дополнительно связанно с образованием радиационных дефектов на большей глубине от границы раздела Si/SiO_2, часть радиационных дефектов при проведении БТО не аннигилирует на поверхности, а остается в объёме кремния, и впоследствии локализируется вблизи границы раздела Si/SiO_2. Для дозы 5×10^{13} $см^{-2}$ на пороговое напряжение также оказывает влияние образование большого количества радиационных дефектов, возможно также образование комплексов дефектов и дислокаций [2]. Слабый эффект для образцов 1×10^{13} $см^{-2}$ обусловлен аннигиляцией радиационных дефектов и испарением атомов азота с поверхности пластины.

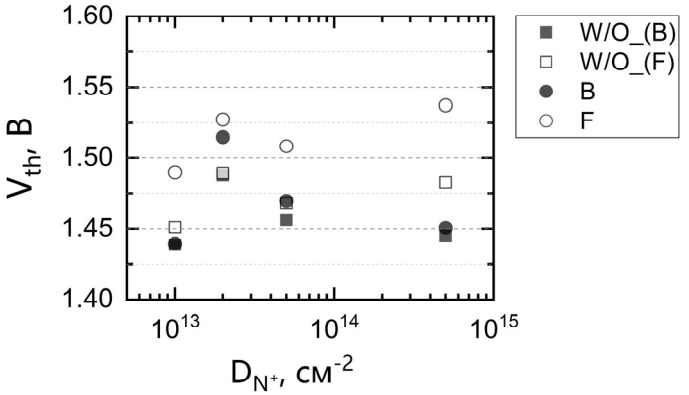


Рисунок 1 – Зависимость порогового напряжения транзисторов от дозы имплантированного азота (D_N^+, $см^{-2}$) при прямом (F) и обратном (B) порядке термобработки для образцов, имплантированных N^+, и контрольных образцов (*W/O*)

При обратном порядке термообработки существенных различий в величине порогового напряжения для образцов, созданных с дополнительной имплантацией азота, и контрольных не наблюдается. При таком порядке термообработки в процессе БТО на поверхности Si происходит аннигиляция части радиационных дефектов. Ввиду отсутствия защитного оксида формирование крупных комплексов дефектов не происходит. Исключение составляют образцы с энергией имплантации 40 кэВ вследствие локализация постимплантационных дефектов вблизи границы раздела Si/SiO_2. При прямом порядке БТО такая аннигиляция вследствие наличия защитного оксида существенно затруднена, в результате как на границе раздела Si/SiO_2, так и в полученном слое оксида происходит накапливание пострадиационных дефектов.

На рис. 2 представлены зависимости тока стока (I_D) и крутизны (g) полевых транзисторов в триодном режиме (V_D = −0,1 В) от дозы имплантированного азота и контрольных образцов (W/O). Видно, что в диапазоне напряжений V_G = 0…−0,3 В ток стока образцов, изготовленных с применением прямого порядка термообработки, выше, чем для контрольных образцов, а для обратного порядка ниже по сравнению с контрольными образцами.

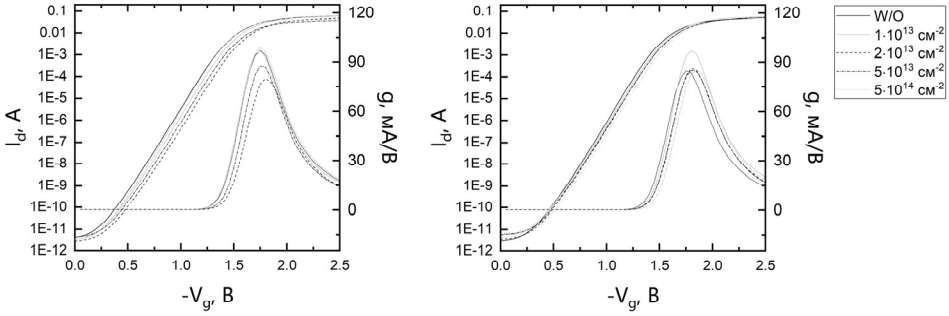


Рисунок 2 – Зависимости тока стока (I_D) и крутизны (g) полевых транзисторов в триодном режиме V_G = -0,1 В контрольных образцов (*W/O*) и образцов, дополнительно имплантированных ионами азота от напряжения на затворе, *а)* – прямой порядок БТО; *б)* – обратный порядок БТО

Наибольшие различия наблюдаются для образцов при дозе N^+ 5×10^{14} см$^{-2}$ для обоих видов проведения БТО. При прямом порядке это может быть связанно с наличием повышенной по сравнению с контрольными образцами концентрации ловушек (быстрых) вблизи границы и на границе Si/SiO_2. Носители заряда будут захватываться на эти ловушки вследствие наличия диффузионного тока через сток и исток. При обратном порядке большая часть остаточных радиационных нарушений отжигается, а оставшиеся нарушения пассивируются атомами азота на поверхности Si при проведении БТО ввиду отсутствия защитного оксида. При прямом порядке БТО такой аннигиляции не будет из-за наличия защитного оксида, в результате, как на границе раздела Si/SiO_2, так и в полученном слое оксида будут накапливаться пострадиационные дефекты. Отсутствие эффекта для образцов имплантированных N^+ дозой 1×10^{13} см$^{-2}$ обусловлено аннигиляцией радиационных дефектов и испарением атомов азота с поверхности пластины. При V_D = −3 В в триодном режиме эффект не так ярко выражен, что обусловлено большими величинами тока сток-исток в режиме отсечки из-за более быстрой перезарядкой ловушек.

Смещение ВАХ вдоль оси напряжений в подпороговой области, линейной в экспоненциальном масштабе, связанно с наличием положительного заряда, который

может находиться как в оксиде, так и на границе раздела Si/SiO_2. Образование положительного заряда происходит как вследствие наличия повреждений подложки (радиационных дефектов в Si), на которой впоследствии выращивается оксид, так и наличия напряжений растягивающего характера ввиду присутствия атомов азота на границе раздела Si/SiO_2 [1]. Для обратного порядка этот эффект менее выражен, так как происходит как аннигиляция радиационных дефектов, так и испарение атомов азота с поверхности пластины кремния при проведении БТО.

Из анализа зависимости крутизны g от напряжения на затворе видно, что для всех образцов, имплантированных азотом, кроме дозы 1×10^{13} см$^{-3}$ (В), наблюдается снижение максимального значения крутизны и смещение вправо максимума кривой. В [1] было показано, что формирование нового азотированного слоя SiO_2, имеющего более высокое значение модуля Юнга, чем у неазотированного оксида, приводит к возникновению в диэлектрике внутренних напряжений растягивающего характера, которые могут приводить к деградации крутизны для p-канальных транзисторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при прямом порядке БТО для образцов, изготовленных с дополнительной операцией ИИ N^+, происходит увеличение порогового напряжения по сравнению с контрольными образцами. Наибольшие различия величины порогового напряжения наблюдаются для дозы имплантации N^+ 5×10^{14} см$^{-2}$. При обратном порядке термообработки существенных различий в величине порогового напряжения для образцов, созданных с дополнительной имплантацией азота, и контрольных не наблюдается. Показано, что в диапазоне напряжений $V_G = 0\ldots-0{,}3$ В ток стока образцов, изготовленных с применением прямого порядка термообработки, выше, чем для контрольных образцов, а при обратном порядке термообработки – ниже по сравнению с контрольными образцами. Наибольшие различия наблюдаются при дозе N^+ 5×10^{14} см$^{-2}$ для обоих видов БТО. Полученные результаты для прямого порядка термообработки обусловлены как увеличением концентрации заряженных центров на границе раздела Si/SiO_2, так и количества встроенного заряда в диэлектрике вследствие формирования радиационных нарушений при дополнительной имплантации ионов азота. При обратном порядке термообработки на поверхности Si происходит аннигиляция части радиационных дефектов, ввиду отсутствия защитного оксида формирование крупных дефектно-примесных комплексов не происходит.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Красников, Г.Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП транзисторов / Г.Я. Красников – М.: «ТЕХНОСФЕРА», 2011. – 800 с.
2. Adam L.S. On implant-based multiple gate oxide schemes for system-on-chip integration / L.S. Adam, C. Bowen, M.E. Law // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2003. – Vol. 50, № 3. P. 589–600.
3. Ultrathin gate oxide grown on nitrogen-implanted silicon for deep sub-micron CMOS transistors / I. - H. Nam [et al.] // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2001. – Vol. 48, № 10. – C. 2310–2316.
4. High Performance 0.2 μm CMOS with 25 A Gate Oxide Grown on Nitrogen Implanted Silicon / C.T. Liu [et al.] // Technical Digest International Electron Devices Meeting. – 1996. – C. 499.
5. Channel engineering in sub-quarter-micron MOSFETs using nitrogen implantation for low voltage operation / A. Furukawa [et al.] // Digest of Technical Papers - 1996 Symposium on VLSI Technology / IEEE. – 1996. – C. 62–63.
6. Annealing Effects on Q_{BD} of Ultra-Thin Gate Oxide Grown on Nitrogen Implanted Silicon / I.-H. Nam [et al.] // Journal of the Institute of Electronics Engineers of Korea SD. – 2000. – Vol. 37, № 3. – C. 6–13 (на корейском).

НЕЛИНЕЙНЫЕ СИГНАЛЫ ЭПР В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ ФОСФОРА ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

А. Н. Олешкевич, В. Б. Оджаев

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь
e-mail: oleshkevich@bsu.by

Обнаружена нелинейная зависимость сигналов ЭПР в имплантированных ионами фосфора пленках полиэтилентерефталата от величины H1-компоненты СВЧ поля, что связывается с резонансным поглощением на солитонах.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, электронный парамагнитный резонанс, одномерные проводящие структуры, солитоны.

NONLINEAR EPR SIGNALS IN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS IMPLANTED WITH PHOSPHORUS IONS

A. N. Oleshkevich, V. B. Odzaev

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. N. Oleshkevich (oleshkevich @bsu.by)

A nonlinear dependence of the EPR signals in polyethylene terephthalate films implanted with phosphorus ions on the value of the H1 component of the microwave field was found, which is associated with resonance absorption on solitons.

Key words: polyethylene terephthalate; electron paramagnetic resonance; one-dimensional conducting structures; solitons.

ВВЕДЕНИЕ

Низкоразмерные системы являются в настоящее время предметом повышенного научного и практического интереса. Теоретическое исследование электронной структуры наиболее изученных низкоразмерных систем, например, таких как полиацетилен и одномерная аллотропная форма углерода – карбин [1–3], показало, что они обладают рядом свойств, существенно отличных от свойств трехмерных систем. Так, в одномерных структурах на основе углерода могут быть реализованы условия образования солитонов [4, 5], существование которых в этих структурах хорошо согласуется с серией экспериментальных магниторезонансных исследований полиацетилена [6], ориентированных образцов карбина [7], а также с исследованиями ЭПР на квазиодномерных упорядоченных углеродных структурах, образующихся в алмазе и алмазных пленках [8, 9] в результате ионной имплантации. Как следует из [10, 11], главную роль в реализации конкретного типа электронной структуры одномерных углеродных систем играет величина и характер электрон-электронных корреляций. В действительности, между всеми электронами существует мгновенное кулоновское отталкивание, то есть их движение коррелированно. Энергия корреляции - это мера того, насколько движение одного электрона зависит от присутствия всех других электронов. Поскольку модификация полимеров ионной имплантацией приводит к созданию низкоразмерных структур в имплантированном слое и изменению

электрического сопротивления полимера, встает вопрос о механизме возникающей при этом электропроводимости.

Целью работы было установление механизма переноса заряда в имплантированных ионами фосфора пленках полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Имплантация ионов фосфора (60 кэВ, 100–2000 мкКл) осуществлялась в направлении, перпендикулярном поверхности пленки. Измерения ЭПР были проведены на спектрометре “RadioPan SE/X-2543” с резонатором H_{102} в X-диапазоне при комнатной температуре. Максимальная мощность сверхвысокочастотного электромагнитного (СВЧ) излучения в резонаторе – 200 мВт. Частота модуляции магнитного поля 100 кГц и амплитуда 0,1 мТл. Для контроля добротности измерительного резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки магнитной компоненты СВЧ-излучения использовался кристалл рубина, закрепленный на стенке резонатора. Чувствительность спектрометра составляла 3×10^{12} спин/мТл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектре ЭПР исходной пленки ПЭТФ и имплантированной ионами фосфора дозой 100 мкКл сигнал не наблюдался. После имплантации ионов с дозой выше 200 мкКл в спектре ЭПР наблюдалась синглетная линия с изменяющимися в зависимости от дозы параметрами.

Изменение омических потерь в резонаторе при внесении в него исследуемых образцов ПЭТФ контролировалось косвенно – по изменению амплитуды эталонного образца рубина, наклеенного на стенку резонатора, и изменению частоты резонатора. Считается, что проводимость образца пропорциональна СВЧ потерям в резонаторе [12].

Максимальное уменьшение амплитуды сигнала ЭПР эталона рубина и частоты резонатора наблюдаются при дозе облучения пленок ПЭТФ 200 мкКл/см^2, что свидетельствует об образовании проводящих структур в имплантированном слое полимера. Чтобы понять природу наблюдаемых ПЦ и механизм проводимости с участием этих центров в образовавшихся структурах, нами исследовалась зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ излучения для пленки ПЭТФ, имплантированной ионами фосфора с энергией 60 кэВ и дозой 200 мкКл. При этом проводилось сравнение с амплитудой сигнала ЭПР эталонного образца при одинаковых условиях

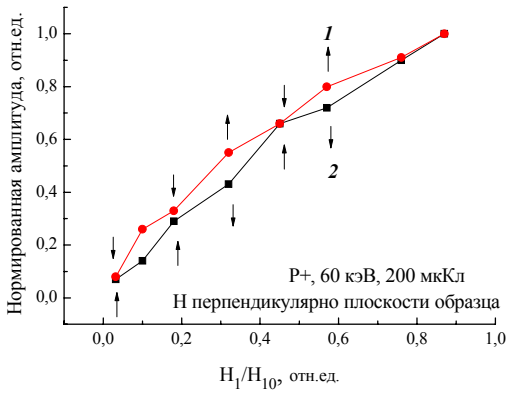
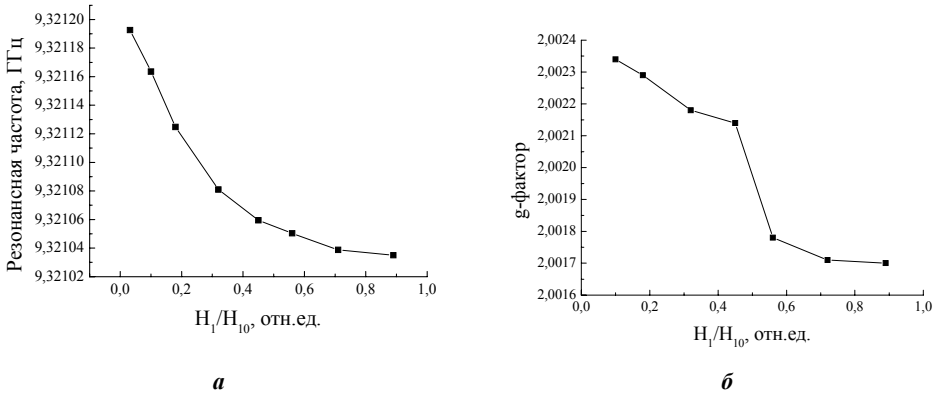


Рисунок 1 – Зависимость фактора спектроскопического расщепления от дозы имплантированных ионов фосфора (*a*) и нормированной амплитуды сигнала ЭПР с $g = 2{,}00255$ от мощности СВЧ излучения для пленки ПЭТФ (*1*), имплантированной ионами фосфора (60 кэВ, 200 мкКл) и эталонного образца (*2*); (поляризующее магнитное поле перпендикулярно плоскости образца ПЭТФ; H_1 – магнитная компонента СВЧ поля, H_{10} соответствует максимальной мощности СВЧ излучения 200 мкВт)

регистрации спектров (рис. 1). Как видно из рисунка, наблюдается нелинейный характер зависимости сигналов ЭПР от H_1-компоненты микроволнового поля как в пленке ПЭТФ, так и в эталонном образце рубина. Следует отметить, что сигнал ЭПР ионов хрома в образце рубина (эталонный образец) обычно не насыщается в исследуемом диапазоне СВЧ мощности. Это указывает на то, что изучаемая система является принципиально нелинейной. Даже при смещении образца ПЭТФ вдоль оси резонатора, таким образом, что уменьшение амплитуды сигнала составило ~20 раз, характер зависимости амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ принципиально не изменился, т.е. имел четко выраженные суперлинейные участки на частоте модуляции 100 кГц.

На рис. 2 представлена зависимость резонансной частоты (*а*) и фактора спектроскопического расщепления сигнала ЭПР (*б*) в пленке ПЭТФ, имплантированной ионами фосфора с энергией 60 кэВ и дозой 200 мкКл от мощности СВЧ излучения.



а ***б***

Рисунок 2. – Зависимость резонансной частоты (*а*) и фактора спектроскопического расщепления (*б*) в пленке ПЭТФ, имплантированной ионами фосфора с энергией 60 кэВ и дозой 200 мкКл, от мощности СВЧ излучения (поляризующее магнитное поле перпендикулярно плоскости образца ПЭТФ; H_1- магнитная компонента СВЧ поля, H_{10} соответствует максимальной мощности СВЧ излучения 200 мкВт)

Как видно из рисунка, при плавном уменьшении резонансной частоты с увеличением СВЧ мощности, величина g-фактора в тоже время нелинейно уменьшается и имеет два четко выраженных участка. На первом участке в области слабого СВЧ поля g-фактор близок к g-фактору свободного электрона. Однако по мере увеличения СВЧ мощности g-фактор принимает значения меньше, чем у свободного электрона. Отклонение величины g-фактора от значения его для свободного электрона (2,0023) обусловлено спин-орбитальной связью. Приложенное внешнее магнитное поле $H_{внеш}$ индуцирует дополнительный орбитальный момент импульса, а орбитальное движение электрона создает в свою очередь наведенное магнитное поле $H_{навед}$, направленное противоположно приложенному полю. Таким образом, электронный спин находится в локальном магнитном поле $H_{лок} = H_{внеш} - H_{навед}$. Поэтому, когда $g_x < g_{св.эл.}$, это свидетельствует о том, что локальное поле на спиновой системе уменьшено и положение линии в спектре ЭПР определяется коррелированным взаимодействием электронов [10].

Полученные результаты свидетельствуют об обнаружении в квазиодномерных углеродных системах электронных возбуждений, являющихся прямым следствием

эффекта электрон-электронных корреляций и объясняются, если считать, что наблюдаемые сигналы ЭПР обусловлены солитонами. Известно [13–15], что в полиеновых цепочках нейтрально заряженные солитоны имеют спин равный ½, и наблюдаемым нами сигналам также соответствует значение спина равного ½. Кроме того, вышеуказанная имплантация приводит к формированию в облученном слое полимера протяженных структур с парамагнитными центрами, образованными вдоль направления распространения каждого иона. Наличие не перекрывающихся треков в имплантированном слое должно наблюдаться при относительно невысоких значениях флюенса ионов. Энергия магнитной подсистемы солитонов может передаваться как непосредственно решетке со временем спин-решеточной релаксации T_1, так и преобразовываться в кинетическую энергию движения солитона. Если предположить, что скорость преобразования энергии, поглощенной магнитной подсистемой солитонов в их кинетическую энергию является достаточно высокой из-за связи механического и магнитного моментов частиц, то с увеличением мощности СВЧ будет расти эффективное число атомов в образце, с которыми взаимодействует в единицу времени движущийся парамагнитный центр (ПЦ), находясь в резонансных условиях. Это определяет наблюдение суперлинейной зависимости амплитуды сигнала ЭПР от СВЧ мощности, и обеспечивает принципиальную возможность существования стабильных солитонов в имплантированных ионами фосфора пленках ПЭТФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты показывают, что наблюдаемый нелинейный отклик ПЦ в ионно-облученном полиэтилентерефталате на СВЧ воздействие – суть резонансное поглощение на солитонах, т.е эти результаты дают способ обнаружения солитонов в парамагнитных системах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Handbook of conducting polymers / Ed. by T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds. – New York : Marcel Dekker, 1997. – 1120 p.
2. Праздников Ю.Е. Инжекционные свойства пленок ориентированного карбина / Ю.Е. Праздников, А.Д. Божко, Н.Д. Новиков // Краткие сообщения по физике ФИАН. –2005. –№4. С. 3–14.
3. X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, C.M. Lieber. In: Molecular nanoelectronics / Ed. by M.A. Reed, T. Lee. – ASP, California, 2003. – Ch. 2. – 199 p.
4. Roth, S. Solitons in polyacetylene / S. Roth, H. Bleier // Adv. in Phys. –1987. –V. 36, № 4. –P. 385–462.
5. Ребби, К. Солитоны / К. Ребби // УФН. –2003. Т. 130, № 2. –С. 329–356.
6. Криничный, В.И. Релаксация и динамика носителей заряда в органических полимерных полупроводниках. Полиацетилен / В.И. Криничный // Физика твердого тела. –1997. –Т. 39, № 1. –С. 3–17.
7. Ковригин, Д.А. Равновесное распределение энергии волн в цепочке карбина / Д.А. Ковригин, С.П. Никитенкова // Физика твердого тела. –2016. –Т. 58, № 3. –С.595–604.
8. Electron paramagnetic resonance of boron-implanted natural diamonds and epitaxial diamond films / D.P. Erchak [et al.] // Diamond and Related Materials.–1993. –№ 2. –P. 1164–1167.
9. Белобров, П.И. Природа наноалмазного состояния и новые применения алмазных нанотехнологий // П.И. Белоробов. – М.: Техномаш, 2003. –С. 235–269.
10. Львов, В.С. Нелинейные спиновые волны / В.С. Львов. –М.: Наука, 1987. –270 с.
11. Ахиезер А.М., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В. Спиновые волны. – М.: Наука, 1967. – 368 с.
12. Пул, Ч. Техника ЭПР-спектроскопии / Ч. Пул. –М.: Мир, 1970. –557 с.
13. Овчинников А.А. Теория одномерных моттовских полупроводников и электронная структура длинных молекул с сопряженными связями / А.А. Овчинников, И.И. Украинский, Г.Ф. Квенцель // УФН. –1972. Т. 108, № 1. –С. 81–111
14. Скотт, Э. Нелинейная наука / Э. Скотт. –М.: Физматлит, 2007. –560 с.
15. Брандт, Н. Б. Квазичастицы в физике конденсированного состояния / Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский. – М.: Физматлит, 2005. –632 с.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ В ПОТОКЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

М. С. Пайзуллаханов[1], Ж. З. Шерматов[1], Э. З. Нодирматов[1], О. Т. Ражаматов[1], Ф. Н. Эрназаров[1], М. Т. Сулайманов[1], Ф. Нурматов[1], Ш. Й. Махмудов[1], Н. Н. Черенда[2]

[1)] Узбекистан, Институт Материаловедения НПО «Физика-Солнце» АН РУз
fayz@bk.ru, shermatov-82@bk.ru
[2)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4,
220030 Минск, Беларусь, e-mail: cherenda@bsu.by

Необходимая для синтеза материалов из расплава на Большой Солнечной Печи (БСП) плотность и характер энергетического распределения концентрированного солнечного излучения соответствует оптическим (коэффициент поглощения, степень черноты) и теплофизическим (температура плавления, теплопроводность) характеристикам сырья. Фиксация аморфного состояния расплава при закалке связано со скоростью охлаждения, на которую оказывают влияние такие параметры как условия теплопереноса, температура расплава, материал закалочной системы и т.д.

Ключевые слова: солнечная печь; концентрированный поток; плотность; плавление; охлаждение; гомогенность.

FEATURES OF THE SYNTHESIS OF MATERIALS IN A FLOW OF CONCENTRATED SOLAR RADIATION

M. S. Payzullakhanov[1], Zh. Z. Shermatov[1], E. Z. Nodirmatov[1], O. T. Rajamatov[1], F. N. Ernazarov[1], M. T. Sulaimanov[1], F. Nurmatov[1], Sh. Y. Makhmudov[1], N. N. Cherenda[2]

[1)] Material sciences institute of SPA "Physics-Sun" AS republik of Uzbekistan
[2)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: Zh.Z. Shermatov (shermatov-82@bk.ru)

The density and nature of the energy distribution of concentrated solar radiation required for the synthesis of materials from a melt on a BLB corresponds to the optical (absorption coefficient, degree of emissivity) and thermophysical (melting point, thermal conductivity) characteristics of the raw material.The fixation of the amorphous state of the melt during quenching is associated with the cooling rate, which is influenced by such parameters as heat transfer conditions, melt temperature, material of the quenching system, etc.

Key words: solar furnace; concentrated flux; dencity; melt; cooling; homogeneity.

ВВЕДЕНИЕ

Солнце является главным источником энергии на Земле, мощность которого несравнима ни с какими другими источниками. Мощность излучения Солнца, находящегося в зените, у поверхности Земли оценивается примерно в 1360 Вт/м^2. Простой расчёт показывает, что для получения мощности 10 кВт необходимо собрать солнечное излучение с площади 7,5 м^2. В средней полосе в летний полдень на каждый квадратный метр, ориентированный перпендикулярно солнечным лучам, приходится

более 1кВт солнечной энергии. Главные ограничения, связанные с использованием солнечной энергии, вызваны её непостоянством: солнечные установки не работают ночью и малоэффективны в пасмурную погоду. Однако есть и ещё одно обстоятельство, которое особенно актуально для северных широт – это сезонные различия в продолжительности дня. Если для тропической и экваториальной зоны длительность дня и ночи слабо зависит от времени года, то уже на средней широте России, и особенно, в приполярных областях самый короткий день меньше самого длинного почти в 2,5 раза.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для повышения эффективности использования солнечной энергии, преобразования ее в тепловую и электрическую энергию, используются зеркально концентрирующие системы (ЗКС), которые предназначены для улавливания и концентрации потока излучения до уровня, обеспечивающего его эффективное и экономичное преобрзование в энергию требуемого вида. Области применения ЗКС охватывают теплофизические, технологические и энергетические аспекты. Особенности ЗКС обуславливаются геометрией концентратора, требованиями качеству зеркал.

Для ЗКС характерны следукющие основные показатели.

1. Плотность фокального излучения:

$$E_F = \rho_{\text{отр}} \frac{1}{\varphi_0^2} \sin^2 U_m E_0,$$

где $\rho_{\text{отр}}$ – коэффициент отражения концентратора; U_{m} – наибольший угол раскрытия параболоида на сторону, град., (определяется по верхнему краю параболоида); E_0 – плотность солнечной радиации, Вт/м^2.

2. Степень концентрации солнечных лучей в параболоиде:

$$n = \left(\frac{D}{d} \right)^2 \rho_{\text{отр}},$$

где D – диаметр параболоидного отражателя; d – диаметр фокального пятна (принимается равным размеру меньшей полуоси фокального пятна); $\rho_{\text{отр}}$ – коэффициент отражения.

Характерные для солнечных энергетических установок оптимальные значения степени концентрации лежат в диапазоне от единиц до сотен [1]. При концентрировании солнечного излучения не только повышается его плотость, но и изменяется распределение в пространстве, а, следоваельно, и на лучевоспринимающих поверхностях.

Солнечные печи широко применяются для достижения высоких температур [2] вклячая обработка материалов (сварка и облицовка, обработка поверхности,покрытия и поверхностное упрочнение и порошковая металлургия), синтез и обработка неметаллических материалы (керамика, фуллерены, углеродные нанотрубки, алюминатные цементы кальция [3] и производство извести) и металлургические процессы (производство кремния и алюминия). как отмечено в этих работах концентрированная солнечная энергия может стать альтернативой в металлургических процессах. Тем не менее, дальнейшие исследования должны быть проведены для рассмотрения солнечной энергетические процессы как альтернатива хорошо изученным традиционным процессам.

В данной работе изучено влияние концентрированного солнечного излучения высокой плотности на процесс синтеза из расплава материалов различных классов на примере пироксенов $CaMgSi_2O_6$ титаната бария $BaTiO_3$ с целью получения стеклокристаллическех материалов с высокими механическими и диэлектрическими свойствами.

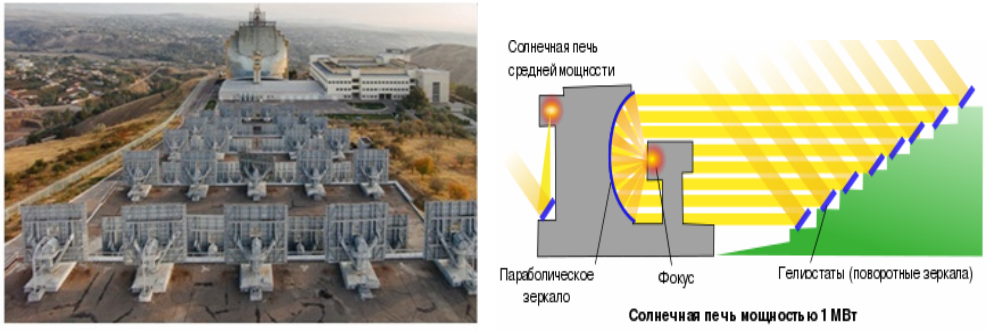


Рисунок 1. – Большая Солнечная Печь с тепловой мощностью 1 МВт

Для переработки и синтеза материалов использованы функциональные и технологические возможности Большой Солнечной Печи (БСП) с тепловой мощностью 1 МВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Технология переработки и синтеза материалов на БСП предусматривала облучение материала, установленного на фокальном пятне концентрированным потоком солнечного излучения высокой плотности. Облучение способствовало нагреву материала вследствие поглощения энергии светового кванта. Нагрев материала вызывал его деструкцию – плавление. Расплав мог быть подвержен дальнейшему облучению с целью повышения его степени однородности и гомогенизации. Расплав мог быть охлажден с различной скоростью охлаждения. Например, в условиях самопроизвольного охлаждения на поверхности водоохлаждаемой подложки. При этом скороть охлаждения соответствовал 10^2град/с. А в условиях слива расплава в воду скорость охлаждения соответствовал 10^3град/с. Для достижения высоких скоростей охлаждения расплава применялись методы специального расхлопывания медными пластинками, что обеспечивал скорость охлаждения порядка 10^4град/с.

С ростом скорости охлаждения расплава наблюдается уменьшение размера частиц (рис. 2). Для получения закаленного материала с наноразмерными частицами необходимо охладить расплав со скоростью выше 10^6град/с. Скорость охлаждения расплава также оказывала влияние на износостойкость материала (рис. 3).

Износостойкость материала, полученного спеканием плавленых базальтовых пород при различных температурах увеличивается с ростом температуры спекания.

При нагревании всякого твердого вещества при достижении определенного значения температуры происходит превращение его в жидкость.

Такое явление обусловлено тем, что при увеличении температуры тела скорость теплового движения его молекул возрастает, и атомы удаляются друг от друга на большие расстояния. Вследствие роста амплитуды колебаний атомов начинается разрушение кристаллической решетки – исчезает дальний порядок – твердое тело

плавится. Процесс плавления протекает в течение порядка 80 с, за которое устанавливается равновесное термодинамическое состояние жидкости. Полное плавление материала достигается при соответствующих оптическим параметрам материала значениях плотности потока концентрированного солнечного излучения. пособствуют повышению гомогенности и качества плавленых материалов [4–6].

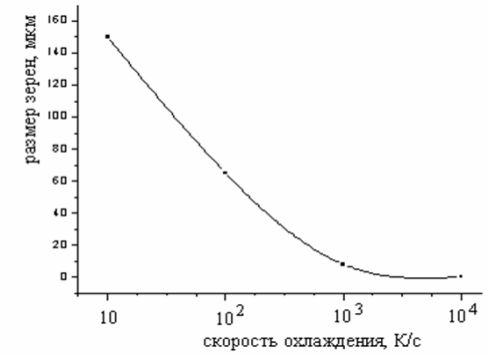


Рисунок 1. – Зависимость размера частиц от скорости охлаждения

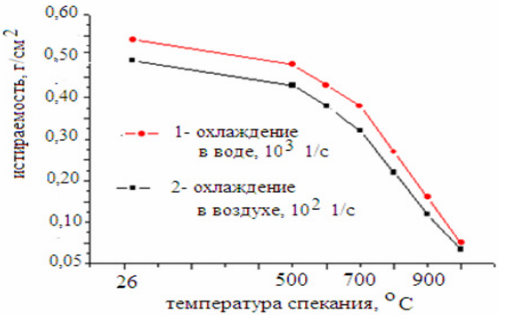


Рисунок 2. – Зависимость истираемости от скорости охлаждения

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, необходимая для синтеза материалов из расплава на БСП плотность и характер энергетического распределения концентрированного солнечного излучения соответствует оптическим (коэффициент поглощения, степень черноты) и теплофизическим (температура плавления, теплопроводность) характеристикам сырья.

Фиксация аморфного состояния расплава при закалке связано со скоростью охлаждения, на которую оказывают влияние такие параметры как условия теплопереноса, температура расплава, материал закалочной системы и т.д.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Андреев, В.М. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения / В.М. Андреев, В.А. Грилпхес, В.Д. Румянцев. – Л.: Наука, 1989. –310 с.
2. Paizullakhanov M.S., Payziyev S.D. &Suleymanov S.K. Modeling of Processes of Heating and Cooling of Materials in a Solar Furnace// Appl. Sol. Energy 55, 404–408 (2019).
3. A.A Abdurakhmanov, M.S. Paizullakhanov, Z. Akhadov. Synthesis of calcium aluminates on the big solar furnace // Applied Solar Energy 48 (2), 129–131.
4. Fernández-González, D. // Concentrated solar energy applications in materials science and metallurgy. Sol. Energy 2018, 170, 520–540.
5. Fernández-González, D. // Solar synthesis of calcium aluminates. Sol. Energy 2018, 171, 658–666.
6. AAbdurakhmanov[et al.] // Properties of pyroxene glass ceramics, heat treated in the Big Solar Furnace//Applied Solar Energy 45 (1), 45-47.

ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКА ОЦЕНКИ СТОЙКОСТИ СВЕРХБОЛЬШИХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ИМПУЛЬСНОГО ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

С. В. Редько, В. А. Петрович, В. П. Бондаренко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: sv.redko@bsuir.by

Традиционные методы оценки стойкости интегральных схем к воздействию импульсного ионизирующего излучения путем проведения имитирующих и моделирующих испытаний обладают недостаточной оперативностью при обеспечении требуемого уровня охвата тестовых сценариев отказов в случае современных сложных цифровых интегральных схем большой и сверхбольшой степени интеграции. В данной работе рассматриваются основные принципы выработки новых экспресс-методик оценки устойчивости интегральных схем к воздействию импульсного ионизирующего излучения на основе широкого применения систем численного моделирования и компьютерного проектирования.

Ключевые слова: импульсное ионизирующее излучение; радиационная стойкость; интегральные схемы.

METHODOLGY FOR RAPID RADIATION-HARDNESS ASSURANCE TESTING FOR ULTRA-LARGE SCALE INTEGRATED CIRCUITS

S. V. Redko, V. A. Petrovich, V. P. Bondarenko

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P.Brovki str. 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: S. V. Redko (sv.redko@bsuir.by)

Common methods for radiation-hardness assurance testing for integrated circuits to the single-event effects by conducting imitation and simulation tests have insufficient efficiency while meeting the required level of test coverage for modern complex digital integrated circuits of large and ultra-large scale of integration. This paper discusses the strategy of developing a new rapid testing methodology based on the widespread use of numerical simulation and computer aided design systems for assessing radiation-hardness assurance of integrated circuits.

Key words: pulsed ionizing radiation; radiation hardness; integrated circuits.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день перечень радиационно-стойких изделий микроэлектроники, применяемых в гражданских и военных целях, содержит тысячи видов интегральных схем (ИС) различной степени интеграции. Необходимость обновления номенклатуры ИС с повышенной радиационной стойкостью также требует от их производителя постоянно совершенствовать методы проведения испытаний новых изделий [1–7]. В данной работе мы предлагаем основные принципы выработки методики оперативной

оценки устойчивости сложных цифровых ИС к воздействию импульсного ионизирующего излучения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Основным критерием оценки устойчивости цифровых ИС служит не столько радиационно-стимулированная деградация элементов, сколько интенсивность программных сбоев для заданного профиля воздействия ионизирующего излучения. Ранее было установлено, что доминирующий вклад в частоту возникновения системных ошибок в цифровых ИС высокой степени интеграции вносят переходные процессы, индуцированные одиночными радиационными эффектами [8, 9]. Таким образом методика прогнозирования устойчивости цифровых ИС к воздействию импульсного ионизирующего излучения должна включать три этапа:

1. исследование распространения и поглощения излучения, а также генерации и рекомбинации избыточного заряда в элементах ИС;

2. моделирование сбоя на уровне электрической принципиальной схемы топологии ИС;

3. высокоуровневое моделирование ошибки в логике ИС.

Каждый этап может быть реализован различными инструментами и способами, но полноценная реализация обсуждаемой методики оценки устойчивости сложных цифровых ИС к воздействию импульсного ионизирующего излучения возможна только в случае их (инструментов) совместного применения в связке между собой. Далее будет предложен наиболее эффективный, с точки зрения авторов работы, вариант.

На первом этапе используется имитация импульсного ионизирующего воздействия при помощи лазерного имитатора и компьютерная симуляция аналогичного воздействия при помощи метода Монте-Карло в программе численного моделирования (например, TCAD Sentaurus). Такая комбинация исследований позволяет обеспечить высокую степень достоверности оценки профиля генерации избыточного заряда вследствие импульсного ионизирующего воздействия. Взаимодополняемость упомянутых методов базируется на том, что результаты компьютерной симуляции позволяют точнее подобрать режим облучения на лазерном имитаторе, а результаты имитационных испытаний позволяют, в свою очередь, верифицировать численную модель с учетом особенностей реального изделия.

Второй этап включает несколько подэтапов, которые моделируются при помощи программного пакета SPICE. Сначала профиль генерации избыточного заряда, полученный на первом этапе, преобразуется в импульс тока. Затем рассчитывается соответствующий переходной процесс в эквивалентной электрической схеме элемента ИС. Если полученный в результате расчета бросок напряжения превышает заданное пороговое значение, то формируется изменение логического состояния («0» или «1») соответствующего элемента ИС. На следующем подэтапе проверяется влияние изменения логического состояния рассматриваемого элемента на соседние ячейки. Если будет установлено, что случившийся в результате радиационного воздействия сбой распространяется на соседние элементы (для этого он должен иметь достаточную продолжительность), то из полученных данных формируется задание для третьего этапа.

На третьем этапе производится расчет изменения логического состояния выводов цифровой ИС в результате возникновения ошибок в исследованных на предыдущих

этапах элементах. Для этого можно использовать любой симулятор логики ИС, который, тем не менее, должен учитывать задержки и конечную скорость распространения сигналов в логической схеме ИС. Примером такого симулятора является программный пакет ModelSim. Предполагается, что по результатам этого анализа можно выбрать подходящие алгоритмы коррекции логических ошибок и степень резервирования основных логических блоков ИС. Но детальное обсуждение этого вопроса выходит за рамки темы данной работы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

К преимуществам предложенной стратегии выработки методики оценки устойчивости сложных цифровых ИС к воздействию импульсного ионизирующего излучения можно отнести широкий охват возможных сценариев отказов. Действительно, в качестве входных параметров мы можем выбирать: количество, энергию, вид и траекторию ионизирующих частиц, объем восприимчивой области и эффективность генерации избыточного заряда в исследуемых элементах ИС, место попадания ионизирующего излучения относительно топологии ИС и любое исходное состояние логики ИС. Вторым важным преимуществом является существенное снижение ресурсоемкости последовательной реализации всех трех этапов оценки устойчивости ИС к радиационно-стимулированным программным сбоям благодаря двум «отсеивающим» критериям между этапами: на второй этап попадают только те события, которые сгенерировали достаточный для переключения элемента заряд, а на третий этап попадают только те события, где время индуцированного радиационными эффектами переключения состояния достаточно для распространения этого переключения на соседние элементы ИС. Это позволяет существенно увеличить охват проверяемых сценариев радиационного воздействия при том же объеме вычислительной нагрузки.

Основным недостатком предложенной стратегии является все еще высокая ресурсоемкость вычислений на всех этапах в случае применения выработанной методики прогнозирования стойкости к действительно сложным ИС сверхбольшой степени интеграции, которые содержат миллионы логических элементов. В этом случае потребуется подобрать статистически релевантную выборку из общего количества рассматриваемых исходных состояний и выполнять исследования стойкости цифровой ИС к эффектам радиационного воздействия в рамках этой выборки. Тем не менее, данное ограничение не носит принципиальный характер и является лишь вопросом доступных вычислительных ресурсов для разработчика ИС. В любом случае, широкое применение численного моделирования на всех этапах разработки и тестирования ИС позволяет охватить гораздо большее количество вариантов воздействия внешних факторов на сложные цифровые ИС, чем это возможно при использовании только лишь имитационных и моделирующих испытаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение стоит отметить, что реализация методики оценки устойчивости сложных цифровых ИС к воздействию импульсного ионизирующего излучения по предложенной в настоящей работе стратегии может оказаться очень полезным инструментом в арсенале разработчиков радиационно-стойкой электроники, который дополнит традиционные подходы и методы, а также поможет ускорить выпуск новой, более совершенной качественной продукции для космических и других применений.

Работа выполнена в рамках задания 3.1.03 ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», подпрограммы «Микро- и наноэлектроника».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Limbrick D. B. et al. Impact of synthesis constraints on error propagation probability of digital circuits //2011 IEEE International Symposium on Defect and Fault Tolerance in VLSI and Nanotechnology Systems. – IEEE, 2011. – С. 103–111.
2. Seifert N. et al. Historical trend in alpha-particle induced soft error rates of the Alpha/sup TM/microprocessor //2001 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings. 39th Annual (Cat. No. 00CH37167). – IEEE, 2001. – С. 259–265.
3. Основы радиационной стойкости изделий электронной техники: радиационные эффекты в изделиях электронной техники: учеб. пособие / К.И. Таперо, С.И. Диденко. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2013. – 349 с.
4. Quinn H. et al. Radiation-induced multi-bit upsets in SRAM-based FPGAs //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2005. – Т. 52. – №. 6. – С. 2455–2461.
5. Benedetto J. et al. Heavy ion-induced digital single-event transients in deep submicron processes //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2004. – Т. 51. – №. 6. – С. 3480–3485.
6. Dodd P. E. et al. Production and propagation of single-event transients in high-speed digital logic ICs //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2004. – Т. 51. – №. 6. – С. 3278–3284.
7. Seifert N. et al. Multi-cell upset probabilities of 45nm high-k+ metal gate SRAM devices in terrestrial and space environments //2008 IEEE International Reliability Physics Symposium. – IEEE, 2008. – С. 181–186.
8. Ahlbin J. R. et al. C-CREST technique for combinational logic SET testing //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – Т. 55. – №. 6. – С. 3347–3351.
9. Benedetto J. M. et al. Variation of digital SET pulse widths and the implications for single event hardening of advanced CMOS processes //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2005. – Т. 52. – №. 6. – С. 2114–2119.

ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КРЕМНИЯ НА ЛОКАЛЬНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ МОДЫ КОМПЛЕКСА ВАКАНСИЯ-КИСЛОРОД ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Е. А. Толкачева[1], В. П. Маркевич[2], Л. И. Мурин[1]

[1)] ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь
[2)] Университет г. Манчестер, M13 9PL Манчестер, Англия
e-mail: talkachova@physics.by

Изотопный состав природного кремния (^{28}Si (92,23 %), ^{29}Si (4,68 %) и ^{30}Si (3,09 %)) оказывает заметное влияние на форму полос ИК поглощения, обусловленных примесными атомами кислорода. В настоящей работе предпринята попытка определить положение локальных колебательных мод ЛКМ, обусловленных квазимолекулами ^{28}Si-^{16}O$_S$-^{29}Si и ^{28}Si-^{16}O$_S$-^{30}Si (O$_S$ –атом кислорода в узле решетки), для спектров поглощения, измеренных при комнатной температуре. Проведена оценка изотопических сдвигов соответствующих мод путем подгонки формы полосы поглощения для комплекса вакансия-кислород (А-центр) в облученных кристаллах Si. Изотопические сдвиги ЛКМ равны 2,2±0,25 см$^{-1}$ для ^{28}Si-^{16}O$_S$-^{29}Si и 4,3±0,9 см$^{-1}$ для

^{28}Si-$^{16}O_S$-^{30}Si по отношению к полосе ^{28}Si-$^{16}O_S$-^{28}Si, а полуширина полосы поглощения А-центра (^{28}Si-$^{16}O_S$-^{28}Si) составляет 5,3±0,25 см$^{-1}$.

Ключевые слова: локальные колебательные моды; кремний; ИК-поглощение; изотопический сдвиг; изотопный состав.

INFLUENCE OF ISOTOPIC COMPOSITION OF NATURAL SILICON ON LOCAL VIBRATIONAL ODES OF V ACANCY-OXYGEN COMPLEX AT ROOM TEMPERATURE

E. A. Tolkacheva[1], V. P. Markevich[2], L. I. Murin[1]

[1)] Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, P. Brovki str. 19, 220072 Minsk, Belarus
[2)] The University of Manchester, Manchester M13 9PL, United Kingdom
Corresponding author: E. A. Tolkacheva (talkachova@physics.by)

Isotopic content of natural silicon (^{28}Si (92,23 %), ^{29}Si (4,68 %) и ^{30}Si (3,09 %)) affects noticeably the shape of IR absorption bands related to the oxygen impurity atoms. In the present work an attempt is undertaken to determine the positions of LVMs, related to quasimolecules ^{28}Si-$^{16}O_S$-^{29}Si and ^{28}Si-$^{16}O_S$-^{30}Si (O_S - substitutional oxygen atom), for the absorption spectra measured at room temperature. An estimation of the isotopic shifts of corresponding modes in a semi empirical way has been done by the fitting the shape of the experimentally measured absorption band related to the vacancy-oxygen center in irradiated Si crystals. The LVM isotope shifts are found to be equal 2,2±0,25 см$^{-1}$ for ^{28}Si-$^{16}O_S$-^{29}Si and 4,3±0,9 см$^{-1}$ for ^{28}Si-$^{16}O_S$-^{30}Si in relation to the basic band ^{28}Si-$^{16}O_S$-^{28}Si, and the full width at half maximum of the A-center absorption band (^{28}Si-$^{16}O_S$-^{28}Si) is 5,3±0,25 cm^{-1}.

Key words: local vibrational mode; silicon; infra-red absorption; isotopic shift; isotopic content.

Полный текст материалов доклада будет опубликован в журнале «Журнал Белорусского государственного университета. Физика»; 2021 г.

ГЕНЕРАЦИЯ АКУСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ ВБЛИЗИ ИОННЫХ ТРЕКОВ

А. И. Урбанович, Ю. И. Чепурная

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: urbanovich@bsu.by

Используя тепловой механизм генерации звука, рассмотрено возбуждение акустических колебаний при торможении высокоэнергетических ионов в конденсированных средах. В модели цилиндрического трека рассчитаны амплитуды акустического сигнала и возникающих при этом угловых и радиальных напряжений.

Ключевые слова: термоакустические процессы; трекообразование; температурное поле; поле перемещений; термоупругие напряжения.

GENERATION OF ACOUSTIC OSCILLATIONS NEAR THE ION TRACKS

A. I. Urbanovich, J. I. Chepurnaya

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. I. Urbanovich (urbanovich@bsu.by)

Using the thermal mechanism of sound generation, the excitation of acoustic oscillations during deceleration of high-energy ions in condensed matter was studied. In the model of a cylindrical track, the amplitudes of the acoustic signal and the resulting angular and radial stresses were calculated.

Key words: thermoacoustic processes; track formation; temperature field; displacement field; thermoelastic stress.

ВВЕДЕНИЕ

Быстрые заряженные частицы при прохождении через вещество могут возбуждать акустические колебания, обусловленные различными механизмами [1]. Одним из основных механизмов генерации акустических колебаний в треках является тепловой [2, 3]. Появление акустических эффектов в треке можно представить как следствие формирования термического пика [4, 5]. Локальные нагревы могут приводить к появлению различных дефектов [2–5]. Возникновение термоупругих напряжений зачастую рассматривается как одна из основных возможных причин образования таких дефектов. Например, в работе [6] наблюдалось образование кратеров и пирамидок на поверхности кристаллов Al_2O_3, облучаемых ионами Bi с энергиями 150-710 *МэВ*. Для ионов Bi с энергиями 269 *МэВ* и эффективного радиуса трека 3 *нм* было получено максимальное значение радиального растягивающего напряжения σ_r на расстоянии 15 нм от оси трека, равное 40 ГПа, что значительно превышает литературные значения макроскопической прочности на сжатии для сапфира, составляющие 0,3–2 ГПа. В работе [3] была рассмотрена термоупругая генерация продольных акустических колебаний вблизи ионных треков в динамическом режиме, когда учитываются ускорения в перемещениях частиц. В настоящем докладе проведен расчет амплитуды акустического сигнала в квазистатическом режиме и возникающих при этом угловых и радиальных напряжений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Будем использовать модель цилиндрического трека с радиусом R_0. Рассмотрим упругую среду с температурой $T = 0$, внутри которой происходит выделение тепловой энергии. Предположим, что температура поверхности цилиндра изменяется по закону

$$T(r,t)|_{r=R_0} = T_0 \cdot f(t), \quad f(t) = \frac{t}{t_0}\exp\left(\frac{t_0 - t}{t_0}\right),$$

где $T_0 - const$; t_0 –характерное время изменения температуры решетки.

Радиус цилиндрической области, где происходит первоначальный всплеск температуры ~ 1 нм [4]. По мере остывания электронов и увеличения температуры решетки за счет электрон-фононных взаимодействий радиус разупорядоченной области возрастает. Когда температура электронного газа падает настолько, что основным

процессом остывания становится теплопередача решетке, радиус цилиндрической области, где происходят релаксационные процессы, и принимают за радиус трека.

По смыслу значение t_0 является точкой максимума функции $f(t)$ и должно приближенно совпадать с характерным временем теплопередачи от электронов решетке. По оценкам $t_0 \approx 10^{-13}$–10^{-11} с [5].

В результате нагрева происходит тепловое расширение среды и возникает поле перемещений (деформаций), появляется термоупругая сила, пропорциональная градиенту плотности поглощенной энергии, и, как следствие, генерируются термоупругие напряжения σ_{ij} $(i,j = x, y, z)$ [1]. В цилиндрической системе координат поле температур $T(r, t)$ и радиальная компонента перемещений $U(r, t)$ с соответствующими начальными условиями будут описываться следующими уравнениями [3]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right),\ t > 0, r \ge R_0;$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial U}{\partial r} - \frac{U}{r^2} - \frac{1}{V_{зв}^2}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = \frac{1+\mu}{1-\mu}\alpha\frac{\partial T}{\partial r},\ t > 0, r \ge R_0;$$

$$T(r,t)|_{t=0} = 0;\ U(r,t)|_{t=0} = 0;\ \frac{\partial U}{\partial t}|_{t=0} = 0,$$

где a – коэффициент температуропроводноти, α – коэффициент объемного расширения, $V_{зв}$ – скорость звука, μ – коэффициент Пуассона ($0 < \mu < 0{,}5$).

В рассматриваемой задаче отличными от 0 будут радиальная σ_{rr} и угловая $\sigma_{\varphi\varphi}$ компоненты напряжений, а именно:

$$\sigma_{rr}(r,t) = \frac{2G}{1-2\mu}\left((1-\mu)\frac{\partial U}{\partial r} + \mu\frac{U}{r} - (1+\mu)\alpha T\right),$$

$$\sigma_{\varphi\varphi}(r,t) = \frac{2G}{1-2\mu}\left(\mu\frac{\partial U}{\partial r} + (1-\mu)\frac{U}{r} - (1+\mu)\alpha T\right).$$

Граничное условие для u задается в виде:

$$\sigma_{rr}(r,t)|_{r=R_0} = 0.$$

Определение температурных напряжений является, вообще говоря, динамической задачей. Однако если изменение температуры происходит медленно, то инерционные эффекты часто можно не принимать во внимание. И тогда такой режим называется квазистатическим. В этом случае должно выполняться условие: $r \ll V_{зв}\, t$.
После введения обозначений

$$\frac{T}{T_0} = \varphi,\quad \frac{r}{R_0} = \xi,\quad \frac{at}{R_0^2} = \tau,\ \tau_0 = \frac{at_0}{R_0^2},\ \ u = \frac{1-\mu}{(1+\mu)\alpha R_0 T_0}U$$

получим следующую задачу:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi^2} + \frac{1}{\xi}\frac{\partial\varphi}{\partial\xi},\ \ \tau > 0,\ \xi \ge 1;$$

$$\varphi(\xi,\tau)|_{\tau=0} = 0,\ \ \varphi(\xi,\tau)|_{\xi=1} = \frac{\tau}{\tau_0}\exp\left(\frac{\tau_0 - \tau}{\tau_0}\right);$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}+\frac{1}{\xi}\frac{\partial u}{\partial \xi}-\frac{u}{\xi^2}=\frac{\partial \varphi}{\partial \xi},\ \ \tau>0,\ \xi\geq 1;$$

$$u(\xi,\tau)|_{\tau=0}=0,\qquad \frac{\partial u(\xi,\tau)}{\partial \tau}|_{\tau=0}=0;$$

$$(1-\mu)\frac{\partial u}{\partial \xi}+\frac{\mu}{\xi}u-(1-\mu)\varphi|_{\xi=1}=0;$$

$$u(\xi,\tau)<\infty\ \ при\ \ \xi\to\infty;$$

$$\sigma_r=\frac{1}{1-2\mu}\left((1-\mu)\frac{\partial u}{\partial \xi}+\frac{\mu}{\xi}u-(1-\mu)\varphi\right);$$

$$\sigma_\varphi=\frac{1}{1-2\mu}\left(\mu\frac{\partial u}{\partial \xi}+\frac{1-\mu}{\xi}u-(1-\mu)\varphi\right).$$

Задача решалась численно с помощью языка программирования Java при следующих значениях параметров: $a=2{,}5\cdot10^{-4}$ м^2/с, $V_{зв}=8{,}9\cdot10^3$ м/с, $R_0=2{,}8$ нм, $\mu=0{,}25$, $t_0=0{,}3\cdot10^{-12}$ с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлена зависимость безразмерной температуры φ от безмерного времени τ при различных значениях безмерной радиальной координаты $\xi(\xi\geq1)$. В зависимости $\varphi(\tau)$ имеется характерный максимум, причем величина максимума уменьшается в области $\tau\geq10$ с увеличением ξ, а сам максимум сдвигается в сторону бóльших времен τ, что связано с рассасыванием тепловой энергии.

На рисунке 2 при $\tau_0=10$ представлены зависимости безразмерной температуры φ от радиальной координаты ξ при различных значениях $\tau(\tau<\tau_0)$. Из рисунка видно, что в рассматриваемой области значений параметров температура на границе $\xi=1$ наибольшая, а затем, как и следовало ожидать, она уменьшается с увеличением ξ, что также связано с рассасыванием тепловой энергии.

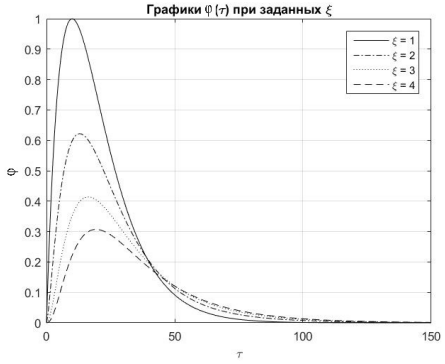


Рисунок – 1

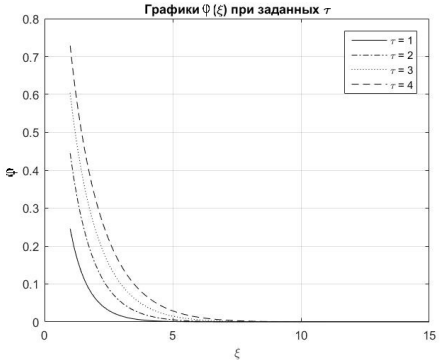


Рисунок – 2

На рисунке 3 представлены зависимости безразмерной величины перемещений u от временной переменной при различных значениях радиальной координаты. При

значениях $1 \le \xi \le 3{,}1$ перемещения отрицательны и имеют характерный минимум при $\tau \approx 21$, связанный со сжатием среды ($u < 0$), который затем сменяется характерным максимумом в области $\tau \approx 23$, связанным с растяжением среды ($u > 0$).

На рисунке 4 представлены зависимости перемещений среды от радиальной координаты в различные моменты времени. Из полученных графиков видно, что величина *u* в начальные моменты времени отрицательна, т.е. происходит сжатие среды. В области $3{,}25 \le \xi \le 3{,}5$ величина *u* меняет знак, т.е. состояние сжатия заменяется на состояние растяжения, достигает максимального значения и медленно при бóльших ξ уменьшается до нуля. Такая зависимость *u* от τ характерна для резкого повышения температуры на границе $\xi = 1$.

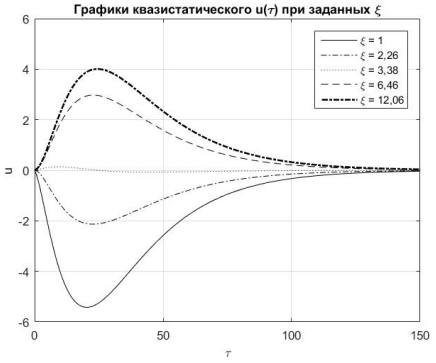


Рисунок – 3

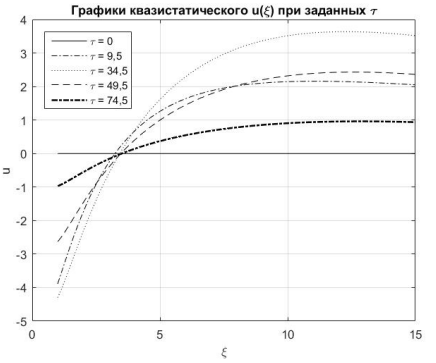


Рисунок – 4

На рисунке 5 представлены графики зависимости безразмерных радиальных напряжений σ_r, возникающих в результате локального нагрева, от временной переменной при различных значениях ξ. Из графиков видно, что в зависимости $\sigma_r(\tau)$ имеется характерный максимум в области $\tau \approx 23$, величина которого уменьшается с возрастанием ξ.

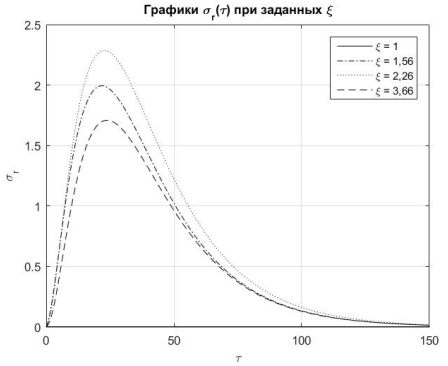


Рисунок – 5

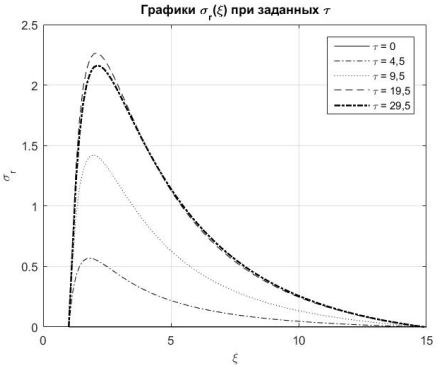
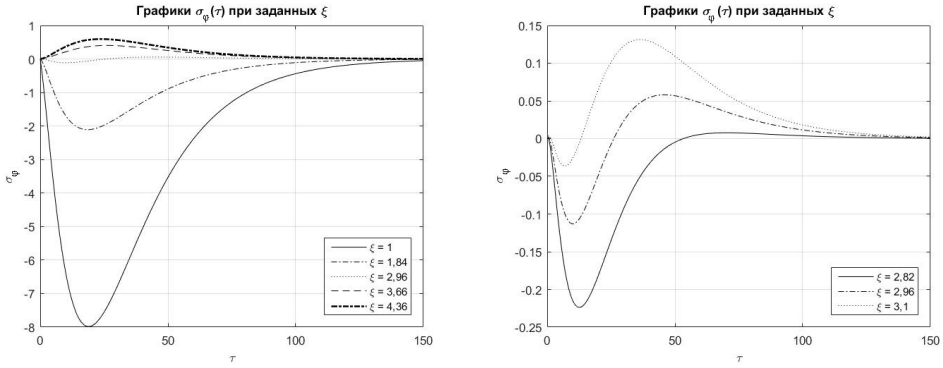


Рисунок – 6

Рисунок 6 иллюстрирует зависимость σ_r от радиальной переменной ξ в различные моменты времени. Поскольку граничное условие для *u* задавалось в виде $\sigma_r|_{\xi=1} = 0$, то в зависимости от ξ мы видим характерный максимум в области

$\xi \approx 2{,}1$, величина которого с ростом τ сначала растет, а затем уменьшается, причем его положение смещается ближе к границе $\xi = 1$. Такая зависимость связана с тем, что с ростом температуры σ_r начинает возрастать, а когда температура проходит через максимум, величина σ_r начинает уменьшаться.

На рисунке 7, *а* представлены графики зависимости угловых напряжений σ_φ от временной переменной τ при различных значениях ξ. Из графиков видно, что при $1 \le \xi \lesssim 2{,}68$ величина σ_φ отрицательна, что соответствует напряженному состоянию сжатия среды. При $\xi \gtrsim 3{,}24$ величины σ_φ начинают принимать положительные значения, что соответствует напряженному состоянию растяжения среды. Отметим, что при $\xi \approx 1$ и $\tau \approx 20$ угловые напряжения $\sigma_{\varphi\varphi}$ почти на порядок превышают стационарные значения [7, 8]. Отметим, что при значениях $2{,}82 \lesssim \xi \lesssim 3{,}1$ угловые напряжения также являются неустановившимися и имеют вид биполярного импульса, о чем свидетельствуют графики рисунка 7, *б*.



а ***б***

Рисунок – 7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены термоакустические процессы при торможении высокоэнергетических ионов в конденсированных средах. В модели цилиндрического трека проведен расчет амплитуды акустического сигнала и генерируемых при этом угловых $\sigma_{\varphi\varphi}$ и радиальных σ_{rr} напряжений. В неустановившемся режиме угловые напряжения могут иметь вид биполярного импульса и в начальные моменты времени образования трека иметь величины, почти на порядок превышающие их стационарные значения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Лямшев, Л.М. Радиационная акустика / Л.М. Лямшев, Б.Н. Челноков ; под. ред. Л.М. Лямшева. – М. : Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 136 с.
2. Комаров, Ф.Ф. Дефектообразование и трекообразование в твердых телах при облучени ионами сверхвысоких энергий / Ф.Ф. Комаров. // УФН. – 2003. – Т.173. – С.1287–1318.
3. Комаров, Ф.Ф. Термоупругая генерация продольных акустических колебаний вблизи ионных треков / Ф.Ф. Комаров, А.И. Урбанович, В.Н. Ювченко // Доклады НАН Беларуси. – 2006. – Т. 50, №3. – С.37–42.

4. Комаров, Ф.Ф. Температурные поля и трекообразование в материалах, облучаемых ионами высоких энергий / Ф.Ф. Комаров, А.И. Урбанович // Доклады НАН Беларуси. – 2005. – Т.49, №1. – С.54–57.
5. Комаров, Ф.Ф. Нано- и микроструктурирование твердых тел быстрыми тяжелыми ионами / Ф.Ф. Комаров // УФН. – 2017. – Т.187, №5. – С.465–509.
6. Скуратов, В.А. Модификация поверхности Al_2O_3 высокоэнергетическими ионами висмута / В.А. Скуратов, А.Е. Ефимов, Д.Л. Загорский // ФТТ. – 2002. – Т.44, №1. – С.165–169.
7. Комаров, Ф.Ф. Модель термического пика для описания трекообразования в кристаллах полупроводников облучаемых тяжелыми высокоэнергетическими ионами / Ф.Ф. Комаров, В.Н. Ювченко // ЖТФ. – 2003. – Т.73, №6. – С.56–60.
8. Klaumünzer, S. Ion tracks in quartz and vitreous silica / S. Klaumünzer // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 2004. – Vol.225, №1-2. – P.136–153.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С МАТЕРИАЛАМИ

Ж. З. Шерматов[1], М. С. Пайзуллаханов[1], Э. З. Нодирматов[1], О. Т. Ражаматов[1], Ф. Н. Эрназаров[1], М. Т. Сулайманов[1], Ф. Нурматов[1], Ш. Й. Махмудов[1], Н. Н. Черенда[2]

[1)] Академия наук Республики Узбекистан , Институт Материаловедения НПО «Физика-Солнце» АН РУз, e-mail: shermatov-82@bk.ru, e-mail: fayz@bk.ru
[2)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: cherenda@bsu.by

Солнечных технологий обуславливают экономический эффект от применения плавленого на Большой Солнечной Печи материала в производстве ситалловых изделий. Расчеты показывают, что удельный расход электроэнергии традиционного стекловарения составляет порядка 1,6 кВт*час/кг. Для получения 100 кг стекла тратится 160 кВт *час электрической энергии. А удельный расход электроэнергии при работе солнечной печи составляет 12 кВт*час. За один солнечный день на можно плавить базальтовые отходы в количестве до 500 кг, при расходе электрической энергии 50 кВт*час. Разница в расходе электрической энергии традиционной и солнечной печей составляет в 15 раза.

Ключевые слова: концентрированный поток; солнечная печь; взаимодействие; излучение; расплав; охлаждение.

INTERACTION OF CONCENTRATED SOLAR RADIATION WITH MATERIALS

Zh. Z. Shermatov[1], M. S. Payzullakhanov[1], E. Z. Nodirmatov[1], O. T. Rajamatov[1], F. N. Ernazarov[1], M. T. Sulaimanov[1], F. Nurmatov[1], Sh. Y. Makhmudov[1], N. N. Cherenda[2]

[1)] Uzbekistan Academy of science Institute of Material Sciences SPA "Physics-Sun"
[2)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: Zh. Z. Shermatov (shermatov-82@bk.ru)

Solar technologies determine the economic effect from the use of melted material in the Large Solar Furnace in the production of sitall products. Calculations show that the specific power consumption of traditional glass making is about 1.6 kW * h / kg. To obtain 100 kg

of glass, 160 kW * hour of electric energy is spent. And the specific power consumption during the operation of the solar oven is 12 kW * hour. In one sunny day, you can melt basalt waste in an amount of up to 500 kg, with an electrical energy consumption of 50 kW * h. The difference in electrical energy consumption between traditional and solar stoves is 15 times.

Key words: concentrated flux; solar furnace; interaxtion; radition; melt; cooling.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективы развития энергетики и повышения эффективности материаловедения связаны с расширением использования возобновляемых источников энергии, в частности энергии Солнца. В настоящее время во всем мире уделяется особое внимание проблемам получения материалов с высокими механическими и диэлектрическими свойствами методом направленной кристаллизации расплава, полученного с использованием гелиоустановок. В области создания материалов на базе солнечных технологий отмечено, что таковые, в отличие от традиционных источников энергии, позволяют в сотни раз повысить скорость нагрева, получать и фиксировать расплавы с определенным составом кластерного строения и, тем самым, получать материалы с заданными механическими и диэлектрическими свойствами. В этом аспекте исследование процессов взаимодействия концентрированного солнечного излучения с материалами считается одной из основных и актуальных задач создания нового вида материалов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методы, основанные на энергии высокой плотности, такие как лазеры, плазменные и электронно-лучевые или дуговые технологии, используемые при обработке поверхности материалов с целью повышения их стойкости к истиранию и коррозии, имеют низкую эффективность. В 1999 году французский физик Flamant из анализа эффективности использования лазерной, плазменной и солнечной технологий показал, что солнечные технологии имеют высокую техническую и экономическую эффективность в процессах синтеза высокотемпературных материалов [1]. В этом отношении, использование концентрированной экологически чистой солнечной энергии, посродством установок на основе зеркально концентрирующих систем - гелиоустановок, приобретает важное значение. Иследования, проведенные в институте проблем материаловедения НАН Украины (Пасычный В.В., 2006г) показали перспективность переработки производ-ственных отходов в потоке концентрированного солнечного излучения, позволяющие получить наноразмерные порошки материалов [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе изучены материалы, синтезированные из расплава на солнечной печи тепловой мощностью 1 МВт. Как известно, Большая Солнечная Печь (БСП) в городе Паркенте (Узбекистан) является уникальным инструментом для проведения полномасштабных исследований в области высокотемпературного синтеза материалов, проведения высокотемпературных исследований и испытаний различных материалов и узлов техники. БСП представляет собой сложный оптико-механический комплекс с автоматическими системами управления, состоящий из гелиостатного поля (62 гелиостата) и параболоидного концентратора, формирующих в фокальной

зоне концентратора стационарный поток энергии высокой плотности (вплоть до 600 Вт/см^2). Площадь отражающей поверхности гелиостатного поля – 3020 м², концентратора - 1840 м². Высота концентратора 54 м, ширина 47 м. Температура в фокусе лучей концентратора превышает 3000 °С. Имеется возможность проведения охлаждения расплава с различной скоростью [3].

При нагреве, в потоке концентрированного светового излучения формируются особые технологические условия синтеза, которые могут быть использованы для получения материалов с заданными свойствами. Спектр концентрированного светового излучения при использовании зеркальных концентраторов охватывает диапазон от ближнего ИК ($\lambda = 2$–3 мкм, энергия кванта до 0,4–0,6 эВ) до ближнего УФ ($\lambda = 0{,}3$–$0{,}4$ мкм, энергия кванта до 3–4 эВ). Следовательно, если ширина запрещенной зоны оксидного материала свыше 4 эВ, вся солнечная энергия проникает в объем материала и поглощение энергии происходит за счет дефектов с уровнями внутри запрещенной зоны. При уменьшении ширины запрещенной зоны материала, всё большая часть энергии Солнца поглощается в тонком приповерхностном слое материала, а при металлической проводимости, солнечная энергия поглощается только в тонком поверхностном слое, порождая гигантские градиенты температуры в материале. Отражение света на границе воздух - оксид также имеет место. После плавления с формированием четкой границы жидкой фазы, отражение может играть заметную роль при синтезе материалов. Присутствие жидкой фазы способствует переносу вещества между зернами, полному протеканию реакции.

При солнечной плавке, нагрев материала происходит до тех пор, пока поток теплового излучения нагретого материала не сравняется с падающим потоком концентрированного солнечного излучения.

Излучательная способность нагретых тел, также как и интегральная степень черноты материала при высоких температурах является важным фактором при планировании экспериментов с солнечной плавкой. По определению, интегральная степень черноты $\varepsilon = \sigma/\sigma_0$, где σ – коэффициент лучеиспускания, Вт/м^{2}К^4.

Значения величин σ и ε зависят от температуры, строения тела, состояния, структуры и цвета поверхности и могут быть определены экспериментально. Для оксидов магния и кремния существуют области увеличения степени черноты. Примеси существенно изменяют степень черноты и границы и направления фазовых переходов в материалах. В идеально кристаллических материалах плотность состояний электронов зависит от энергии, и существуют возможные и запрещенные энергетические зоны. В металлах, электроны заполняют одну часть энергетических зон. Электроны заселяют верхнюю часть и могут участвовать в проводимости, находясь только в зоне проводимости. Уровень Ферми, при этом, располагается в середине, между зонами. Все они формируют электронные состояния и дают свой вклад в распределение плотности состояний по энергии. Хорошо известно, что растворимость мелких и глубоких примесей, как правило, ограничена (до 10^{20} и до 10^{16} см$^{-3}$, соответственно). Такие дефекты формируют локальные энергетические уровни в запрещенной зоне и способствуют качественному изменению зонной структуры материалов при температурах, близких к температуре плавления. На границах зон при температурах 300 К и 2300 К, плотности состояний различаются в 30 раз (таблица).

Таблица

Плотность состояний вблизи краев зон диэлектрика

T, K	200	300	773	1073	1173	1273	1573	1673	1773	1873	2273	2573
E, Вт/см^2	0,01	0,05	2,0	7,6	11	15	34,7	44,4	56,0	69,78	150	250
N*10^{-20}, см$^{-3}$	0,13	0,24	1,0	1,7	1,9	2,2	3,0	3,28	3,58	3,89	5,2	7,2

Максимальная концентрация мелких примесей составляет порядка 10^{20} см$^{-3}$, а глубоких примесей – 10^{16}см$^{-3}$, и, поэтому для кристаллического материала имеется особенное распределение плотности состояний в запрещенной зоне. Процесс плавления материала под действием концентрированного светового излучения, в отличие от электрического нагрева, обусловлен поглощением света видимого спектра на дефектах структуры, в основном в области межзеренного пространства, инфракрасного в объеме и ультрафиолетового на приповерхностном слое.

Отмеченный нами, в процессе экспериментов, различный характер процесса плавления исходного сырья различной дисперсности в электрической и солнечной печи, показывает, что поглощение света видимого спектра на дефектах структуры, происходит в основном на приповерхностном слое и в области межзеренного пространства. В отличие от инфракрасного нагрева, при синтезе, на солнечной печи наблюдается послойное плавление, обусловленное нагревом, вследствии поглощения света на дефектах с уровнями внутризапрещенной зоны на границах зерен в слое, толщиной λ. Материалы с мелкими зернами, прогреваются быстрее и плавятся при низкой плотности потока. По ходу облучения потоком концентрированного солнечного излучения, вследствии нагрева происходят твердофазные реакции.

При достижении температуры $T_{пл}$ синтезированный материал плавится. Процесс плавления можно описать следующим уравнением энергетического баланса:

$$Q = A + K, \text{ где } A = Q_{изл.} + Q_{плав} = \varepsilon\sigma T^4 + \lambda T, K = Q_{конвек.}$$

Энергия концентрированного солнечного излучения тратится на поглощение (A), ведущее к нагреву, тепловому излучению, плавлению и ковективные потери.

Проанализированы особенности технологии твердофазного спекания керамики и расплавные технологии спекания ситалловых материалов на основе стекол, полученных при воздействии концентрированного светового излучения. Анализ показывает, что неизбежной стадией твердофазного синтеза при температурах T_s меньше, чем температура плавления ($T_{пл}$), т.е. (0,5–0,7) $T_{пл}$, служит диффузия атомов одного из компонентов (или атомов обоих компонентов) через слой твердых продуктов реакции. Коэффициенты диффузии в твердых телах обычно невелики (10^{-6}–10^{-12} см^2/сек), и диффузия ограничивает скорость твердофазной реакции, продукт реакции, как правило, содержит примесь непрореагировавших компонентов, т.е. не является однородным. В расплавах скорость диффузии намного выше, жидкость может интенсивно перемешиваться принудительно, или за счет конвекции, в результате чего скорость протекания реакции еще более возрастает. Химическое равновесие, при этом, устанавливается за время от нескольких секунд до нескольких минут. Кроме того, жидкие продукты реакции можно затем подвергнуть кристаллизации и тем повысить их химическую чистоту и структурное совершенство.

Единой модели строения расплавов еще несформулировано. Как полагают, доля кластеров существенна и в состояниях перегрева расплавов. Таким образом, можно предположить, что кластерная структура может быть передана материалу, получае-

мому кристаллизацией. Такой материал обладает повышенными свойствами по сравнению с материалом, полученным в условиях твердофазного спекания. Взаимодействие концен-трированного светового излучения с материалами основано на поглощениях энергии излучения на дефектах структуры на границах зерен. Количество границ зависит от дисперсности материала. Чем мельче зерно, тем больше количество границ между ними.

Так, материал с мелкими зернами будет интенсивнее поглощать энергию светового излучения и нагреваться. Малый размер зерен обусловливает большую развитость и протяженность межзеренных границ [4–6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вышеописанные особенности солнечных технологий обуславливают экономический эффект от применения плавленого на Большой Солнечной Печи материала в производстве ситалловых изделий. Расчеты показывают, что удельный расход электроэнергии традиционного стекловарения составляет порядка 1,6 кВт*час/кг. Для получения 100 кг стекла тратится 160 кВт *час электрической энергии. А удельный расход электроэнергии при работе солнечной печи составляет 12 кВт*час. За один солнечный день на можно плавить базальтовые отходы в количестве до 500 кг, при расходе электрической энергии 50 кВт*час. Разница в расходе электрической энергии традиционной и солнечной печей составляет в 15 раза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. R.Y.Akbarov, M.S.Paizullakhanov. Characteristic features of the energy modes of a large solar furnace with a capacity of 1000 kW// Applied Solar Energy 54 (2), 99-109.
2. Pasichny V.V. [et al.] // Study of the process of processing the pseudo-alloy W-Cu (5%) in a solar furnace. // Electrical contacts and electrodes. 2006. С. 272-277.
3. MS Paizullakhanov [et al.] // Synthesis features of barium titanate in the field of concentrated light energy //Applied Solar Energy 49 (4), 248-250.
4. IG Atabaev [et al.] // High-strength glass-ceramic materials synthesized in a large solar furnace// Applied Solar Energy 51 (3), 202-205.
5. TT Riskiev [et al.] // The effects of the solar radiant flux density on the properties of pyroceramic materials//Applied Solar Energy 50 (4), 260-264.
6. Nanostructure Materials for Solar Energy Conversion.// Edited by Tetsuo Soga. Amsterdam.: Elsevier B.V. 2006. -600p.

МОДИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕДИ ПРИ ЕЕ НЕРАЗРУШАЮЩЕЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ

С. В. Васильев, А. Ю. Иванов, А. Л. Ситкевич

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, ул. Ожешко, 22, 230023 Гродно, Беларусь, e-mail: ion_ne@mail.ru

Методом рентгеновской дифрактометрии обнаружено изменение кристаллической структуры меди в зоне воздействия на ее поверхность лазерного излучения с плотностью потока 10^4–10^5 Вт/см^2. Показано, что при действии лазерного излучения на поверхности металлических образцов их кристаллическая структура меняется в облученной зоне с кубической гранецентрированной на искаженную (имеющую

форму параллелепипеда, отличную от куба). При этом формировался приповерхностный слой с повышенной микротвердостью.

Ключевые слова: лазерное излучение; рентгеновская дифрактометрия; изменение кристаллической структуры; корреляционная функция.

CRISTALLINE SURFACE MODIFICATION IN COPPER DURING ITS LASER TREATING

S. V. Vasiliev, A. Yu. Ivanov, A. L. Sitkevich

Grodno State University named after Yanka Kupala, Ozheshko str. 22 230023 Grodno, Belarus
Corresponding author: A. Yu. Ivanov (ion_ne@mail.ru)

A change in the crystal structure of copper in the zone of exposure to laser radiation with a flux density of 10^4–10^5 W/cm^2 was detected by X-ray diffractometry. It is shown under the action of laser radiation on the surface of metal samples, their crystal structure changes in the irradiated zone from cubic face-centered to distorted (having a parallelepiped shape different from the cube). Increase of hardness as well as structure near-surface layer have been observed.

Key words: laser radiation; X-ray diffractometry; changes in the crystal structure; correlation function.

ВВЕДЕНИЕ

В наши дни технологам лазерной обработки уделяется повышенное внимание, поскольку они являются эффективными, а главное, результативными методами. Сфера ее применения очень широка: поверхностное упрочнение металлов, микрообработка материалов, модификация свойств и поверхности, лазерная резка и сварка и т.д. При этом наблюдается четко выраженное изменение ряда физических свойств материалов. Объяснения таких изменений следует искать в особенностях протекания процесса лазерной обработки вещества. В связи с этим возникает необходимость в изучении процессов, протекающих при лазерной обработке твердого тела.

Целью данной работы является изучение изменения структуры ряда металлов, подвергшихся воздействию лазерного излучения (ЛИ) с плотностью потока 10^4–10^5 Вт/см^2, а также объяснение обнаруженных структурных изменений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Схема использовавшейся в работе экспериментальной установки приведена на рисунке 1. Цифрой «*1*» обозначен источник лазерного излучения (ЛИ) – рубиновый лазер ГОР–100 М (с длиной волны $\lambda = 0{,}694$ мкм) работающий в режиме свободной генерации (длительность импульса $\tau \sim 1{,}2$ мс). Цифрой «*2*» обозначена фокусирующая система, пройдя через которую, ЛИ направлялось на образец 3. В качестве фокусирующих использовались как однолинзовые, так и двухлинзовые системы, что позволяло строить изображение диафрагмы *4* на поверхности образца *3* в виде пятна с резкими краями (диаметр варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм), что, в свою очередь, обеспечивало изменение плотности потока излучения q от 10^4 до 10^6 Вт/см^2. Часть (~ 4%) ЛИ направлялась передней гранью стеклянного клина *5* в

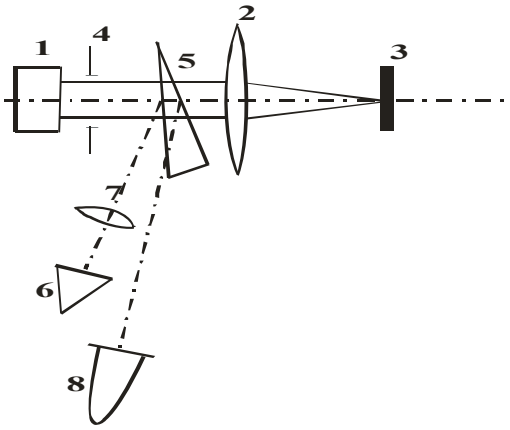


Рисунок 1. – Схема экспериментальной установки

измеритель энергии ИМО-2Н *6*, входной зрачок которого был расположен в фокальной плоскости линзы *7*. Энергия лазерных импульсов E_0 варьировалась в пределах от 5 до 60 Дж. Отраженное задней гранью клина излучение направлялось на коаксиальный фотоэлемент ФЭК-14 *8*, сигнал с которого подавался на вход осциллографа С8-13, и использовался для регистрации временной формы лазерного импульса.

Для определения структурных изменений образцов из металла (сплошные поликристаллические), в равновесном состоянии имеющих кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку, до и после воздействия лазерного излучения, использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-2.0. В дифрактометре использовалось излучение линии K_αот трубки с медным антикатодом, фильтрованное никелевым стандартным фильтром на длине волны 154,050 пм.

При взаимодействии лазерного излучения с веществом может произойти целый ряд изменений в обрабатываемом образце: кристаллохимические превращения, способные привести к изменению химического свойства вещества; фазовые переходы; появление дефектов новых типов и увеличение концентрации уже существующих; изменение свойств межкристаллических областей.

Рассмотрим действие лазерного излучения с указанными выше параметрами на медный образец (Cu). Поскольку медь относится к кубической сингонии и ее ячейка не имеет других фаз, кроме той, что описывается группой Fm3m, можно сказать, что первые два механизма изменений в данном случае не способны привести к изменениям, которые можно было бы зарегистрировать методами рентгеновской дифрактометрии. Кроме того, в нашем случае энергии лазерного излучения недостаточно для ионизации остова, и, следовательно, ни межъядерные расстояния, ни энергия Ферми не изменяются. Значит, необходимо выяснить, влияет ли облучение на дефектность структуры кристалла меди.

В таблице приведены теоретические и экспериментальные значения межатомных расстояний (a), координационное число (K) и полуширины максимумов (Δ) на экспериментальных кривых корреляционных функций для медного образца.

Приведенные в таблице экспериментальные значения показывают, что лазерная обработка приводит к изменению интенсивности рефлексов, их положения и профилей. Причем эти изменения значительно превышают погрешности эксперимента. Кроме того, было зафиксировано, что при локальном кратковременном нагреве и быстром охлаждении в образце возникают механические напряжения, которые приводят к изменению кристаллической структуры металла в облученной области с кубической гранецентрированной на тетрагональную, что и объясняет значительное (до 30 %) увеличение микротвердости поверхности металла.

Таблица

Параметры корреляционных функций медного образца до и после лазерного облучения с q ~ 5·10^5 Вт/см^2

№ п/п	Теоретические значения		Необлученный образец			Облученный образец		
	a, Å	K	a, Å	Δ, Å	K	a, Å	Δ, Å	K
1	2,550	12	2,58	0,7	13	2,48 2,60	1,2	6 6
2	4,416	24	4,50	0,5	26	4,50	1,0	24
3	5,100	12	–	–	–	–	–	–
4	5,702	24	5,75	0,6	36	5,82	0,3	36
5	6,246	8	6,40	0,3	5	–	–	–
6	6,746	48	6,80	0,3	45	6,50	0,8	52

Как видно из рисунка 2, для облученных образцов меди при q ~ 5·10^5 Вт/см^2 наблюдается не только размытие, но и расщепление первого максимума распределения $P(u)$ – самосвертки функции электронной плотности

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{V_{11}} \int \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}-\vec{u})\,d\vec{r}\,.$$

Это свидетельствует о том, что после лазерной обработки кристаллическая структура действительно трансформируется, как говорилось выше. Стоит также отметить, что при плотностях потока ЛИ, достаточных для плавления металла в зоне обработки (q > 10^6 Вт/см^2) изменение дифрактограмм не наблюдалось, а микротвердость немного уменьшалась.

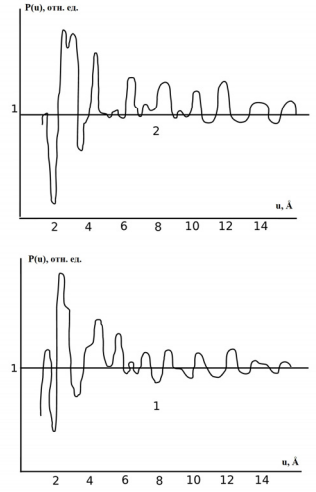


Рисунок 2. – Корреляционные функции P(*u*) для медных образцов (*1*) – до облучения, (*2*) – после лазерного облучения

Рассмотрение высоты и формы первого максимума корреляционных функций до и после облучения, приводит к выводу, что трансформации подвержено 83% ячеек. Как мы увидим далее, эти данные хорошо согласуются с результатами расчетов.

РАСЧЕТ ДОЛИ ЯЧЕЕК, ИЗМЕНИВШИХ СВОЮ ГЕОМЕТРИЮ

Для начала рассмотрим изменение кристаллической структуры медного образца при его обработке излучением лазера ГОР-100 М с плотностью потока q ~ 5·10^5 Вт/см^2. Прежде всего необходимо выяснить, какое количество элементарных ячеек находилось в зоне облучения в ходе эксперимента. Для этого надо знать объем образца и объем одной ячейки. Поскольку кристалл меди относится к пространственной группе Fm3m и обладает кубической гранецентрированной (ГЦК) элементарной ячейкой, т.е. описывается одним параметром a = b = c ($\alpha = \beta = \gamma = 90^o$), то объем ячейки до обработки можно считать равным:

$$V_{\text{cell}} = a^3 = \left(3{,}597 \cdot 10^{-10}\ \text{м}\right)^3 = 4{,}65 \cdot 10^{-29}\ \text{м}^3.$$

Для расчета объема образца необходимо принять во внимание следующие факты. Во-первых, используемое в ходе эксперимента лазерное излучение не может проникнуть вглубь медного образца на глубину, превышающую длину волны. Во-вторых, по ширине лазерное излучение не может выйти за границы пятна фокусировки. Поэтому в качестве подвергаемого обработке объекта будем рассматривать цилиндр с высотой,равной длине волны рубинового лазера (h = λ =0,694 мкм), и диаметром, равным диаметру пятна фокусировки (d = 2 мм). В таком случае объем образца можно найти следующим образом:

$$V_{\text{Cu}} = \frac{\pi d^2}{4}\lambda = 2{,}17 \cdot 10^{-12}\ \text{м}^3\ .$$

Таким образом, можем определить число ячеек, приходящихся на исследуемый объем:

$$N_{\text{cell}} = \frac{V_{\text{Cu}}}{V_{\text{cell}}} = 4{,}65 \cdot 10^{16}\ \text{ячеек}\ .$$

На втором этапе необходимо определить, сколько ячеек смогло бы трансформироваться в параллелепипеды, если бы вся энергия воздействующего пучка тратилась на разрушение ячейки.

Для начала определим энергию кристаллической решетки в основном состоянии. Квантовый расчет энергии связи частиц металла представляет одну из наиболее трудных задач теории твердого тела. В настоящее время неизвестно строгое решение этой задачи ни в классической, ни в квантовой механике даже в случае трех тел. Однако существуют приближенные методы расчета (метод Габера, метод Вингера и Зейтца и др.) [1], при чем расчеты энергии хорошо согласуются между собой. Учитывая, что в кристаллах меди реализуется металлический тип химической связи, можно сказать, что кристалл меди состоит из решетки положительных ионов, которые погружены в электронную жидкость (газ). В таком случае энергию сцепления можно рассчитать с помощью методов, используемых при расчете сцепления ионных кристаллов. Как известно, энергия кристаллической решетки характеризует количество энергии, которое необходимо затратить для разрушения кристаллической решетки на составные части и удаления их друг от друга на бесконечно большое расстояние, то есть на преодаление сил притяжения. Таким образом получим:

$$E_{\text{cell}} = \frac{3}{5}E_F = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{3\pi^2 \rho N_{\text{A}}}{\mu}\right)^{\frac{2}{3}} = 4{,}14\text{эВ}\ .$$

где E_F – энергия Ферми, $\hbar$ – постоянная Планка, m_e – масса электрона, ρ – плотность меди, N_{A} – постоянная Авагадро, μ – молярная масса меди.

Определим число ячеек, способных изменить кристаллическую структуру в облученной области с кубической гранецентрированной на тетрагональную:

$$N_{\text{trans}} = \frac{E_{\text{abs}}}{E_{\text{cell}}} = \frac{3{,}12 \cdot 10^{19}}{4{,}14} = 7{,}53 \cdot 10^{18}\ \text{ячеек}\ ,$$

где E_{abs} – поглощенная энергия (5 Дж).

Однако следует учесть, что не вся энергия лазерного пучка поглощается. Часть отражается, преломляется и рассеивается, и лишь оставшаяся энергия (~0,5 %) проникает внутрь образца, поглощается и переходит в тепло. Таким образом, реальное число ячеек, способных изменить кристаллическую структуру будет порядка $3{,}77 \cdot 10^{16}$ ячеек, что составляет 81% от общего числа ячеек. Данный результат хорошо согласуется с полученным при анализе коррелляционных функций (рисунок 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные иссследования показали, что при действии лазерного излучения на поверхность медного образца кристаллическая структура меди меняется в облученной зоне с равновесной на искаженную (имеющую форму параллелепипеда, отличную от куба). Получено хорошее согласие рассчитанных и полученных в ходе экспериментальных исследований результатов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Жданов, Г. С. Лекции по физике твердого тела: Принципы строения, реальная структура, фазовые превращения / Г. С. Жданов, А. Г. Хунджуа.– М.: Изд-во МГУ, 1988. – 231 с.

АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ ДВУХ ОЧАГОВ ЛАЗЕРНОГО РАЗРУШЕНИЯ В ПРОЗРАЧНОМ ДИЭЛЕКТРИКЕ

С. В. Васильев, А. Ю. Иванов, Е. О. Семенчук, А. Л. Ситкевич

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, ул. Ожешко, 22, 230023 Гродно, Беларусь, e-mail: ion_ne@mail.ru

Описана модель нагруженной области, излучающей волны в упругую среду, которая удовлетворительно описывает генерацию акустических волн при лазерном пробое, произошедшем в уединенной зоне (каверне) в объеме прозрачного диэлектрика. Проведен расчет параметров акустической эмиссии каверны при условии существовании второй эмитирующей упругие волны каверны. Показано, что каверны генерируют упругие колебания подобно 2-м связанным осцилляторам. Поэтому в ходе акустической эмиссии двух каверн возможно наблюдение всех эффектов, характерных для связанных осцилляторов.

Ключевые слова: импульсное лазерное излучение; лазерный пробой; зона лазерного разрушения; каверна; продольные упругие волны; биения.

ACOUSTIC EMISSION OF TWO LASER DESTRUCTION CENTERS IN TRANSPARENT DIELECTRIC

S. V. Vasiliev, A. Yu. Ivanov, E. O. Semenchuk, A. L. Sitkevich

Grodno State University named after Yanka Kupala, Ozheshko str. 22 230023 Grodno, Belarus
Corresponding author: A. Yu. Ivanov (ion_ne@mail.ru)

A model of a loaded region emitting waves into an elastic medium, which satisfactorily describes the generation of acoustic waves during laser breakdown that occurred in a se-

cluded zone (cavity) in the volume of a transparent dielectric is described. The parameters of the acoustic emission of the cavity are calculated under the condition that there is a second cavity that emits elastic waves. It has been shown that caverns generate elastic vibrations similarly to 2 coupled oscillators. Therefore, during the acoustic emission of two caverns, it is possible to observe all the effects characteristic of coupled oscillators.

Key words: pulsed laser radiation; laser breakdown; laser destruction zone; cavity; longitudinal elastic waves; beats.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день лазерные технологии широко проникли в нашу жизнь. Лазеры успешно используются во многих отраслях народного хозяйства, во многих областях науки, в военном деле, в медицине, в космических программах и т.д.

Следует, однако, отметить, что механизмы воздействия лазерного излучения еще недостаточно изучены. Для раскрытия физической сущности этих механизмов необходимо построение моделей, позволяющих описывать разнообразные процессы, инициируемые воздействием концентрированных потоков энергии на твердое тело. Одной из таких моделей является модель нагруженной области, излучающей волны в упругую среду. Данная модель удовлетворительно описывает генерацию акустических волн при лазерном пробое, произошедшем в зоне разрушения (каверне) в объеме прозрачного диэлектрика. Целью данной работы является исследование акустической эмиссии каверны при лазерном воздействии на прозрачный диэлектрик в условии существовании второй осциллирующей каверны.

АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ КАВЕРНЫ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ПРОБОЕ В ПРОЗРАЧНОМ ДИЭЛЕКТРИКЕ

Известно [1–3], что при воздействии лазерного излучения с достаточной плотностью потока (10^6 Вт/см^2 и более) на прозрачное для видимого диапазона спектра твердое тело в его объеме формируются, растут и развиваются необратимо измененные зоны (каверны).

Указанные каверны генерируют упругие волны [2], которые могут быть описаны в рамках модели нагруженной области, излучающей волны в упругую среду [2, 4–6].

В рамках данной модели предполагается, что на границе необратимо разрушенной зоны (каверны) временная зависимость давления имеет вид

$$p(t) = p_0 \cdot \exp(-t/\tau),$$

где τ – длительность лазерного импульса, p_0 – предел упругости облучаемого диэлектрика при температуре, реально наблюдаемой на границе «неупругой зоны», t – время , отсчитываемое от начала лазерного воздействия на вещество. Если, в первом приближении, считать каверну шаром с радиусом R_0, на границе зоны необратимых деформаций

$$\sigma_{rr}(R_0, t) = -p_0 \cdot \exp(-t/\tau).$$

Здесь σ_{rr} – компонента тензора упругих напряжений (единственная не равная 0 в соответствии с симметрией рассматриваемого процесса, напомним, что за пределами каверны среда является упругой). Из симметрии процесса также следует невозможность возбуждения сдвиговых (поперечных) волн в рассматриваемом образце. $\vec{A}_l = grad(\varphi / r)$, и

$$\Delta\varphi = \frac{1}{c_l^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}.$$

Здесь c_ℓ – скорость распространения продольных акустических волн, r – расстояние от центра «неупругой сферы» до точки регистрации акустической волны, причем

$$\varphi(r,t) = \int_{-\infty}^{\infty} A_0(\omega)\cdot\frac{\exp(i(\omega t - k_l r))}{r}\cdot d\omega.$$

Коэффициент A_o найдем, используя граничное условие. В соответствии с законом Гука [7]

$$\sigma_{ik} = KA_{ll}\delta_{ik} + 2\mu(A_{ik} - \frac{1}{3}A_{ll}\delta_{ik}). \qquad (1)$$

Здесь i, $k = r$, φ , θ (для сферической системы координат), $K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$ – коэффициент всестороннего сжатия, λ , μ – коэффициенты Ламе, A_{ik} - компоненты тензора упругих деформаций, $A_{ll} = \sum_{i=1}^{3} A_{ii}$. В силу сферической симметрии задачи

$$A_\varphi = A_\theta = 0 \ , \ \frac{\partial A_r}{\partial\varphi} = \frac{\partial A_r}{\partial\theta} = 0.$$

Поэтому $$\sigma_{rr} = \lambda(\frac{\partial A_r}{\partial r} + 2\frac{A_r}{r}) + 2\mu\frac{\partial A_r}{\partial r} \ .$$

Подставив σ_{rr} , выраженное таким образом, в уравнение (1), получим

$$(\lambda(\frac{\partial A_r}{\partial r} + 2\frac{A_r}{r}) + 2\mu\frac{\partial A_r}{\partial r})_{r=R_0} = -p_0\cdot\exp(-t/\tau). \qquad (2)$$

Выразив A_r через $\varphi\ (r, t\ )$ и перейдя к дифференцированию по переменной $\xi = t - \frac{r - R_0}{c_l}$, получим

$$\frac{1}{R_0\, c_l^2}((\lambda + 2\mu)\frac{\partial^2\varphi}{\partial\zeta^2} + 4\mu(\frac{c_l}{R_0}\frac{\partial\varphi}{\partial\zeta} + \frac{c_l^2}{{R_0}^2}\varphi))_{r=R_0} = -p_0\cdot\exp(-\zeta/\tau), \text{ и}$$

$$\varphi(\omega) = p_0\cdot\frac{R_0\, c_l^2}{4\mu\cdot r}\cdot\frac{\exp(i\frac{\omega}{c_l}R_0)}{(\omega + i/\tau)(\omega_0^2 + i\omega\omega_0 - \beta^2\omega^2)}. \qquad (3)$$

Здесь $\omega_0 = c_l / R_0$, $\beta = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{4\mu}}$, $\xi = t - \frac{r - R_0}{c_l}$. В результате после простых преобразований получим выражения для $\vec{A}_l$ и σ_{rr}.

АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ КАВЕРНЫ ПРИ УСЛОВИИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ВТОРОЙ ЭМИТИРУЮЩЕЙ УПРУГИЕ ВОЛНЫ КАВЕРНЫ

Расмотрим теперь генерацию упругих волн каверной, которая начала развиваться с некоторым отставанием по времени по сравнению с уже существующей неупругой областью. Схема расположения источников акустических волн представлена на рисунке 1.

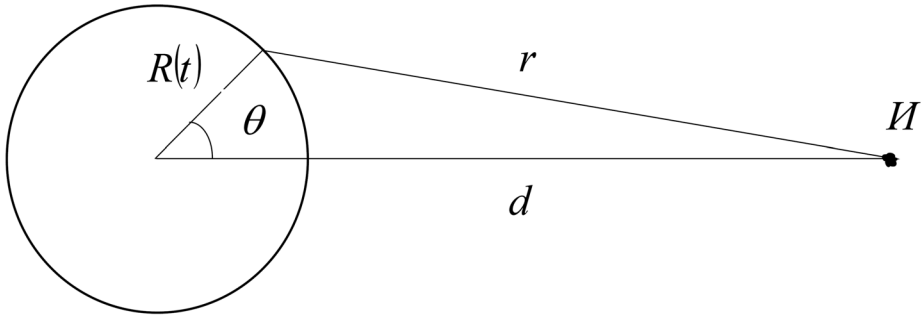


Рисунок 1. – Схема генерации упругих волн при воздействии лазерного излучения на прозрачный диэлектрик и наличии двух каверн

Здесь $R(t)$ – радиус исследуемой каверны (строго говоря, изменяющийся во времени), d – расстояние между центрами двух каверн (исследуемой и ранее возникшей – «внешним источником упругих волн», r – ра сстояние от источника «внешних» волн до произвольной точки на поверхности исследуемой каверны,

θ – азимутальный угол, И – «внешний источник упругих волн». В этом случае в правую часть уравнения (2) следует добавить правую часть равенства (1), причем $r = r(\theta)$, R следует заменить на . R_1 – радиус каверны – «источника»

На ранних стадиях развития второй каверны $d >> R$, и можно считать, что для всех θ $r = d$.

Таким образом, $$\sigma_{rr}(d,t) = A\,e^{-\varepsilon t}\sin(\omega_1 t + \delta) + B\,e^{-\frac{t}{\tau}}, \qquad (4)$$

где $\omega_1 = \frac{\sqrt{4\beta - 1}}{2\beta}\omega_0$, $\alpha = \frac{\omega_0}{2\beta}$, амплитуды A и B, как и начальная фаза δ, определяются в соответствии с выражением (3). В этом случае правая часть граничного условия будет иметь вид

$$(\lambda(\frac{\partial A_r}{\partial r} + 2\frac{A_r}{r}) + 2\mu\frac{\partial A_r}{\partial r})_{r=R} =$$

$$= -p_1 \cdot \exp(-t/\tau) + A\,e^{-\alpha t}\sin(\omega_1 t + \delta) + B\exp(-\frac{t}{\tau})$$

, и

$$\frac{1}{R c_l^2}((\lambda+2\mu)\frac{\partial^2\phi}{\partial\zeta^2}+4\mu(\frac{c_l}{R}\frac{\partial\phi}{\partial\zeta}+\frac{c_l^2}{R^2}\phi))_{r=R}=$$

$$=-p_1\cdot\exp(-\zeta/\tau)+A\exp(-\alpha\varsigma)\sin(\omega_1\varsigma+\delta)+B\exp(-\frac{\varsigma}{\tau})$$

$$A(r,t)=\frac{R c_l^2}{\lambda+2\mu}\cdot\frac{1}{r}\cdot(\exp(-\frac{\omega_2}{2\beta}\zeta)\cdot(D_1-\frac{D_2}{r})\cdot\sin(\omega_3\zeta+\gamma)+(D_3+\frac{D_4}{r})\cdot\exp(-\frac{\varsigma}{\tau})+$$

$$+(D_5-\frac{D_6}{r})\cdot\exp(-\frac{\zeta}{\tau})\cdot\sin(\omega_1\varsigma+\varepsilon))$$

где $\omega_3=\frac{\sqrt{4\beta-1}}{2\beta}\omega_2$, $D_1, D_2, D_3, D_4, D_5, D_6$ – константы. Существенно, что по теореме взаимности временная зависимость векттора смещения для первого осциллятора должна иметь такой же вид.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Если $R_0 \approx R$, $\omega_1 \approx \omega_3$, временная зависимость $A(r,t)$ имеет вид биений, то есть амплитуда вектора смещения периодически значительно (до 2-х раз) увеличивается и уменьшается с частотой $\Omega = |\omega_3 - \omega_1|$, причем внешне это происходит без видимых причин.

Известно [8], что при значительной амплитуде акустической волны (например, вследствие линейного резонанса), в аморфном диэлектрике (стекла, полимеры) может начинаться ускоренная кристаллизация, что отражается на рентгеновских дифрактограммах (рисунок 2; здесь 2θ – угол рассеяния рентгеновского излучения). Видно, что на рентгенограммах облученных образцов (кривая 2) появляются достаточно выраженные селективные (полуширина $\Delta \approx 0{,}5^{o}$) рефлексы, что говорит о возникновении областей с молекулярным упорядочением. Такие же процессы могут наблюдаться и в нашем случае, причем не в пределах цилиндра с диаметром основания, равном диаметру пятна фокусировки лазерного излучения, а в большей области нециллиндрической формы. Это будет приводить к образованию новых макроскопических неоднородностей в прозрачном диэлектрике, на которых может начаться интенсивное поглощение лазерного излучения, приводящее к оптическому пробою диэлектрика, и т. д.

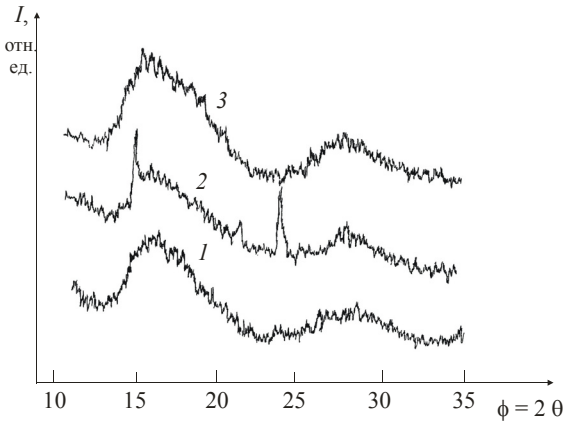


Рисунок 2. – Рентгеновские дифрактограммы образцов ПММА (толщиной 1 мм) (*1*) – до облучения; (*2*) – после лазерного облучения с $E_{\text{п}}$ = 10 Дж, (*3*) – после лазерного облучения при $E_{\text{п}}$ = 20 Дж

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что в случае наличия в прозрачном диэлектрике 2-х очагов лазерного пробоя временная зависимось модуля вектора смещения имеет сложный характер. Если размеры областей пробоя близки, указанная зависимость имеет вид биений с частотой $\Omega = |\omega_3 - \omega_1|$. Это может приводить к образованию новых оптических неоднородностей, на которых также может приисходить оптический пробой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Paustovsky, A. V. Use of laser technology for modification of material properties (a review) / A. V.Paustovsky., V. E.Shelud`ko // Functional Materials. – 1999. – Vol. 6, No 5. – PP. 964 –976.
2. Иванов, А.Ю. Акустическая диагностика процесса лазерной обработки материалов / А.Ю. Иванов. – Гродно: ГрГУ, 2007. – 280 с.
3. Мирзоев Ф.Х., Панченко В.Я., Шелепин Л.А. Лазерное управление процессами в твердом теле // УФН. – 1996. – Т. 166, № 1. – С. 3–32.
4. Иванов, А.Ю. Влияние формы неупругой области на акустические характеристики лазерного пробоя в диэлектриках / А.Ю. Иванов, Э.А. Маныкин // Известия вузов. Физика. – 1986. – № 11. – С. 105–108.
5. Иванов, А.Ю. Акустическая диагностика формы кратера при лазерной обработке материалов / А.Ю.Иванов, А.В.Копыцкий // Вестник ГрГУ. Сер.2. Естественные науки. – 2007. – № 1(42). – С. 57–64.
6. Иванов, А.Ю. Влияние формы очага разрушения на генерацию акустических волн при лазерном пробое в прозрачном диэлектрике // А.Ю.Иванов // Веснік Гродз. дзярж. ун-та імя Я. Купалы. Сер. 2, Фізіка. Матэматыка. Інфарматыка. – 2015. – № 3. – С. 108–115.
7. Ландау, Л.Д. Теория упругости / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М: Наука, 1987. – 246 с.
8. Васильев С.В. Изменение кристаллической структуры металлов под воздействием лазерного излучения / С.В.Васильев, А.Ю.Иванов, В.А.Лиопо // Инженерно-физический журнал. – 2007. – Т. 80, № 5. – С. 12–18.

НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОСТРУКТУРЫ, КВАНТОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ. НАНОЭЛЕКТРОНИКА. ПРИБОРЫ НА КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТАХ

РЕЛЯТИВИСТСКИЙ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВБЛИЗИ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ СО СТАЦИОНАРНЫМ ТОКОМ

Н. А. Поклонский[1], И. А. Галимский[1], С. А. Вырко[1], А. Т. Власов[1], Н. Н. Хиеу[2]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: poklonski@bsu.by

[2)] Институт исследований и разработок высоких технологий, Университет Дуй Тан, 03 Quang Trung, 550000 Дананг, Вьетнам, e-mail: hieunn@duytan.edu.vn

Аналитически и численно исследуется распределение релятивистского электростатического поля вблизи заполненной калием углеродной нанотрубки (K@CNT) при возбуждении в ней стационарного электрического тока. Получены аналитические формулы для зависимости релятивистского электростатического потенциала K@CNT от скорости баллистического переноса электронов по атомам калия внутри нанотрубки и ее радиуса в пределе нулевой абсолютной температуры.

Ключевые слова: углеродная нанотрубка; щелочной металл; постоянный ток; электронная проводимость; релятивистский электростатический потенциал; низкие температуры.

RELATIVISTIC ELECTROSTATIC POTENTIAL NEAR A CARBON NANOTUBE WITH STATIONARY CURRENT

N. A. Poklonski[1], I. A. Halimski[1], S. A. Vyrko[1], A. T. Vlassov[1], N. N. Hieu[2]

[1)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

[2)] Institute of Research and Development, Duy Tan University, 03 Quang Trung, 550000 Da Nang, Viet Nam

Corresponding author: N. A. Poklonski (e-mail: poklonski@bsu.by)

The distribution of the relativistic electrostatic field near a potassium-filled carbon nanotube (K@CNT) is studied analytically and numerically when a stationary electric current is excited in it. Analytical formulas are obtained for the dependence of the relativistic electrostatic potential of K@CNT on the velocity of ballistic electron transfer over potassium atoms inside the nanotube and on its radius in the limit of zero absolute temperature.

Key words: carbon nanotube; alkali metal; direct current; electronic conduction; relativistic electrostatic potential; low temperatures.

Полный текст материалов доклада будет опубликован в журнале «Журнал Белорусского государственного университета. Физика»; 2021 г.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТЕТРАПОДОВ ZnO И ПОРИСТОГО GaP, СОДЕРЖАЩИХ В ПОРАХ КСЕРОГЕЛЬ $BaTiO_3$:Eu

Д. А. Парафинюк[1], Е. И. Лашковская[1], В. В. Заламай[2], Ю. И. Карнилова[1], Т. Ф. Райченок[3], Э. В. Монайко[2], Н. В. Гапоненко[1]

[1)] Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, Минск, Республика Беларусь
[2)] Национальный центр по изучению и тестированию материалов, Технический университет Молдовы, проспект Штефана чел Маре 168, Кишинев MD-2004, Республика Молдова
[3)] Институт физики им Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, пр. Независимости, 68, Минск, Республика Беларусь
e-mail: d.parafinuk@bsuir.by

В данной работе представлены результаты исследования люминесцентных свойств пористого GaP и тетраподов ZnO, пропитанных золями $BaTiO_3$, содержащими ионы Eu с концентрациями 0,01 моль/л и 0,05 моль/л. Зарегистрировано зеленое свечение тетраподов ZnO на длине волны 570 нм, возбужденное излучением с длиной волны 300 нм, а тетраподов ZnO, пропитанных $BaTiO_3$: Eu, в спектрах люминесценции наблюдается линия при 615 нм, интенсивность которой увеличивается с увеличением концентрации ионов европия в золе $BaTiO_3$.

Ключевые слова: золь-гель метод; титанат бария; пористый GaP; тетраподы ZnO; люминесценция Eu.

LUMINESCENCE OF ZnO TETRAPODS AND POROUS GaP CONTAINING XEROGEL $BaTiO_3$:Eu IN PORES

D. A. Parafinyuk[1], E. I. Lashkovskaya, V. V. Zalamai[2], Y. I. Karnilova[1], T. F. Raichenok[3], E. V. Monaico[2], N. V. Gaponenko[1]

[1)] Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Brovka str., 6, Minsk, Belarus,
[2)] National Center for Materials Study and Testing, Technical University of Moldova, Bv. Stefan cel Mare 168, Chisinau MD-2004, Republic of Moldova
[3)] B. I. Stepanov Institute of physics of the National Academy of Science of Belarus, Nezavisimosti Ave., 68, Minsk, Republic of Belarus
Corresponding author: D. A. Parafinyuk (e-mail: d.parafinuk@bsuir.by)

We present the results of the luminescent properties investigation of porous GaP as well as ZnO tetrapods impregnated with $BaTiO_3$ sols containing Eu ions with concentrations of 0.01 mol/l and 0.05 mol/l. A green luminescence of ZnO tetrapods at wavelength of 570 nm excited by emission with wavelength of 300 nm was registered. In the luminescence spectra of compressed ZnO tetrapods impregnated with $BaTiO_3$:Eu a line at 615 nm is observed, the intensity of this line increases at higher europium concentration in $BaTiO_3$.

Key words: sol-gel method; barium titanate; porous GaP; ZnO tetrapods; luminescence of Eu.

Полный текст материалов доклада будет опубликован в журнале «Журнал Белорусского государственного университета. Физика»; 2021 г.

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ КОМПОНЕНТОВ МРТ-ДИАГНОСТИКИ И ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

А. С. Корсакова[1], Д. А. Котиков[2], К. С. Ливонович[3], Т. Г. Шутова[3], Ю. С. Гайдук[2], В. В. Паньков[2]

[1)] Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, ул. Ленинградская, 14, 220030 Минск, Беларусь
[2)] Белорусский государственный университет, просп. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь
[3)] ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», ул. Ф. Скорины, 36, 220141 Минск, Беларусь
e-mail: j_hajduk@bk.ru

Методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии установлено образование однофазных твердых растворов оксида железа и оксида марганца со структурой шпинели в системе $Mn_xFe_{3-x}O_4$ (x = 0; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,8). Максимальная намагниченность насыщения обнаружена для состава $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$ (M_s = 68 А·м^2·кг$^{-1}$ при 300 К и M_s = 85 А·м^2·кг$^{-1}$ при 5 К), что связано с изменением катионного распределения по тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам. Полученные материалы стабилизировали в виде коллоидных растворов с использованием ряда полиэлектролитов. Установлено, что лучшее стабилизирующее действие оказывал поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) PDDA из-за особенностей его строения. Предложен способ управления магнитными свойствами магнетита путем частичного замещения ионов железа в структуре магнетита марганцем. Изменение величины намагниченности и коэрцитивной силы возможно путем изменения степени замещения. Сравнительно высокие значения удельной намагниченности, а также однородность магнитных частиц по размеру могут представлять практический интерес для изготовления контрастных агентов в МРТ–диагностике.

Ключевые слова: наночастицы; намагниченность насыщения; контрастные агенты; МРТ–диагностика.

MAGNETIC NANOPARTICLES FOR COMPONENTS OF MRI DIAGNOSTIC AND ELECTRONIC DEVICES

A. S. Korsakova[1], D. A. Kotsikau[2], K. S. Livanovich[3], T. G. Shutava[3], Yu. S. Haiduk[2], V. V. Pankov[2]

[1)] Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, 14, Leningradskaya st, 220030, Minsk, Belarus
[2)] Belarusian State University, 4, Nezavisimosti av., 220030 Minsk, Belarus
[3)] Institute of Chemistry of New Materials NAS of Belarus, 36, F. Skoriny st., 220141, Minsk, Belarus
Corresponding author: Yu. S. Haiduk (e-mail: j_hajduk@bk.ru)

The formation of single-phase solid solutions of iron oxide and manganese oxide with a spinel structure in $Mn_xFe_{3-x}O_4$ system (x = 0; 0.3; 0.6; 0.8; 1.0; 1.2; 1.4; 1.8) has been

established by methods of X-ray phase analysis and infrared spectroscopy. The maximum saturation magnetization was found for the composition $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ (M_s = 68 A·m^2·kg^{-1} at 300 K and M_s = 85 A·m^2·kg^{-1} at 5 K), which is associated with a change in the cationic distribution over tetrahedral and octahedral voids. The materials obtained were stabilized in the form of colloidal solutions using a number of polyelectrolytes. It was found that poly(diallyldimethylammonium chloride) – PDDA had the best stabilizing effect due to its structural features. A method for controlling the magnetic properties of magnetite by partial replacement of iron ions in the magnetite structure with manganese is proposed. Changing the magnitude of the magnetization and coercive force is possible by changing the degree of substitution. Relatively high values of specific magnetization, as well as uniformity of magnetic particles in size, can be of practical interest, for the manufacture of contrast agents in MRI diagnostics.

Key words: nanoparticles; saturation magnetization; contrast agents; MRI diagnostics.

Полный текст материалов доклада будет опубликован в журнале «Журнал Белорусского государственного университета. Физика»; 2021 г.

STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ ALLOY FROM FIRST-PRINCIPALS CALCULATIONS

V. Gusakov[1], J. Gusakova[2], B. Tay[3]

[1)] Scientific-Practical Materials Research Center of NASB, P.Browki19,220072 Minsk, Belarus, e-mail: gusakov@ifttp.bas-net.by
[2)] Novitas Center, Nanyang Technological University, 50 Nanyang Ave. 639798 Singapore, e-mail: julia001@e.ntu.edu.sg
[3)] CINTRA UMI CNRS/NTU/THALES, 50 Nanyang Drive 637553 Singapore, e-mail: ebktay@ntu.edu.sg
Corresponding author: V. Gusakov (gusakov@ifttp.bas-net.by)

The effects of relative positions of Se atoms in a real monolayer alloy $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ have been studied. It is demonstrated that the distribution of Se atoms between top and bottom chalcogen planes is most energetically favorable. For a more probable distribution of Se atoms $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ monolayer alloy is a direct semiconductor with the fundamental band gap equal 2.35 eV. We have also evaluated the optical band gap of alloy at 77 K (1.86 eV) and room temperature (1.80 eV), which is in good agreement with the experimentally measured band gap of 1.79 eV.

Key words: transition metal dichalcogenides; alloy; DFT.

INTRODUCTION

Semiconducting transition metal dichalcogenides (TMDs) represent a class of layered materials with a nonzero band gap, which exploration started decades ago and continues until present [1, 2]. Transition metal dichalcogenides have attracted much attention owing to their rich physics and promising applications in electronic and optoelectronic devices [2]. TMD monolayers such as MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, WSe_2 are direct band gap semiconductors (with optical band gap of 1–2 eV) [3]. The crystal-phase engineering of TMDs is criti-

cally important to form new structures phase-based TMD, showing tunable physicochemical properties.

In this report we present the theoretical analysis of the energy of formation of monolayer $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ alloy (x = 0.25) and the microscopic structural stability (different alloy configurations with variation of positions of substituting atoms of Se). Our study is based on the recently proposed GVJ-2e method, developed within DFT framework for accurate band gap calculation [4, 5, 6, 7].

RESULTS

$MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ alloy represents 2D monolayer alloy. It is built from MoS_2 monolayer, when some of S atomsare substituted with Se atoms. We considered $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ alloy with substitution rate of S equal to 25% (x=0.25).

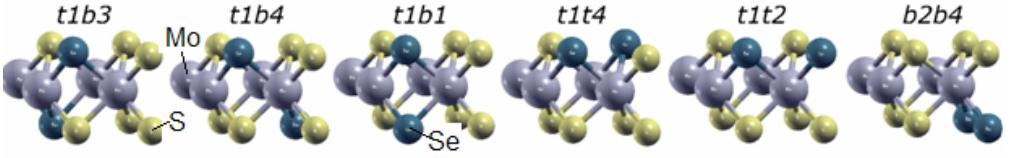


Figure 1. – $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ monolayer alloy with different Se atoms positions

Thus two Se atoms substituted two S atoms in MoS_2supercell containing 12 atoms. There are several possible atomic positions for the Se atoms. Such configurations include the distribution of Se atoms between top and bottom chalcogen planes (t1b3, t1b4, 'stacking' t1b1) and occupation of a single chalcogen plane by Se atoms (t1t2, t1t4, b2b4). Fig. 1 demonstrates all configurations t1b1, t1b3, t1b4, t1t2, t1t4, b2b4 of MoS_2 monolayer with two S atoms substituted with Se which corresponds to $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ alloy. We analyzed the formation energy of $MoS_{1.5}Se_{0.5}$supercell with different positions of Seatoms to study the real structure of alloy. The formation energy ($E_{\text{formation}}$) of the particular configuration of alloy is calculated according to

$$E_{\text{formation}} = E_{MoS_{2(1-x)}Se_{2x}} - (1-x)E_{MoS_2} - xE_{MoSe_2} \quad (1)$$

where E is the total energy of the supercell. The *t1b3* and *t1b4* configurations have the lowest formation energy. The *t1b1* configuration (stacking of Se atoms on top of each other) has higher formation energy but still negative. The configurations in which both Se atoms are located at the same plane (*t1t4, t1t2, b2b4)* have positive formation energy. The latter makes them less likely to appear during the synthesis of $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ alloy.

We calculate the fundamental band gaps of $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ alloy with different positions of Se atoms using GVJ-2e method. Table presents calculated GVJ-2efundamental band gap of $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ alloy.

Table

Theoretical fundamental band gap (GVJ-2e) of MoS_2, $MoSe_2$, $MoS_{1.5}Se0.5$ (for each configuration) monolayers. Experimental band gaps - STS measurement. All values are in eV

1L	MoS_2	$MoSe_2$	$MoS_{1.5}Se_{0.5}$						
			t1b3	*t1b4*	*t1b1*	*t1t4*	*t1t2*	*b2b4*	$MoS_{1.5}Se_{0.5}$
GVJ-2e	2.38	2.12	2.37	2.37	2.34	2.33	2.33	2.32	<2.35>
Exp.	2.40 [7]	2.18 [9]	–	–	–	–	–	–	–

The value of the fundamental band gap not only depends on the substitution rate but is also sensitive to relativepositions of Se atoms in MoS_2 matrix. The average value of the fundamental band gap lies between experimental values of 2.40 eV, 2.5 eV for MoS_2, and 2.18 eV for $MoSe_2$ [7, 8, 9] and corresponds to about 30 % shift from experimental band gap of monolayer MoS_2 towards $MoSe_2$.

We provide the calculation of the fundamental band gap, which should be compared with an experimentally obtained band gap via scanning tunneling spectroscopy (STS) measurement. Usually from experiment the optical band gap is available (determined from photoluminescence spectrum (PL)).It was shown previously [10, 11] that the $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ alloy band gap are mostly in the red part of a visible spectrum (1.65−2.0 eV). PBE calculations [12] give the value of $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ band gap 1.63 eV, which differs from the experimentally obtained value of 1.79 eV17 on 0.16 eV (9%). So we also estimate optical band gap ($E_g(PL)$)for $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ alloy at low temperature ($E_g(PL)=E_g(QP)-E(exc.\ binding)$). The theoretical exciton binding energy ($E($exc. binding$)$) has been calculated on the basis of BSE (Bethe–Salpeter equation) theory and equals to 0.501 eV and 0.465 eV for MoS_2 and $MoSe_2$ monolayers respectively [13]. The exciton binding energy in alloy $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ was obtained by interpolating the exciton binding energy of MoS_2 and $MoSe_2$monolayers and was equal 0.492 eV. Thus for $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ alloy configurations optical band gap at low temperature ranges from 1.83 to 1.88 eV. The estimated optical gap at room temperature of 1.80 eV agrees well with experimental value 1.79 eV [14] (deviation of 0.01 eV).

We have analyzed electronic band structure and the projected densities of states of $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ alloy in comparison with MoS_2 and $MoSe_2$. The calculation shows that $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ monolayer alloy is a direct band gap semiconductor similarly to the monolayers of MoS_2 and $MoSe_2$ (see Fig. 2).

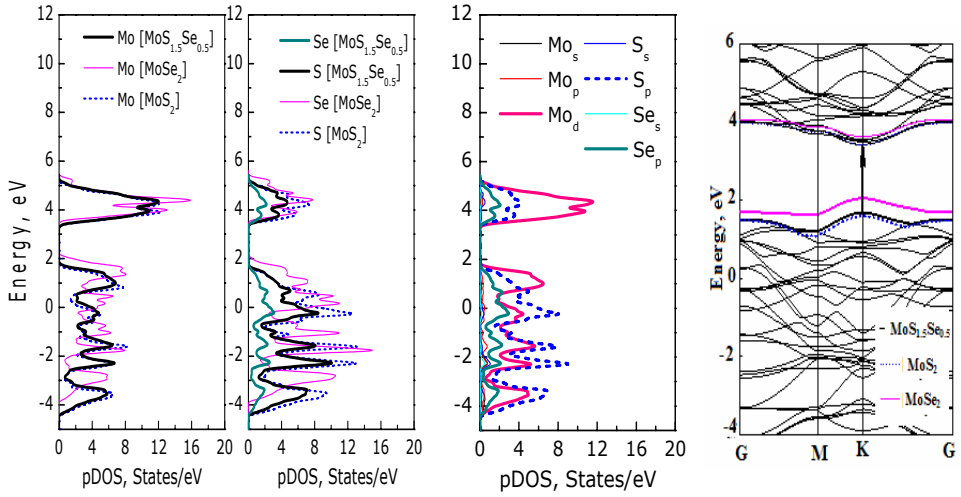


Figure 2. – Band diagram of $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ alloy (t1b3) with top v-band and bottom c-band lines of MoS_2 and $MoSe_2$ (LDA PZ)

The presence of Se atoms in MoS_2 matrix affects not only pDOS of sulphur but also pDOS of molybdenum. Presence of Se atoms shifts and changes the shape of Mo pDOS (and the number of states/eV) in the compound comparing to monolayer $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ alloy pDOS is dominated by Mo_d, S_p and Se_p states.

We have also analyzed the electron effective mass for the alloy ($0<x<1$). Practically for the whole region of substitution rate the electron effective mass is smaller than the free electron mass. It should be also noted that for the substitution rate in the range $0.6<x_S<0.9$ ($0.1<x_{Se}<0.4$) some peculiarity is observed (electrons become heavier than holes), but more detailed calculations are needed. We have obtained the following effective masses in MoS_2 monolayer:$m_e^*=0.33m_0$ and $m_h^*=0.40m_0$ μ_{exc}^{direct} ($=18m_0$) and in $MoSe_2$ are $m_e^*=0.42m_0$ and $m_h^*=0.49m_0$ μ_{exc}^{direct} ($=23m_0$) from Kohn-Sham band structure calculated using PBE GGA. Also in our calculations for MoS_2 and $MoSe_2$ monolayers both electrons and holes have effective masses smaller than a free electron mass, which agrees well with results obtained with G_0W_0 and HSE [15, 16]. Comparison of the effective masses of electrons (holes) in the alloy with the effective masses of electrons in MoS_2 and $MoSe_2$ monolayers reveals that electrons (holes) become slightly heavier in the alloy.

CONCLUSONS

The first principles calculations of the structure and electronic properties (fundamental and optical band gap) of 2D alloy $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ have been presented. Analysis of the formation energies of the $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ monolayer alloy with different positions of Se atoms shows that alloy configurations with Se atoms distributed between top and bottom chalcogen planes tend to be more energetically favorable during the synthesis. The calculation shows that $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ monolayer alloy is a direct band gap semiconductor with the fundamental band gap equals to 2.35 eV. We have evaluated the exciton binding energy (0.492 eV) and calculated optical band gaps of $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ alloy at low (1.86 eV) and room (1.80 eV) temperatures. The estimated optical gap at room temperature of 1.80 eV agrees well with experimental value 1.79 eV (deviation of 0.01 eV). This fact confirms that experimentally observed PL transitions correspond to an optical band gap. This study also confirms the efficiency of the recently proposed GVJ-2e method for band gap calculations for 2D alloys.

REFERENCES

1. Novoselov, K. S. Two-dimensional atomic crystals / S.Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA – 2005. – Vol. 102, №30. – P.10451–10453.
2. Tan Ch. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials / Ch. Tan, X. Cao, X.-J. Wu, Q. He, J. Yang, X. Zhang, J. Chen, W. Zhao, S. Han, G.-H. Nam, M. Sindoro, H. Zhang. // Chem. Rev. – 2017. – Vol. 117,№ 9. - P. 6225–6331.
3. Li X. Graphene and related two-dimensional materials: Structure-property relationships for electronics and optoelectronics / X. Li, L. Tao, Z. Chen, H. Fang, X. Li, X. Wang, J.-B. Xu, and H. Zhu // Appl. Phys. Rev. – 2017. – Vol. 4. – 021306.
4. Efficient DFT method for calculating band-gap and deep levels insemiconductors / J. Gusakova, V. Gusakov // Book of Abstracts28th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS 2015), Helsinki, Finland, July 27 – 31, 2015.
5. Gusakova J. General approach for band gap calculation of semiconductors and insulators / J. Gusakova, B. K. Tay, V. Gusakov // Phys. Status Solidi A. – 2016. – Vol.213, №11. – P. 2834–2837.

6. Gusakova J. Electronic Properties of Bulk and Monolayer TMDs: Theoretical Study Within DFT Framework (GVJ-2e Method) / J. Gusakova, X. Wang, L. L. Shiau, A. Krivosheeva, V. Shaposhnikov, V. Borisenko, V. Gusakov, B. K. Tay // Phys. Status Solidi *A*. – 2017. – Vol. 214. - 1700218.
7. GusakovVasilii. A New Approach for Calculating the Band Gap of Semiconductors within the Density Functional Method / Vasilii Gusakov // Solid State Phenomena. - 2016. – Vol. 242. – P. 434–439.
8. Huang Y. L. Bandgap tenability at single-layer molybdenum disulphide grain boundaries / Y. L. Huang, Y. Chen, W. Zhang, S. Y. Quek, C.-H. Chen, L.-J. Li, W.-T.Hsu, W.-H. Chang, Y. J. Zheng, W. Chen, A. T. S. Wee // Nat. Commun. – 2015. – Vol. 6,–6298.
9. Klots A. R. Probing excitonic states in suspended two-dimensional semiconductors by photocurrent spectroscopy /A. R. Klots, A. K. M. Newaz, Bin Wang, D. Prasai, H. Krzyzanowska, J. Lin, D. Caudel, N. J. Ghimire, J. Yan, B. . L. Ivanov, K. A. Velizhanin, A. Burger, D. G. Mandrus, N. H. Tolk, S. T. Pantelides, K. I. Bolotin. Sci. Rep. – 2014. – Vol.4. –6608.
10. Ugeda M. M. Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor / M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S.-F. Shi, F. H. da Jornada, Y. Zhang, D. Y. Qiu, W. Ruan, S.-K.Mo, Z. Hussain, Z.-X.Shen, F. Wang, S. G. Louie, M. F. Crommie // Nat. Mater. – 2014. – Vol. 13. – 1091.
11. Komsa.H.-P. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Alloys: Stability and Electronic Properties / H.-P. Komsa, A. V. Krasheninnikov // J. Phys. Chem. Lett. – 2012. – Vol.3, № 23, - P. 3652–3656.
12. Rajbanshi B. The electronic and optical properties of $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ and $MoS_{2(1-x)}Te_{2x}$ monolayers / B. Rajbanshi, S. Sarkar, P. Sarkar // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol.17,№39. –P. 26166–26174.
13. Olsen T. Simple Screened Hydrogen Model of Excitons in Two-Dimensional Materials / T. Olsen, S. Latini, F. Rasmussen, K. S. Thygesen. // Phys. Rev. Lett. – 2016. – Vol. 116. - 056401.
14. Feng Q. Growth of Large-Area 2D $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ Semiconductor Alloys / Q. Feng , Y. Zhu , J. Hong , M. Zhang , W. Duan , N. Mao , J. Wu , H. Xu, F. Dong, F. Lin, C. Jin, C. Wang, J. Zhang, L. Xie // Adv. Mater. – 2014. – Vol. 26. – P. 2648–2653.
15. Rasmussen Filip A. Computational 2D Materials Database: Electronic Structure of Transition-Metal Dichalcogenides and Oxides / Filip A. Rasmussen, Kristian S. Thygesen // J. Phys. Chem. – 2015. – Vol. C 119, №23. – P. 13169–13183.
16. Peelaers H. Effects of strain on band structure and effective masses in MoS_2 / H. Peelaers, C. G. Van de Walle // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86, № 24. - 241401(R).

NUMERICAL MODELING OF GEOMETRICAL EFFECTS ON MANIPULATION OF EXCHANGE INTERACTION FOR TWO-ELECTRON STATES IN NANOGATES-DONORS SYSTEM

E. A. Levchuk, L. F. Makarenko

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: E. A. Levchuk (Liauchuk@bsu.by)

Numerical simulation results of exchange coupling in the system of near-surface donor and quantum dot pairs are presented. Exchange energy under the effect of external external electric field has been calculated using Hartree-Fock method. Fourier transform and finite element methods have been used to solve the problem for the Poisson equation. The dependences of exchange energy on external electric field have been obtained. Limits of applicability of electric field for the system control are discussed. The effect of donors position has been investigated.

Key words: qubit; two-electron system; nanogate; quantum dot; modeling.

INTRODUCTION

The potential realization of solid-state elements of quantum information has attracted a lot of attention due to long coherence times [1], promise to scalability and compatibility with existing semiconductor technologies. Recent progress in fabrication semiconductor nanodevices has stimulated a large variety of theoretical studies dedicated to modeling of quantum information structures for quantum computing, quantum communication, quantum sensing, etc. [2–3]. In particular, there are several proposals of quantum computer implementations: based on donor electron or nuclear spins in silicon [4–5], superconducting nanocircuits [6], single electron spins in quantum dots and quantum wires of different configurations [7–8].

One of the necessary elements for controlling spin-qubit operations for several quantum computing proposals is manipulating spin and exchange interaction between electrons by combining gate electrodes and magnetic field. Exchange splitting can be used for both two-qubit [4, 7] and single-qubit operations [1]. For example, according to Kane's proposal [4], quantum calculations are realized using the nuclear spins of phosphorus donors in silicon. The bound electron of single donor is affected by the electric field of main control gate (A-gate), which provides the electron density relocation to semiconductor surface. Two-qubit operations are implemented using the exchange interaction of two neighbouring electrons, regulated by the electric field of additional (exchange) gate (J-gate), located between A-gates. Exchange interaction is extremely sensitive to external fluctuations, which imposes restrictions both on the parameters of the J-gate and on geometric parameters of the whole system [9].

When modeling the effect of electric on a donor or a quantum dot pair [10–17], simplified structures are usually studied. External electric field (J-gate field) is often considered homogeneous [12] or parabolic [15], as well as quantum dot confining potential [10, 11]. Such potential configurations have significant differences from the real potential of finite-size gate. Another common simplification is considering bulk donors and quantum dots instead of near-surface structures.

In this paper, we study the effect of the electric field of the disk-shaped additional J-gate on the value of exchange interaction for different geometrical parameters of the two-qubit system.

FORMULATION OF THE PROBLEM

The stationary electronic states of the system under study are described by the Schrodinger equation

$$\left(\hat{H}^{(1)}\left(\vec{r}_1\right)+\hat{H}^{(1)}\left(\vec{r}_2\right)+\frac{2}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}\right)\Psi\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)=E\Psi\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right), \quad (1)$$

$$\hat{H}^{(1)}\left(\vec{r}\right)=-\nabla^2+\hat{V}_{A_1}\left(\vec{r}\right)+\hat{V}_{A_1}\left(\vec{r}\right)+\hat{V}_{D_1}\left(\vec{r}\right)+\hat{V}_{D_1}\left(\vec{r}\right)+\hat{V}_J\left(\vec{r}\right), \quad (2)$$

where $\hat{V}_{A_i}$, $\hat{V}_{D_i}$ are donor and A-gate potentials, $\hat{V}_J$ is J-gate potential. Distances are expressed in effective Bohr radius a^*, effective Rydberg Ry^* is used as energy unit. For silicon, averaged units are $a^* = 2$ nm and $Ry^* = 31.27$ meV. Disk-shaped gates potentials are defined by analytical expression [18].

For bound states, wave function vanishes at infinity:

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\xrightarrow[|\vec{r}_1|\to\infty]{}0,\quad \Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\xrightarrow[|\vec{r}_2|\to\infty]{}0,\quad z_1>0,\quad z_2>0. \tag{3}$$

As we consider half-space problem, additional boundary conditions on the plane $z = 0$ should be applied:

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\big|_{z_1=0}=0,\quad z_2>0,\quad \Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\big|_{z_2=0}=0,\quad z_1>0. \tag{4}$$

NUMERICAL METHOD

To solve the problem (1)–(4), Hartree-Fock method based on variational approach has been used. Trial functions have been chosen in the form [19]:

$$\varphi_{ij}^{(1)}=\exp\left(-\alpha_i\left(x\pm R/2\right)^2-\alpha_i y^2-\alpha_j\left(z-z_0\right)^2\right), \tag{5}$$

$$\varphi_{ij}^{(2)}=z\exp\left(-\beta_i\left(x\pm R/2\right)^2-\beta_i y^2-\beta_j z^2\right), \tag{6}$$

$$\varphi_{ij}^{(3)}=z\exp\left(-\beta_i x^2-\beta_i y^2-\beta_j z^2\right),\quad i,j=1..M, \tag{7}$$

where R is the distance between donors (QDs' centers), z_0 is the distance between donors and semiconductor surface. Parameters α_i have been chosen so that a linear combination of functions $\exp\left(-\alpha_i r^2\right)$ deliver minimum value for ground state energy of the electron in the field of isolated donor, and $\beta_i=\left(d/2\right)^{-1/2}\alpha_i$ to scale on gate diameter. Trial functions (5)–(7) demonstrate good results for modeling of corresponding one-qubit problem.

Calculation of exchange integrals has the greatest computational cost. To prevent such calculations on each iteration, we calculate integrals of the form

$$\iint \chi_i(\vec{r}_2)\chi_j(\vec{r}_2)\chi_k(\vec{r}_1)\chi_l(\vec{r}_1)\frac{2}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}d\vec{r}_2 d\vec{r}_1 \tag{8}$$

preliminary and use it for all calculations with this basis. The inner integral (u_{ij}) is replaced by the problem for the Poisson equation. To approximate boundary conditions at infinity, asymptotic conditions have been used. This conditions are constructed under the assumption that gate potential at large distances is close to the potential of effective point charge. Thus, the function u_{ij} at the boundary has been approximated with the function

$$v\left(x,y,z\right)=\frac{q}{\sqrt{\left(x-X\right)^2+y^2+\left(z-Z\right)^2}}, \tag{10}$$

where (X, 0, Z) are approximate coordinates of average position of effective charge (for all basis functions this position is placed on y-axis), q is overall charge.

The problem for the Poisson equation has been reduced to two-dimensional problem using cosine Fourier transform on y direction. The resulting problem has been solved using the finite element method with linear triangular elements.

APPROXIMATION OF THE GATE POTENTIAL

To reduce calculation efforts, the integrals of donor potential are calculated analytically on y variable, and numerically on x and z variables. The integrals which include the gates potential can not be calculated analytically. Thus, to approximate the potential created by the thin disk-shaped gate, expressions of the form

$$\hat{V}_G=-c\exp\left(-a\rho^2-bz\right) \tag{11}$$

has been used. Potential of the form (11) is more preferable at large distances than usually used parabolic potential [15], as it vanishes at infinity and demonstrates good approximation for one-electron axis-symmetric systems. However, it distorts electric field with the distance from the gate center.

Parameters a and b in Eq. (11) have been chosen in two ways. According to the first on, parameters have been chosen so that, the value of the critical potential (the potential at which the maximum electron density of the ground state passes from the donor to the gate) remains unchanged compared to the exact value of the potential. This condition is satisfied by infinite number of values. We chose such values of parameters a and b that the dependence of ground state energy on gate potential Φ_0 have been close to the dependence in the field created by a real disk-shaped metal gate and suppose $c = \Phi_0$. Then due to the fact that the whole system can be scaled on gate diameter and critical potential practically does not depend on the distance from the donors to the interface, a disk-shaped gate of diameter d corresponds to parameter values $a \approx 1.098/d^2$, $b \approx 1.268/d$.

The second way to define parameters a and b is to minimize the difference between potential values and electric field components for exact and approximate expressions at certain points. We have used gates centers and donors positions as such points. The drawback of this way to choose parameters is the necessity to find new parameters for different gate diameters and donor-interface distances. For $z_0 = 6a^*$, $d = 2a^*$, we get $a \approx 0.154$, $b \approx 0.61$, $c \approx \Phi_0$.

The results of using these two kinds of potential approximation for two-donor system is presented in Fig. 1. The difference between two types of approximation potentials is considerable, and the result can differ by two times. To find more accurate results, we have also used another function

$$\hat{V}_G = -c_1 \exp\left(-a_1\rho^2 - b_1 z\right) - c_2 \exp\left(-a_2\rho^2 - b_2 z\right), \tag{12}$$

with fitting parameters on the potential and field values at donors and gates centers. With approximation (12), we have gotten error in exchange energy of about 10%, although singlet and triplet energies separately are less accurate.

Expressions (11)–(12) can be considered not only as approximations of the potential of disk-shaped gate, but also as the potential of electrodes with another configuration. In such way, different gate configurations can be regarded as additional control parameter of the system.

To verify the calculation procedure, we have used asymptotic expression for the dependence of exchange energy on inter-donor distance for two bulk donors:

$$K \approx 1.64 \frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 a^*} \left(\frac{R}{a^*}\right)^{5/2} \exp\left(-\frac{2R}{a^*}\right). \tag{13}$$

We have compared exchange energy (13) with the values for two-donor system positioned at the distance $z_0 = 6a^*$ from semiconductor interface. The surface effects at such distances can be neglected. For inter-donor distances from $6a^*$ to $10a^*$, calculations get results which are in good agreement with Eq. (13).

CALCULATION RESULTS AND DISCUSSION

Calculations shows that J-gate potential does not have great effect on exchange interaction in two-donor systems, in contrast to uniform electric field. For example, in Ref. [15] exchange energy changes by several order of magnitude without electron density reloca-

tion, whereas J-gate potential of diameter $d = 2a^*$ only doubles it. This difference arises due to the rapid decrease in electric field in the case of a finite size gate. For larger d, exchange energy varies over a wider range, but the gate diameter can not be used for improving the system efficiently, as its value is limited with the distance between neighbouring qubits.

Exchange energy becomes more sensitive to change of the J-gate potential with decreasing z_0, which means that switching spin exchange coupling between neighbouring qubits can be performed more efficiently for smaller z_0.

A-gate potential has also slight effect on exchange interaction, as its range is limited by electron density relocation as well as J-gate potential. It can be used for increasing exchange energy by several times due to electron wave function deformation.

In the case of a quantum dot pair, the dependence of exchange energy on J-gate potential is more prominent, than in two-donor state. Such a difference can be explained by the less distance between the gates, than between donors and J-gate. At the same time, exchange energy is more sensitive to the A-gate potential, than to the J-gate potential (Fig. 2). This means that A-gate potential can also be used more tuning exchange interaction for two-QD system.

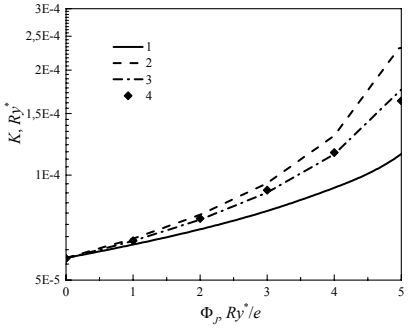


Figure 1. – The dependence of exchange energy on J-gate potential for two-donor system, J-gate diameter $d = 2a^*$, distance between donors $R = 8a^*$. Curves *1* and *2* corresponds to J-gate potential approximated with Eq. (11) using fitting on critical potential and field values at several points, respectively. Curve 3 corresponds to approximation (12). Values with exact potential are denoted as 4

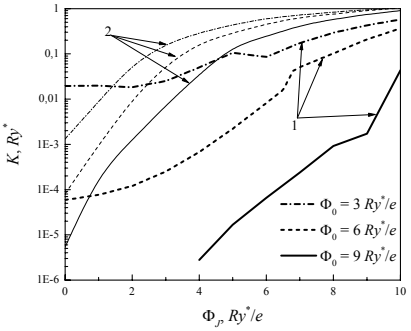


Figure 2. – The dependence of exchange energy on J-gate potential for two-QD system; curves *1* correspond to gates diameter $d = 2a^*$, curves *2* – $d = 4a^*$, distance between gate centers $R = 8a^*$

CONCLUSIONS

In conclusion, the system of near-surface donors and quantum dots induced by electric field of nanosized gate has significant differences with the bulk case. For near-surface donors, the use of electric field for exchange coupling control is limited with electron density relocation, which takes place for large enough gate potentials. On the other hand, positioning donors closer to semiconductor surface can widen the range of the gate potentials that can be used for exchange coupling manipulation. For in two quantum dot system manipulation of exchange splitting can be implemented more effectively using the gates, which in-

duce quantum dots, rather than the external exchange gate. Based on the calculation results, optimal system configurations can be proposed for more efficient exchange energy control.

REFERENCES

1. J.R. Petta, A.C. Johnson, J.M. Taylor, E.A. Laird, A. Yacoby, M.D. Lukin, C.M. Marcus, M.P. Hanson, and A.C. Gossard, Science 309, 2180 (2005).
2. P. Michler, Quantum dots for quantum information technologies (Berlin, Springer, 2017), vol. 237.
3. A.L. Saraiva, A. Baena, M.J. Calderon, B. Koiller, Journ. of Phys.: Condens. Matt. 27 (15), 154208 (2015).
4. B.E. Kane, Nature (London) 393, 133–137 (1998).
5. Y. He, S.K. Gorman, K. Keith, L. Kranz, J.G. Keizer, and M.Y. Simmons, Nature 571, 371–375 (2019).
6. Y. Makhlin, G. Schon, and A. Shnirman, Rev. Mod. Phys. 73, 357–400 (2001).
7. D. Loss, and D.P. DiVincenzo, Phys. Rev. A 57, 120 (1998).
8. J. Levy, Phys. Rev. Lett. 89 (14), 147902 (2002).
9. X. Hu, and S.D. Sarma, Phys. Rev. Lett. 96, 100501 (2006).
10. F. Baruffa, P. Stano, and J. Fabian, Phys. Rev. B 82 (4), 045311 (2010).
11. D.V. Melnikov, J. Kim, L.X. Zhang, and J.P. Leburton, IEE Proceedings – Circuits, Devices and Systems 152 (4), 377–384 (2005).
12. M.J. Calderon, A. Saraiva, B. Koiller, and S. Das Sarma, Journ. of Appl. Phys. 105, 122410 (2009).
13. G. Pica, B.W. Lovett, R.N. Bhatt, and S.A. Lyon, Phys. Rev. B 89 (23), 235306 (2014).
14. A. Kwasniowski, and J. Adamowski, Journ. of Phys.: Cond. Matt. 21 (23), 235601 (2009).
15. A. Fang, Phys. Rev. B 66, 155331 (2002).
16. Y. Wang, A. Tankasala, L.C. Hollenberg, G. Klimeck, M.Y. Simmons, and R. Rahman, Quantum Information 2, 16008 (2016).
17. Q. Li, L. Cywinski, D. Culcer, X. Hu, and S.D. Sarma, Phys. Rev. B 81, 085313 (2010).
18. W.B. Smythe, Static and dynamic electricity (Taylor & Francis, 1989), p. 124.
19. G.D.J. Smit, S. Rogge, J. Caro, and T.M. Klapwijk, Phys. Rev. B 68, 193302 (2003).

LINEAR MAGNETORESISTANCE IN GRAPHENE FORMED ON SILICON CARBIDE: TWO DIMENSIONAL MAGNETOTRANSPORT

N. A. Poklonski[1], V. A. Samuilov[1,2]

[1)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
[2)] State University of New York, Department of Materials Science and Chemical Engineering Stony Brook, NY1179
Corresponding author: V. A. Samuilov (e-mail: vladimir.samuilov@stonybrook.edu)

In this study we have tested the magnetoresistance (MR) and Hall-effect in graphene formed on semi-insulating 4H-SiC substrate by thermal decomposition of its silicon face (0001) in Ar ambient at a high temperature of 1800–2000 °C over the large areas of SiC without any passivation for checking a possibility for sensor applications. Testing was done in a relatively low magnetic fields (up to 3 T) in the temperature range from 300 to 4.2 K. A large (up to 10%) and linear magnetoresistance was observed at 300 K, which is distinctively different from the other carbon nanomaterials. Furthermore, negative magnetoresistance behavior at a low field regime for low temperatures is recognized as a weak localization in graphene. This study suggests the potential of utilizing graphene formed on semi-insulating 4H-SiC for room temperature magneto-electronic device applications and for the sensors of first order phase transitions ice–water.

Key words: grapheme; semi-insulating SiC; linear magnetoresistance; Hall effect; dew point; first order of phase transition detection.

INTRODUCTION

Graphene is known as an attractive material in the development of carbon-based electronics [1–3], optical [4, 5] and magnetic devices [6, 7]. Synthesis of single- and multilayer graphene is possible either on Si-face or on C-face of SiC substrates (see for review [8]).

Individual layers in the as grown multilayer film in the C-face SiC have been found to be electronically decoupled and possess transport properties similar to a single layer graphene [9].

There is much interest in the electronic properties of single and multilayer Si-face SiC, which does not require epitaxial growth and could be attractive to the development of future commercial devices.

Usually, graphene on Si-face SiC(0001) shows low carrier 2D concentration n (of the order of magnitude 10^{10} cm^{-2}) when being passivated with an organic film or a polymer layer [10, 11]. This type of graphene on SiC(0001) can be synthesized on a large scale by thermal decomposition of SiC(0001) in an Ar environment [12, 13].

Access to low n and the capability of growth over a large area make graphene on SiC(0001) a prominent candidate for studying graphene physics, especially near the charge neutrality point (CNP) [14].

Resistance (R), magnetoresistance (MR) and Hall-effect study in the wide temperature (T) range is a good characteristic of the materials in terms of the verification of the transport mechanisms of the carriers, and the material as a building block for the development of magneto-electronic devices.

MATERIALS AND METHODS

In this work we study $R(T)$, MR(B, T) and Hall-effect in graphene formed on semi-insulating 4H-SiC substrates by thermal decomposition of its silicon face (0001) in Ar ambient at a high temperature of ≈ 1800–2000 °C.

We are not specifically looking for small coherence domains patterned into submicron structures using microelectronics lithography techniques. Instead, we have been utilizing relatively large square-shape samples (size of 5 × 5 mm) with the contact pads placed at the corners. The whole idea of utilizing this approach was in finding a geometry for relatively inexpensive graphene sensors.

Hall-effect was carried out in four-terminal (Van-der-Pauw) geometry in a Lake Shore Cryotronics 8400 series unit, and the $R(T)$, MR(B, T) were performed in Janis ST-3T-2 helium cryostat with continuous flow, vertical B field, superconducting magnet with micromanipulated probe station in the temperature range T = 4.2–300 K and in magnetic fields B up to 3 T.

All measurements were carried out in four-terminal geometry with a constant-direct current of 1 μA. Magnetic field was applied perpendicular to the graphene plane. We have not configured the samples for the electrostatic gating, that is why we were not able to measure the longitudinal resistance and the Hall resistivity as a function of the gate voltage.

RESULTS AND DISCUSSION

We have tested magnetoresistance (MR) and Hall-effect in low magnetic fields (up to 3 T) in the temperature range from 300 to 4.2 K. Hall data suggests *p*-type with the sheet concentration of carriers of $\approx 3 \cdot 10^{13}$ cm^{-2}, and relatively low mobility of ≈ 400 cm$^2 \cdot$V$^{-1} \cdot$s^{-1} for the used size of the samples of graphene.

Figure 1 shows the $1/T$ dependence of the surface conduction $G = 1/R$ (Arrhenius plot) with the actual T dependence starting from approximately 50 K. Following the analysis of graphene on SiO_2 [4], resistance R can be defined as $R = R_0 + R_{LA} + R_{RIP}$, determined by the low temperature resistivity, longitudinal acoustic (LA) phonon scattering in graphene, and remote interfacial phonon (RIP) scattering by optical phonons at the surface and sub-surface of graphene, respectively [15–17]. The effect of Coulomb scattering and short-range scattering are included in R_0. At the sheet concentration of carriers of $\approx 3 \cdot 10^{13}$ cm^{-2}, the T dependences of Coulomb scattering and short-range scattering are thought to become feasible [16–19] but as shown in Fig. 1, resistance R is almost constant up to 50 K, which indicates their T dependences are negligible.

In the meantime, as it was found in [14], when the effect of the phonon scattering can be neglected, the major mechanism of scattering at low n up to $\approx 5 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} is a Coulomb scattering and that short-range scattering becomes effective at higher carrier concentrations. That is why the resistance of the graphene sample with the high concentration of the carriers shows typical metallic behavior [20], when R increases with T at the temperatures higher than ≈ 50 K. It also was noted [21] that only metallic behavior had been observed in graphene samples at high concentrations of the carrier densities. Note, that according to Fig. 1 the temperature $T_j \approx 50$ K can be a characteristic temperature of changing the mechanism of electron (or hole) transport in the graphene with point defects of structure. [According to [22], in three-dimensional semiconductors with hydrogen-like impurities (donors or acceptors), the temperature T_j characterizes the transition from the band-like to hopping conductivity of electrons or holes with respect to impurities with decreasing temperature.]

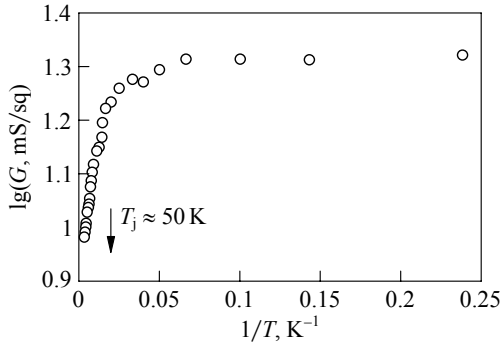


Figure 1. – Temperature dependence of surface conduction $G = 1/R$ of graphene sample with *p*-type carriers with sheet concentration of $\approx 3 \cdot 10^{13}$ cm^{-2}

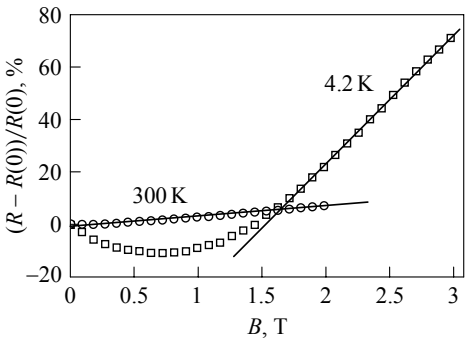


Figure 2. – The magnetoresistane (in %) of graphene formed on semi-insulating 4H-SiC at temperatures 300 and 4.2 K

Figure 2 shows the MR (in %) at 300 and 4.2 K (intermediate temperatures are not shown) in a variable magnetic field from 0 to 3 T. We observe a linear MR with its value of ≈8% at 300 K at magnetic field of 2 T. This room temperature linear MR observed in our graphene is much higher than previously reported linear MR in single layer graphene [1], carbon nanotubes [2, 3], and is comparable to a recently reported value of MR in graphene nanoribbon [4]. Surprisingly, while lowering the temperature from 300 to 4.2 K, a significant increase in the slope of the linear MR and the negative MR was observed. This negative MR was found only in very low field (< 1.5 T) regime at low temperatures (< 20 K).

The resistance of a conductor in an applied magnetic field increases quadratically (MR $\propto B^2$) [23] with the field and then saturates at a relatively low value, showing its insensitivity to the polarity of a magnetic field. Therefore, a linear MR is very interesting for magnetic sensing applications [24–26]. But, many technical challenges remain. One of them is the production of large area, high quality graphene films on Si-face of SiC, and the detailed understanding of fundamental transport in the material, with the potential of exploiting Si-face graphene for room temperature magneto-electronic and field-effect transistor applications.

We observed positive linear MR that is stable at 300 K for the magnetic field applied perpendicular to the sample surface. This linear MR was observed as a direct experimental evidence of two-dimensional (2D) magnetotransport effect in graphene [27–29], which suggests the possible origin of the linear MR behavior. In graphite, such linear MR has been observed only at low temperatures [30] suggesting that graphene is a distinctively different material. We also observed negative MR in the low field regime at low temperatures, and this negative MR was recognized as weak localization [20]; see Fig. 2.

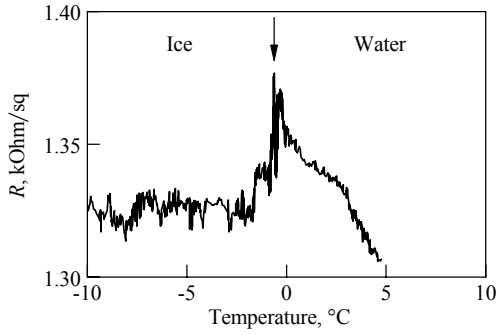


Figure 3. – Temperature dependence of surface resistance *R* of graphene formed on 4H-SiC(0001) in humid atmosphere at dew point $T_d = 2$ °C while temperature is decreasing. The peak corresponds to the detection of the phase transition ice–water

Besides, testing of the temperature dependence of the resistance of our graphene material in humid atmospheres in the vicinity of the phase transition of the first order (ice–water) suggests an observation of a significant peak of the resistance vs temperature in the lambda-shape behavior (Fig. 3), which is important for the development of a new type of icing sensors [31].

In order to verify, if the phenomenon takes place specifically in graphene formed on semi-insulating 4H-SiC substrate by thermal decomposition of the (0001) silicon surface only, we did an observation of the same phenomenon on the surface of 3D sponge-like graphene material (see Fig. 5 in [32]). The same type of the nonmonotonous behavior was found there (see Fig. 6 in [32]). This confirms the generality of the "electric field effect" of the polar water molecules adsorption on carbon with sp^2 hybridization and nonpolar ice formation at the phase transition.

CONCLUSIONS

A large linear MR is observed in the temperature range from 300 to 4.2 K, and in the magnetic fields up to 3 T, which is distinctively different from other carbon materials. This linear MR is attributed to the two-dimensional transport in graphene on 4H-SiC. The negative MR behavior at a low field regime for low temperatures is recognized as a weak localization in graphene. Our results of large positive linear MR stable at 300 K suggest the potential of exploiting graphene on semi-insulating 4H-SiC substrates for room temperature magneto-electronic device applications.

Clear observation of the specific peaks on the temperature dependences of the resistance of graphene formed on 4H-SiC(0001) which are similar to those observed in carbon nanotube layers suggests their feasibility for utilization as inexpensive and effective sensors of icing conditions, suitable for applications in aviation and different industries.

The authors are thankful to Helava Systems and Graphene Labs for providing graphene on SiC and 3D sponge-like graphene material, and to Fernando Camino and the Proposal #43623 at the Center for Functional Nanomaterials (BNL) for help with the graphene on SiC characterization. The work was partially supported by the Belarusian National Research Program “Mattekh” and by the EU Framework Programme for Research and Innovation Horizon 2020 (Grant No. H2020-MSCA-RISE-2019-871284 SSHARE).

REFERENCES

1. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics / C. Berger [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108, № 52. – 19912–19916.
2. Surface transfer p-type doping of epitaxial graphene / W. Chen [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129, № 34. – P. 10418–10422.
3. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene / Y.-M. Lin [et al.] // Science. – 2010. – Vol. 327, № 5966. – P. 662 (2010).
4. Photoresponse in epitaxial graphene with asymmetric metal contacts / R.S. Singh [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 100, № 9. – P. 093116 (3 pp.).
5. Laser patterning of epitaxial graphene for Schottky junction photodetectors / R.S. Singh [et al.] // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5, № 7. – P. 5969–5975.
6. Weak antilocalization in epitaxial graphene: evidence for chiral electrons / X. Wu [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 98, № 13. – P. 136801 (4 pp.).
7. Towards a quantum resistance standard based on epitaxial graphene / A. Tzalenchuk [et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2010. – Vol. 5, № 3. – P. 186–189.
8. Production and processing of graphene and related materials / C. Backes [et al.] // 2D Mater. – 2020. – Vol. 7, № 2. – P. 022001 (282 pp.).
9. Latil, S. Massless fermions in multilayer graphitic systems with misoriented layers: Ab initio calculations and experimental fingerprints / S. Latil, V. Meunier, L. Henrard // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76, № 20. – P. 201402 (4 pp.).
10. Quantum oscillations and quantum Hall effect in epitaxial graphene / J. Jobst [et al.] // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81, № 19. – P. 195434 (6 pp.).
11. Non-volatile photochemical gating of an epitaxial graphene/polymer heterostructure / S. Lara-Avila [et al.] // Adv. Mater. – 2011. – Vol. 23, № 7. – P. 878–882.
12. Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC(0001) / C. Virojanadara [et al.] // Phys. Rev. B. – Vol. 78, 245403 (2008).
13. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide / K.V. Emtsev [et al.] // Nat. Mater. – 2009. – Vol. 8, № 3. – 203–207.
14. Carrier transport mechanism in graphene on SiC(0001) / S. Tanabe [et al.] // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84, № 11. – P. 115458 (5 pp.).

15. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO_2 / J.-H. Chen [et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2008. – Vol. 3, № 4. – P. 206–209.
16. Carrier scattering, mobilities, and electrostatic potential in monolayer, bilayer, and trilayer graphene / W. Zhu [et al.] // Phys. Rev. B. – Vol. 80, № 23. – P. 235402 (8 pp.).
17. Fratini, S. Substrate-limited electron dynamics in graphene / S. Fratini, F. Guinea // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77, № 19. – 195415 (6 pp.).
18. Ando T. Screening effect and impurity scattering in monolayer graphene / T. Ando // J. Phys. Soc. Jpn. – 2006. – Vol. 75, № 7. – P. 074716 (7 pp.).
19. Hwang, E.H. Screening-induced temperature-dependent transport in two-dimensional graphene / E.H. Hwang, S. Das Sarma // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79, № 16. – P. 165404 (12 pp.).
20. Chapter 2.9. Structure and electron transport in irradiated monolayer graphene / I. Shlimak [et al.] // Future trends in microelectronics. Journey into the unknown / Ed. by S. Luryi, J. Xu, A. Zaslavsky. – New York: Wiley, 2016. – pp. 217–231.
21. Nonmonotonic temperature dependent transport in graphene grown by chemical vapor deposition / J. Heo, H.J. Chung, S.-H. Lee, H. Yang, D.H. Seo, J.K. Shin, U-In Chung, S. Seo, E.H. Hwang, S. Das Sarma // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84, № 3. – P. 035421 (7 pp.).
22. Transition temperature from band to hopping direct current conduction in crystalline semiconductors with hydrogen-like impurities: Heat versus Coulomb attraction / N.A. Poklonski [et al.] // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110, № 12. – P. 123702 (7 pp.).
23. Olsen, J.L. Electron transport in metals / J.L. Olsen. – New York: Interscience, 1962. – 121 p.
24. Magnetoresistive sensors / P.P. Freitas [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – Vol. 19, № 16. – P. 165221 (21 pp.).
25. Low temperature linear magnetic field sensor based on magnetoresistance of the perovskite oxide La–Sr–Co–O / R. Mahendiran [et al.] // Rev. Sci. Instrum. – 1995. – Vol. 66, № 4. – P. 3071–3072.
26. Weiss, H. Structure and application of galvanomagnetic devices / H. Weiss. – Oxford, Pergamon Press, 1969. – xvi+362 p.
27. Large room-temperature quantum linear magnetoresistance in multilayered epitaxial graphene: Evidence for two-dimensional magnetotransport / R.S. Singh [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 101, № 18. – P. 183105 (5 pp.).
28. Addendum: “Large room-temperature quantum linear magnetoresistance in multilayered epitaxial graphene: Evidence for two-dimensional magnetotransport” [Appl. Phys. Lett. 101, 183105 (2012)] / R.S. Singh [et al.] // Appl. Phys. Lett. – Vol. 103, № 4. – 2013. – P. 049902.
29. Quantum linear magnetoresistance in multilayer epitaxial graphene / A.L. Friedman [et al.] // Nano Lett. – 2010. – Vol. 10, № 10. – P. 3962–3965.
30. Zhang, X. Positive and negative linear magnetoresistance of graphite / X. Zhang, Q.Z. Xue, D.D. Zhu // Phys. Lett. A. – 2004. – Vol. 320, № 5-6. – P. 471–477.
31. Samuilov, V. Chapter 9. Electron transport in the assemblies of multiwall carbon nanotubes / V. Samuilov, J. Galibert, N. Poklonski // Perspective of carbon nanotubes / Ed. by H.E.D. Saleh and S.M.M. El-Sheikh. – Rijeka: IntechOpen, 2019. – P. 1–21. DOI: 10.5772/intechopen.89937.
32. Poklonski, N. Nanosensor applications of carbon nanotube films / N. Poklonski, V. Samuilov // Proc. of VII Int. Sci. Conf. “Materials and Structures of Modern Electronics”, Minsk, 12–13 October 2016 / Editorial Board: V.B. Odzhaev (executive editor) [et al.]. – Minsk: BSU, 2016. – P. 204–207.

SOL-GEL SYNTHESIS AND ROPERTIES OF HETEROSTRUCTURES CONTAINING NANOSTRUCTURED POROUS LAYER

M. V. Rudenko[1], N. V. Gaponenko[1], E. B. Chubenko[1], V. E. Borisenko[1], V. G. Litvinov[2], A. V. Ermachikhin[2], N. V. Mukhin[3, 4], E. V. Monaico[5]

[1)] Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Browka 6, 220013 Minsk, Belarus
[2)] Ryazan State Radio Engineering University, Gagarin Str. 59, 390005 Ryazan, Russia
[3)] Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Professora Popova str. 5, 197376 Saint Petersburg, Russia,
[4)] Otto-von-Guericke University, Universitaetsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany
[5)] National Center for Materials Study and Testing, Technical University of Moldova, Bv. Stefan cel Mare 168, Chisinau MD-2004, Republic of Moldova
Corresponding author: M.V. Rudenko (rudmash@gmail.com)

Porous nanostructured films with total thickness of about 630 nm and grain size up to 30 nm were fabricated by sol-gel route on silicon substrate and silicon substrate with TiO_x/Pt layers. Raman spectroscopy analysis of the porous film confirms the presence of TiO_2, SrO and $SrTiO_3$ phases. Sol-gel synthesized heterostructures containing porous nanostructured strontium titanate (ST) films formed on dense ST sublayers are prospective for components of photonic crystals with a reduced refractive index and absence of chemical interaction between layers.

Key words: porous films; strontium titanate; nanostructured materials; sol-gel method.

INTRODUCTION

Nanostructured materials are of great interest. Particular attention is paid to nanostructured perovskites strontium titanate and barium titanate. The study of the luminescent, photocatalytic and dielectric properties of these materials [1], nanoscale effects and the interaction of nanoperovskites with light represent a wide field for research. Strontium titanate (ST), which has a wide-bandgap perovskite structure, is a promising phosphor and matrix for introducing rare earth elements due to its radiation resistance. The porous ST:Eu xerogel films are prospective for optoelectronic devices through multiple scattering in a porous structure, which contributes to obtaining the optimum luminescent properties [2].

Nanostructured ST is a promising material for water purification from heavy metals and photocatalysis [1]. Grain size and porosity affect the electrophysical parameters of perovskites, for example, porous barium titanate has a lower dielectric constant, and the Curie temperature increases up to 350 °C compared to bulk material [3]. Hysteresis of capacitance–voltage (C–V) characteristic of bulk monocrystralline ST with Ni and Au electrodes was investigated before and after irradiation in [4]. Thus, the study of nanostructured porous perovskites is of particular interest for obtaining new properties of materials.

In this work, we investigated structural properties of porous nanostructured films formed on monocrystalline silicon and Pt/TiO_x/Si structure and heterostructures containing porous and dense ST layers formed on monocrystalline by the sol-gel route. We describe our synthesis of porous ST using sol-gel method without any templates.

MATERIALS AND METHODS

Two types of sols were synthesized accordingly. The first type of sol was used to fabricate porous strontium titanate films. Two solutions were prepared for the synthesis. For the preparation of the first solution, titanium isopropoxide was dissolved in a mixture of ethylene glycol monomethyl ether and a stabilizer to prevent gelation initiated by titanium isopropoxide. As the stabilizer, acetylacetone or nitric acid was used. To prepare the second solution, strontium nitrate was dissolved in distilled water, followed by the addition of ethylene glycol monomethyl ether. Finally, both solutions were mixed to obtain the first type of sol.

The second type of sol was used to fabricate the dense strontium titanate layers. The sol was prepared from titanium isopropoxide $Ti[(CH_3)_2CHO]_4$ and strontium acetate ($Sr(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$). Acetic acid was used as the solvents. First, appropriate amount of titanium isopropoxide was dissolved in acetic acid. Then strontium acetate was added to the solution and stirred at room temperature. In order to stabilize the solution to prevent fast gelation, acetyl acetone was added as a stabilizer.

The sols were deposited by spinning at a rate of 2700 rpm for 30 s on silicon substrate and silicon substrate with TiO_x/Pt layers. The samples were then heat treated at the temperature of 200 °C for 10 min after each deposition, followed by a final heat treatment at 800 °C for 40 min.

HITACHI S4800 scanning electron microscope was used to obtain SEM images of the heterostructures.

Raman spectra were measured on 3D Scanning Laser Confocal Raman Microscope Confotec NR500 using 473 nm laser for excitation. Measurements were performed at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows Si/TiO_x/Pt/$SrTiO_3$/Ni and Si/$SrTiO_3$/Ni capacitor structures with nickel electrodes. The structures contain ten-layer porous films with total thickness about 630 nm. The films clearly reveal high porosity and highly developed surface (Fig. 1) with an average grain size of about 30 nm.

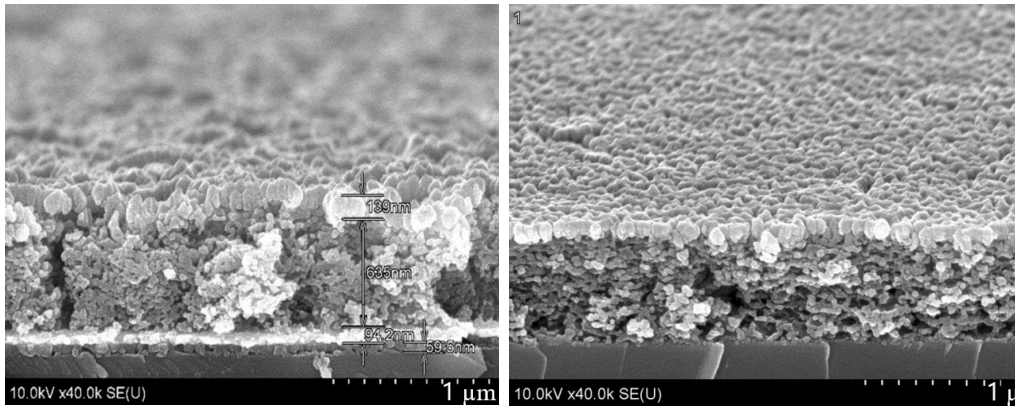


Figure 1. – SEM images of Si/TiO_x/Pt/$SrTiO_3$/Ni (*a*) and Si/$SrTiO_3$/Ni (*b*) heterostructures

The heterostructures (Fig. 1) exhibited hysteresis on the forward and reverse curves of the current-voltage and capacitance-voltage characteristics in the frequency range from 2 kHz to 2 MHz, which is typical for materials having a memory effect.

Raman spectra of the heterostructure Si/TiO_x/Pt/$SrTiO_3$ containing porous film show several bands corresponding to TiO_2 and $SrTiO_3$ phases (see Table). Three bands at 395, 515 and 635 cm^{-1} correspond to TiO_2 anatase crystalline phase. Band at 395 cm^{-1} corresponds to B_{1g} vibration mode, band at 635 cm^{-1} corresponds to E_g and band at 515 cm^{-1} is a doublet of A_{1g} and B_{1g} modes [5]. Bands at 261 and 797 cm^{-1} are due to the presence of cubic $SrTiO_3$ phase in the film. Band at 261 cm^{-1} is associated with first-order transversal TO_3 phonon mode and band at 797 cm^{-1} is a longitudinal LO_4 phonon mode [5]. The activation of TO_3 and LO_4 bands indicates that structural distortions extended over a distance of the order of the phonon wavelength of the obtained material [5]. Other $SrTiO_3$ bands may be veiled by strong bands of TiO_2. Single band at 865 cm^{-1} can be associated with SrO 2LO mode [6]. Two lines located at 1443 and 1625 cm^{-1} are related to carbon presented in the structure [7].

Table

Raman spectra bands

Peak, cm^{-1}	Material	Mode	Reference
261	$SrTiO_3$ (cubic)	TO_3 (O–Sr–O bending)	[5]
395	TiO_2 (Anatase)	B_{1g}	[5]
515	TiO_2 (Anatase)	$A_{1g} + B_{1g}$	[5]
635	TiO_2 (Anatase)	E_g	[5]
797	$SrTiO_3$ (cubic)	LO_4 (Ti–O stretching)	[5]
865	SrO	2LO	[6]
1443	Carbon	Disorder	[7]
1625	Carbon	E_{2g}	[7]

Figure 2 shows SEM images of heterostructures containing porous nanostructured ST films formed on dense ST sublayers. The thicknesses of ST sublayers formed on monocrystalline silicon after one and two spinning of the sol are of about 100 and 200 nm, respectively. The thickness of the porous nanostructured ST layers are of about 350 nm.

Porous nanostructured films are expected to have reduced refractive index due to high porosity. When the porosity of ST increases, that leads to the band gap and refractive index change from 3.96 to 4.2 eV and from 2.33 to 1.87 eV, respectively [8]. Heterostructures based on dense and porous ST with high and low refractive index are free from chemical interaction between layers. Three-layer heterostructure containing in the middle porous layer with low refractive index can be used as a stack with low near infrared transmittance, as was shown recently for $BaTiO_3$/MgF_2/$BaTiO_3$ xerogel structures [9].

CONCLUSIONS

We described the sol-gel method for fabrication of containing porous ST layer heterostructures. The method does not require any organic templates in the sol for making the material porous. Raman spectroscopy analyses confirm the formation of TiO_2, SrO and $SrTiO_3$ phases in porous nanostructured film. The synthesized porous films are prospective

for sorption-type structures (sensors, catalysts) and components of photonic crystals with a reduced refractive index [9].

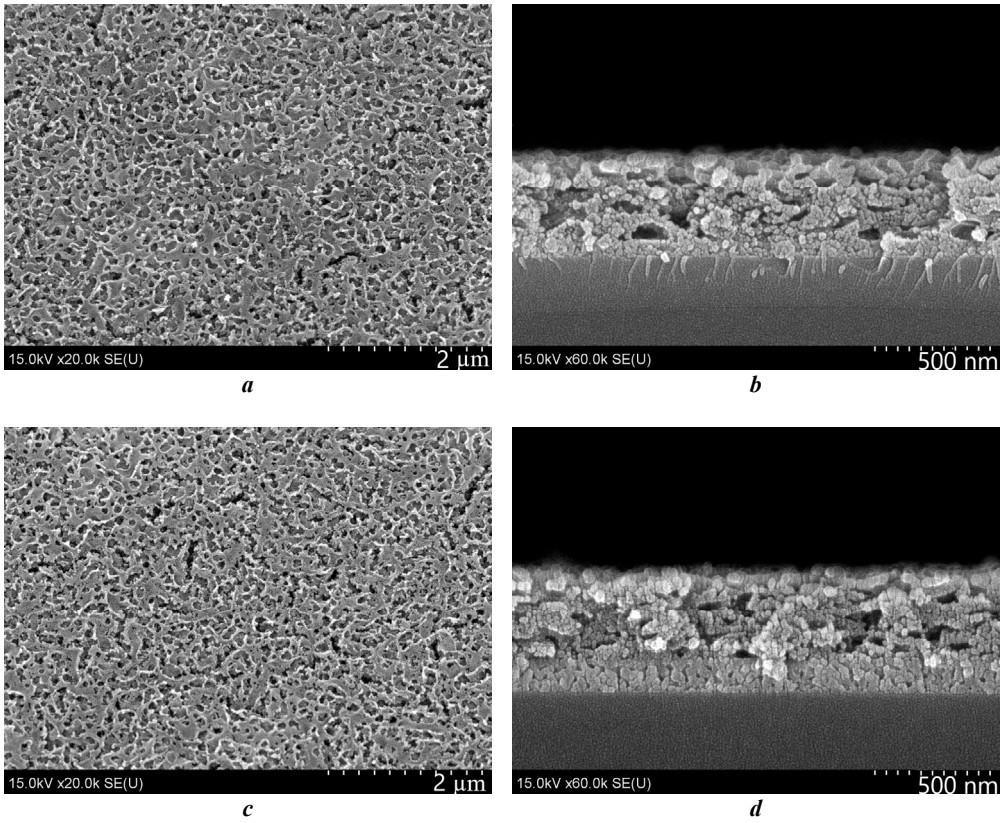


Figure 2. – SEM images of heterostructures containing porous ST layers formed on dense ST sublayers formed on monocrystalline silicon after one (*a, b*) and two (*c, d*) spinning on

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge financial support from the State Committee on Science and Technology of the Republic of Belarus and Ministry of Education, Culture and Research of Moldova under the Grants № T19MLDG-005 and № 19.80013.50.07.02A/BL.

REFERENCES

1. Zhang, D. Preparation of porous nano-strontium titanate and its application in removal of heavy metals from environmental water / D. Zhang, Y.L. Zhang // Adv. Mat. Research. – 2011. – Vol. 194-196. – P. 765–768.
2. Anisotropic light scattering in nanoporous materials: a photon density of states effect / A. A. Lutich [et al.] // Nano Lett. – 2004. – Vol. 4, № 9. – P. 1755–1758.
3. Origin of thermally stable ferroelectricity in a porous barium titanate thin film synthesized through block copolymer templating / Suzuki [et al.] // APL Mater. – 2017. – Vol. 5. – P. 076111.
4. Photoelectrical properties of strontium titanate / A.I. Dedyk [et al.]// Tech. Physics. – 2015. – V. 60, № 4. – P. 624–627.

5. Yuzyuk, Yu. I. Raman scattering spectra of ceramics, films, and superlattices of ferroelectric perovskites. A review / Yu.I. Yuzyuk // Physics of the Solid State. – 2012. – Vol. 54, № 5. – P. 1026–1059.
6. Rieder, K.H. Lattice dynamics of strontium oxide / K.H. Rieder and R. Migoni// Phys. Rev. B. – 1975. – Vol. 12. – P. 3374.
7. Raman spectroscopy of carbon materials / J.R. Dennison, M. Holtz, G. Swain // Spectroscopy. – 1996. – Vol. 11. – P. 38–45.
8. Optical characteristics of strontium titanate films obtained by the sol–gel method / N.I. Stas'kov [et al.] // Opt. Spectrosc. – 2018. – Vol. 125. – P. 492.
9. Sol–gel derived Ba/$SrTiO_3$–MgF_2 solar control coating stack on glass for architectural and automobile applications / R. Subasri [et al.] // Research on Chemical Intermediates. – 2019. – Vol. 45, № 8. – P. 4179–4191.

TECHNOLOGIES OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF METALS ON A SEMICONDUCTOR WAFER OF VARIOUS MEMS MICROFORMS

Y. V. Timoshkov[1], A. V. Khanko[2], V. I. Kurmashev[3]

[1)] Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics P. Brovki St. 6, 220013 Minsk, Belarus, e-mail: timoshkov@bsuir.by
[2)] Belarusian State Academy of Communications, P. Brovki St., 14, 220013 Minsk, Belarus, e-mail: andreaaaASD94@gmail.com
[3)] Belarusian State Academy of Communications, P. Brovki St., 14, 220013 Minsk, Belarus, e-mail: kurmashev.vi@mail.ru

The technology of formation of nanostructured materials with high physical and mechanical properties is considered. It allows significantly improve the quality and reliability of the moving elements of systems. The results of the choice of the optimal bath for electrochemical deposition of copper and cobalt-phosphorus alloy to obtain metal structures on a substrate of high quality and strength are presented. For the formation of components of complex microsystems, filling by the method of galvanic codeposition is proposed. The technology of deposition of coatings from metals, alloys, as well as composite coatings on a surface with a complex nanometer configuration has been developed. Samples were obtained and showed absence of typical defects such as voids, seams, as well as increased coarse grained structure.

Key words: microelectromechanical system; electrochemical deposition; LIGA-like technology; carbon nanotube; galvanic deposition.

INTRODUCTION

At a high rate of development in the creation of modern microelectronics and optoelectronics, elements and systems are in demand, which are increasingly small and complex in configuration. These include: micro-optical components (microlens array), microelectromechanical systems (microcompressors, accelerometers, microactivation devices), microchannels, microsystem connecting elements and others, for which a structure is obtained in geometry that changes in three directions. Their formation is a combination of various technical approaches based on the design and creation of polymerization microforms, the minimum dimensions of the elements used, on the basis of the creation of polymer microforms and their subsequent filling with functional materials.

Formation of micro- and nano-level functional structures, thanks to the technology of creating microelectromechanical systems (MEMS) [1]. MEMS is manufactured in solid quantities with a limited number of micromechanical components and equipment that links the integrated technology with microelectronics either independently or on its surface in the form of a complex microsystem less than a millimeter in size. It should be kept in mind that the reason for the emergence of the following technologies lies in the MEMS technology: LIGA (X-ray lithography on synchrotron radiation (LI), electroforming (G, Galvanoformung), and molding (A, Abformung)) [2], LIGA-like, including galvanic deposition, which make it possible to obtain it by systems of almost any complexity.

At the same time, with the transition to smaller overall dimensions of MEMS, it is important to ensure technological standards and requirements for the size and number of permissible defects of the mask (microform) used. This applies not only to defects in projection masks that arise during their manufacture, but also during their operation.

MATERIALS AND METHODS

When forming vertical contacts by the LIGA-like technology, the sequence of technological operations was determined in [3]. Electrochemical filling of micromolds is a key step in the creation of micro-parts.

The process of galvanic deposition (electrodeposition) of metals is carried out in special electrolyzers (baths) filled with electrolyte. Metal electrodes are immersed in the electrolyte, to which current is supplied from an external DC source. Under the action of an electric current, active penetration of metal particles contained in the electrolyte into the upper layers of the product or substrate begins. The properties of the deposited films depend on the electrolyte composition, current density, temperature, electrolyte stirring intensity, drift rate of metal ions, and the shape and state of the substrate surface. As a rule, rather thick layers of several microns are formed by electroplating. In the manufacture of microelectronic devices, a thin sublayer of metal is often sputtered by magnetron sputtering to improve adhesion before galvanic deposition.

Electrochemical deposition of metal was carried out from an electrolyte, the optimal concentration of sulfuric acid contained, provided high conductivity required to maintain an increased current density and reduce the active concentration of metal ions to obtain a large crystalline coating. The optimal composition of the electrolyte was chosen, which ensures high quality of copper deposition by a microform of large thickness (Fig. 1).

RESULTS AND DISCUSSION

As a result of this work, technologies for electrochemical filling of complex microreliefs with metals and alloys were developed. Copper plates, copper-coated fiberglass plates, sitall substrates with a sprayed copper layer, and semiconductor plates were used as substrates. The developed technology of selective electrochemical deposition of microform copper is intended for use in microelectronics in accordance with the latest world standards. In particular, it can be used to form vertical contact sequences of carbon nanotubes for performing DC magnetic studies.

The electrochemical deposition of copper was carried out from an electrolyte of the following composition: copper sulfate – 180 g/l; sulfuric acid – 40 g/l; hydrochloric acid – 0.02 g/l; thiourea – 0.05 g/l. The deposition was carried out with constant weak stirring, the current density was $j = 70$ A/m^2, the duration of the deposition process was 30 min.

Electrochemical deposition of a cobalt-phosphorus alloy was carried out from an electrolyte of the following composition: heptahydrate cobalt sulfate – 280 g/l; cobalt chloride hexahydrate – 10 g/l; sodium hypophosphite – 20 g/l; boric acid – 30 g/l. The deposition was carried out with constant weak stirring, the current density was j = 25 A/m^2, the duration of the deposition process was 35 min.

As a result, samples of microstructures filled with various metals and alloys were obtained by the method of galvanic deposition. The quality of the obtained samples was assessed by scanning electron microscopy (Fig. 2). The obtained coatings did not contain such typical defects as seams, joints, increased grains and voids.

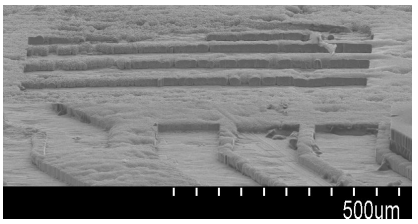


Figure 1. – SEM (scanning electron microscopy) photograph of the initial stage of a copper coating obtained by selective electrochemical deposition from sulfuric acid electrolyt

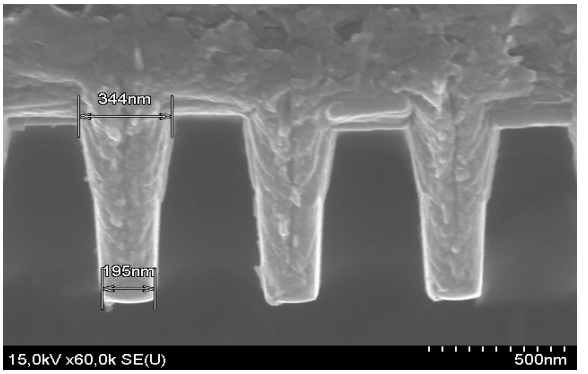


Figure 2. – SEM photograph of a cross-section of a semiconductor wafer with a deposited nickel-based material

CONCLUSION

Thus, the high quality of the obtained coatings makes it possible to use this technology of electrochemical filling in the creation of interconnections of such complex systems as solid oxide fuel cells (SOFC), IC with an ultra-high degree of integration (ULSI), etc., as well as for filling micro and nanogrooves, both dielectric and metal gratings in the composition of polarizers.

REFERENCES

1. Electroplated nanocomposites of high wear resistance for advanced systems application / I.V. Timoshkov, V.I. Kurmashev, V.I. Timoshkov // chapter in the book "Nanocomposites", editor Dr Abbass Hashim, ISBN 978-953-307-347-7, pp. 73-88, 2011.
2. Microelectromechanical systems: what they are and what they are used for [Electronic resource]. – Access mode: https://zen.yandex.ru/media/nplus1/mikroelektromehanicheskie-sistemy-kakie-oni-byvaiut-i-dlia-chego-ispolzuiutsia-5d132407658c3b00b819ff78. – Date of access: 26.06.2019.
3. Physical bases of micro-and nanotechnologies / S. P. Bychkov, V. P. Mikhailov, Yu. V. Panfilov, Yu. b. Tsvetkov / ed.: Yu. b.Tsvetkov, M.: Bauman Moscow state technical University, 2009. – 175 p

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР НА ГРАФЕНЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИСТЕМЫ NANODEV

И. И. Абрамов, В. А. Лабунов, Н. В. Коломейцева, И. А. Романова, И. Ю. Щербакова

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: nanodev@bsuir.edu.by

В докладе описаны комбинированные модели полевых графеновых транзисторов (ПГТ) и многобарьерных резонансно-туннельных диодов (РТД) на основе графена, включенные в систему моделирования наноэлектронных приборов и устройств NANODEV. Проведены расчеты характеристик указанных приборных структур. Получено хорошее согласование с экспериментальными данными для выходных характеристик двухзатворного ПГТ. Исследовано влияние ширин барьеров и квантовых ям на вольт-амперные характеристики (ВАХ) четырехбарьерных РТД на основе графена на подложках гексагонального нитрида бора (h-BN) и диоксида кремния (SiO_2).

Ключевые слова: графен; комбинированные модели; полевой транзистор; моделирование; резонансно-туннельный диод; вольт-амперная характеристика.

SIMULATION OF DEVICE STRUCTURES BASED ON GRAPHENE USING NANODEV SYSTEM

I. I. Abramov, V. A. Labunov, N. V. Kolomejtseva, I. A. Romanova, I. Y. Shcherbakova

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki str. 6, 220013 Minsk, Belarus,
Corresponding author: I. I. Abramov (nanodev@bsuir.edu.by)

The paper describes the combined models of field-effect graphene transistors (GFETs) and multi-barrier resonant tunneling diodes (RTDs) based on graphene, which are included in the NANODEV nanoelectronic devices simulation system. A good agreement with experimental data have been obtained for output IV-characteristics of two gate graphene field-effect transistor. The influence of the widths of barriers and quantum wells on the IV-characteristics of four-barrier RTDs based on graphene on substrates of hexagonal boron nitride (h-BN) and silicon dioxide (SiO_2) is studied.

Key words: graphene; combined models; field-effect transistor; simulation; resonant tunneling diode; IV-characteristic.

ВВЕДЕНИЕ

Графен обладает рядом уникальных свойств, позволяющих создавать устройства значительно превосходящие традиционные по быстродействию [1]. К таким устройствам относятся полевые графеновые транзисторы и резонансно-туннельные диоды с областями, содержащими графен, которые могут использоваться в качестве активных элементов сверхбыстродействующих логических вентилей и высокочастотных генераторов. В работе рассмотрено моделирование этих приборов с использованием разработанных моделей с применением системы NANODEV.

МОДЕЛИ

Предложенная модель ПГТ является комбинированной, так как согласно классификации [2] является комбинацией физико-топологической и электрической моделей. Модель ПГТ [3] позволяет рассчитывать самосогласованный потенциал в канале, скорость насыщения с учетом рассеяния, квантовую емкость, эффективную подвижность носителей заряда, выходные и передаточные ВАХ одно- и двухзатворных ПГТ.

Для проведения расчетов характеристик многобарьерных РТД на основе графена использовалась разработанная комбинированная самосогласованная модель [4,5] на основе формализма волновых функций [2, 6]. Модель сочетает в себе применение квантовомаханического и полуклассического подходов [2, 6] для описания разного вида областей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Моделировался двухзатворный ПГТ с длиной канала 18 мкм на подложке SiO_2/Si [7]. Графеновый канал находится между диэлектриками h-BN и Al_2O_3. В расчетах h-BN пренебрегаем из-за малой толщины, а диэлектриком нижнего затвора является SiO_2 толщиной 285 нм, верхнего затвора – Al_2O_3 толщиной 26 нм. Расчеты проведены при температуре окружающей среды 300 К, энергии оптических фононов для Al_2O_3 на графене 55 мэВ. Другие данные приведены в [7].

На рис. 1 приведены результаты расчета выходных ВАХ ПГТ при постоянном напряжении на нижнем затворе 40 В и при различных напряжениях на верхнем затворе V_{tg} в сравнении с экспериментальными данными. Кривая 1 соответствует V_{tg} = 8 В, кривая 2 – 6 В, кривая 3 – 4 В, кривая 4 – 2 В, кривая 5 – 0 В, кривая 6 – экспериментальные данные, соответствующие различным напряжениям на верхнем затворе V_{tg} [7].

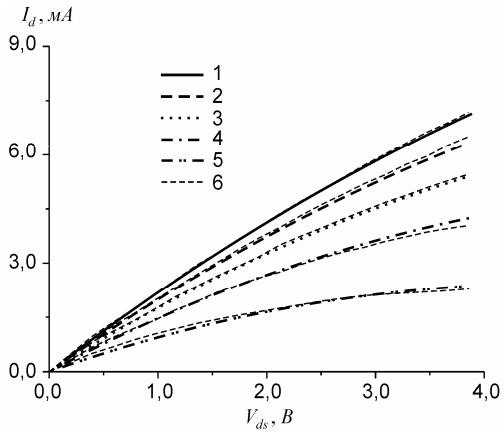


Рисунок 1. – Сравнение результатов моделирования ВАХ ПГТ при постоянном напряжении на нижнем затворе 40В с экспериментальными данными [7]

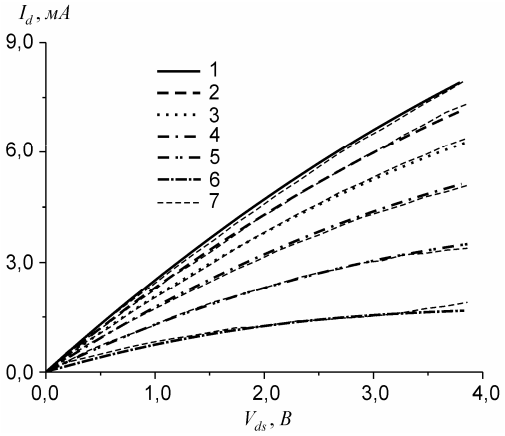


Рисунок 2. – Сравнение результатов моделирования ВАХ ПГТ при постоянном напряжении на нижнем затворе 70 В с экспериментальными данными [7]

Наилучшее согласование с экспериментальными данными получено при следующих параметрах: сопротивления стока и истока – 90 Ом, параметр m = 1,0 В^2. Для кривых 1, 2, 3, 4 согласующий параметр h = 0,165 м^2/В·с, для кривой 5 – (при V_{tg} = 0 В) h = 0,135 м^2/В·с.

На рис. 2 приведены выходные ВАХ ПГТ при напряжении на нижнем затворе 70 В и при различных V_{tg}. Кривая 1 соответствует V_{tg} = 8 В, кривая 2 – 6 В, кривая 3 – 4 В, кривая 4 – 2 В, кривая 5 – 0 В, кривая 6 – -2 В, кривая 7 – экспериментальные данные взяты из [7]. Наилучшее согласование с экспериментальными данными получено при следующих параметрах: сопротивления стока и истока – 69 Ом, параметр m = 1,0 В^2. Для кривых 1, 2, 3, 4 согласующий параметр h = 0,165 м^2/В·с, для кривой 5 – (при V_{tg} = 0 В) h = 0,145 м^2/В·с, для кривой 6 – (при V_{tg} = -2 В) h = 0,115 м^2/В·с.

С применением разработанной численной комбинированной модели исследовались ВАХ РТД на основе графена на подложках h-BN и SiO_2 в зависимости от ширин барьеров и квантовых ям. В качестве примера на рис. 3 показано влияние ширин барьеров на ВАХ (точнее плотности тока от напряжения) четырехбарьерных РТД на двухслойном графене на подложке h-BN для трех случаев, когда ширины барьеров равны 1,2 нм (кривая 1), 1,3 нм (кривая 2) и 1,4 нм (кривая 3).

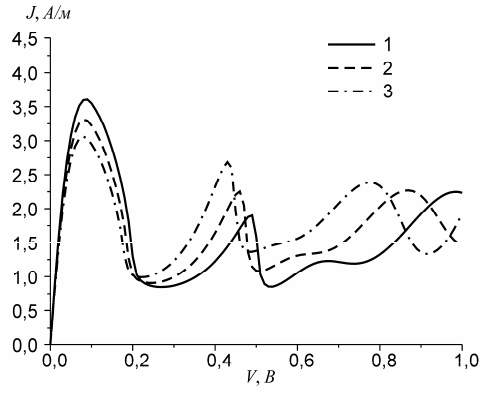


Рисунок 3. – ВАХ четырехбарьерных РТД для разных ширин барьеров

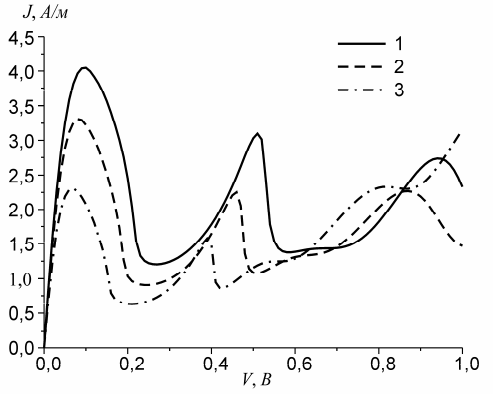


Рисунок 4. – ВАХ четырехбарьерных РТД для разных ширин квантовых ям

Моделирование проводилось для РТД, в котором высоты потенциальных барьеров задавались равными 3,137 эВ, ширины квантовых ям – 3,4 нм, ширины приконтактных областей – 17 нм, концентрация примеси в приконтактных областях $7{,}5\cdot10^{16}$ м$^{-2}$, а температура окружающей среды – 300 К. Как следует из рис. 3, увеличение ширин барьеров четырехбарьерных структур на основе графена на подложке h-BN приводит к уменьшению плотностей пиковых токов для первого пика, но при этом для второго и третьего пиков значения плотностей токов увеличиваются. Это согласуется с результатами, полученными для четырехбарьерного РТД на основе графена на подложке SiO_2.

На рис. 4 проиллюстрировано влияние ширин квантовых ям на ВАХ четырехбарьерных РТД на двухслойном графене на подложке h-BN для трех случаев, когда

ширины ям равны 3,0 нм (кривая 1), 3,4 нм (кривая 2) и 4,0 нм (кривая 3). При этом ширины потенциальных барьеров задавались равными 1,3 нм, а остальные параметры соответствуют приведенным выше. Установлено, что при увеличении ширины квантовых ям наблюдается уменьшение значений плотностей пиковых токов, а также уменьшение значений соответствующих им пиковых напряжений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В докладе рассмотрено моделирование двухзатворного ПГТ с помощью комбинированной самосогласованной модели основанной на уравнении квантовой диффузионно-дрейфовой модели. С ее применением исследованы выходные ВАХ ПГТ в зависимости от приложенных смещений. Проиллюстрировано хорошее согласование результатов расчетов с использованием предложенной модели с экспериментальными данными, что подтверждает адекватность модели.

Представлены результаты исследования с использованием разработанной комбинированной самосогласованной модели четырехбарьерных РТД на основе двухслойного графена. Получены зависимости плотностей токов от напряжения таких РТД на подложках h-BN и SiO_2 для различных значений ширин потенциальных барьеров и квантовых ям.

Заметим, что наш опыт исследования многоостровковых одноэлектронных структур [2, 8–10] показывает, что подобный подход может использоваться и для построения элементов на основе многобарьерных структур на графене.

Программы, реализующие разработанные модели ПГТ и РТД на графене, включены в систему моделирования наноэлектронных приборных структур и устройств NANODEV [11, 12], разрабатываемую в БГУИР с 1995 года для ПЭВМ.

Работа выполнена в рамках Государственных программ научных исследований Республики Беларусь "Конвергенция" и "Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы" ("Нанотех").

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Beyond CMOS. International Roadmap for Devices and Systems. 2018, https://irds.ieee.org/images/files/pdf/2017/ 2017IRDS_BC.pdf
2. Абрамов, И.И. Основы моделирования элементов микро- и наноэлектроники / Абрамов И. И. – LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany, 2016. – 444 с.
3. Абрамов, И.И. Моделирование полевых графеновых транзисторов с одним и двумя затворами в различных режимах функционирования / И. И. Абрамов [и др.] // Нанотехнологии, разработка, применение: XXI век. – 2018. – № 3. – С. 16–24.
4. Абрамов, И.И. Численная комбинированная модель резонансно-туннельного диода / И.И. Абрамов, И.А. Гончаренко // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2002. – Т.7, № 3. – С. 54–60.
5. Абрамов, И.И. Моделирование резонансно-туннельных приборных структур на основе углеродных наноматериалов / И.И. Абрамов [и др.] // Нанотехнологии, разработка, применение: XXI век. – 2017. – Т. 9, № 3. – С. 3–11.
6. Абрамов И.И. Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и наноэлектроники. I. Основные положения / И. И. Абрамов // Нано- и микросистемная техника. – 2006. – № 8. – С. 34–37.
7. Scaling of graphene field-effect transistors supported on hexagonal boron nitride: radio-frequency stability as a limiting factor / P. C. Feijoo [et al.] // Nanotechnology. – 2017. – V. 28. – P. 485203-1–10.
8. Абрамов И.И. Характеристики металлических одноэлектронных транзисторов на различных материалах / И.И. Абрамов, Е.Г. Новик // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, №8. – С. 1014–1019.

9. Абрамов И.И. Влияние параметров конструкции и материалов на вольт-амперные характеристики двухостровковых одноэлектронных цепочек / И.И. Абрамов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, №10. – С. 1272–1277.
10. Абрамов И.И. Модель многоостровковых одноэлектронных цепочек на основе метода Монте-Карло. / И.И. Абрамов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т.37, №5. – С. 583–587.
11. Абрамов, И.И. Система моделирования наноэлектронных приборов – NANODEV / И.И. Абрамов [и др.] // Микроэлектроника. – 2003. – Т. 32, № 2. – С. 124–133.
12. Abramov, I. I. A nanoelectronic device simulation software system NANODEV: New opportunities / I.I. Abramov [et al.] // Proc. of SPIE. – 2010. – V. 7521. – P. 75211E-1–11.

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В НАНОТРУБКАХ СИЛИЦИДА МАГНИЯ

А. Ю. Алексеев, А. Г. Черных, А. Б. Филонов, Д. Б. Мигас

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: lucky.alexey94@gmail.com

В зависимости от диаметра, нанотрубки, свёрнутые из двумерного Mg_2Si, имеют различную структуру: в нанотрубках с диметром более 27 – 29 Å имеется искажение, аналогичное искажению динамически стабильной фазы Td двумерного Mg_2Si, тогда как нанотрубки с меньшим диаметром обладают более высокой симметрией и соответствуют нанотрубкам, свёрнутым из динамически нестабильной фазы T двумерного Mg_2Si. Зависимость энергии напряжения нанотрубок Mg_2Si от их диаметра содержит минимум, который приходится на нанотрубки (11,0) и (5,5) с диаметрами 15,7 и 12,5 Å, соответственно.

Ключевые слова: силицид; нанотрубка; наноструктура; отрицательная энергия напряжения; фазовый переход.

PHASE TRANSITION IN NANOTUBES OF MAGNESIUM SILICIDE

A. Yu. Alekseev, A. G. Chernykh, A. B. Filonov, D. B. Migas

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Browki str. 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. Yu. Alekseev (lucky.alexey94@gmail.com)

The structure of nanotubes, rolled up from the two-dimensional Mg_2Si, depends on their diameter: nanotubes with diameters more than 27 – 29 Å have a distortion similarly to the distortion of the dynamically stable Td phase of the two-dimensional Mg_2Si, while nanotubes with smaller diameters have a higher symmetry and correspond to nanotubes rolled up from the dynamical unstable T phase of the two-dimensional Mg_2Si. There is a minimum of strain energy of Mg_2Si nanotubes with respect to their diameter which occurs for (11,0) and (5,5) nanotubes with diameters of 15,7 and 12,5 Å, respectively.

Key words: silicide; nanotube; nanostructure; negative strain energy; phase transition.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные и неорганические нанотрубки (НТ) демонстрируют широкий спектр физических свойств в зависимости от размера и хиральности, благодаря чему они имеют большой потенциал использования во многих сферах, от наноэлектроники до трибологии [1,2]. Существенным препятствием на пути использования наноструктур в электронике является сложность экономически эффективного внедрения в хорошо отработанную кремниевую технологию, а также трудности при формирования однородных по свойствам наноструктур в промышленных масштабах. Известно, что силицен – двумерный (2D) материал, состоящий из атомов кремния, структура которого отличается от графена в связи с sp^3 гибридизацией связей – удаётся синтезировать только на металлических подложках из-за наличия оборванных связей, делающих структуру нестабильной [3]. Недавно, нами было представлено теоретическое предсказание 2D силицидов, германидов и станнидов щёлочноземельных металлов посредством моделирования их фононных спектров из первых принципов [4–6]. В этих 2D структурах атомы кремния не формируют поверхностные слои и заключены в октаэдры или искажённые октаэдры из атомов щёлочнозмельного металла, связанных с ними силами ионного типа, таким образом, что оборванные связи в структуре отсутствуют (так называемый эффект псевдопассивации) [4–6]. В данной работе представлено теоретическое исследование структуры НТ Mg_2Si, специфика которых обусловлена наличием искажения в динамически стабильной фазе 2D Mg_2Si.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Полная оптимизация структур и расчёт полных энергий 2D Mg_2Si и НТ Mg_2Si проводились в рамках метода присоединенных волн с использованием проекционных функций (код VASP) [7] с учетом обобщённого градиентного приближения PBE [8]. В расчетах энергия отсечки принималась равной 360 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на упорядоченном наборе точек в обратном пространстве 13×13×1 и 1×1×13 для 2D структур и НТ, соответственно. Для предотвращения взаимодействия между соседними трансляциями 2D и НТ структур дополнительно вводился вакуум толщиной 10 Å.

2D Mg_2Si является динамически стабильным в фазе Td [5], которая представляет собой искажённую структуру фазы T. Обе 2D структуры изображены в верхней части рис. 1. В работе исследуются НТ, свёрнутые из обеих фаз 2D Mg_2Si. Для идентификации НТ используется хиральный вектор $n\cdot\vec{a}_1 + m\cdot\vec{a}_2$ или (n,m), где $\vec{a}_1$ и $\vec{a}_2$ – вектора решётки 2D структуры (см. рис. 1). Внешний вид НТ (28,0) и (16,16), свёрнутых из 2D Mg_2Si в фазе T, а так же НТ (28,0) и (0,16), свёрнутых из 2D Mg_2Si в фазе Td, также представлены в нижней части рис. 1. $a_{||}$ представляет собой параметр решетки вдоль оси НТ.

Для исследования стабильности НТ Mg_2Si использовалась энергия напряжения, которая определяется как разность полной энергии НТ и полной энергии соответствующей 2D структуры, рассчитанные на одну структурную единицу.

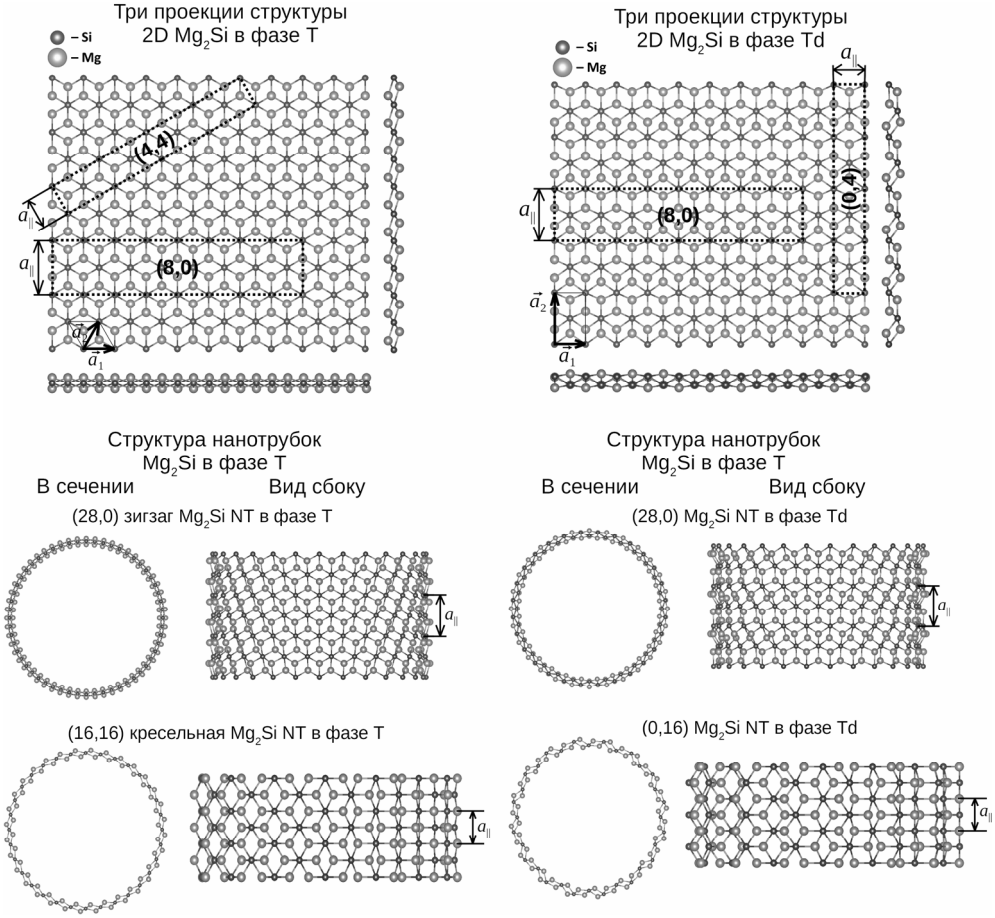


Рисунок 1. – Структуры 2D Mg_2Si в фазах T и Td и свёрнутых из них НТ Mg_2Si. Векторы решётки $\vec{a}_1$ и $\vec{a}_2$ 2D структур и параметр решётки НТ $a_{\|}$ также представлены. На 2D структурах пунктирной линией приведены примеры нанолент, необходимых для сворачивания НТ с указанными хиральными векторами

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена зависимость энергий напряжения НТ Mg_2Si от их диаметра (d) (диаметр определяется, как средний диаметр трубки, образуемой атомами кремния). Поскольку в пределе бесконечного диаметра НТ физически эквивалентна 2D структуре, при увеличении диаметра энергия напряжения НТ стремиться к нулю. При уменьшении диаметра энергия напряжения НТ Mg_2Si в фазе Td увеличивается, как это имеет место для углеродных НТ [1] и НТ дихалькогенидов тугоплавких металлов [9] в связи с увеличением напряжения в химических связях, которое вызвано кривизной стенки НТ. Кроме того, обнаружено, что с уменьшением диаметра в НТ Mg_2Si в фазе Td уменьшается искажение, отличающее их от соответствующих НТ в фазе T. В связи с этим полная энергия НТ Mg_2Si в фазе Td начинает стремиться к энергии НТ в фазе T . Начиная с НТ (14,0) и (0,6) происходит фазовый переход из Td

фазы в фазу Т. Этот фазовый переход обусловлен только силами, действующими на атомы, так как расчеты проводились при 0 К. Не исключено, что при увеличении температуры фазовый переход сдвинется в сторону больших диаметров.

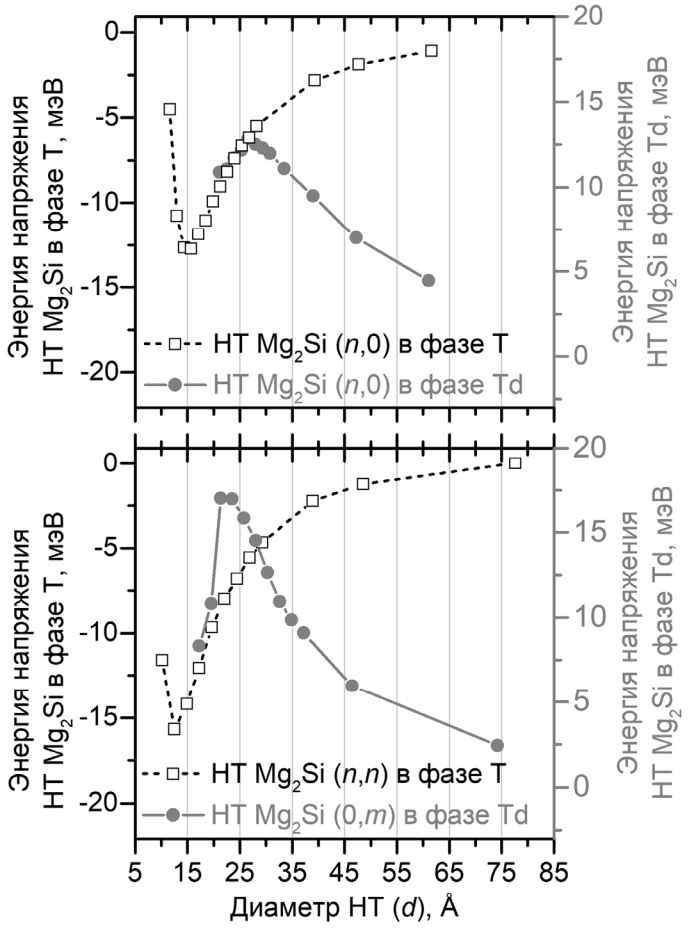


Рисунок 2. – Энергии напряжения HT Mg_2Si в зависимости от их диаметра (*d*). Представлены две шкалы энергии, которые сдвинуты друг относительно друга на величину разности полных энергий 2D Mg_2Si в фазе T и фазе Td. Линии, соединяющие точки, физического смысла не имеют

С другой стороны, энергия напряжения HT Mg_2Si в фазе Т, напротив, уменьшается при уменьшении диаметра, несмотря на вводимые кривизной стенки НТ напряжения в химических связях. Начиная с (19,0) и (12,12) HT Mg_2Si в фазе Т (d = 26.8 и 29.3 Å, соответственно) обнаружено, что они имеют меньшую полную энергию, чем НТ в фазе Td. С дальнейшим уменьшением диаметра на графике энергии напряжения наблюдается минимум, который приходиться на HT Mg_2Si в фазе Т (11,0) (d = 15,7 Å) и (5,5) (d = 12,5 Å). Расстояние двумя минимумами энергии напряжения для НТ различных хиральностей пренебрежимо мало (~ 3 мэВ). При сильном уменьшении радиуса НТ наблюдается резкий подъём энергии напряжения в связи с чрезмерным изменением угла между Mg–Si–Mg связями, вызванным кривизной стенки

НТ, или в связи с нежелательным взаимодействием между атомами, в результате уменьшения расстояний между ними.

Так как не проводился расчет фононного спектра НТ Mg_2Si с целью определения их динамической стабильности из-за необходимости слишком больших вычислительных и временных ресурсов, по поводу стабильности НТ Mg_2Si можно сказать следующее. Аналогично тому, как из двух близких 2D структур Mg_2Si (отличающихся друг от друга некоторым искажением) динамически стабильной оказывается только та, которая обладает меньшей полной энергией (нулевых колебаний атомов достаточно, чтобы исказить фазу T в фазу Td), можно предположить, что динамически стабильными являются только те НТ Mg_2Si, которые обладают меньшей полной энергией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты теоретического исследования нанотрубок Mg_2Si показали, что 2D Mg_2Si в фазе T может стабилизироваться не только посредством искажения структуры в фазу Td, но посредством сворачивания двумерной структуры в НТ, благодаря увеличивающейся кривизне структуры. Было обнаружено, что НТ Mg_2Si с диаметром более 27 – 29 Å стабильны в фазе Td, тогда как при уменьшении диаметра наблюдается фазовый переход в фазу T.

На зависимости энергии напряжения НТ Mg_2Si от диаметра имеется минимум. Известно, что наличие такого минимума приводит к монодисперсности синтезированных на эксперименте НТ по отношению к их диаметру [10], что является очевидным преимуществом исследуемых НТ Mg_2Si. Результаты работы также предсказывают отсутствие монодисперсности синтезируемых НТ Mg_2Si по их хиральности.

Дальнейшее исследование физических свойств НТ Mg_2Si позволит оценить перспективы их использования в устройствах наноэлектроники нового поколения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Dresselhaus, G. Physical properties of carbon nanotubes / G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito. – London : Imperial College Press, 1998. – 259 p.
2. Rao, C. N. R. Inorganic nanotubes / C. N. R. Rao, M. Nath // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2004. – Vol. 362, № 1823. – P. 2099–2125.
3. Rise of silicene: A competitive 2D material / J. Zhao [et al.] // Prog. Mater. Sci. –2016. – Vol. 83. – P. 24–151.
4. Quasi-2D silicon structures based on ultrathin Me_2Si (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) films / D. B. Migas [et al.] // Surface Science. – 2018. – Vol. 670. – P. 51–57.
5. Stability of 2D Alkaline-Earth Metal Silicides, Germanides and Stannides / A. Yu. Alekseev [et al.] // International Journal of Nanoscience. 2019. – Vol. 18, № 03n04. – P. 1940013.
6. Structural stability and electronic properties of 2D alkaline-earth metal silicides, germanides, and stannides / A. Y. Alekseev [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. 2020. – Vol. 59. – P. SF0801.
7. Kresse, G. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmьller // Computational Materials Science. – 1996. – Vol. 6, № 1. – P. 15–50.
8. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical review letters. – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865.
9. Seifert, G. Stability of metal chalcogenide nanotubes / G. Seifert, T. Köhler, R. Tenne // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Vol. 106, № 10. – P. 2497–2501.
10. Origin of the strain energy minimum in imogolite nanotubes / S. U. Lee [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115, № 13. – P. 5226–5231.

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ Al_2O_3 С УГЛЕРОДОМ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Н. А. Алексеенко[1], М. Н. Коваленко[2], Л. В. Маркова[1], А. П. Зажогин[2]

[1)] Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа» ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Беларусь
e-mail: alekseenkon@rambler.ru
[2)] Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, email: zajogin_an@mail.ru

Исследованы процессы образования нанодисперсных порошков Al_2O_3 с углеродом в электрической дуге постоянного тока при воздействии дугового разряда между электродом из алюминиевого сплава Д16Т и угольным электродом в атмосфере воздуха. Исследовано влияние силы тока дуги на плазменно-дуговой синтез алюминий-углеродного материала, прекурсора для получения полых наночастиц Al_2O_3. Оценены температуры дуги и области образования Al_2O_3 по эмиссионным спектрам Cu и субоксидов AlO в зависимости от силы тока дуги.

Ключевые слова: Al_2O_3; субоксиды AlO; электрическая дуга постоянного тока; температура дуги; температура области образования субоксидов алюминия.

PROCESSES OF FORMATION OF NANODISPERSE Al_2O_3 POWDERS WITH CARBON IN A DC ELECTRIC ARC

N. A. Alekseenko[1], M. N. Kovalenko[2], L. V. Markova[1], A. P. Zazhogin[1]

[1)] State scientific institution "Institute of powder metallurgy named after academician O. V. Roman" 41 Platonov str., 220005, Minsk, Belarus, e-mail: alekseenkon@rambler.ru
[2)] Belarusian state University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Belarus
Corresponding author: zajogin_an@mail.ru

The processes of formation of nanodisperse Al_2O_3 powders with carbon in a DC electric arc under the influence of an arc discharge between an aluminum alloy D16T electrode and a carbon electrode in the air atmosphere are studied. The effect of the arc current on plasma-arc synthesis of aluminum-carbon material, a precursor for the production of hollow Al_2O_3 nanoparticles, was studied. The arc temperatures and the Al_2O_3 formation region were estimated from the emission spectra of Cu and AlO suboxides depending on the arc current strength.

Key words: Al_2O_3; AlO suboxides; DC electric arc; arc temperature; temperature of the area of formation of aluminum suboxides.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нанопорошковые (НП) технологии являются одними из самых распространенных направлений в нанотехнологиях. Получаемые с их помощью НП, находят применение в электронике, медицине, биологии, химическом катализе и других областях науки и техники, а также используются для конструирования объемных изделий. Поэтому развитие методов синтеза наночастиц (НЧ) с требуемыми свойства-

ми, главными из которых являются размер, форма, химический состав, структура и степень агломерации НЧ, является очень важной практической задачей [1].

Основная проблема технологии наноматериалов – сохранение у элементов структуры химического состава и размеров, позволяющих относить их к наноструктуре. При взаимодействии с окружающей средой могут наблюдаться нежелательные химические превращения, агрегация и рост элементов структуры за пределы наноразмеров, приводящие к потере их уникальных свойств.

В современной промышленности широко используется керамика на основе Al_2O_3 в качестве конструкционного материала, обладающего рядом уникальных свойств, таких как высокая механическая прочность и твердость, термостойкость, химическая инертность, изоляционные свойства. Другим важным приложением материалов из оксидов алюминия является создание на основе полых наночастиц Al_2O_3 различных каталитически активных комплексов для науки, медицины и экологии. Полые наночастицы являются уникальной платформой для создания систем доставки лекарств к нужным клеткам.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Одним из перспективных методов получения полых наночастиц оксидов алюминия является плазмен-но-дуговой синтез алюминий-углеродного материала (прекурсора для получения полых наночастиц Al_2O_3) при использования электрической дуги постоянного тока между электродами из сплавов алюминия и углерода в атмосфере воздуха. На второй стадии проводят отжиг синтезированного материала, в кислородсодержащей среде при атмосферном давлении и температуре 400–950 °С в течение одного часа. Данный метод позволяет получать частицы размерами от десятков нанометров до размеров атомных кластеров, а используя электроды из разных материалов – получать частицы сплавов, например, был получен сплав меди с никелем.

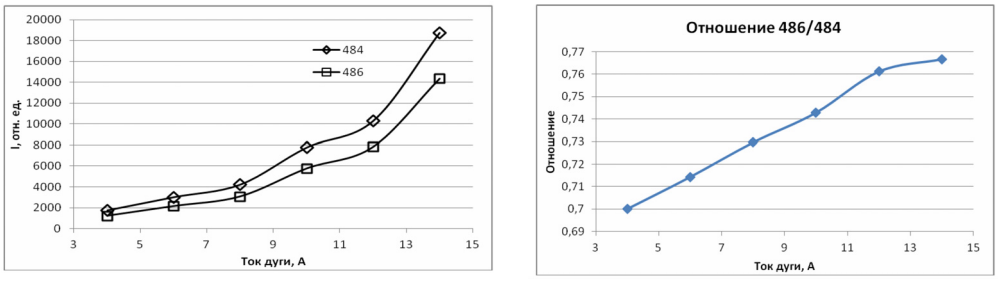
Цель работы состояла в том, чтобы определить условия получения нанопорошков алюминий-углеродного материала (прекурсора) оксидов алюминия при воздействии электрической дуги постоянного тока.

В настоящей работе исследования проводили на экспериментальной установке ЭМАС 200Д (пр-во ЗАО «Спектроскопические системы» РБ г. Минск). Спектрометр состоит из трех основных элементов: источника возбуждения спектра, спектрального прибора и регистрирующей части. Анализируемое вещество, помещенное на держатель, с помощью дуги переменного тока переводится в парообразное состояние и возбуждается свечение его паров. Излучение направляется в спектральный прибор, который пространственно разделяет монохроматические составляющие и располагает их в упорядоченную систему по длинам волн. Спектр исследуемого вещества регистрируется с помощью фотодиодной линейки [2]. Вместо традиционного спектрографа, используемого в атомно-эмиссионной спектроскопии, в данной установке используется монохроматор МДР-23, работающий в режиме полихроматора, производящий разложение анализируемого излучения в спектр и проектирующий участок спектра в спектральном интервале 34 нм на детектор. В качестве приемника излучения используется ОМА – оптический многоканальный анализатор. Детектор разработан на основе 1024 элементной фотодиодной линейки регистрирующей исследуемый сигнал. Ширина каждого фотодиода 25 мкм. В монохроматоре используется дифракционная решетка с числом штрихов 1200 штр/мм, фокусное расстояние –

600 мм, обратная линейная дисперсия – 1,3 нм/мм. Электронный узел детектора предназначен для приема и оцифровки сигнала с фотодиодной линейки и дальнейшей передачи его в управляющую ЭВМ. С целью снижения шумов фотодиодная линейка охлаждается холодильником на эффекте Пельтье. Питается ОМА от стандартного 220 В напряжения через специальный блок питания. Источником возбуждения спектров служит универсальный генератор UBI-1. Управление режимом регистрации и вывод информации об исследуемом спектре производится с помощью персональной ЭВМ. Программа обеспечивает вычитание первоначально зарегистрированных шумов линейки из суммарного сигнала, регистрируемого после регистрации шумов. Время пересылки зарегистрированной информации одного съема могло меняться от 0,6 с и выше. Общее время регистрации определяется количеством съемов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика образования субоксидов AlO в плазме электрического разряда исследована нами с использованием наиболее интенсивных электронно-колебательными полос AlO в эмиссионных спектрах с длинами волн AlO (484,21 нм) и (486,5 нм), при времени горения дуги 15 с (25 съемов по 0,6 с). На рисунке 1а приведены зависимости интенсивности полос AlO от силы тока, а на рисунке 1б отношение интенсивности полосы AlO (486,5 нм) к полосе AlO (484,21 нм).



а *б*

Рисунок 1. – Зависимость интенсивности (*а*) и отношения (*б*) полос AlO от силы тока электрической дуги постоянного тока

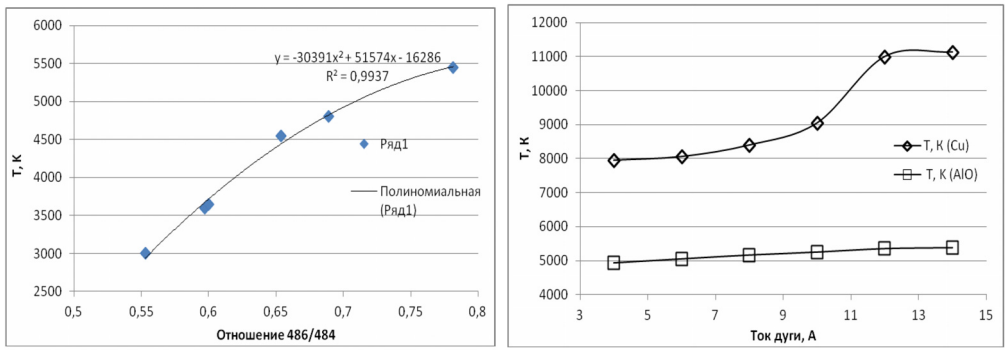
Образование оксидов алюминия ограничивается строго определенным диапазоном термодинамических параметров: давлением, температурой, концентрацией продуктов диссоциации в газовой фазе и наличием или отсутствием конденсированной фазы. При температуре более 4800 К обеспечивается практически полная диссоциация оксида алюминия Al_2O_3 до оксидов AlO и Al_2O. Ниже 3000 К степень диссоциации Al_2O_3 составляет менее 1 %. По данным экспериментов, оксид алюминия Al_2O_3 при плавлении (при $T > 3700$ К) распадается на ионы AlO^+ и AlO^-. Температура кипения AlO 2253 К, а температура разложения 4400 К.

Спектры излучения молекул, как правило, удаётся наблюдать и анализировать при температурах плазмы не выше $T_{max} \approx 8000–12000$ К. В то же время по оценкам, выполненным на основе отношения интенсивностей спектральных линий Cu (510 нм) к Cu (515 нм), электронная температура на оси рассматриваемой плазменной струи оказывается не ниже 8000–10000 К (см. рис.2, *б*) В таких условиях присутствие в спектре молекулярной составляющей, быть может, и возможно, было бы объяснить неравновесностью плазмы но ввиду высокой электронной плотности,

подобное обстоятельство кажется маловероятным, по крайней мере, в керне струи ($n_e > 10^{17}$ см$^{-3}$). Поэтому в настоящей работе показано, что за молекулярное излучение в момент наибольшего энерговклада преимущественно ответственна периферийная область. Таким образом, молекулы оказываются полезны в первую очередь для анализа относительно холодных зон.

Молекулярный спектр сложнее атомного, это связано с тем, что к энергетическим уровням электронного состояния добавляются уровни, отражающие дополнительные степени свободы колебательного и вращательного движения молекулы, что приводит к появлению огромного множества близко расположенных линий и формированию из них молекулярных полос. Положительной особенностью такого усложнения является то, что группировка молекулярных линий не хаотична, а происходит по определённым правилам, отражающим состояние дополнительных молекулярных движений – вращения и колебания. Еще одна важная особенность заключается в том, что тяжёлые частицы и свободные электроны плазмы влияют на вращение и колебание молекулы с разной степенью эффективности. Поэтому количественная оценка интенсивности этих движений позволяет получить информацию о состоянии плазмы на периферии струи.

В случае регистрации спектрально неразрешенной структуры молекулярного излучения использование температурных методов, аналогичных методу «больцмановской экспоненты», не представляется возможным. Вместо этого температура находится посредством сопоставления экспериментально наблюдаемого излучения с моделируемым аналогом, в котором производится последовательный подбор значений колебательной и вращательной температур до тех пор, пока не будет достигнуто наилучшее (и при этом удовлетворительное) совпадение с экспериментальным спектром. В настоящей работе для оценки температуры периферийной части плазмы, где происходит формирование радикалов AlO использованы результаты работ [3, 4]. Совместные результаты анализа литературных результатов приведены на рис. 2, *а*. С использованием полученного выражения для определения температуры области образования AlO (приведенного на графике 2, *а*) на рис. 2, *б* представлены результаты расчета температуры периферийной области электрической дуги.



а *б*

Рисунок 2. – *а* – Зависимость температуры плазмы от отношения интенсивности полос 486 нм к 484 нм радикалов AlO; *б* – зависимость температуры дуги и области образования субоксидов алюминия от тока дуги

Следует отметить, что содержание нитрида в плазме очень мало, что, по-видимому, связано с более низкой его термической устойчивостью. Нитрид алюминия сублимирует, без плавления, при температуре, равной 2723 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показывают полученные нами экспериментальные результаты по активированию процесса получения из газовой фазы нанодисперсных порошков Al_2O_3 с углеродом в электрической дуге постоянного тока, целесообразно использовать низкотемпературную плазму, создаваемую с помощью электрического разряда в реакционной газовой среде. Исследования влияние силы тока дуги на плазменно-дуговой синтез алюминий-углеродного материала, прекурсора для получения полых наночастиц Al_2O_3 показало, что с увеличением силы тока от 4 до 14 А количество продукта увеличивается почти на порядок, несмотря на конкурирующие процессы диссоциации AlO при увеличении температуры от 5000 до 5500 К.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ильин, А.П. К вопросу о механизме высокотемпературного химического связывания азота воздуха / А.П. Ильин, Л.О. Роот. // Вестник науки Сибири. Серия 3. Химия – 2011. - №1 (1). - С.91–96.
2. Разработка и применение спектральных приборов с многоканальными фотоприемными устройствами / Я.И. Дидковский [и др.] // Вестник БГУ. Сер. 1. - 2013. - №3: – С. 20–24.
3. Особенности радиального распределения параметров плазмы начального участка сверхзвуковой струи, фор-мируемой импульсным капиллярным разрядом / А.С. Пащина [и др.] // Прикладная физика, - 2016. - № 2. - С. 29–35.
4. γ-Al_2O_3 nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids: A plasma analysis / J. Lam [et al.] //Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – P. 963–967.

МИКРО- И НАНОЧАСТИЦЫ ВОССТАНОВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ, ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ В ПОРОШКОВЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ

М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко, О. А. Титенков

Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого, пр-т Октября, 48, 246746, г. Гомель, Беларусь, e-mail: alexeenko@gstu.by, marwan.ye2@gmail.com

Проведены исследования особенностей структурообразования композиционных неорганических материалов, формируемых на основе диоксида кремния, а именно – пирогенного кремнезёма марки А-300 (техническое название – аэросил). Отдельно рассмотрена возможность получения металлокерамических материалов состава SiO_2:Cu°. Основной целью проводимых исследований являлось изучение возможности улучшения однородности распределения вводимых веществ-допантов по поверхности SiO_2-глобул, образующих каркас ксерогеля. Указанная цель достигалась за счёт однородности распределения легирующих солей (на примере нитрата меди) ещё на стадии формирования золя, который переводился в состояние ксерогеля в результате последовательной термообработки в контролируемой газовой среде (на воздухе или осушенном водороде). Конечная форма образцов представляла собой или микропорошки, или таблетированные заготовки, полученные на их основе – диаметром порядка 12,5 мм и фазового состава SiO_2:CuO и SiO_2:Cu.

Ключевые слова: ксерогель; микропорошки; термообработка; газовая среда; восстановление, морфология поверхности.

MICRO - AND NANO-PARTICLES OF RECOVERED METALS LOCALIZED IN THE POWDER OF SILICATE MATRICES

M. F. S. H. Al-Kamali, A. A. Alexeenko, O. A. Titenkov

Sukhoi State Technical University of Gomel, October av., 48, 246746, Gomel, Belarus,
Corresponding author: M. F. S. H. Al-Kamali (marwan.ye2@gmail.com)

Studies of the structure formation features of composite inorganic materials formed on the basis of silicon dioxide, namely, pyrogenic silica of the A-300 brand (technical name - aerosil). The possibility of obtaining metal-ceramic materials of SiO_2:Cu°composition is considered separately. The main purpose of the research was to study the possibility of improving the uniformity of the distribution of injected dopants on the surface of SiO_2 globules forming the xerogel framework. This goal was achieved due to the uniformity of the distribution of alloying salts (for example, copper nitrate) at the stage of sol formation, which was converted to the state of xerogel as a result of sequential heat treatment in a controlled gas environment (air or dried hydrogen). The final shape of the samples was either micro-powders or tablet-shaped blanks obtained on their basis - with a diameter of about 12.5 mm and a phase composition of SiO_2:CuO и SiO_2:Cu°.

Key words: xerogel; micro-powders; heat treatment; gas medium; restoration, surface morphology.

ВВЕДЕНИЕ

Основной целью проведенных научных исследований являлось изучение технологического процесса получения пористых SiO_2-матриц, сформированных золь-гель методом на основе водной дисперсии аэросила марки А-300. В результате исследований было проведено изучение структурных и фазовых превращений для композиционных материалов разработанного состава, протекающих под действием термообработки в контролируемых газовых средах. Исследования в указанном направлении проводились на том основании, что пирогенный кремнезём является химически нейтральным материалом и может быть достаточно успешно применён при получении инертных матриц-носителей ряда веществ (в нашем случае в качестве исходного вещества-допанта выступал нитрат меди). Последующая термическая обработка таких материалов (ксерогелей, содержащих нитрат меди Cu(II)) в контролируемой газовой среде позволяла проводить реакции химической трансформации соли меди в её оксид или восстановленное до металла состояние без реакции взаимодействия с SiO_2-матрицей. Подобные методы прямого восстановления в водороде солей металлов до состояния наночастиц описаны в работе [1]. Фактически, в структуре системы открытых и закрытых пор ксерогеля, как в нанореакторах, осуществлялись реакции по получению оксида или металлической меди с последующей локализацией формирующейся фазы в виде агломератов микро- и наночастиц соответствующих соединений металла. В частности, в работе [2] достаточно эффективно на основе мезопористого материала типа кремнезём SBA-15, обладающего гексагонально-упорядоченным массивом цилиндрических пор диаметром d = 6–27 нм, по модифицированной золь-гель технологии был реализован синтез наночастиц железа (в порах

SBA-15) путём трансформации хлорида железа (III) в его оксид и восстановление до металла в токе водорода при 600 °С.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На первом этапе технологического процесса синтеза конечных функциональных материалов проводилось формирование золя, потом геля на его основе и, соответственно, ксерогеля. Вещества-допанты вводились в жидкий золь в виде водорастворимых солей заданной концентрации (в нашем случае использовался нитрат меди). Гелирование золя (чистого и содержащего медь) осуществлялось в открытых пластиковых формах на воздухе. Сушка сформировавшихся гелей проводилась в вентилируемом термошкафу при $T = 50$ °С. Для гомогенизации распределения веществ-допантов по объёму конечных изделий было предложено проводить размалывание ксерогельных заготовок до порошков микронного и субмикронного размеров. Предполагалось, что. в общем случае, на их основе возможно получить композиционные заготовки различного геометрического профиля – путём компактирования с применением метода одноосного прессования. В процессе проведения синтеза соединений меди заданного стехиометрического состава, сформированные ксерогели подвергали поэтапной термообработке на воздухе, а затем в среде осушенного водорода (степень чистоты газа соответствовала марке «осч»). Таким образом, в итоге осуществлялся синтез композиционных материалов состава SiO_2:Cu^o, которые получались в виде ксерогельных заготовок, переводимых в дальнейшем путем размола в состояние высокодисперсных микропорошков. При компактировании материалов методом одноосного прессования в качестве связки применялся водный раствор поливинилового спирта концентрацией 3–6 масс. % (концентрация зависела от типа конечного изделия и режима прессования). Диаметр таблеток соответствовал 12,5 мм, а толщина – 5 мм (варьировании толщины составляло от 3 мм до 10 мм). Таблетки предназначались для изучения микробиологических свойств синтезированных материалов. Предполагалось, что для микропорошков разработанного состава локализация агломератов наночастиц Cu° в структуре ксерогеля (в т.ч. и системе закрытых пор) может эффективно повлиять на стабилизацию их антибактериальных свойств – в результате уменьшения механизмов их естественного окисления. Подобные исследования по зависимости биомедицинских свойств наночастиц металлов от условий их стабилизации в различных матрицах-носителях (в т.ч. цеолитах, ксерогелях и силикагелях), проводились в работе [3]. Было показано, что изменение топологии связи атомов на поверхности приводит к изменению их химических потенциалов и, как следствие, общей химической реакционной способности и каталитических свойств синтезируемых композиционных материалов [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа изучались фазовые превращения, протекающие в материалах разработанного состава, а методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) – изменение морфологии поверхности внутри синтезированных ксерогельных заготовок. Установлено, что восстановленная медь, фактически, модифицирует внутреннюю структуру ксерогеля, образуя т.н. «покрытие» по всей поверхности SiO_2-глобул. Наблюдаемый эффект, вероятно, связан с высокой концентрацией нитрата меди, вводимого в исходный SiO_2-золь (соотношение атомов

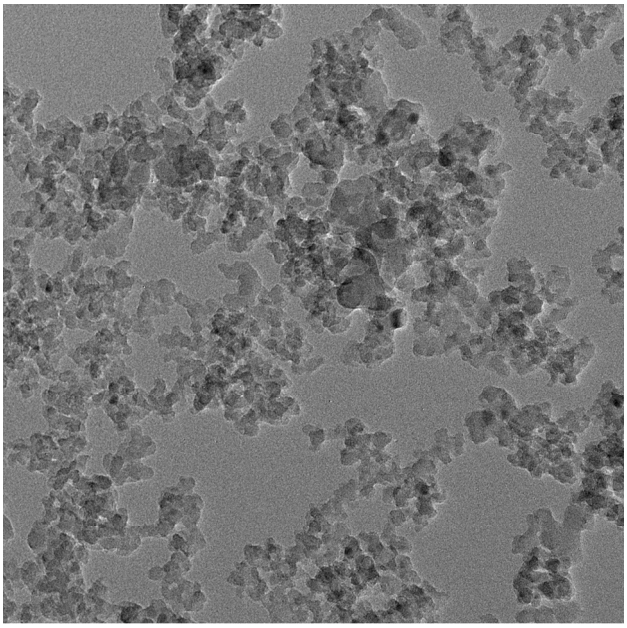


Рисунок – ПЭМ-изображение для микропорошка ксерогеля состава SiO_2:CuO, сформированного на основе золя из водной дисперсии аэросила марки А-300, содержащего нитрат меди концентрацией: 1 г нитрата меди на 70 мл золя. Ксерогель был обработан на воздухе при T = 800 °С в течение 1 ч

Si:Cu=1:1, 2:1, 3:1, 4:1 и т.д.), а также высокой сорбционной способностью самой ксерогельной матрицы [1–3].

В общем случае, как для оксида меди, так и для его восстановленной до металла формы, наблюдалась достаточно однородная картина распределения веществ-допантов по внутренней структуре SiO_2-каркаса ксерогеля. Необходимо отметить, что отдельного образования микро- и наночастиц при указанном разрешении исследования морфологии поверхности ксерогелей методом СЭМ не обнаружено, однако восстановленная медь, вероятно, формирует 2D-покрытие по всей внутренней поверхности ксерогеля. Так, авторами работы [4] продемонстрирована возможность управления химическими связями на поверхности наночастиц благородного металла (для Ag°). Нельзя исключать, что это покрытие может иметь структуру, сформировавшуюся из агломератов частиц металла нанометрового размера, что будет являться целью наших последующих исследований. Гипотезу о формировании системы «ядро-оболочка» подтверждают данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученные для композиционных материалов состава SiO_2:CuO (см. рисунок). Также интересны конечные функциональные (сенсорные) свойства подобных материалов, проявляемые, например, для пористых стёкол, содержащих наночастицы серебра [5].

Видно (см. рисунок), что оксид Cu (II) частично встраивается в структуру кремний-кислородного каркаса ксерогеля (частицы с затемнёнными областями), формируя локальные системы типа «ядро-оболочка» (ядро представлено в виде SiO_2-глобулы).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в общем случае, наночастицы металлов в матрице ксерогеля представляют собой наноструктурированные объекты, обладающие высокой химической и «проникающей» активностью относительно протекания термически стимулированных поверхностных реакций. Относительно термодинамики таких процессов наибольшую сложность представляет проблема установления границы протекания фазовых превращений для веществ-допантов, связанная с валентным состоянием поверхностных и приповерхностных атомов, находящихся в химически инертной матрице-носителе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Порозова, С.Е. Получение наночастиц и наноматериалов: учеб. пособие / С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2010. – 135 с.
2. Арбенин, А.Ю. Синтез наночастиц железа в порах мезопористого кремнезема SBA-15 и анализ химического состава / А.Ю. Арбенин, Е. Г. Земцова, В.М. Смирнов. – Вестник СПбГУ. – 2012. - Сер. 4., вып. 4. – С. 136–138.
3. Андрусишина, И.Н. Наночастицы металлов: способы получения, физико-химические свойства, методы исследования токсикологичности / И.Н.Андрусишина // Современные проблемы токсикологии. - 2011. - №3. – С.5–14.
4. Оленин, А.Ю. Химическое модифицирование поверхности наночастиц серебра. Получение частиц-янусов / А.Ю. Оленин // Рос. нанотехнол. – 2014. – Т.9, № 9-10. – С. 19–24.
5. Porous glasses with silver nanoparticles as the sensitive material for sensors to measure the index of refraction of analytes / A.S. Pshenova [et al.] // Journal of Optical technology. - 2016. - V. 83, № 7. - P. 438–440.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ Al_2O_3 И AlN ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА АЛЮМИНИЙ СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Х. Баззал[1], Н. А. Алексеенко[2], Е. С. Воропай[1], М. Н. Коваленко[1], М. П. Патапович[1], А. П. Зажогин[1]

[1)] Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, e-mail: zajogin_an@mail.ru

[2)] Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа» ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Беларусь e-mail: alekseenkon@rambler.ru

Изучено влияние количества сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектрометрии (спектрометр LSS-1). При проведении экспериментальных исследований установлено, что наибольшая интенсивность полос субоксида AlO молекул AlN наблюдается при 40–50 последовательных сдвоенных импульсов в серии. С использованием интервала 10 мкс проведено исследование процесса образования нанопорошков Al_2O_3 и AlN от количества импульсов. Для получения продуктов, образующихся при взаимодействии ионов алюминия с кислородом и азотом воздуха, использовался закрытый стеклянный бюкс, куда помещалась мишень из алюминия. Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения преимущественно составил 30–40 нм, частицы собраны в агломераты. Методами КР показана возможность получения активных форм оксидов алюминия и продуктов взаимодействия с кислородом и азотом воздуха в лазерной плазме, осаждаемых на стеклянную поверхность.

Ключевые слова: оксидированные нанопорошки Al, Al_2O_3; субоксиды AlO; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия; многозарядные ионы; сдвоенные лазерные импульсы.

SPECTRAL STUDIES OF THE FORMATION OF Al_2O_3 AND Al NANOPOWDERS WHEN EXPOSED TO ALUMINUM BY A SERIES OF TWIN LASER PULSES IN THE AIR ATMOSPHERE

Kh. Bazzal[1], N. A. Alekseenko[2], E. S. Voropay[1], M. N. Kovalenko[1], M. P. Patapovich[1], A. P. Zazhogin[1]

[1)] Belarusian state University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Belarus
[2)] State scientific institution "Institute of powder metallurgy named after academician O. V. Roman", 41 Platonov str., 220005, Minsk, Belarus
Corresponding author: A. P. Zazhogin (zajogin_an@mail.ru)

The influence of the number of dual laser pulses on the targeted formation of the component and charge composition of laser plasma by laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer) was studied. During experimental studies, it was found that the highest intensity of AlO suboxide bands of AlN molecules is observed at 40–50 consecutive double pulses in a series. Using an interval of 10 mks, the process of formation of Al_2O_3 and AlN nanopowders from the number of pulses was studied. To obtain products formed by the interaction of aluminum ions with oxygen and nitrogen in the air, a closed glass bux was used, where an aluminum target was placed. The size of the primary particles measured by electron microscopy high resolution mostly made up of 30-40 nm, the particles are collected in agglomerates. The possibility of obtaining active forms of aluminum oxides and products of interaction with oxygen and nitrogen of air in laser plasma deposited on a glass surface is shown by Raman methods.

Key words: oxidized nanopowders Al, Al_2O_3; AlO suboxides; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry; multicharged ions; dual laser pulses.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим особым свойствам, таким, как значительно более низкая по сравнению с обычными дисперсными материалами температура спекания и плавления, повышенная химическая активность в процессах окисления, электровзрывные нанопорошки металлов нашли применение в производстве керамических материалов в качестве реагентов, компонентов и добавок при спекании [1-3]. При изучении НП алюминия как активатора спекания промышленного порошка АСД-4 установлено [1], что с увеличением массовой доли НП алюминия снижается температура спекания (до 450…500 °С), растет микротвердость (с 325 МПа для образцов АСД-4 до 450 МПа для АСД-4 + НП алюминия), степень усадки повышается до 60 %. Причиной такого эффекта является диффузионный механизм спекания, при котором НП алюминия в отсутствие химического взаимодействия при нагревании проявлял повышенную диффузионную подвижность, а также дисперсное упрочнение спеченных образцов за счет увеличения массовой доли оксидов алюминия, внесенных с НП алюминия.

Хорошие результаты были получены в системе Al_2O_3–Al при использовании комбинированной добавки, содержащей наряду с металлическим алюминием его оксид [1–3]. Такая комбинация добавок дала возможность, не вводя посторонних примесей, получить довольно плотную керамику. При содержании металла и оксида в виде до-

бавки суммарно до 5 мас. % микротвердость материала (α-Al_2O_3) составила 16370 МПа, прочность на изгиб – 110,2 МПа [1].

Для получения НП с минимальной загрязненностью и с точки зрения универсальности используемого для мишеней сырья (крупные порошки и их смеси, металлы и сплавы, смеси металлов и неметаллов) наиболее универсальными методами являются испарение лазерным излучением и пучком электронов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Лазерная абляция твердых тел наносекундными импульсами умеренной интенсивности используется во многих научных и практических приложениях. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку [4, 5].

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанокластеров алюминия и соединений алюминия, типа AlO и AlN для использования в технологиях получения нанопорошков оксидов и нитридов алюминия.

В большинстве исследований двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектрометрии (ЛАЭС) используется коллинеарная, или коаксиальная, конфигурация совмещения, когда первый и второй лазерные импульсы фокусируются в одном и том же положении на поверхности образца. Такая конфигурация наиболее удобна для получения нанопорошков, поскольку она наиболее пригодна для ориентации лазерных факелов направляемых как на подложку, так и в объем прибора.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (СП ЛОТИС ТИИ, Минск). В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемыми энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0–100 мкс) излучения. Длительность импульсов $\approx$ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировали на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с кислородом радикала AlO и азота AlN изучена нами по эмиссионным спектрам этих молекул при воздействии серии сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень. Наиболее интенсивными электронно-колебательными полосами в эмиссионных спектрах AlO является полоса с длиной волны 484,21 нм и AlN (507,8 нм), а линий ионов Al II (466,3 нм), Al III (452,92 нм), N II (399,5 нм).

Динамика образования ионов Al, радикала AlO и наночастиц AlN исследована при воздействии серий (120 импульсов) сдвоенных лазерных импульсов на алюми-

ниевую мишень из алюминия марки АД1. Мишень размещалась в прямоугольной стеклянной кювете, размером 40×20×30 мм, накрытой крышкой. При проведении экспериментальных исследований установлено, что наибольшая интенсивность полос наблюдается для интервала между импульсами 9–15 мкс. Результаты, полученные при энергии импульсов 52 мДж, и интервала между импульсами равном 10 мкс приведены на рис. 1. Номер суммы на рисунке представляет собой сумму десяти последовательных импульсов.

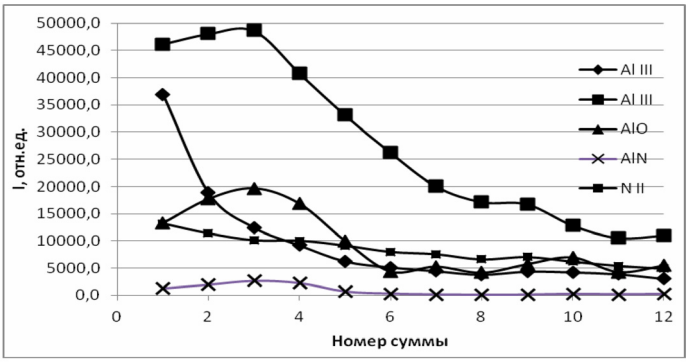


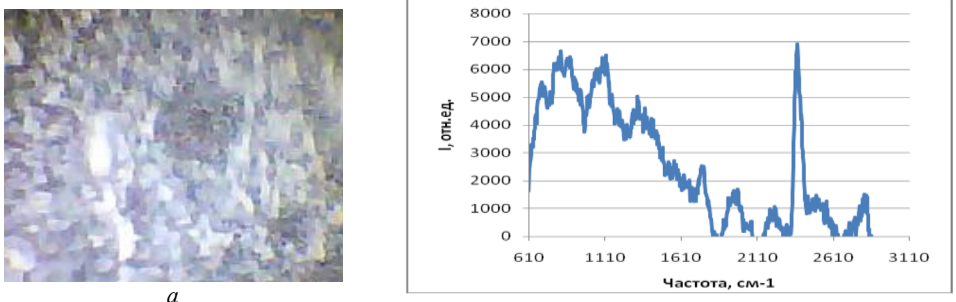
Рисунок 1. – Зависимость интенсивности линий ионов Al II (466,3 нм), Al III (452,92 нм), N II (399,5 нм) и полос AlO (484,22 нм) AlN (507,8 нм) от номера суммы)

Как видно из данных процесс образования радикалов AlO и наночастиц AlN существенно увеличивается при количестве импульсов до 50, а далее несколько уменьшается. Наличие резкого временного порога скорости образования радикалов AlO и наночастиц AlN указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого канала.

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, нанокластеров, фракталов, образовавшихся при воздействии на поверхность объекта излучения первого импульса, вторым импульсом излучения. При использований серий последовательных импульсов образуется микроканал, работающий как микросопло. Последние эффекты позволяют существенно уменьшить размеры продуктов абляции, образующихся на выходе из сопла, в результате быстрого охлаждения в расширяющемся облаке, вплоть до нанометровых. Образование нанопорошков оксида алюминия с минимальным размером частиц (размером 10–60 нм) достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного турбулентного перемешивания образующихся продуктов. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы.

Для получения аэрозолей Al и продуктов, образующихся при взаимодействии ионов алюминия с кислородом и азотом воздуха, использовался закрытый стеклянный бюкс, куда помещалась мишень из алюминия марки АД1. Для оценки возможности практического получения нанопорошков были использованы энергия импульсов 52 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из

50 сдвоенных импульсов в течение 10 минут. Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность стеклянной пластинки, установленной в стороне от лазерного факела, использовали разработанный светосильный КР спектрометр с гибридной ПЗС системой регистрации [4]. Для снимков продуктов использовался микроинтерферометр Линника МИИ-4 (увеличение 300 раз). Данные проведенных исследований представлены на рис. 2.



а *б*

Рисунок 2. – *а* – Снимок продуктов осаждения; *б* – спектр КР от продуктов в серой точке

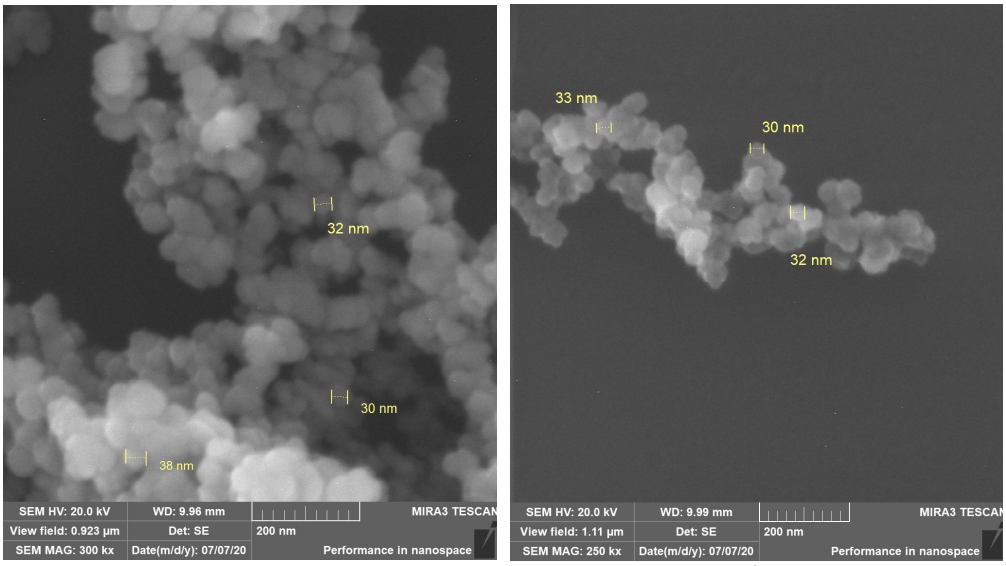
Продукты, осевшие на подложку, как видно из снимка агломератированы и слабо взаимодействуют с поверхностью. Об последнем факте свидетельствует то, что под действием пучка зеленого лазера ($\lambda = 532$ нм) мощностью 20 мВт через несколько десятков секунд сигнал пропадал (серое место на снимке). В спектре КР наблюдаются линии различных продуктов взаимодействия ионов алюминия с воздухом (область 600–2300 $см^{-1}$), а также сильная полоса 2370 $см^{-1}$ принадлежащая молекулам N_2, адсорбированным на Al_2O_3. Нитрогруппы на поверхности наночастиц, полученных плазменными методами, возникают в результате реакции оксида металла с оксидами азота, которые образуются во время перемешивания компонентов воздуха с плазмой. В перегретом облаке паров оксида металла азот и кислород воздуха, при недостатке кислорода, способны реагировать, образуя оксиды азота и приводя к появлению нитрогрупп в сконденсировавшихся наночастицах.

Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон бюкса), использовался сканирующий электронный микроскоп Изображения наночастиц и агломератов наночастиц, синтезированных при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава АД1, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа приведены на рис. 3. Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения преимущественно составил 30–40 нм, частицы собраны в агломераты. Частицы имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при двухимпульсной абляции мишени сериями из 50 последовательных сдвоенных импульсов и интервалах между импульсами $\Delta t \approx 10$–12 мкс достигается максимальное увеличение концентрации нанопорошков оксида алюминия. Основной вклад в изменение интенсивности спектральных линий вносит взаимодействие второго импульса с продуктами конденсации, образующимися в канале после воздействия первого импульса. При увеличении количества импульсов в серии выше

определенного уровня (50–60) скорость процессов образования оксидов и нитридов алюминия уменьшается примерно в 4–5 раз, что связано с возможным изменением формы, а именно глубины канала. Нанопорошки оксида алюминия, преимущественно имеют размер 30–40 нм.



а *б*

Рисунок 3. – Изображения наночастиц и агломератов: *а* – на дне; *б* – в стороне

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов. А.П. Ильин [и др.] - Томск. Изд-во Томского полит. Университета, 2012. – 196 с.
2. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев - М., 2005. – 416 с.
3. Баззал, Х., Исследование процессов образования нитрида алюминия в плазме в зависимости от угла падения лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава Д16Т в атмосфере воздуха / Баззал Х., Фадаиян А.Р., Зажогин А.П. //Ж. Белгосуниверситета, физика.-2017. - №1. – С.34–42.
4. Бураков В.С., Боханов А.Ф., Неделько М.И., Тарасенко Н.В. Изменение ионизационного состояния приповерхностной лазерно-индуцированной плазмы алюминия в двухимпульсных режимах абляции. // Квантовая электрон. – 2003. - Т.33, №12. - С.1065–1071.
5. Коваленко, М.Н. Разработка и применение спектральных приборов с многоканальными фотоприемными устройствами / Я.И. Дидковский, М.Н. Коваленко, А.А. Минько, М.Р. Последович // Вестник БГУ. Сер. 1. - 2013. - №3: – С. 20 – 24.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДИНИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА АЛЮМИНИЙ КОРОТКИМИ СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Х. Баззал[1], Н. А. Алексеенко[2], Е. С. Воропай[1], М. Н. Коваленко[1], Чинь Н. Х.[1], А. П. Зажогин[1]

[1)] Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь
e-mail: zajogin_an@mail.ru
[2)] Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа», ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Беларусь
e-mail: alekseenkon@rambler.ru

Изучено влияние количества сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектрометрии (спектрометр LSS-1). При проведении экспериментальных исследований установлено, что наибольшая интенсивность линий ионов Al III наблюдается при малом количестве, порядка 15 импульсов, последовательных сдвоенных импульсов в серии. С использованием интервала 10 мкс проведено исследование процесса образования оксидированных нанопорошков Al от энергии импульсов. Для получения аэрозолей Al и продуктов, образующихся при взаимодействии ионов алюминия с кислородом и азотом воздуха, использовался закрытый стеклянный бюкс, куда помещалась мишень из алюминия. Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения преимущественно составил 50–60 нм, частицы собраны в агломераты.

Ключевые слова: оксидированные нанопорошки Al, Al_2O_3; субоксиды AlO; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия; многозарядные ионы; сдвоенные лазерные импульсы.

SPECTRAL STUDIES OF THE PROCESSES OF FORMATION OF OXYGENATED ALUMINUM NANOPOWDERS WHEN EXPOSED TO ALUMINUM BY SHORT SERIES OF TWIN LASER PULSES IN THE AIR ATMOSPHERE

Kh. Bazzal[1], N. A. Alekseenko[2], E. S. Voropay[1], M. N. Kovalenko[1], Trinh N. H.[1], A. P. Zazhogin[1]

[1)] Belarusian state University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Belarus
[2)] State scientific institution "Institute of powder metallurgy named after academician O. V. Roman" 41 Platonov str., 220005, Minsk, Belarus
Corresponding author: A. P. Zazhogin (zajogin_an@mail.ru)

The influence of the number of dual laser pulses on the targeted formation of the component and charge composition of laser plasma by laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer) was studied. During experimental studies, it was found that the highest intensity of the lines of Al III ions is observed at a small number, about 15 pulses, of successive

double pulses in a series. Using an interval of 10 mks, the process of formation of oxidized al nanopowders from the energy of pulses was studied. To produce al aerosols and products formed by the interaction of aluminum ions with oxygen and nitrogen in the air, a closed glass bux was used, where an aluminum target was placed. The size of the primary particles measured by electron microscopy high resolution mostly made up of 50–60 nm, the particles are collected in agglomerates.

Key words: oxidized nanopowders Al, Al_2O_3; AlO suboxides; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry; multicharged ions; dual laser pulses.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из потенциально эффективных способов аккумулирования энергии является использование промежуточных энергоносителей, которые позволят также уменьшить затраты на экологию при распределении энергии. Удельные экономические показатели источников энергии на основе альтернативных в настоящее время значительно уступают аналогичным показателям традиционной энергетики, Это побуждает искать новые пути решения задач повышения эффективности, экономичности, надежности нетрадиционных источников энергии, снижения капитальных и эксплуатационных затрат и т.п. Не вызывает сомнения, что уже в ближайшей перспективе человечество будет вынуждено во всевозрастающих объемах использовать энергию возобновляемых источников энергии (ВИЭ), которые, как правило, расположены на значительном удалении от традиционных мест обитания людей и от мест потребления энергии. Эффективное освоение ВИЭ требует разработки технологий аккумуляции производимой ими энергии, а так же новых способов ее транспортировки к местам локализации потребителей энергии. Чрезвычайно перспективным материалом для решения этих задач может быть нанопорошок (НП) алюминия. В то же время стоит отметить, что НП металлов имеют повышенную химическую активность по сравнению с грубодисперсными и микронными порошками. Например, НП алюминия при температуре 80 °С реагирует с водой со взрывом, т.е. проявляет свойства щелочных металлов. НП металлов, полученные любым известным способом в среде аргона, водорода или смеси этих газов, являются пирофорными – воспламеняются при контакте с воздухом, поэтому пассивирование поверхности частиц является необходимой стадией в технологии производства нанопорошков [1–3].

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного излучения. При двухимпульсном лазерном воздействии при различных углах падения луча на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управления составом плазмы, направляемой на подложку [4, 5].

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al, которые могут быть использованы в технологии получения альтернативных источников энергии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛОТИС ТИИ»). Лазер может

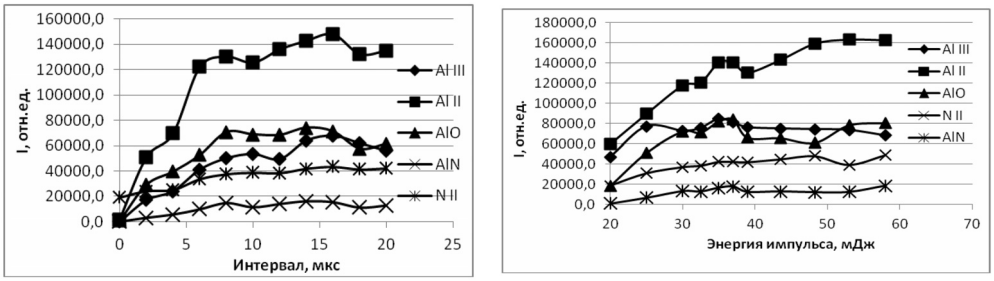
работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может меняться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм, при фокусном расстоянии объектива 104 мм.

Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с кислородом радикала AlO и нанокомплексов AlN изучена нами по эмиссионным спектрам этих молекул. Наиболее интенсивными электронно-колебательными полосами в эмиссионных спектрах AlO являются полосы с длинами волн 484,21 и 464,82 нм, а AlN (507,8 нм), а линий ионов: Al II (466,3 нм), Al III (452,92 нм), N II (399,5 нм).

Динамика образования ионов Al и нанокластеров AlN и AlO исследована при воздействии серий из 40 последовательных сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень из сплава АД1. Мишень размещалась в прямоугольной стеклянной кювете, размером 40×20×30 мм, накрытой крышкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные при энергии импульсов 40 мДж, приведены на рис. 1, *а*. При проведении экспериментальных исследований установлено, что наибольшая интенсивность полос наблюдается для интервала между импульсами 9–15 мкс. С использованием интервала 10 мкс нами проведено исследование процесса образования Al и нанокластеров AlN и радикалов AlO от энергии импульсов. Данные проведенных исследований приведены на рис. 1, *б*.



а *б*

Рисунок 2. – *а* –Зависимость интенсивности линий ионов Al II (466,3 нм), Al III (452,92 нм), O II (407,59 нм) и полосы AlO (484,22 нм) от: *а* – интервала между импульсами; *б* – энергии импульсов

Как видно из полученных данных, процесс образования нанокластеров AlN, радикалов AlO с увеличением энергии до 35–40 мДж увеличивается, а затем несколько уменьшается. При сопоставлении графиков на рисунке 1 обращает внимание хорошая корреляция между возрастанием интенсивности полос AlO и AlN и существенным уменьшением интенсивности линии Al III (452,92 нм). В то же время интенсивность линий ионов Al II (466,3 нм) постепенно увеличивается. Наличие резкого временного порога скорости образования радикалов AlO указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого микроканала [5, 6].

Исследования показали, что наблюдается очень сильная зависимость скорости образования нанокастеров алюминия и продуктов взаимодействия их с кислородом и азотом от количества последовательных сдвоенных импульсов (глубина микроканала).

Более детальные результаты исследований, полученные при использовании энергии импульсов равных 52 мДж, представлены на рис. 2.



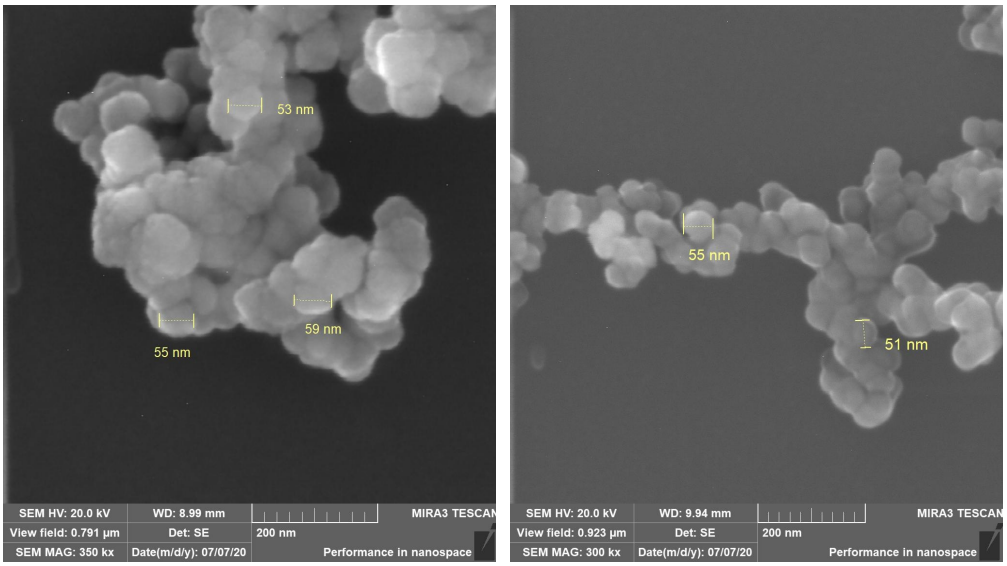
Рисунок 2. – Зависимость интенсивности линий ионов Al II (466,3 нм), Al III (452,92 нм), N II (399,5 нм), O II (407,59 нм) и полос AlO (484,22 нм) и AlN (507,8 нм) от количества импульсов

Наибольшая интенсивность линий, принадлежащих ионам Al III, наблюдается в интервале 1–15 импульсов, в то время как молекулы субоксида AlO и нанокластеры AlN и начинают эффективно образовываться при 7–10 импульсах. При меньшем числе импульсов (от 0 до 7) образование продуктов меньше, что может объясняться эффективным удалением частиц из пока еще мелкого кратера за счет конвективных потоков воздуха.

Картина плазмообразования в воздушной среде существенно усложняется из-за явления последействия, практически неизбежного при формировании глубоких отверстий сдвоенными импульсами, что вызывается накоплением аблированных микрочастиц и кластеров в атмосфере образующихся полостей. При этом воздействие последующего импульса, следующего через небольшой интервал времени, приводит к низкопороговому оптическому пробою воздуха, насыщенного микрочастицами металла, и появлению одновременно двух разнесенных в пространстве плазменных образований. Одним из них является обычный факел лазерной плазмы на аблируемой поверхности и затем – на дне формируемого отверстия, а другим – плазменно-пылевое облако, также возникающее на оси лазерного пучка, но отстоящее от поверхности на определенном расстоянии. В этом случае появление плазменно-пылевой области, отстоящей на определенное расстояние от поверхности, приводит, с одной стороны, к дополнительной экранировке, а, с другой, по видимому, более важной, к созданию высокотемпературного плазменного облака высокого давления, разлетающегося преимущественно по направлению отверстия. Для определения электронной температуры высокотемпературной плазмы методом Орнштейна были использованы ионные линии алюминия Al III (452,9 нм, $E_k = 20{,}55$ эВ) и Al III (360,16 нм, $E_k = 17{,}81$ эВ). Оценки температуры этой области сделанной с использованием этих ионных линий алюминия дают значения порядка 28000–30000 K. На выходе из микросопла плазменно-пылевая область расширяясь, начинает турбулент-

но перемешиваться. Температура этой области резко падает. Так как свечение AlO появляется при понижении температуры до определенного значения, то разумно предположить, что до этого момента температура была слишком высокой и все молекулы были в диссоциированном состоянии (температура разложения AlO – 4400 К). Последний эффект и обуславливает увеличение скорости образования продуктов взаимодействия атомов алюминия с воздухом после образования довольно глубокого микроканала. Следует отметить, что содержание нитрида в плазме очень мало, что, по-видимому, связано с более низкой его термической устойчивостью. Нитрид алюминия сублимирует, без плавления, при температуре, равной 2723 К [1].

Для оценки возможности практического получения нанопорошков были использованы энергия импульсов 52 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 15 сдвоенных импульсов на одну точку, в течении 10 минут. Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленной вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон бюкса), использовался сканирующий электронный микроскоп. Изображения наночастиц и агломератов наночастиц, синтезированных при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава АД1, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа приведены на рис. 3. Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения преимущественно составил 50–60 нм, частицы собраны в агломераты. Частицы имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.



а *б*

Рисунок 3. – Изображения наночастиц и агломератов: *а* – на дне; *б* – в стороне

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при двухимпульсной абляции мишени сериями из 15 последовательных сдвоенных импульсов и интервалах между импульсами $\Delta t \approx 10$–12 мкс достигается максимальное увеличение концентрации оксидированных нанопорошков алюминия. Основной вклад в изменение интенсивности спектральных линий вносит

взаимодействие второго импульса с продуктами конденсации, образующимися в канале после воздействия первого импульса. При увеличении количества импульсов в серии выше определенного уровня (10–20) скорость процессов образования Al III уменьшается примерно в 5 раз, что связано с возможным изменением формы канала. Нанопорошки Al, покрытые слоем оксида алюминия, преимущественно имеют размер 50–60 нм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов. А.П. Ильин [и др.] - Томск. Изд-во Томского полит. университета, 2012. – 196 с.
2. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев –М., 2005. – 416 с.
3. Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор). / М. К. Бернер, В. Е. Зарко, М. Б. Талавар // Физика горения и взрыва, – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 1–28.
4. Бураков В.С., Боханов А.Ф., Неделько М.И., Тарасенко Н.В. Изменение ионизационного состояния приповерхностной лазерно-индуцированной плазмы алюминия в двухимпульсных режимах абляции. // Квантовая электрон. – 2003. – Т.33, №12. – С.1065–1071.
5. Баззал, Х., Исследование процессов образования нитрида алюминия в плазме в зависимости от угла падения лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава Д16Т в атмосфере воздуха / Баззал Х., Фадаиян А.Р., Зажогин А.П. //Ж. Белгосуниверситета, физика. – 2017. – №1. – С.34–42.
6. Климентов В.И., Конов Т.В. Кононенко С.В., Даусингер Ф.. Особенности плазменной экранировки при абляционном формировании глубоких каналов высокоинтенсивным лазерным излучением. / Гарнов С.М. [и др.] // Квантовая электроника. – 1998. – Т.25, №1. – С.45–48.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР В ДВУХСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ НАСЫЩЕНИИ ИХ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДОЙ

Ю. Ю. Бачериков[1], П. М. Литвин[1], С. В. Мамыкин[1], О. Б. Охрименко[1], В. Ю. Горонескуль[1], С. В. Малюта[1,3], И. А. Даниленко[2], О. А. Горбань[2], А. В. Гильчук[3], А. Любчик[4], Я. Байова[5]

[1)] Институт физики полупроводников имени В.Е. Лашкарева НАН Украины, 03028, пр. Науки 41, Киев, Украина, e-mail: Yuyu@isp.kiev.ua
[2)] Донецкий физико-технический институт имени О.О. Галкина, НАН Украины, 0 3028, пр. Науки 46, Киев, Украина
[3)] Национальный технический университет Украины "КПИ им. Игоря Сикорского", 03506, пр. Победы 37, Киев, Украина
[4)] Lusófona University, IDEGI, Campo Grande, 376 1749-024 Lisboa, Portugal
[5)] ООО «Нанотехцентр»,Украина, 03680, ул. Кржижановского 3, Киев, Украина

Исследованы однослойные и двухслойные структуры на основе нанопорошков ZrO_2+3мол%Y_2O_3 с разными температурами прокаливания (400 ° и 700 °C), сформированные в условиях изостатического прессования. Обнаружен эффект появления потенциального барьера в двухслойной структуре с разным размером частиц ZrO_2 в каждом слое при её насыщении адсорбированной водой. Обсуждаются процессы, протекающие в этих структурах.

Ключевые слова: потенциальный барьер; двухслойная пористая структура; ZrO_2; гидратированный слой.

POTENTIAL BARRIER IN TWO-LAYER STRUCTURES BASED ON THE ZIRCONIUM OXIDE NANOPOWDERS WHEN SATURATED WITH ADSORBED WATER

Yu. Yu. Bacherikov[1], P. M. Lytvyn[1], S. V. Mamykin[1], O. B. Okhrimenko[1], V. Yu. Goroneskul[1], S. V. Malyuta[1,3], I. A. Danilenko[2], O. A. Gorban[2], A. V. Gilchuk[3], Y. Baiova[4], A. Lyubchyk[5]

[1)] V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, 41, prospect Nauky, 03028 Kyiv, Ukraine
[2)] Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, NAS of Ukraine, 46, prospect Nauky, 03028 Kyiv, Ukraine.
[3)] National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" 37 Peremohy Ave., Kyiv 03506, Ukraine
[4)] Lusófona University, IDEGI, Campo Grande, 376 1749-024 Lisboa, Portugal
[5)] Nanotechcenter LLC, Krzhizhanovsky str., 3, Kyiv 03680, Ukraine
Corresponding author: Yu. Yu. Bacherikov (Yuyu@isp.kiev.ua)

Single-layer and two-layer hydroelectronic devices based on ZrO_2 + 3 mol %Y_2O_3 nanopowders with different calcination temperatures (400 and 700 °C) were fabricated under isostatic pressing conditions. The effect of the appearance of a potential barrier in a two-layer structure with different particle sizes of ZrO_2 in each layer upon its saturation with adsorbed water was investigated both theoretically and experimentally.

Key words: potential barrier; two-layer porous structure; ZrO_2; hydrated layer.

ВВЕДЕНИЕ

Использование современных порошковых технологий для получения целого ряда разнообразнейших изделий находит всё более широкое распространение, в том числе, благодаря широкому использованию порошкообразных материалов в современных аддитивных (послойных) технологиях печати, включая стремительно развивающиеся 3D технологии.

Использование компактированых дисперсных материалов для получения барьерных структур, включающих несколько слоёв, подразумевает наличие в межчастичном пространстве этих структур пустот или пор, объём которых может быть дополнительно заполнен ещё одним материалом. При этом электрофизические свойства материала введённого в межчастичное пространство (МЧП), могут существенно меняться, в зависимости от размеров и геометрической конфигурации пустот (пор), размеров частиц и ряда других факторов, и эти изменения практически не изучены. Ещё менее изучена возможность использовать такие изменения в материале, инкапсулированном в МЧП.

Востребованность в таких структурах очень велика, так как они дают возможность управлять электрохимическими процессами в МЧП структуры, при заполнении этого пространства, например, электролитом.

Поскольку электрофизические свойства дисперсной среды и материала, помещённого в МЧП, взаимосвязаны, то для исследования зависимости свойств непосредственно материала, находящегося в МЧП, от размера частиц, наиболее оптимально в качестве дисперсного материала использовать диэлектрики, имеющие вы-

сокие значения диэлектрической проницаемости, большую ширину запрещенной зоны (E_g), и т.д. Одним из таких диэлектриков является диоксид циркония.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследованные в работе структуры были сформированы из нанопорошков диоксида циркония состава ZrO_2+3мол%Y_2O_3 и представляли собой цилиндрические образцы (таблетки). Порошки состава ZrO_2+3мол%Y_2O_3 были получены прокаливанием при двух температурах в течение 90 минут. При температуре 400 °С был получен порошок (ZrO_2-400), при 700°С порошок (ZrO_2-700). Структуры были изготовлены либо в виде одинарного слоя порошка ZrO_2-400 или ZrO_2-700, либо из двух слоёв (ZrO_2-400/700), где один слой состоял из порошка ZrO_2-400, второй - из ZrO_2-700. Общая толщина двухслойных структур составляла h=1 мм, каждого отдельного слоя 0,5 мм. Общая толщина однослойных структур – h=1 мм. Порошки состава ZrO_2 + 3 мол% Y_2O_3, синтезированные при температуре 400°С представляли собой тетрагональную модификацию диоксида циркония (ZrO_2-400) со средними размерами частиц d~8-10 нм с площадью удельной поверхности – 140 м^2/г, измеренной по методу БЕТ. При температуре 700°С был получен порошок (ZrO_2-700) также тетрагональной модификации, но со средними размерами частиц d~19–25 нм и площадью удельной поверхности 50 м^2/г. Удельная поверхность нанопорошков в компактированном (при 200 МПа) состоянии составляла – 122 м^2/г (ZrO_2-400) и 50 м^2/г (ZrO_2-700).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур ZrO_2-400/700 (рис.1) показало, что обезвоженные вследствие прогрева при T = 150°С структуры ZrO_2 электрический ток не проводят. Таким образом, регистрируемый электрический ток в исследуемых структурах обусловлен физически адсорбированной водой на поверхности частиц ZrO_2, при этом гидроксильные группы, оставшиеся на поверхности после прогрева ZrO_2, в токопереносе не участвуют.

Носителями заряда в дистиллированной воде являются, в основном, ионы гидроксила OH^- и протоны H^+ (ионы гидроксония – H_3O^+) [1]. Кроме того, при рассмотрении структур ZrO_2 необходимо учитывать, что присутствующая в структурах вода определённым образом структурирована. При адсорбции воды на поверхности частиц ZrO_2 образуется двойной электрический слой, состоящий из нескольких областей: слоя Штерна, диффузионного слоя и слоя свободной воды [2–4]. Соответственно полный скачок потенциала на межфазной границе есть сумма падений потенциала в указанных областях.

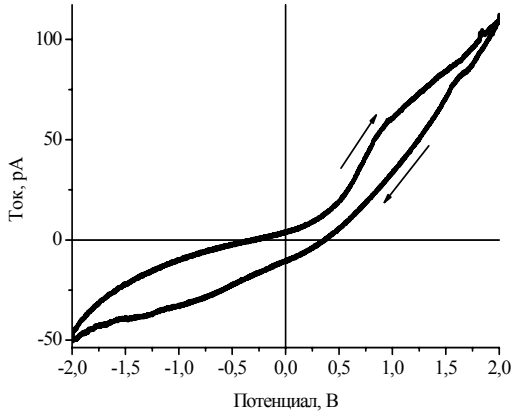


Рисунок – ВАХ структуры ZrO_2-400/700+H_2O

Сравнение ВАХ исследуемых структур показало, что структуры ZrO_2-400+H_2O име-

ет на порядок меньшие токи по сравнению со структурой ZrO_2-700+H_2O. В первую очередь, это связанно с разной степенью диссоциации воды в этих структурах. Кроме того, токоперенос в каждой отдельной структуре (ZrO_2-400+H_2O и ZrO_2-700+H_2O), в разной степени, определяется ещё рядом факторов. Во-первых, разной величиной суммарного заряда, локализованного на поверхности частиц ZrO_2 в структуре ZrO_2-400+H_2O (с *d*~9-11 нм) и ZrO_2-700+H_2O (с *d*~15-25 нм), а также разной величиной кислотности их поверхностей. Во-вторых, разной концентрацией и подвижностью ионов, что обусловлено отличием структуры гидратированного слоя, покрывающего частицы ZrO_2-400+H_2O и ZrO_2-700+H_2O. Кроме того, размеры пор в каждой структуре разные, что также согласно [1] отражается на токопрохождении в них.

В случае объединения этих структур в одну, состоящую из двух слоёв ZrO_2-400+H_2O и ZrO_2-700+H_2O, как следует из представленных результатов ВАХ, токопрохождение в результирующей структуре зависит от его направления. В прямом направлении максимальная величина тока соответствует величине тока в однослойной структуре ZrO_2-400+H_2O, а обратный ток почти в 1,5–3 раза меньше. Такое поведение ВАХ структуры ZrO_2-400/700+H_2O объясняется появлением на межслоевой границе потенциального барьера.

Каждый отдельный слой в структуре имеет очень близкие геометрические размеры и сформирован из одинакового по весу количества материала. Однако, площади удельной поверхности порошков ZrO_2-700 и ZrO_2-400 отличаются почти в 3 раза, а величины заряда локализованного на поверхности в слое ZrO_2-700+H_2O и ZrO_2-400+H_2O, согласно данным Кельвин-зонд микроскопии, отличаются более чем в два раза. При компактировании порошков, удельная площадь поверхности стенок пор в слое ZrO_2-400+H_2O больше почти в 2,5 раза по сравнению со слоем ZrO_2-700+H_2O. Это приводит к появлению разности потенциалов между слоями и как следствие, к появлению диффузионного тока в гидратированном слое структуры ZrO_2-400/700+H_2O. В тоже время при меньшем количестве протонов H^+ в слое ZrO_2-700+H_2O, токопрохождение в нём намного выше, чем в слое ZrO_2-400+H_2O, что может быть объяснено более высокой подвижностью H^+ в слое ZrO_2-700+H_2O по сравнению с подвижностью в ZrO_2-400+H_2O. Это приводит к появлению противоположно направленных потоков H^+ в области межслоевой границы. Один из них обусловлен разным количеством заряда, локализованном в различных слоях, а другой – отличающимися механизмами токопрохожения в них и как следствие, разной подвижностью в каждом слое.

Отметим, на поверхности наночастиц гидрослой состоит только из слоя Стерна, движение протонов в нём, как правило, реализуется по прыжковому механизму, в случае, когда адсорбированный слой воды включает ещё и диффузионный слой, то протоны из слоя Стерна переходят в него, и их транспорт соответствует обычному дрейфу ионов в электролите с достаточно низкой подвижностью. После наступления равновесия, при неизменных внешних условиях (температуры, влажности, давления), в гидратированном слое возникает область нескомпенсированного заряда в районе межслоевой границы, которая определяет параметры появившегося потенциального барьера в структуре ZrO_2-400/700+H_2O.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показана возможность создания барьерных структур на базе компактированного нанодисперсного диэлектрика, в межчастичное пространство кото-

рого, помещён другой, проводящий материал. Приведенные выше данные показывают, структуры ZrO_2-400/700+H_2O способны накапливать энергию не только ёмкостно (в двойном электрическом слое, сформированном на поверхности частиц ZrO_2 и потенциальном барьере в районе межслоевой границы), но и за счет процессов адсорбции и окислительно-восстановительных реакций в МЧП. Другими словами, структуры ZrO_2-400/700+H_2O по принципу работы объединяют электрохимические аккумуляторы и электростатические конденсаторы. Следует отметить, что эффективность структуры ZrO_2-400/700+H_2O как генератора и накопителя электрического заряда во многом будет зависеть и от выбора материала и параметров токосъёмных электродов, однако эта задача представляет самостоятельный интерес, и требует отдельного рассмотрения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Vibrational Spectroscopy of Water at Liquid/Solid Interfaces: Crossing the Isoelectric Point of a Solid Surface / M.S. Yeganeh, S.M. Dougal, H.S. Pink // Phys. Rev. Lett. -1999- V.83- P. 1179.
2. Electrical phenomena at interfaces and biointerfaces: fundamentals and applications in nano-, bio-, and environmental sciences/ H.Ohshima -John Wiley & Sons – 2012.
3. J.Q.Shang, K.Y., R.M. Quigley/ Quantitative determination of potential distribution in Stern-Gouy double-layer model. // Can. Geotech. J. -1994- V.31- P.624.
4. Determination of surface potential and electrical double–layer structure at the aqueous electrolyte–nanoparticle interface / M.A.Brown [et al.].// Phys. Rev. X – 2016- V.6 -P.011007.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ФУНКЦИИ ТРЕХЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПОТЕНЦИАЛА EDIP ДЛЯ ГЕРМАНИЯ

В. И. Белько

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: belko@bsu.by

Проведена оптимизация эмпирического межатомного потенциала EDIP для германия с целью определения параметров функций двухчастичных и трехчастичных взаимодействий. Для минимизации функционала, соответствующего сумме квадратов отклонений энергий формирования точечных дефектов от их целевых значений, был использован итерационный метод численной оптимизации, предназначенный для нахождения локального минимума нелинейного функционала без ограничений Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно. В результате были найдены параметры эмпирического потенциала в форме EDIP для кристалла германия.

Ключевые слова: германий; межатомный потенциал; молекулярная динамика; точечный дефект.

OPTIMIZATION OF THE PARAMETERS OF THE THREE-BODY PART OF THE EDIP POTENTIAL FOR GERMANIUM

V. I. Belko

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: V. I. Belko (belko@bsu.by)

Optimization of the empirical interatomic EDIP potential for germanium is carried out in order to determine the parameters of the two- and three-body parts. To minimize the functional corresponding to the sum of the squares of the deviations of the energies of formation of point defects from their target values, an iterative numerical optimization Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno method was used to find the local minimum of the nonlinear functional without the constraints. As a result, the parameters of the empirical potential in the EDIP form were found for a germanium crystal.

Key words: germanium; interatomic potential; molecular dynamics; point defect.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все в большей степени для прогнозирования свойств новых материалов и исследования их радиационной стойкости используются методы молекулярного моделирования, основанные как на методах квантовой химии, так и методах, использующих эмпирические межатомные потенциалы. Это обусловлено тем, что в рамках методов, использующих эмпирические потенциалы, возможно моделирование ансамблей, содержащих 10^6 и более атомов.

Межатомный потенциал для исследуемой атомной системы определяется набором параметров, который, в свою очередь, зависит от функциональной формы потенциала. Определение параметров эмпирического потенциала является ключевым моментом при его разработке. Существуют два основных подхода при параметризации потенциала: с использованием экспериментальных данных; на основе данных, получаемых с использованием расчетов методом функционала плотности. По-видимому, второй метод является более последовательным, поскольку экспериментальные данные для многих представляющих интерес материалов во многих случаях весьма ограничены. На практике зачастую используется комбинация обоих подходов. Наиболее известными функциональными формами потенциала для материалов с ковалентными связями между атомами являются Tersoff, Stillinger-Weber, EDIP (Environment-Dependent Interatomic Potential), MEAM (Modified Embedded Atom Method) [1].

В данной работе для молекулярно-динамического моделирования свойств германия с помощью программы молекулярной динамики (МД) LAMMPS [2] был выбран потенциал в форме EDIP [3]. Поиск оптимального набора параметров для потенциала был разделен на два этапа. На первом этапе оптимизации подвергались лишь те параметры, которые входят в функцию двухчастичных взаимодействий $V_2(r,Z)$, где r − расстояние между ближайшими соседями в кристалле, Z − координационное число. На втором этапе оптимизации подвергались только параметры функции трехчастичных взаимодействий. Основная цель работы заключалась в нахождении параметров эмпирического межатомного потенциала в форме EDIP для кристалла германия.

ПЕРВЫЙ ЭТАП ОПТИМИЗАЦИИ

Межатомный потенциал в функциональной форме EDIP задается следующим образом:

$$E_i = \sum_{j \neq i} V_2\left(R_{ij}, Z_i\right) + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, k > j} V_3\left(\boldsymbol{R_{ij}}, \boldsymbol{R_{ik}}, Z_i\right),$$

где E_i – полная энергия атома, R_{ij} – расстояние между атомами i и j, $\boldsymbol{R_{ij}}$ – единичный вектор, направленный от атома i к атому j, $Z_i = \sum_{m \neq i} f\left(R_{im}\right)$ – координационное число, где функция обрезания $f\left(r\right)$ задана формулой:

$$f\left(r\right) = \begin{cases} 1, если\, r < c \\ \exp\left(\dfrac{a}{1 - x^{-3}}\right), если\, c < r < a \\ 0, если\, r > a \end{cases}$$

где a – радиус обрезания; параметр c выбран так, что функция $f(r)$ плавно изменяется от 1 до 0 между a и c.

Функция двухчастичных взаимодействий $V_2(r,Z)$ имеет следующий вид:

$$V_2\left(r, Z\right) = A\left[\left(\frac{B}{r}\right)^{\rho} - p\left(Z\right)\right] exp\left(\frac{\sigma}{r - a}\right)$$

$$p\left(Z\right) = e^{-\beta Z^2},$$

где A, B, β, ρ, σ – некоторые эмпирические параметры. На первом этапе оптимизации для нахождения параметров функции двухчастичных взаимодействий были использованы найденные методом функционала плотности [4] значения энергии кристалла в нескольких точках вблизи положения равновесия. Отметим, что в расчетах первого этапа мы рассматриваем кристалл германия в положении, близком к равновесному, когда число соседей каждого атома в пределах радиуса обрезания a равно четырем. В этом случае координационное число $Z = 4$, а энергия модельного кристалла при использовании потенциала в форме EDIP полностью определяется двухчастичными взаимодействиями.

Задача поиска параметров эмпирического межатомного потенциала может быть сформулирована как следующая задача минимизации функционала:

$$F\left(\xi\right) = \sum_{i=1}^{m}\left(f_i\left(\xi\right) - \tilde{f}_i\right)^2 \rightarrow min, \xi \in X \qquad (1)$$

где $\xi \in R^n$ – вектор параметров потенциала, подлежащих оптимизации, $\tilde{f}_i$ – эталонное (целевое) значение i-той характеристики, $f_i\left(\xi\right)$ – значение характеристики, полученное в результате расчетов для заданного набора параметров. *Целевыми значениями* на первом этапе были значения энергии кристалла, найденные в [4] методом функционала плотности при нескольких значениях расстояния между ближайшими соседями в кристалле германия. Итак, оптимизация на первом этапе проводилась посредством минимизации функционала (1), соответствующего сумме квадратов отклонений значений энергии кристалла, зависящей лишь от функции $V_2(r,Z)$, от соответствующих значений из [4] в восьми точках на оси переменной r.

Допустимое множество $X \subseteq R^n$ является параллелепипедом, границы которого были выбраны таким образом, чтобы заведомо содержать возможный диапазон па-

раметров. Следовательно, требуется найти набор параметров $\xi \in R^n$, минимизирующий значение функции $F(\xi)$.

С целью нахождения стартовых точек для запуска в дальнейшем процесса минимизации с помощью алгоритма L-BFGS-B (алгоритм Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно) [5], включенного в оптимизационный пакет среды программирования Python, была сгенерирована последовательность случайных начальных приближений в допустимом параллелепипеде X с использованием равномерно распределенных псевдослучайных чисел. Затем были выбраны двадцать лучших точек, на которых значение функционала не превышает заданного порогового значения. Каждая из точек затем была использована как начальное приближение для итерационного алгоритма L-BFGS-B, выполняющего поиск минимума $F(\xi)$ на допустимом множестве X.

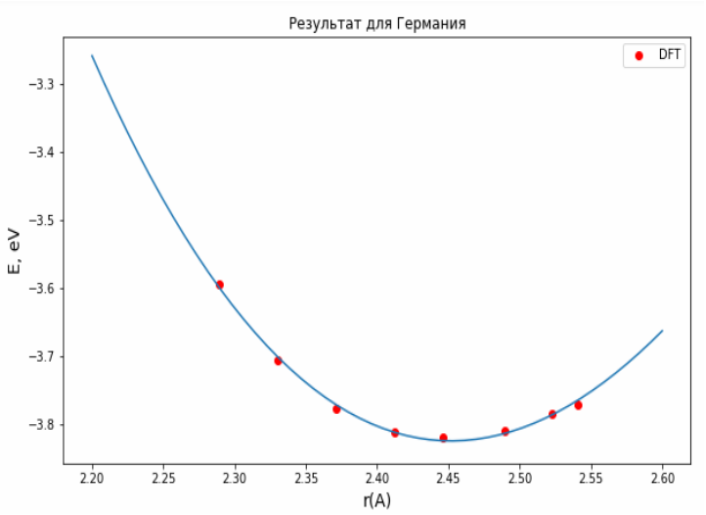


Рисунок – Зависимостьэнергии кристалла от расстояния между ближайшими соседями вблизи положения равновесия в кристалле германия

В результате были получены следующие значения параметров функции $V_2(r,Z)$:

A = 8.5759534,
B = 1.7663139,
a = 3.7553295,
β = 0.007966666,
ρ = 2.4392027,
σ = 1.7623219.

Отклонение функционала (1) на данном наборе $F(\xi)_{min}$ = 0.0001391359.

На рисунке 1 показана зависимость функции $V_2(r,Z)$ от расстояния между ближайшими соседями в кристалле германия при указанных выше значениях параметров (кривая) вместе с результатами квантово-механических расчетов из работы [4] (точки).

ВТОРОЙ ЭТАП ОПТИМИЗАЦИИ

На втором этапе определения параметров потенциала было необходимо, не изменяя найденные 6 параметров функции $V_2(r,Z)$ и варьируя оставшиеся 7 параметров потенциала, минимизировать отклонение энергий формирования вакансии, расщепленного междоузлия и тетраэдрического междоузлия от их значений, известных из эксперимента или полученных расчетами методом функционала плотности [4, 6]. Оптимизация осуществлялась посредством минимизации соответствующего функ-

ционала вида (1). Таким образом, *целевыми значениями* $\tilde{f}_i$ на втором этапе оптимизации были названные величины энергий формирования точечных дефектов.

Расчёт текущих значений энергий формирования вакансий и междоузлий на каждом шаге итерационного алгоритма минимизации производился с помощью вызова программы молекулярной динамики LAMMPS как внешней программы. Поэтому второй этап оптимизации потребовал существенно б*о*льших вычислительных ресурсов. В остальном процедура минимизации совпадает с использованной на первом этапе.

В результате были получены следующие значения параметров функции трехчастичных взаимодействий:

$C = 3.1825801,$
$\alpha = 3.0389920,$
$\eta = 0.5000124,$
$\gamma = 1.5426043,$
$\lambda = 1.0251628,$
$\mu = 0.8500001,$
$Q_0 = 274.7367106.$

Отклонение функционала вида (1) на данном наборе $F(\xi)_{\min} = 0.08805099$.

Полученные результирующие значения для модельного кристалла германия, найденные с использованием полученного набора параметров потенциала, в сравнении с соответствующими целевыми значениями второго этапа оптимизации (величины энергий формирования точечных дефектов), а также с величинами постоянной решетки, энергии связи и объемного модуля упругости, представлены в таблице.

Таблица

Соотношение свойств модельного кристалла с целевыми значениями

Параметр	Расчет МД	Целевое значение
Пост. решетки, А	5.56	5.65 [3]
Энергия связи, эВ	-3.78	-3.82 [3]
Модуль упругости, ГПа	84.49	75.05 [7]
Энергия формирования вакансии, эВ	2.63	2.33 [4]
Энергия формирования междоузлия, эВ	3.14	3.17 [5]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оптимизация эмпирического межатомного потенциала EDIP для кристалла германия, причем процедура поиска параметров была разделена на два этапа: (1) определение параметров функции двухчастичных взаимодействий; (2) определение параметров функции трехчастичных взаимодействий. Для минимизации функционала, соответствующего сумме квадратов отклонений тестовых характеристик модельного кристалла от их целевых значений, полученных методом функционала плотности и из эксперимента, был использован итерационный метод численной оптимизации, предназначенный для нахождения локального минимума нелинейного функционала Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно.

В результате были найдены параметры эмпирического потенциала в форме EDIP для кристалла германия. Также была опробована методика оптимизации межатомных потенциалов для материалов с ковалентными связями между атомами и было

показано, что в этом случае потенциал в форме EDIP может быть параметризован в два этапа, что дает значительную экономию вычислительных ресурсов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Lenosky, T.J. Highly optimized empirical potential model of silicon / T.J. Lenosky [et al.]// Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. –2000. – V. 8.– P. 825.
2. https://lammps.sandia.gov/
3. Justo, J. Interatomic potential for silicon defects and disordered phases / J. Justo [et al.] // Phys. Rev. B. – 1998. –V. 58. –P. 2539.
4. Gillespie, B.A. Bond order potentials for group IV semiconductors /B.A. Gillespie. –A Dissertation Presented to The Faculty of the School of Engineering and Applied Science University of Virginia, 2006. –183 p.
5. https://en.wikipedia.org/wiki/Limited-memory_BFGS#L-BFGS-B/
6. Vanhellemont, J. On the solubility and diffusivity of the intrinsic point defects in germanium / J. Vanhellemont, P. Śpiewak, K. Sueoka// J. Appl. Phys. –2007. –V.101. –P. 36103.
7. McSkimin, H.J. Elastic Moduli of Single Crystal Germanium as a Function of Hydrostatic Pressure / H.J. McSkimin // J. Acoustical Soc. of America –1958. –V.30. –P. 314.

КОМПЛЕКСЫ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ В КАЧЕСТВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА

Н. В. Белько[1], М. П. Самцов[2], Д. С. Тарасов[2], Г. А. Гусаков[2], И. И. Хлудеев[3]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: nikita.belko@gmail.com

[2)] Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко Белорусского государственного университета, ул. Курчатова, 7, 220045 Минск, Беларусь, e-mail: samtsov@mail.ru

[3)] Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Беларусь, e-mail: ivan2khl@mail.ru

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства комплексов детонационных наноалмазов с молекулами индотрикарбоцианинового красителя, образующихся в водном растворе. Комплексы характеризуются слабой флуоресценцией и полосой поглощения, батохромно смещенной относительно спектра свободных мономеров красителя. В присутствии сыворотки крови человека комплексы наноалмаз-краситель распадаются, и краситель связывается с биомолекулами, в результате чего наблюдается существенное усиление флуоресценции, а также увеличение ее времени жизни и степени поляризации. Комплексы являются перспективным биозондом, флуоресценция которого включается в присутствии белков сыворотки крови и попадает в спектральную область прозрачности биологических тканей.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы; наноматериалы; индотрикарбоцианиновый краситель; флуоресцентный зонд.

COMPLEXES OF DETONATION NANODIAMONDS WITH AN INDOTRICARBOCYANINE DYE AS A FLUORESCENT PROBE

N. V. Belko[1], M. P. Samtsov[2], D. S. Tarasau[2], G. A. Gusakov[2], I. I. Khludeev[3]

[1)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
[2)] A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Kurchatova str.7, 220045 Minsk, Belarus,
[3)] Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki str. 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: N. V. Belko (nikita.belko@gmail.com)

Spectral and luminescent properties of the complexes of detonation nanodiamonds with an indotricarbocyanine dye formed in aqueous solution were studied. The complexes are characterized by weak fluorescence and an absorption band that is shifted bathocromically with respect to the spectrum of free dye monomers. Upon addition of human blood serum the nanodiamond-dye complexes deaggregate, and the dye binds to biomolecules. As a result, a substantial increase in fluorescence intensity as well as the lifetime and anisotropy is observed. The complexes are a potential fluorescent probe; its fluorescence is switched on in the presence of blood serum proteins and is located in the transparency window of biological tissues.

Key words: detonation nanodiamonds; nanomaterials; indotricarbocyanine dye; fluorescent probe.

ВВЕДЕНИЕ

Детонационные наноалмазы представляют собой перспективный материал для биомедицинских исследований [1]. Одним из направлений развития флуоресцентных биологических зондов является использование комплексов наноалмазов с органическими красителями. Наноалмазы придают таким зондам стабильность и химическую инертность, обеспечивают селективность доставки [2]. В свою очередь, молекулы красителя отвечают за спектрально-люминесцентные свойства, подходящие для конкретного применения.

Целью данной работы является изучение характеристик комплексов детонационных наноалмазов с индотрикарбоцианиновым красителем, а также их поведения в присутствии сыворотки крови человека.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах использовали образцы наноалмазов детонационного синтеза марки УДА-ГО-СП (ЗАО «Синта», Беларусь). Порошок наноалмазов в исходном состоянии отжигали в течение 1 часа при температуре 750^{o}C и давлении 10^{-2} Па. Суспензии наноалмазов изготавливали в деионизованной воде при помощи ультразвукового воздействия с последующим центрифугированием. Исследуемый индотрикарбоцианиновый краситель является гидрофобным соединением, однако растворим во многих органических растворителях. В связи с этим водные растворы красителя получали путем введения 5 об.% стокового этанольного раствора красителя в воду. Полученный водный раствор красителя смешивали с водной суспензией наноалмазов в соотношении 1:1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В водной среде мономеры красителя характеризуются полосой электронного поглощения при 706 нм и полосой флуоресценции при 738 нм [3]. Нефлуоресцирущим димерам красителя соответствует максимум поглощения при 658 нм [3]. В присутствии наноалмазов в спектре поглощения красителя проявляются максимумы поглощения при 660 и 718 нм (Рис. 1), а также наблюдается слабая флуоресценция в области 800–850 нм. Время жизни и степень поляризации флуоресценции практически не изменяются при добавлении наноалмазов и составляют 0,5 нс и 31 % соответственно. Максимум поглощения при 660 нм принадлежит димерам, а максимум при 718 нм – мономерам красителя, связанным с поверхностью наноалмазов, иными словами, комплексам наноалмаз-краситель.

Добавление сыворотки крови человека вызывает существенные изменения спектрально-люминесцентных свойств комплексов наноалмаз-краситель (Рис. 2).

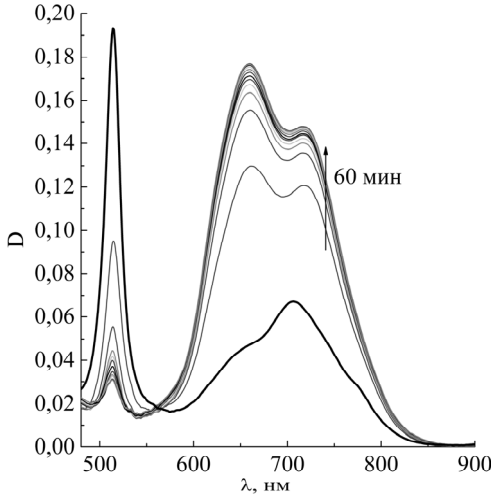


Рисунок 1. – Изменение спектра поглощения красителя в течение 60 минут после смешивания его водного раствора с водной суспензией наноалмазов в соотношении 1:1; интервал регистрации спектров 3 мин; жирной кривой показан спектр водного раствора красителя такой же концентрации

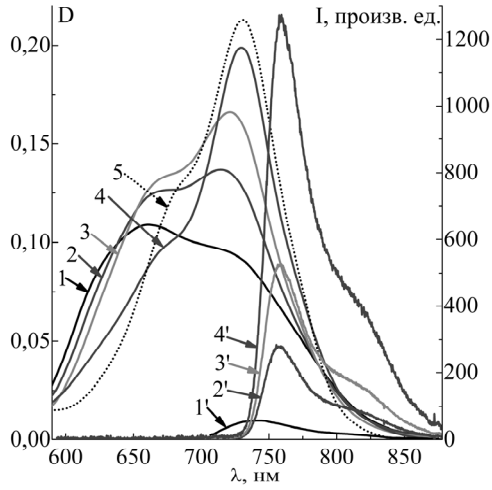


Рисунок 2. – Спектры поглощения (1-4) и флуоресценции (1'-4') красителя в присутствии наноалмазов при концентрации сыворотки крови 0 (1, 1'), 0,25 (2, 2'), 0,5 (3, 3'), 2,2 (4, 4') об.%; спектр поглощения водного раствора красителя, содержащего 2 об.% сыворотки крови (5)

При повышении концентрации сыворотки крови от 0 до 3 об. % в водной среде, содержащей комплексы наноалмаз-краситель, в спектре поглощения образца наблюдается повышение величины оптической плотности и сдвиг максимума поглощения до 730 нм. Спектр по форме приближается к спектру водного раствора красителя, содержащего 2 об. % сыворотки крови, но не содержащего наноалмазов. При этом максимум спектра флуоресценции смещается с 738 до 756 нм, а интенсивность испускания возрастает в ~20 раз. Также наблюдается существенное увеличение времени жизни флуоресценции до 1,8 нс и повышение ее степени поляризации до 43 %.

Наблюдаемые закономерности свидетельствуют о том, что комплексы наноалмаз-краситель распадаются в присутствии биомолекул. После попадания в среду с сыво-

роткой крови молекулы красителя десорбируются с поверхности наноалмазов и переносятся преимущественно в составе комплексов с молекулами сывороточного альбумина человека, к которым они демонстрируют сродство согласно данным [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В водном растворе образуются комплексы детонационных наноалмазов с индотрикарбоцианиновым красителем, которые характеризуются максимумом поглощения, батохромно смещенным относительно спектра мономеров красителя. В результате комплексообразования наблюдается тушение флуоресценции, при неизменном времени жизни и степени поляризации. В присутствии сыворотки крови человека комплексы наноалмаз-краситель распадаются, и молекулы красителя связываются с биомолекулами, предположительно сывороточным альбумином. При этом максимум поглощения красителя смещается батохромно, а интенсивность, степень поляризации и время жизни флуоресценции существенно возрастают. Данные наблюдения свидетельствует о более прочном связывании красителя с белками сыворотки крови, чем с наноалмазами. Комплексы наноалмаз-краситель имеют потенциал для применения в качестве биозонда, флуоресценция которого включается в присутствии белков сыворотки крови. Флуоресценция зонда с максимумом при 756 нм попадает в окно прозрачности биологических тканей [5] и может использоваться для диагностики *in vivo*.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Luminescent nanodiamonds for biomedical applications / J.M. Say [et al.] // Biophys. Rev. – 2011. – V. 3, № 4. – P. 171–184.
2. Adsorption of drugs on nanodiamond: toward developments of a drug delivery platform / V.N. Mochalin [et al.] // Molecular Pharmaceutics. – 2013. – V. 10, № 10. – P. 3728–3735.
3. Belko N. V., Samtsov M. P., Gusakov G. A., Tarasau D. S., Lugovski A. A., Voropay E. S. / Spectral and luminescent properties and morphology of self-assembled nanostructures of an indotricarbocyanine dye / N.V. Belko [et al.] // J. Appl. Spectr. – 2019. – V. 85, № 6. – P. 997–1005.
4. Влияние комплексообразования с белками плазмы крови на спектральные характеристики трикарбоцианиновых красителей / Н.В. Белько [и др.] // Вести БГПУ. – 2018. – Серия 3, № 1. – С. 14–20.
5. Photodynamic therapy of cancer: an update / P. Agostinis [et al.] // CA: a cancer journal for clinicians. – 2011. – Vol. 61, № 4. – P. 250–281.

МАГНЕТРОННО-ЛАЗЕРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР С НАНОРАЗМЕРНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ

А. П. Бурмаков, В. Н. Кулешов, И. Н. Пархоменко

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: burmakov@bsu.by

Представлен краткий анализ применения комбинированной магнетронно-лазерной технологии для формирования пленочных покрытий. Рассматривается методика формирования покрытий типа наночастицы Ti или Ag в диэлектрической матрице оксида титана. Обсуждаются результаты авторских работ по нанесению таких покрытий магнетронно-лазерной технологией, особенности образования комбинированного потока, структура и оптические характеристики покрытий.

Ключевые слова: комбинированная магнетронно-лазерная технология; пленки; наночастицы; наночастицы в матрице.

LASER ASISSTED MAGNETRON FORMATION OF FILM STRUCTURES WITH NANOSIZED METAL PARTICLES

A. P. Burmakov, V. N. Kuleshov, I. N. Parkhomenko

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. P. Burmakov (burmakov@bsu.by)

A brief analysis of the application of the combined magnetron-laser technology for the formation of film coatings is presented. The technique of the formation of coatings such as Ti or Ag nanoparticles in dielectric titanium oxide matrix is considered. The results of the author's work on the deposition of such coatings by laser assisted magnetron technology, the features of the formation of combined flow, the structure and optical characteristics of the coatings are discussed.

Key words: combined magnetron-laser technology; films; nanoparticles; nanoparticles in matrix.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени разработан значительный арсенал технологий формирования определенного типа и назначения пленочных структур, каждая из которых нашла свою нишу. Одновременное совмещение различных технологий нанесения пленочных покрытий призвано преодолеть ограничения уже существующих, найти новые возможности и алгоритмы напыления, выращивать пленки с новыми улучшенными и уникальными свойствами.

Среди комбинированных технологий следует отметить гибрид магнетронного и лазерного осаждения (PLDMS). Основной особенностью такого совмещения является то, что формирование покрытий происходит одновременно с помощью двух плазменных потоков, которые существенно отличаются по энергетике и плотности частиц, по временным характеристикам воздействия на подложку и наличию в формируемом покрытии нано- и микроразмерных включений. Количество известных исследований по применению PLDMS для осаждения пленочных покрытий немногочисленно по сравнению с количеством работ по формированию пленочных структур каждым методом в отдельности. Основное внимание исследователей, которые использовали технологию PLDMS, было обращено на создание твердых, прочных, устойчивых к механическому воздействию и термостабильных пленочных покрытий на основе углерода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ряду различных пленочных покрытий можно выделить тип покрытий, представляющих собой массив наноразмерных частиц в твердотельной матрице иной химической природы. В частности, это нанокристаллы кремния и германия в оксидной матрице SiO_2 или Al_2O_3 [1]. Большой интерес представляют наноструктуры для эффективного поглощения света на основе благородных металлов, в первую очередь, на основе наночастиц Ag благодаря появлению в них резонансного поглощения, вызванного поверхностным плазмонным резонансом (ППР). Методике формирования наночастиц Ag в твердотельных диэлектрических матрицах посвящены работы [2–5]. В [2] структура создавалась путем лазерной эрозии мишени Ag в водный раствор

поливинилового спирта и дальнейшего испарения воды с образованием полимерной матрицы. Последовательная эрозия мишени Ag и керамической мишени Al_2O_3 эксимерным лазером ArF (193 нм) позволила получить структуру, представляющую собой наночастицы Ag, покрытые тонким аморфным диэлектрическим слоем [3]. Такая структура формировалась в качестве поглощающего слоя солнечных элементов из халькопирита. Полимерные пленки поливинилбутираля с наночастицами Ag получены в [4] с целью их применения в качестве просветляющих покрытий для кремниевых фотоэлектрических преобразователей. В этой работе синтез наночастиц серебра проводился с помощью методики химического восстановления. Еще одним способом формирования рассматриваемых структур является высокодозная имплантация ионов Ag в поверхностный слой SiO_2 [5].

Работ о применении технологии PLDMS для нанесения диэлектрических пленочных покрытий, содержащих наночастицы Ag, не обнаружено. Ниже кратко рассмотрим некоторые наиболее существенные результаты применения этой технологии, полученные нами в [6–8].

Отличительной методической особенностью формирования рассматриваемого типа покрытий является то, что оксидная матрица TiO_2 осаждалась не путем лазерной эрозии керамической мишени, а путем магнетронного распыления Ti в смеси Ar и O_2. Причем состав смеси поддерживался на постоянном заданном уровне в реальном масштабе времени с помощью оптической системы, датчиком которой служил малогабаритный спектрометр. Для формирования потока металлических частиц использован двухимпульсный частотный лазер на АИГ:Nd^3 с длиной волны 532 нм, длительностью импульсов 12 нс и задержкой между сдвоенными импульсами 0,4 мкс, при которой обеспечивалась максимальное содержание ионов в лазерной плазме. Относительное расположение подложки, магнетрона, лазерной мишени, а также параметры лазерного излучения, магнетронного разряда и давление газа отмечены в [8].

При формировании комбинированного плазменного потока обнаружен ряд закономерностей, связанных с влиянием лазерной плазмы на характеристики магнетронного разряда. Возникновение лазерной плазмы сопровождается резким спадом напряжения горения и ростом тока магнетронного разряда до величин, характерных для дуговых разрядов. При фокусировке лазерного излучения на катод магнетронный разряд переходит в дуговой на 5–30 мкс. Причиной такого перехода является рост проводимости плазмы магнетронного разряда, вызванный попаданием в него расширяющейся лазерной плазмы с относительно высокой степенью ионизации. Следствием такого влияния является дополнительный вклад дугового разряда в оптическую эмиссию плазмы комбинированного потока. При фокусировке лазерного излучения на отдельную мишень изменение характеристик магнетронного разряда менее значительно. Магнетронный разряд переходит в дуговой даже при давлении в вакуумной камере ниже порога горения магнетронного разряда. Обнаружено, что при давлении 10^{-3} Па воздействие лазерного излучения на катод магнетрона приводит к формированию дугового разряда длительностью около 10 мкс, который переходит в тлеющий длительностью 200–300 мкс с током и напряжением близкими к этим параметрам для магнетронного разряда в атмосфере аргона при давлении 0,5 Па. В этом случае магнетронный разряд зажигается и горит в парах материала катода, образованных лазерным импульсом и следующим за ним дуговым разрядом.

Поскольку катодное пятно импульсного дугового разряда привязано к поверхности распыляемого материала оно может являться дополнительным источником мелкодисперсной капельной фазы в осаждаемой пленке. Подтверждением такого факта служат результаты рентгеноспектрального анализа элементного состава участков поверхности структуры, нанесенной на кремниевую подложку [8]. Кроме частиц Ag, регистрируемых на фоне титана и кислорода, который формировался при магнетронном осаждении TiO_2, обнаружены частицы размером около 1 мкм, принадлежащие Ti. Содержание кислорода для таких частиц превышает фоновое значение окружающей TiO_2 матрицы, что указывает на значительное окисление частиц Ti. Повышенное содержание кислорода в месте расположения частиц Ti может быть обусловлено тем, что она образовалась на поверхности катода, который в процессе осаждения TiO_2 частично покрыт окисной пленкой. Кроме этого, на окисление частицы может влиять наличие в вакуумной камере кислорода, приводящего к поверхностному окислению частицы. По сравнению с поверхностной плотностью частиц Ag количество частиц Ti сравнительно мало. Это связано с относительно низкой энергией катодного пятна, которая не превышает 300 Вт при длительности его существования около 5 мкс.

Оптические и структурные свойства оксидных покрытий с частицами Ti и Ag изучались методами оптической, сканирующей электронной микроскопии, спектрофотометрии и атомной силовой микроскопии. Преобладающий размер частиц Ag лежит интервале 20–60 нм с поверхностной плотностью 90–150 на 1 мкм^2. Эти результаты значительно отличаются от структур с частицами титана, для которых размер составляет 50–150 нм с поверхностной плотностью 10–15 на 1 мкм^2. Толщины пленок близки и составляют 200–250 нм.

Основной особенностью структур, содержащих частицы Ag в TiO_2, является наличие четко выраженной полосы поглощения, обусловленной ППР. Обнаружено, что нанесение на поверхность структуры тонкого слоя TiO_2 толщиной 10 нм с целью антикоррозионной защиты увеличивает поглощение полосы ППР примерно на 5 %. На оптические характеристики ППР влияет частота лазерных импульсов, которая определяет плотность металлических частиц в оксидной матрице. Спектры поглощения и пропускания структур Ag в TiO_2 с защитным слоем TiO_2 при частотах лазерных импульсов 1, 2 и 4 Гц и одинаковых остальных параметрах проведения процесса осаждения показали следующее. Величина максимума поглощения растет с 72 % до 97,5 % с ростом частоты импульсов. Полученное максимальное поглощение ППР превышает эту величину для структур, состоящих из наночастиц Ag в матрице из оксида кремния и поливинила [2, 4, 5]. Наблюдаемый сдвиг длины волны максимума поглощения от 450 до 400 нм с ростом частоты импульсов, вероятнее всего, связан с изменением характерного размера наночастиц серебра. Используя результаты [9], где представлена зависимость длины волны максимума поглощения полосы ППР от диаметра частиц серебра, установлено, что размер частиц Ag лежит в интервале от 65 до 30 нм с ростом частоты лазерных импульсов от 1 до 4 Гц. Это достаточно хорошо согласуется с результатами обработки изображений, полученными с помощью атомной силовой микроскопии. Частота лазерных импульсов существенно влияет на величину и ширину полосы пропускания. Минимум пропускания снижается от 13 % до 0,2–0,3 % с ростом частоты лазерных импульсов. Для частоты 4 Гц оптическая плотность в диапазоне 420–520 нм равна 2,6–2,7, что превышает указанные в [2, 4, 5] данные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты свидетельствуют об эффективности применения комбинированной магнетронно-лазерной технологии для получения пленочных структур типа металлические частицы в диэлектрической матрице. В частности, применение этой технологии для формирования покрытий с частицами Ag в матрице TiO_2 позволило достичь в них высокого поглощения, вызванного поверхностным плазмонным резонансом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Горшков, О.Н. Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение / О.Н. Горшков, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2006. – 83 с.
2. Гончаров, В.К. Формирование и комплексная диагностика спектрально-морфологических параметров наноразмерной фазы серебра в полимерной пленке / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, Д.И. Шиман // ЖПС. – 2010. – Т. 77, № 5. – С. 732–736.
3. Application of PLD to the production of plasmonic structures containing Ag nanoparticles based on chalcopyrite solar cells / G. Baraldi [et al.] // Energy Procedia. – 2011. – Vol. 10. P. 38–42.
4. Потапов, А.Л., Морфология серебряных наночастиц, сформированных в поливинилспиртовой пленке / А.Л. Потапов, Н.А. Иванов, В.Е. Агабеков // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – Т. 2, №3. – С. 24–29.
5. Попок, В.Н. Синтез наночастиц серебра в стеклах методом ионной имплантации и исследование их оптических свойств / В.Н. Попок, А.Л. Степанов, В.Б. Оджаев // ЖПС. – 2005. – Т. 72, № 2. – С. 218–223.
6. Бурмаков, А.П. Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение диэлектрических покрытий, содержащих металлические частицы / А.П. Бурмаков, О.Р. Людчик, В.Н. Кулешов // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2016. – № 2. – С. 41–48.
7. Бурмаков, А.П. Особенности формирования комбинированной магнетронно-лазерной плазмы в процессах нанесения пленочных покрытий / А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов, К.Ю. Прокопчик // ИФЖ. – 2016. – Т. 89, № 5. – С. 1281–1287.
8. Бурмаков, А.П. Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение пленочных плазмонных структур оксида титана с наночастицами серебра / А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов, А.В. Столяров // Журнал Белорусского государственного университета. – Физика. – 2020. – Т. 1. – С. 54–59.
9. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А Крутяков [и др.] // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 3. – С. 242–265.

ПЕРЕМЕЩЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ НАНООБЪЕКТОВ В БИОЛОГИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ СИЛАМИ СВЕТОВОГО ДАВЛЕНИЯ

Л. С. Гайда, Е. В. Матук, А. Ч. Свистун

Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, Гродно, 230023 Беларусь, e-mail: gls@grsu.by

Проведены теоретические исследования воздействия сил светового давления на диэлектрические наночастицы, которые находятся в жидкости эквивалентной крови человека. Рассмотрены основные выражения для расчета двух компонент сил светового давления: градиентной силы и силы рассеяния. Получены зависимости скорости перемещение наночастиц от времени воздействия лазерного излучения. Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для численных расчетов, для интер-

претации экспериментальных данных и для оптимизации экспериментов по воздействию сил светового давления на наночастицы.

Ключевые слова: диэлектрические наночастицы; гауссов пучок; градиентная сила; сила рассеяния.

DISPLACEMENT OF SPHERICAL NANO OBJECTS IN BIOLOGICAL MATERIAL BY LIGHT PRESSURE FORCES

L. S. Gaida, E. V. Matuk, A. Ch. Svistun

Yanka Kupala State University of Grodno, 230023 Belarus
Corresponding author: L. S. Gaida (gls@grsu.by)

Theoretical studies of the effect of light pressure forces on dielectric nanoparticles, which are in a liquid equivalent to human blood, have been carried out. The main expressions for calculating two components of the forces of light pressure are considered: the gradient force and the scattering force. The dependences of the speed of movement of nanoparticles on the time of exposure to laser radiation are obtained. The results obtained in this work can be used for numerical calculations, for interpreting experimental data, and for optimizing experiments on the effect of light pressure forces on nanoparticles.

Key words: dielectric nanoparticles; Gaussian beam; gradient force; scattering force.

ВВЕДЕНИЕ

Сфокусированный лазерный луч позволяет проводить манипуляцию микро- и наноразмерных объектов с учетом их размеров и оптических свойств. Манипуляция объектов осуществляется при помощи сил светового давления, которые возникают при взаимодействии света с веществом. Силы светового давления нашли свое применение в биологии и медицине. Например, при исследовании вирусов и бактерий [1], молекул ДНК [2], сортировки клеток по их собственным оптическим характеристикам [3], исследовании движения хромосом [4], индуцированном синтезе клетки [5], микрооперациях в иммунологии и молекулярной генетике [6] и др. Управление транспортировкой наночастиц в биологической ткани при воздействии на них лазерного излучения позволяет говорить о новых терапевтических направлениях в области медицины, таких как доставка лекарств внутрь клеток или обнаружение и уничтожение раковых опухолей на ранней стадии развития [7]. С возникновением лазерного пинцета получило широкое применение тканевая инженерия и регенеративная медицина [8].

В настоящей работе представлены теоретические зависимости скорости перемещения диэлектрических наночастиц в жидкой среде под действием сил светового давления лазерного излучения. Представлена экспериментальная лазерная установка по перемещению диэлектрических наночастиц используя оптоволоконную систему.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Полное выражение для силы светового давления, действующей на диэлектрической наночастицы можно представить в следующем общем виде [9, 10]:

$$F^{light} = F^{grad} + F^{scat} \tag{1}$$

Основное уравнение динамики для наночастицы находящейся на оси лазерного пучка можно представить в виде:

$$m \cdot \frac{d^2 z}{dt^2} + k \cdot \frac{dz}{dt} = F^{grad} + F^{scat} \tag{2}$$

где m – масса наночастицы, $k = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R$ – коэффициент трения в жидкости с динамической вязкостью η, R – радиус наночастицы.

Силы F^{grad} и F^{scat} будем определять по следующим формулам [11, 12]:

$$\begin{aligned} \vec{F}^{scat} &= \vec{z}\frac{8}{3}\pi\frac{n_m}{c}k_m^4\alpha^2 I \exp\left(-\frac{z^2}{r_0^2}\right) \\ \vec{F}^{grad} &= \vec{r}2\pi\frac{n_m}{c}\alpha\left(-\frac{2z}{r_0^2}\right) I \exp\left(-\frac{z^2}{r_0^2}\right) \\ \alpha &= R^3\left(\frac{n_p^2 - n_m^2}{n_p^2 + 2n_m^2}\right) \end{aligned} \tag{3}$$

где I – интенсивность излучения, действующего на наночастицу, $k_m=2\pi n_m/\lambda$ – волновое число, n_m – показатель преломления данной среды, λ - длина волны в вакууме, c – скорость света в вакууме, α – поляризуемость наночастицы, n_p – показатель преломления материала наночастицы, z – положение наночастицы, r_0 – радиус исходного пучка.

Интенсивность падающего сфокусированного лазерного излучения определяется следующим выражением[13]:

$$I = \frac{I_0}{(1 - \frac{z}{f})^2 + (\frac{z}{k_m r_0^2})^2}, \tag{4}$$

где I_0 – исходная интенсивность лазерного излучения, f – фокусное расстояние линзы.

Для численного анализа уравнений (2, 3) и (4) рассмотрим наночастицу ($n_p = 1,57$), что соответствует полистиролу радиусом 50 нм, на которую действует ИК- излучение лазера на длине волны 730 нм с максимальной мощностью до 1 Вт, шейка лазерного пучка имеет радиус 0,5 мм. И детально рассмотрим случаи расположения наночастицы в жидкости со средней плотностью 1050 кг/м^3 (кровь) и диэлектрической проницаемостью 85,5. Фокусное расстояние линзы 0,1 м.

На рисунке 1 представлена теоретическая зависимость скорости движения наночастиц в лазерном пучке от времени, полученная с помощью численного моделирования уравнения (2)

Максимальная скорость (рисунок 1) оказалась равной $\upsilon = 10{,}8 \cdot 10^{-12}$ м/с для момента времени, когда наночастицы находятся в точке перетяжки лазерного луча. Так как в данной точке интенсивность лазерного излучения достигает наибольшего значения, это приводит, согласно выражению (3) к увеличению силы рассеяния. В области за точкой перетяжки лазерного луча силы, действующие на наночастицы со

стороны лазерного излучения, уменьшаются, что приводит к уменьшению их скорости.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В настоящее время существует большое количество работ, посвященных экспериментальному исследованию воздействия лазерного излучения на металлические и диэлектрические наночастицы. Например, авторами [14] для перемещения микро- и наночастиц использовалось эванесцентное поле, созданное на поверхности канонических волокон, скорость перемещения микрочастиц (из полистирола, радиусом 2 мкм) составила ≈ 6,98 мкм/с, при воздействии лазерного излучения мощностью 3Вт. Данные демонстрируют осуществимость захвата и дают представление об огромных возможностях, которые еще предстоит изучить. При построении однолучевой оптической ловушки особое внимание должно быть уделено выбору изображений для захвата и удержания наночастицы. Авторами работы [15] продемонстрировано устройство, позволяющее перемещать металлические наночастицы в водном растворе вдоль внешней поверхности плазмонного оптоволокна. Лазерный луч направлялся на один из концов оптоволокна и возбуждал локализованные поверхностные плазмоны. Оптические силы, индуцированные поверхностными плазмонами, способны улавливать наночастицы. При этом перемещение наночастиц происходила от места захвата до места освещения оптоволокна лазером. В работе [16] продемонстрировано движение полистирольных сфер радиусом 3 мкм вдоль оптического волновода под действием сил светового давления лазерного излучения. Скорость перемещения малых частиц колебалась в диапазоне 7–15 мкм/с.

Отдельно рассмотрен случай перемещения 75 нм диэлектрических наночастиц вдоль субволновых щелевых световодов с сердечником [17]. Проведены исследования перемещения полых диэлектрических микросфер с толщиной оболочки 60 нм. При толщине оболочки менее чем 60 нм [18]. Рассмотрено перемещение атомов двухмодовым затухающем световым полем, созданным вокруг оптоволокна, при условии круговой поляризации световых волн [19]. Показано, что наночастицы могут быть перемещены слабыми световыми полями за счет возникающих в диэлектрических частицах резонансов волн шепчущей галереи (WG) и резонансов локализованных поверхностных плазмонов (LSP) в металлических наночастицах [20].

В данной работе будем рассматривать лазерную установку, в котором силы светового давления возникают в световом поле сфокусированного лазерного излучения, прошедшего через оптоволокно. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.

Данная экспериментальная установка позволяет осуществлять перемещение наночастиц не только вдоль лазерного луча, но и перемещать вдоль луча зрения микроскопа поднимая регулируемый столик. В качестве источника оптического излучения использовался лазер ЛТИ-701. Лазерный пучок с гауссовым распределением интенсивности фокусировался на кювету посредством собирающей линзы с фокусным расстоянием $f = 0{,}1$ м. Визуализация движения наночастиц осуществлялась при помощи цифровой видеокамеры Logitech c920, которая использовалась в комбинации с микроскопом.

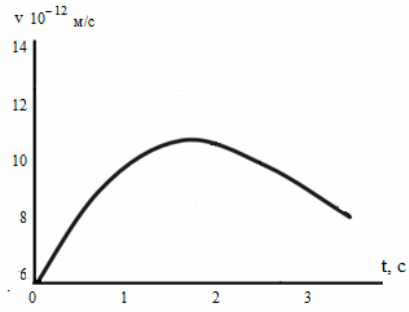
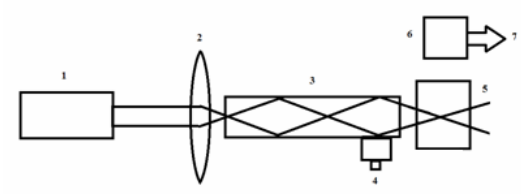


Рисунок 1. – Теоретическая зависимость скорости движения наночастиц в поле лазерного излучения от времени на основании численного моделирования уравнения (2). Максимальная скорость в момент t = 1,8 с равна $\upsilon = 10{,}8\cdot10^{-12}$м/с



***1* – лазер, *2* – собирающая линза, *3* – оптоволокно, *4* – регулируемый столик, *5* – микроскоп, *6* – веб-камера, *7* – компьютер. Рисунок 2. – Схема экспериментальной установки по перемещению наночастиц силами светового давления**

Максимальная скорость, полученная из эксперимента, составила $\upsilon = 8{,}5\cdot10^{-12}$ м/с для момента времени, когда наночастицы находятся в точке перетяжки лазерного луча. Сравнивая теоретически рассчитанное и экспериментально полученное значение скорости движения наночастиц можно сделать вывод о том, что в теоретической модели не учитывались образование парового облака (наблюдаемого в эксперименте) в окрестности наночастиц и вскипание жидкости, которые индуцированы воздействием лазерного излучения на наночастицу и окружающую её среду в результате на движение наночатиц оказывают влияние и конвекционные потоки самой жидкости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ashkin, A. Optical trapping and manipulation of viruses and bacteria / A. Ashkin, J. M. Dziedzic, T. Yamane //Science. – 1987. – Vol. 235. – P. 1517–1520.
2. Austin, R. H. Stretch genes / R. H. Austin, J. P. Brodg, E. C. Cox, T. Duke, W. Volkmuth. // Phys. Today. – 1997. – Vol. 50. – P. 32–38.
3. MacDonald, M. P. Microfluidic sorting in an optical lattice / M. P. Macdonald, G. C. Spalding, K. Dholakia //Nature. – 2003. – Vol. 426. – P. 421 – 424.
4. Berns, M. V. Use of a laser-induced optical force trap to study chromosome movement on the mitotic spindle / M. V. Berns, W. H. Wright, B. J. Tromberg, G. A. Profeta, J. J. Andews, R. J. Walter // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1989. – Vol. 86. – P. 7914 – 7918.
5. Steubing, R. W. Laser induced cell fusion in combination with optical tweezers: the laser cell fusion trap / R. W. Steubing, S. Cheng, W. H. Wright, Y. Numajiri, M. W. Berns // Cytometry. –1991. – Vol. 12 – P. 505–510.
6. Seeger, S. Application of laser optical tweezers in immunology and molecular genetics / S. Seeger, S. Monajembashi, K. J. Hutter, K. J. Futterman, J. Wolfrum, K. O. Greulich // Cytometry. .–1991. – Vol. 12 – P. 497–504.
7. Lapotko, D. Intensity profiles of linearly polarized light backscattered from skin and tissue-like phantoms / D. Lapotko, A. Shnip, E. Lukianova. J. Biomed // Opt. – 2005. – Vol. 10 –P. 1–12.
8. Zhang, Hu. Optical tweezers for single cells/ Hu Zhang, Kuo-Kang Liu // J. R. Soc Interface. – 2008. – Vol. 5(24) – P. 671-690.
9. Гузатов, Д.В. Теоретическое исследование силы светового давления, действующей на сферические наночастицы в поле лазерного излучения / Д.В. Гузатов, Л.С. Гайда // Вестник БГУ: Серия 1. – 2010. – № 3. – С. 29–33.
10. Кац, А. В. *Р*адиационная сила, действующая на частицу в электромагнитном поле при произвольном соотношении между размером частицы и длиной волны / А.В. Кац // Изв. ВУЗов: Радифизика. - 1975. - Т. 28, № 4. - С. 566-575.

11. Афанасьев, А. А. О радиационных силах, действующих на прозрачную наночастицу в поле сфокусированного лазерного пучка / А.А. Афанасьев, Л. С. Гайда, Д. В. Гузатов, А. Н. Рубинов, А. Ч. Свистун // Квантовая электроника.- 2015 .- Т.45. - № 10.- С.604-607.
12. Афанасьев, А. А. Транспортировка сферической прозрачной наночастицы радиационными силами в поле гауссова пучка лазерного излучения / А.А. Афанасьев, Л.С. Гайда, Д.В. Гузатов, Д.В. Новицкий, Е.В Матук.// Оптика и спектроскопия.- 2016 .- Т.120. - № 1.- с.53–57.
13. Ахманов, С.А. Физическая оптика / С.А. Ахманов, С.Ю. Никитин. – Москва: Наука, 2004. – 654 с.
14. Skelton, S.E. Evanescent wave optical trapping and transport of micro- and nanoparticles on tapered optical fibers / S.E. Skelton [et. al.] // Jornal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.– 2012. – Vol.113.–P.2512-2520.
15. Yang, C. Guided transport of nanoparticles by plasmonic nanowires / C. Yang [et.al.] // Nanoscale.– 2016. – Vol.8.– P.19195–19199.
16. Bramblla, G. Optical manipulation of microsphere along a sub wavelength wire / G. Bramblla [et.al] // Optics Letters. – 2015. – Vol.32. – P.3041-3043.
17. Yang, A. Optical manipulation of nanoparticles and biomolecules in sub-wavelength slot waveguides / A.Yang [et.al] // Nature. – 2009. – Vol.457. – P.71-75.
18. Ahluwalia, B.S. Waveguide trapping of hollow glass sphere / B.S. Ahluwalia, P. Lovhaugen, O.G. Helleso// Optics Letters. – 2011. – Vol.36. – P.3347-3349.
19. Kien, F.L. Atom trap and wavegide using a two-color evanescent light field around a subwavelength-diameter optical fiber/ F.L. Kien, V.I. Balykin, K. Hakuta // Phys. Review. – 2004. – Vol. 70. – P.06343-1–9.
20. Xiao, J.J. Bipolar optical forces on dielectric and metallic nanoparticles by evanescent wave/ J.J. Xiao [et.al]// Opt. Letters. – 2010. – Vol.35. – P.962-964.

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ ДИСКА КОРБИНО С МАГНИТНЫМ УПОРЯДОЧЕНИЕМ

В. И. Головчук, М. Г. Лукашевич

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: Lukashevich@bsu.by

В температурном интервале T=300–2K изучены петли гистерезиса поперечного магниторезистивного эффекта в диске Корбино с магнитным упорядочением при параллельной (φ = 0°) и перпендикулярной (φ=90°) ориентациях направления магнитного поля с индукцией до B = ±1Тл и плоскостью диска. Показано, что на магнитополевых зависимостях магнитосопротивления (МС) наблюдаются резкие пики отрицательного МС (ОМС), обусловленные перестройкой доменной структуры при перемагничивании образца, положение которых определяется углом между направлением магнитного поля и плоскостью диска, а также температурой.

Ключевые слова: пермаллой; магнитосопротивление; подложка; пленка; диск Корбино; магнитное упорядочение.

PECULIARITY OF THE LOW TEMPERATURE MAGNETORESISTIVE EFFECT IN A CORBINO'S DISK WITH MAGNETIC ORDERING

V. I. Golovchuk, M. G. Lukashevich

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: M. G. Lukashevich (Lukashevich@bsu.by)

In the temperature range T=300–2K, the transverse magnetoresistive effect hysteresis loops in the Corbino disk with magnetic ordering were studied at parallel (φ=0°) and perpendicular (φ=90°) orientations of the magnetic field direction with induction up to B = ±1T and a plane disk. It is shown that the magnetic field dependences of the magnetoresistance (MR) exhibit sharp peaks in the negative MR (NMR) caused by the rearrangement of the domain structure upon magnetization reversal of the sample, the position of which is determined by the angle between the direction of the magnetic field and the plane of the disk, as well as by the temperature.

Key words: permalloy; magnetoresistance; substrate; film; Corbino disk; magnetic ordering.

ВВЕДЕНИЕ

Большинство исследований гальваномагнитных явлений как в диамагнитных, так и в магнитоупорядоченных средах при разных механизмах переноса носителей заряда фокусируется на их изучении в тонко- и многослойных структурах, нанопроволоках и ансамблях магнитных наночастиц в изолирующей или проводящей матрицах и нахождении корреляции между электрическими, магнитными и гальваномагнитными характеристиками [1, 2]. При этом большое внимание уделяется установлению влияния доменных стенок на знак и величину гальваномагнитных коэффициентов, а также на протекание электронных процессов при перемагничивании [3–11]. Надо отметить, что в различных средах с магнитным упорядочением наблюдалось как уменьшение, так и увеличение сопротивления в магнитном поле из-за наличия доменных стенок [6, 9]. Эффективным способом выделения влияния доменных стенок на знак, величину и вид магнитополевой зависимости магниторезитивного эффекта может быть его изучение в тонкопленочном диске Корбино с магнитным упорядочением при разных углах между направлением магнитного поля и плоскостью диска, так как из-за проявления геометрических и размерных эффектов следует ожидать как значительных изменений величины эффекта, так и вклада разных его компонент. Так в случае предельных ориентаций диска в магнитном поле (φ=0° и φ=90°) при низкой температуре можно ожидать разной величины как анизотропного [12] так и лоренцевского МС [13], а также эффекта, обусловленного движением доменных стенок и наблюдения при этом гистерезисных явлений, процессов тренировки[2, 6–9], или процессов слабой локализации [14].

Целью данной работы явилось изучение особенностей гистерезиса МС при низких температурах в случае перемагничивания диска Корбино с магнитным упорядочением при параллельной и взаимно перпендикулярной ориентациях направление магнитного поля – плоскость диска.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки пермаллоя ($Ni_{0,8}Fe_{0,2}$) с магнитным упорядочением были получены методом ионно–лучевого распыления мишени на ситалловую диэлектрическую подложку во внешнем магнитном поле с индукцией B = 0,01 Тл. Толщина пленок варьировались в пределах d = (80–280) нм. Образцы в виде диска диаметром 5 мм изготавливались методом фотолитографии и травления. Омические контакты в центре диска и по его периферической окружности формировались нанесением на поверхность пленки легкоплавкого припоя, к которому припаивались медные проволочки.

Поперечный магниторезистивный эффект измерялся в режиме генератора тока в температурном интервале 2–300 К при сканировании магнитного поля двух направлениях до B = ±1 Тл. Измерения проводились при параллельной (φ=0°) и взаимно перпендикуляроной (φ=90°) ориентациях направление магнитного поля – плоскость диска. Погрешность измерения индукции магнитного поля не превышала 1,5 %, а установки угла поле – плоскость диска ± 0,5°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 и 2 (*а*), (*б*) и (*в*) можно видеть, как изменяется знак, вид магнитополевой зависимости и величина поперечного МС пермаллоевого диска Корбино толщиной d=120 нм при понижении температуры в случае измерения петли гистерезиса при параллельной (φ=0°, рис. 1) и взаимно перпендикулярной (φ=90°, рис. 2) ориентациях магнитное поле-плоскость диска.

При φ=0° магнитополевая зависимость МС и знак эффекта претерпевают существенные изменения с понижением температуры, в то время как при φ=90° такого сильного изменения не наблюдается. Так знак эффекта при φ=0° с понижением температуры изменяется с положительного на отрицательный только при Т=300К, в то время как при φ=90° такое изменение наблюдается при любых температурах. При этом независимо от угла понижение температуры приводит к доминированию положительного МС (ПМС) при φ=0° в сильном поле, а при φ=90° в слабом.

Отметим также, что в слабом поле при разных температурах величина МС не сильно отличается, в то время как в сильном при φ=90°, В=1Тл и Т=300 К оно более чем в три раза превышает его величину при φ=0° в то время как при Т=2К эффект противоположен по знаку но имеет близкие величины.

Можно видеть также, что характерная для ферромагнетика линейная зависимость МС от поля [15] наблюдается только при φ=0° (рис.1, *а*, *б*) , а при φ=90° она не линейна и при B > 0,75 Тл на ней отчетливо проявляется тенденция к насыщению (рис. 2), которая может быть обусловлена дополнительным вкладом лоренцевской компоненты ПМС. В такой геометрии измерений положительная компонента ПМС является наибольшей [13], так как линии тока диска Корбино в магнитном поле имеют вид логарифмических спиралей, а отсутствие поля Холла не компенсирует действие силы Лоренца на движущиеся электроны. Таким образом, общий вид магнитополевых зависимостей поперечного МС при разных температурах свидетельствует, что измеряемый эффект представляет собой аддитивное сложение положительной и отрицательной компонент, которые могут иметь разную природу и отличаться не только знаком и величиной, но и функциональной зависимостью от магнитного поля.

Независимо от угла поле-плоскость диска понижение температуры измерений приводит к увеличению величины магнитного поля, при которой положительное МС достигает максимальной величины, что отражает увеличение магнитного поля насыщения намагниченности диска, до которого в магнитоупорядоченной среде доминирует анизотропное АМС.

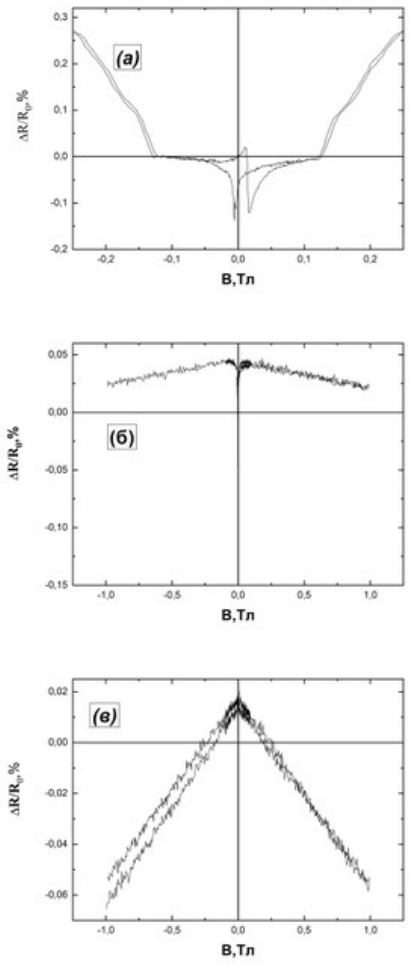


Рисунок 1. – Петли гистерезиса магниторезистивного эффекта пермаллоевого диска Корбино толщиной d = 120нм при φ=0°, измеренные при разных температурах: (*а*) – 300К, (*б*) – 100К, (*в*) – 2К

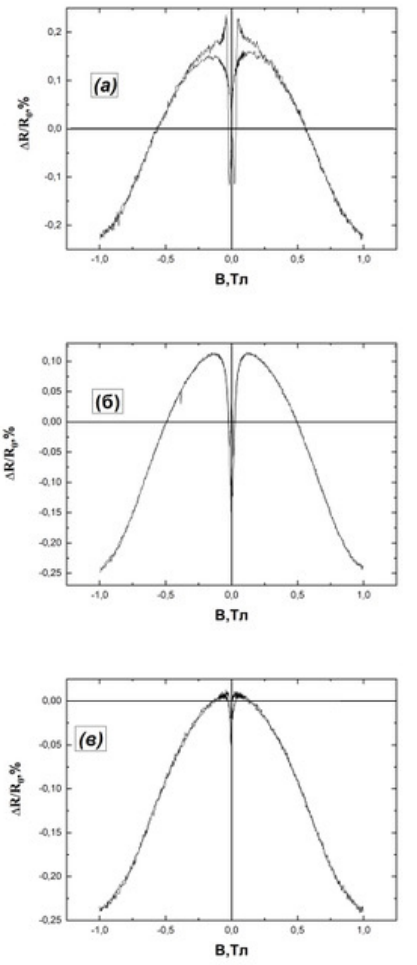


Рисунок 2. – Петли гистерезиса магниторезистивного эффекта пермаллоевого диска Корбино толщиной d = 120нм при φ=90°, измеренные при разных температурах: (*а*) – 300К, (*б*) – 100К, (*в*) – 2К

Согласно феноменологической теории АМС магнитоупорядоченной среды [16] в случае параллельной ориентации протекающего тока и намагниченности образца его сопротивление увеличивается в магнитном поле (ПМС), в то время как при взаимно перпендикулярной ориентации – оно уменьшается (ОМС). Характерной особенностью протекания тока в диске Корбино является его растекание от центрального

электрода к периферическому, при котором в магнитном поле выделение продольного МС в ”чистом” виде невозможно независимо его ориентации диска в магнитном поле.

При этом в тонкопленочном диске Корбино с направлением намагниченности близким к плоскости диска должна доминировать положительная компонента МС. При достижении поля технического насыщения намагниченности уменьшение сопротивления в магнитном поле может вызываться уменьшением рассеяния на спиновом беспорядке, которое при понижении температуры уменьшается, что наблюдается на рис. 1. В то же время при φ=90° и достижении насыщения намагниченности линии тока в диске перпендикулярны намагниченности, что приводит к доминированию ОМС. В такой геометрии измерений ПМС может отражать начальный поворот намагниченности в плоскости пленки и на заключительной стадии намагничения увеличение нормальной составляющей намагниченности.

Как видно из положения пика и его полуширины (рис. 3 и 4) легкая перестройка доменной структуры происходит при φ=0°, что согласуется с измеренными петлями гистерезиса намагниченности и величиной размагничивающего фактора диска, который для аксиальной оси диска вследствие его малой толщины много больше, чем для радиального направления в плоскости диска.

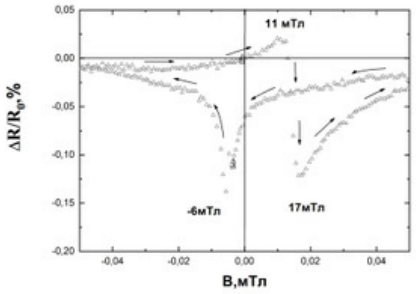


Рисунок 3. – Петля гистерезиса МС пермаллоевого диска Корбино в слабом магнитном поле при φ=0° и Т=2К

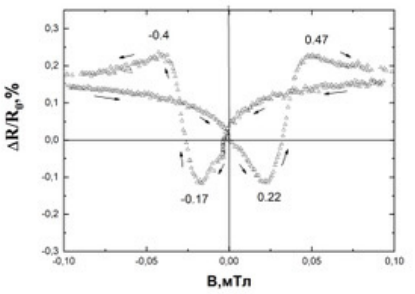


Рисунок 4. – Петля гистерезиса МС пермаллоевого диска Корбино в слабом магнитном поле при φ=90° и Т=2К

Как и следовало ожидать из-за анизотропии формы, перемагничивание диска в направлении перпендикулярном его плоскости, а следовательно, и пик ОМС наблюдаются в значительно большем поле. Однако при низких температурах изменения знака МС в пике на положительный, и колебательного характера его величины, что было характерно для измерений при комнатной температуре [17] и низкотемпературных измерений в бислойных структурах сверхпроводник-ферромагнетик при смене типа магнитной структуры в ферромагнетике [18] не наблюдалось.

В заключение отметим, что знак и величина МС диска Корбино с магнитным упорядочением в области пика может определяется не только величиной анизотропии сопротивления магнитоупорядоченной среды, но числом, типом и размером пересекаемых носителями доменных стенок, а также зависеть от изменяющегося в магнитном поле угла под которым носитель пересекает доменную стенку. Так в магнитных пленках толщиной меньше 20–30нм устойчивой является граница Нееля, а при больших – Блоха [19]. В пленках промежуточной толщины в интервале

30–120 нм часто наблюдается чередование элементов блоховских и неелевских границ, так называемых границ с перевязками. Однако перечисленные выше вопросы находятся в стадии интенсивных как теоретических, так и экспериментальных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в тонкопленочном пермаллоевом диске Корбино с магнитным упорядочением в температурном интервале Т=300–2К наблюдаются резкие пика отрицательного магнитосопротивления, обусловленные перестройкой доменной структуры при перемагничивании образца, положение которых определяется углом между направлением магнитного поля и плоскостью диска, а также температурой. Установлено, что изменение температуры в интервале Т= 300–2 К приводит к изменению положения пика от 0,2 мТл до 6 мТл при параллельной и от 8–22 мТл в случае взаимно перпендикулярной ориентации магнитное поле-плоскость диска. Изменение ориентации магнитного поля от параллельной плоскости диска до перпендикулярной при Т=2К приводит к изменению положения пика в интервале от $B_п$=6–22 мТл. Независимо от температуры отрицательное магнитосопротивление, обусловленное анизотропией сопротивления магнитоупорядоченной среды, больше при взаимно перпендикулярной ориентации магнитное поле-плоскость диска, так как в этом случае все компоненты тока в плоскости диска перпендикулярны намагниченности насыщения, а в области технического насыщения намагниченности при φ=90° оно показывает тенденцию к насыщению из-за дополнительного вклада положительной лоренцевской компоненты и уменьшения рассеяния на спиновом беспорядке при понижением температуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. McGuire, T. R. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys / T. R. McGuire, R. I. Potter // IEEE Trans. on Magnetics.– 1975.– Vol. 11.– № 4.– P.1018–1034
2. Battle, X. Finite – size effects in fine particles: magnetic and transport properties / X. Battle, A. Labarta // J. Phys. D: Appl. Phys.– 2002.– Vol. 35.– P.15–42.
3. Structural and magnetic studies of thin Fe^{57} films formed by ion beam assisted deposition / Lyadov N.M, Bazarov V.V, Vagizov F.G. // Structural and magnetic studies of thin Fe57 films formed by ion beam assisted deposition//Applied Surface Science. –2016.–Vol.378, Is.– P.114–119.
4. Negative domain wall contribution to the resistivity of microfabricated Fe wires / U. Ruediger, J.Yu., S. Sung, A.D. Kent S.S.P. Parkin // Physical Review Letters.–1998.–Vol.80.–P. 5639–5642.
5. D.Ravelosona, Domain-wall scattering in epitaxial FePd ordered alloy films with perpendicular magnetic anisotropy / D.Ravelosona, A. Cebollada, F. Briones [et. al] // Physical Review.–1999. Vol.59.– P.4322–4326.
6. Giant magnetoresistive effects in a single element magnetic thin film / J.F. Gregg [et. al] // Physical Review Letters.– 1996. –Vol.77. –№8.–P.1580–1583.
7. Rudiger U. Magnetoresistance, micromagnetism, and domain-wall scattering in epitaxial hep Co films/ Rudiger U, Yu J, Thomas L. // Phys. Rev.–1999.–Vol. 59.–№18.–P.11914–11918.
8. Positive antiphase boundary domain wall magnetoresistance in $Fe_3 O_4$ (110) heteroepitaxial films. / R.G.S. Sofin [et al.] // Physical Review. –2011.–Vol.83.– №13.–P.134436–1134439.
9. Magnetoresistance of a domain wall at a submicron junction / Y. B. Xu[et al.]// Physical Review.– 2000.–Vol.61.–P.14901–14904.
10. Spin accumulation and domain wall magnetoresistance in 35 nm Co wires. / U Ebels [et al.] // Physical review letters. – 2000.–Vol.84.–№ 5.–P.983.
11. H. Corte-Leon, Anisotropic magnetoresistance state space of permalloy nanowires with domain wall pinning geometry/ H. Corte-Leon, V. Nabaei // Scientific Reports.–2014.–Vol.4.–P.1–10.

12. I.A. Campbel, A.Fert. Transport Properties of Ferromagnets» in Ferromagnetic Materials. Amsterdam, New York, Oxford.– 1982.–P.747–805.
13. Lippman, H. J. Der geometrieinflus auf den transversalen magnetischen widerstandseffekt bei rechteckformigen halbleiterplatten / H. J. Lippman, F. Kurt // Zs. Naturforch.–1958.– Vol.13a.– № 6.– P.462–474.
14. Bergman, G. Weak Localization in thin films / G. Bergman // Phys. Rev. B.–1984. –Vol.107.–№1.– P.1–58.
15. Electron-magnon scattering and magnetic resistivity in 3d ferromagnets / B.Raquet [et al.] // Physical Review B.– 2002.– Vol.66.– №2.–P.024433.
16. Birss, R. R. The saturation magnetostriction of polycrystals / R.R. Birss // Pros. Roy. Sos.–1960.– Vol.75.–P.8–16.
17. Магнитная микроструктура и магниторезистивный эффект в диске корбино с магнитным упорядочением / В. И. Головчук, М.Г. Лукашевич // Журн. Белорус.гос. ун-та. Физика.– 2018.– № 2.–С.47–56.
18. Русанов, А.Ю. Изменение знака магниторезистивного эффекта в бислойных структурах сверхпроводник/ферромагнетик при смене типа доменной структуры в ферромагнетике / А. Ю. Русанов, Т. Е. Голикова, С. В. Егоров // Письма в ЖЭТФ.– 2008.–Т.87.– №3.–С. 204.
19. Казаков, В.Г. Тонкие магнитные пленки / В.Г. Казаков // Соросовский образовательный журнал.–1997.– №1.–С.107–114.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОТОКА ИОНОВ НА ПОДЛОЖКУ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НАНОПОКРЫТИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЯХ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И УСКОРЯЮЩИХ ПОТЕНЦИАЛАХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В. К. Гончаров, А. А. Горбацевич, Е. И. Козлова, Л. С. Лобановский, Д. П. Прокопеня, М. В. Пузырёв, Н. И. Шульган

Научно-исследовательское учреждение "Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко" Белорусского государственного университета, ул. Курчатова 7, 220108 Минск, Республика Беларусь, e-mail: puzyrev@bsu.by

Экспериментально получены ионные потоки в лазерно-плазменном источнике для осаждения нанопокрытий на различных подложках. Показано, что поток ионов зависит от интенсивности воздействующего лазерного излучения и приложенного электрического поля. Экспериментально показано, что влияние вторичного фотоэффекта от лазерного излучения и эрозионного факела незначительно.

Ключевые слова: лазерная плазма; лазерное излучение; ионные потоки; нанотехнологии.

THE FORMATION OF THE ION FLUX TO THE SUBSTRATE FOR APPLICATION OF NANO-COATING AT DIFFERENT INTENSITIES OF LASER RADIATION AND THE ACCELERATION POTENTIALS OF THE ELECTRIC FIELD

V. K. Goncharov, A. A. Harbatsevich, E. I. Kozlova, L. S. Lobanovsky, D. P. Prakapenia, M. V. Puzyrev, N. I. Shulhan

A.N.Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University, 7 Kurchatov St., 220045, Minsk, Belarus
Corresponding author: M. V. Puzyrev (puzyrev@bsu.by)

Ion fluxes have been experimentally obtained from laser-plasma source for deposition of nanofilms on various substrates. It has been shown that the ion flux depends on the intensity of the laser radiation and the applied electric field. It has been experimentally shown that the effect of the secondary photoeffect from laser radiation and an erosion plume is insignificant.

Key words: laser plasma; laser radiation; ion beams; nanotechnology.

ВВЕДЕНИЕ

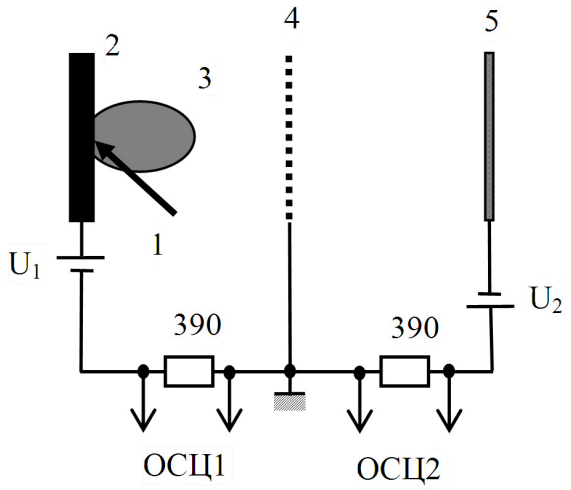


Рисунок 1. – Электрическая схема эксперимента: *1* – лазерное излучение; *2* – лазерная мишень; *3* – эрозионный плазменный факел; *4* – сетка; *5* – подложка; ОСЦ 1, ОСЦ 2 – сигналы, снимаемые на первый и второй канал осциллографа с сопротивлений нагрузки 390 Ом; U_1 и U_2 – независимые источники питания

Метод лазерно-плазменного нанесения нанопокрытий обладает рядом преимуществ по сравнению с другими. Это, прежде всего возможность получения плазмы из любого вещества в любом агрегатном состоянии и стерильность.

Однако при этом есть у этого метода недостатки. Это достаточно сложные устройства плавной регулировки параметров при автоматизации режимов нанесения наноплёнок.

С целью устранения этого в [1] было предложено получать из лазерной плазмы поток ионов и плавно регулировать энергию ионов и плотность ионного потока с помощью плавного изменения потенциала электрического поля. Электрическая схема таких экспериментов представлена на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Воздействие на мишень производилось излучением лазера YAG: Nd^{3+} LS-2137 фирмы Lotis – TII. Измерения производились с помощью осциллографа Tektronix TDS 2022B. Воздействие излучения лазера производилось при различных плотностях мощности. При этом на промежутке мишень – сетка и сетка – подложка подавались различные потенциалы U_1 и U_2. Так как в этих экспериментах присутствуют два источника питания, то немаловажно в какой точке производить заземление. Предварительно были проведены эксперименты с заземлением лазерной мишени и подложки. Оказалось, что в этих случаях источники питания через внутреннее сопротивление участков мишень – сетка и сетка – подложка влияют друг на друга. И только схема (см. рис.1) с заземленной сеткой позволяет источникам питания U_1 и U_2 быть независимыми при любых режимах экспериментов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали эксперименты [1 - 3], при подаче отрицательного потенциала ~ 5 В на сетку по отношению к мишени после сетки формируется поток заряженных частиц, состоящий преимущественно из ионов. Управление энергией ионов и плотностью их потока легко осуществляется подачей на сетку по отношению к подложке положительного потенциала. В режиме лазерно-плазменного источника ионов с заземленной сеткой процессы, происходящие в промежутке сетка – подложка не влияют на процессы в промежутке мишень – сетка.

На рис. 2*а* изображен общий вид кривой тока в цепи сетка – подложка в режиме травления подложки потоком первичных ионов. Как видно из этого рисунка, на передней части импульса наблюдается несколько пиков, затем при появлении вторичной эмиссии за счет противоположного потока вторичных ионов наблюдается достаточно плоская вершина, а когда вторичная эмиссия пропадает импульс ионного тока в цепи сетка – подложка по экспоненте падает до нуля, следуя по временной форме за временной формой плазменного факела в промежутке мишень – сетка. На рис. 2*б,в,г* с высоким временным разрешением представлены передние фронты импульса тока в промежутке сетка – подложка при различных условиях.

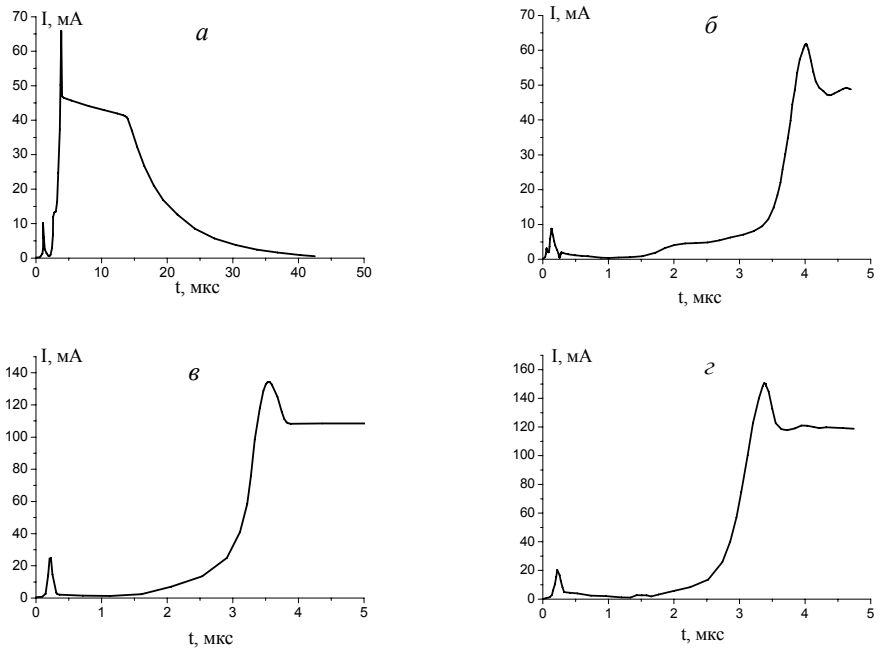


Рисунок 2. – Общий импульс тока и его передний фронт в цепи сетка - подложка в режиме вторичной ионной эмиссии при воздействии лазерного излучения на медную мишень при различных условиях эксперимента: *а, б* – плотность мощности лазерного излучения 5×10^8 Вт/см^2, U_2 =30 В; в – плотность мощности лазерного излучения 5×10^8 Вт/см^2, U_2 =50В; *г* – плотность мощности лазерного излучения 10^9 Вт/см^2, U_2 = 50В

Первый пик тока в промежутке сетка – подложка (см. рис. 2, *б*) обусловлен обратным током электронов с подложки за счет фотоэффекта при облучении поверхно-

сти подложки отраженной от лазерной мишени части воздействующего лазерного излучения. Через полторы микросекунды появляется второй пик в цепи сетка – подложка. Исходя из скоростей плазменного факела (~ 10 км/с) это можно объяснить появлением на сетке за счет воздействия на её материал лазерного излучения, отраженного от мишени, и излучения плазмы вблизи поверхности мишени вторичной плазмы из материала сетки. Однако, эти процессы незначительно влияют на основной ток в цепи сетка – подложка.

Через ~ 3,8 мкс появляется основной пик тока в промежутке сетка – подложка. Его длительность составляет ~ 250 нс по полувысоте и после чего наблюдается ограничение импульса за счет вторичной эмиссии (рис. 2, *б*).

При увеличении потенциала на промежутке сетка – подложка (см. рис. 4, *в*) этот максимум пика появляется раньше (3,5 мкс), что говорит об увеличении скорости потока заряженных частиц за счет ускорения электрическим полем. При увеличении плотности мощности воздействующего на мишень лазерного излучения скорость процессов в промежутке сетка – подложка растет и максимум пика появляется раньше (см. рис. 2, *г*) через 3,2 мкс.

Учитывая результаты экспериментов, представленных на рис. 2, в которых перед появлением ограничения импульс тока в промежутке сетка – подложка появляется короткий положительный импульс тока на подложку, можно объяснить следующим образом. В самом начале процесса поступления заряженных частиц на подложку поступают наиболее быстрые ионы и их энергии хватает для имплантации в материал подложки. С течением времени на подложку поступают всё более медленные ионы и наступает момент, когда механизм имплантации меняется на механизм травления, то есть вторичной эмиссии ионов. Однако при имплантации в приповерхностном слое подложки формируется (накапливается) положительный заряд за счет первичных ионов. Для компенсации этого заряда в цепи сетка – подложка за счет U_2 появляется обратный ток электронов, который должен иметь на осциллограмме положительный импульс. Частично этот импульс электронов компенсирует заряд, созданный внедренными ионами, а дальше появляется вторичная эмиссия, которая вследствие максимального значения вторичного ионного тока в это время является преобладающим процессом и в импульсе тока на подложку появляется ограничение в виде полки различной длительности в зависимости от условий эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объяснена форма тока в промежутке сетка – подложка. Показано, что влияние фотоионизации и вторичной плазмы материала сетки незначительно.

Показано, что при травлении ионными потоками поверхности подложки появление короткого пика тока перед началом вторичной ионной эмиссии практически не сказывается на перенос массы материала мишени и подложки, так как он формируется за счет обратного тока электронов, компенсирующего положительный заряд ионов, имплантированных в поверхность подложки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Физические процессы в лазерном источнике ионов алюминия с управляемой энергией для нанесения нанопленок / Гончаров В.К., Пузырев М.В., Ступакевич В.Ю // Журнал Белорус. гос. ун-та. Физика. – 2017. – №3. – С. 79–87.
2. Лазерно-плазменный источник ионов с регулируемой энергией для нанесения наноплёнок. / В.К Гончаров [и др.] // Электроника – инфо. 2016. – №11. – С. 54–57.

3. Управление потоками заряженных частиц в эрозионной лазерной плазме графитовой мишени в вакууме / Гончаров В.К., Пузырев М.В., Ступакевич В.Ю // ИФЖ. – т.91, №4, – С. 1–7.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИНДИЯ В ОКИСЛЕННЫЙ ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Н. Л. Гревцов, В. П. Бондаренко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: hrautsou@gmail.com

Индий был осажден в пористый кремний путем электрохимической обработки в водном растворе сульфатов индия и натрия. Установлено, что предварительное окисление пористого кремния перед осаждением металла способно привести к преимущественному формированию металлических частиц индия на стенках пор в связи с преобладающим окислением верхней части пористого слоя. Дополнительное углубление индия в поры достигается при введении после осаждения индия стадии вакуумного отжига, обеспечивающего частичное оплавление осажденных металлических частиц.

Ключевые слова: пористый кремний; индий; окисление; электрохимическое осаждение.

SPECIFICS OF INDIUM ELECTROCHEMICAL DEPOSITION INTO OXIDIZED POROUS SILICON

N. L. Grevtsov, V. P. Bondarenko

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki Str., 6, 220013, Minsk, Belarus Corresponding author: N. L. Grevtsov (hrautsou@gmail.com)

Indium was deposited into the porous silicon via electrochemical plating using a water solution containing indium and sodium sulfates. The results would suggest that preemptive oxidation of porous silicon causes the metal to primarily be deposited deep within the pore channels, most likely due to preferential oxidation of the uppermost porous layer areas leading to locally reduced current flow. An additional increase in plating depth can be achieved by annealing the samples in vacuum after indium is deposited, causing the metal particles to partially melt.

Key words: porous silicon; indium; oxidation; electrochemical deposition.

ВВЕДЕНИЕ

Индий может быть осажден на кремниевые подложки различными методами, среди которых широко используется электрохимическое осаждение из водных растворов солей данного металла [1–4] и ионных жидкостей [5]. Интересным с точки зрения заполнения индием пор в кремниевых наноструктурах является его электрохимическое осаждение из растворов с содержанием сульфата индия.

Целью настоящего исследования является изучение особенностей электрохимического осаждения индия из водных растворов $In_2(SO_4)_3$ на подложки из пористого кремния (ПК) и частично окисленного ПК. Основной задачей является установление возможности создания единичных частиц индия или кластеров, преимущественно локализованных в нижней части (на дне) каналов пор. Предполагается, что структуры такого рода могут быть применены для создания композитных материалов на основе твердых растворов кремний-германий путем выращивания в порах ПК германиевых наноструктур с помощью метода жидкость-жидкость-твердое тело, в частности – его электрохимической разновидности (ec-LLS).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных подложек были использованы пластины монокристаллического кремния КЭС-0,01 (100). Первая стадия обработки – анодирование нарезанных на части пластин для создания слоев ПК – производилась при плотности тока 70 мА/см^2 в растворе, состоящем из HF (45%), H_2O и изопропанола, взятых в объемном соотношении 1:3:1. Время анодирования $t_{ан}$ варьировалось.

Высказано предположение о том, что предварительное частичное окисление ПК перед осаждением индия способно привести к преимущественному осаждению металла на глубине пор в связи с предпочтительным протеканием тока по неокисленной нижней части скелета пористого слоя. Для проверки данного предположения было подготовлено несколько серий образцов, отличающихся использованным методом окисления кремния. В частности, процесс окисления выполнялся с использованием двух различных подходов, реализованных на второй стадии после анодирования: (1) окисление в 50% водном растворе азотной кислоты и (2) окисление на воздухе при температуре 300 °C. В обоих случаях окисление производилось в течение 30 минут, а окисленные структуры впоследствии сравнивались с их аналогами на неокисленном ПК.

На третьей стадии на образцы электрохимически осажден индий из раствора $In_2(SO_4)_3$, H_2O и $NaSO_4$, взятых в массовом соотношении 6:300:1. Перед началом осаждения образцы выдерживались в растворе в течение 30–60 мин для обеспечения равномерного пропитывания всего объема пористого материала. С целью недопущения обеднения раствора в качестве анода при осаждении применялся электрод из индия. Осаждение производилось при плотности тока 0,5 мА/см^2; время осаждения $t_{ос}$ варьировалось.

Поскольку индий обладает малой температурой плавления (156,6 °C), для обеспечения оплавления металлических частиц и последующей сравнительной характеристики в качестве опциональной четвертой стадии проведен вакуумный отжиг ряда образцов при температуре 200 °C в течение 15 минут

В промежутках между каждой из перечисленных стадий и по окончанию обработки образцы промывались деионизованной водой.

Все электрохимические процессы выполнялись в базовой электрохимической ячейке с помощью источника питания ITech IT6122B. Для первичной оценки размерных характеристик изготовленных структур (в частности, толщины сформированных слоев ПК) применялся оптический микроскоп МЕТАМ ЛВ-32. Для углубленного изучения морфологии образцов использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Hitachi S-4800, оснащенный энергодисперсионным анализатором

QUANTAX 200, с помощью которого получены изображения и энергодисперсионные рентгеновские спектры (EDS) поверхностей и сколов образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 произведено сравнение EDS-карт сколов образцов, подготовленных в трех различных режимах при использовании неокисленного ПК и ПК, окисленного двумя различными методами. Средняя толщина ПК, полученного при анодировании в течение 0,5 мин, 2 мин и 4 мин, составляет 1,6 мкм 5,4 мкм и 12 мкм, соответственно.

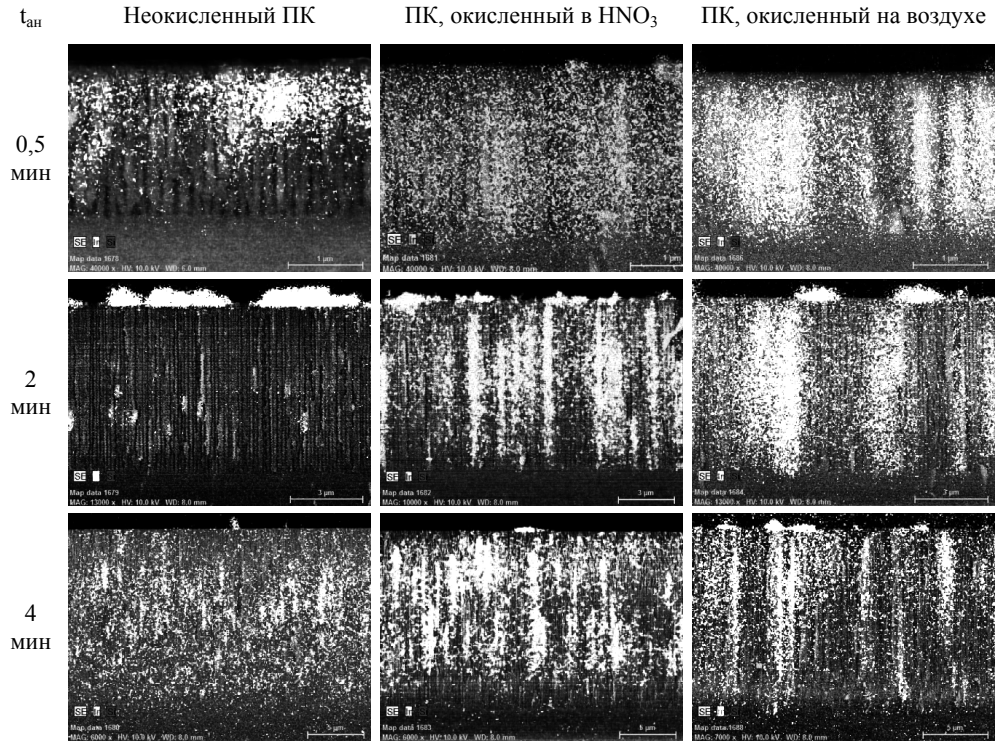


Рисунок 1. – EDS-карты сколов образцов ПК с осажденным индием, демонстрирующие распределение индия (светлые области) по толщине полученных структур

Сравнение профилей распределения атомной концентрации данных элементов по глубине пор, полученных на основании результатов EDS-спектроскопии, произведено на рисунке 2.

Аналогичные изображения, полученные в различных режимах при введении стадии вакуумного отжига по завершению обработки, представлены на рисунках 3–4. Средняя толщина ПК, полученного при анодировании в течение 30 с и 15 с, составляет 1,9 и 1 мкм, соответственно.

Полученные данные позволяют утверждать, что выбранный метод осаждения индия приводит к относительно равномерному распределению металла по всей толщине пористого слоя. Наибольшая концентрация индия в случае его осаждения на неокисленный кремний наблюдается в верхних областях пористого слоя.

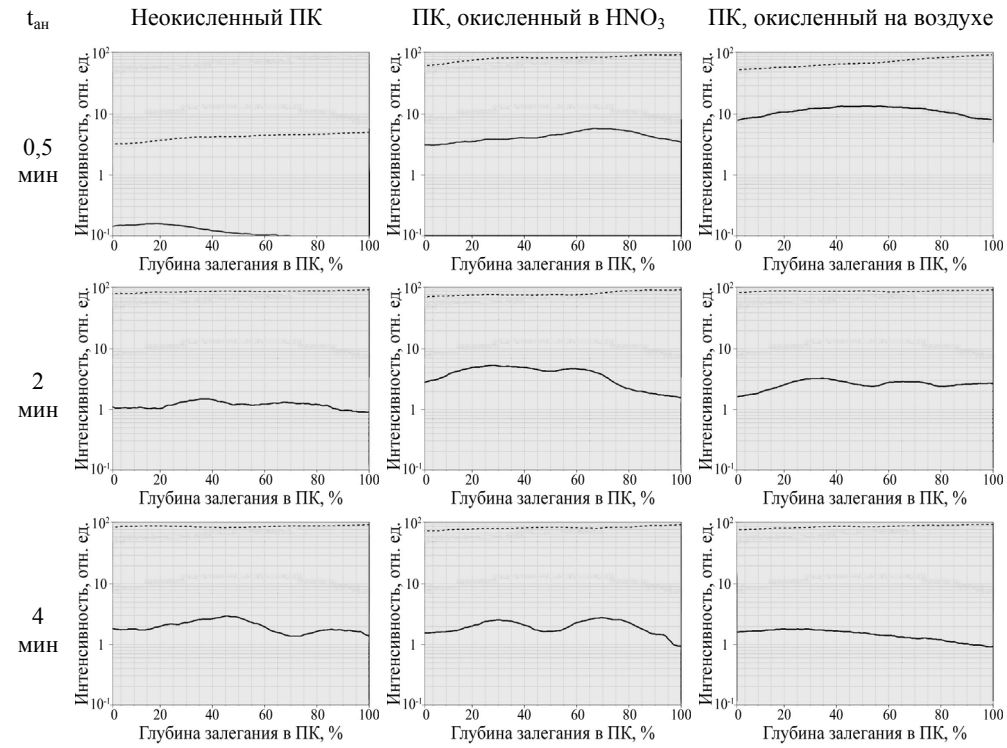


Рисунок 2. – Профили концентрации индия (сплошная линия) и кремния (пунктирная линия) по глубине ПК, полученные на основании EDS-спектроскопии

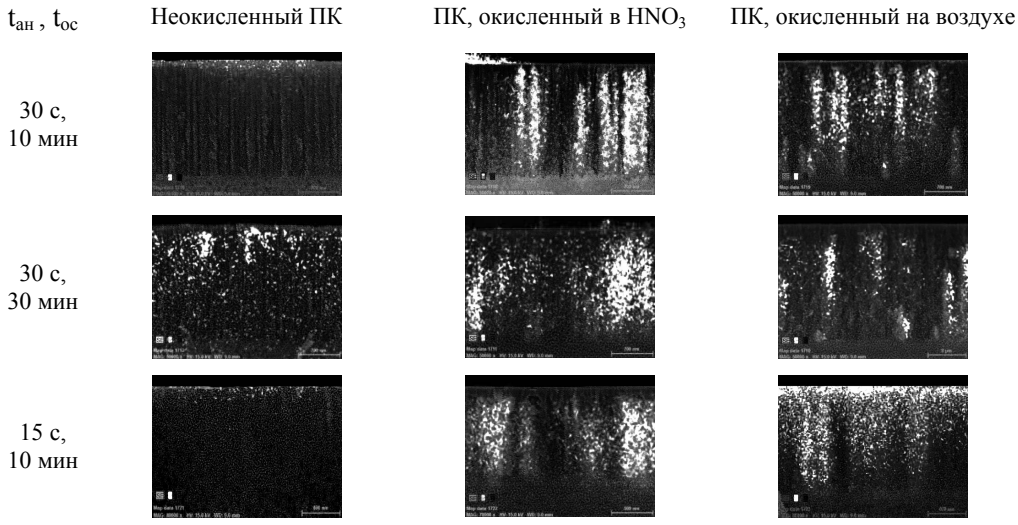


Рисунок 3. – EDS-карты сколов образцов ПК с осажденным индием, демонстрирующие распределение индия (светлые области) по толщине структур, полученных после вакуумного отжига

В случае же осаждения на частично окисленный ПК максимум концентрации металла наблюдается в средней части пористого слоя: предположительно, осаждение в верхней части слоя замедлено в связи с ее преимущественным окислением, а в нижней – из-за сложности транспорта реагентов и продуктов реакции на большую глубину.

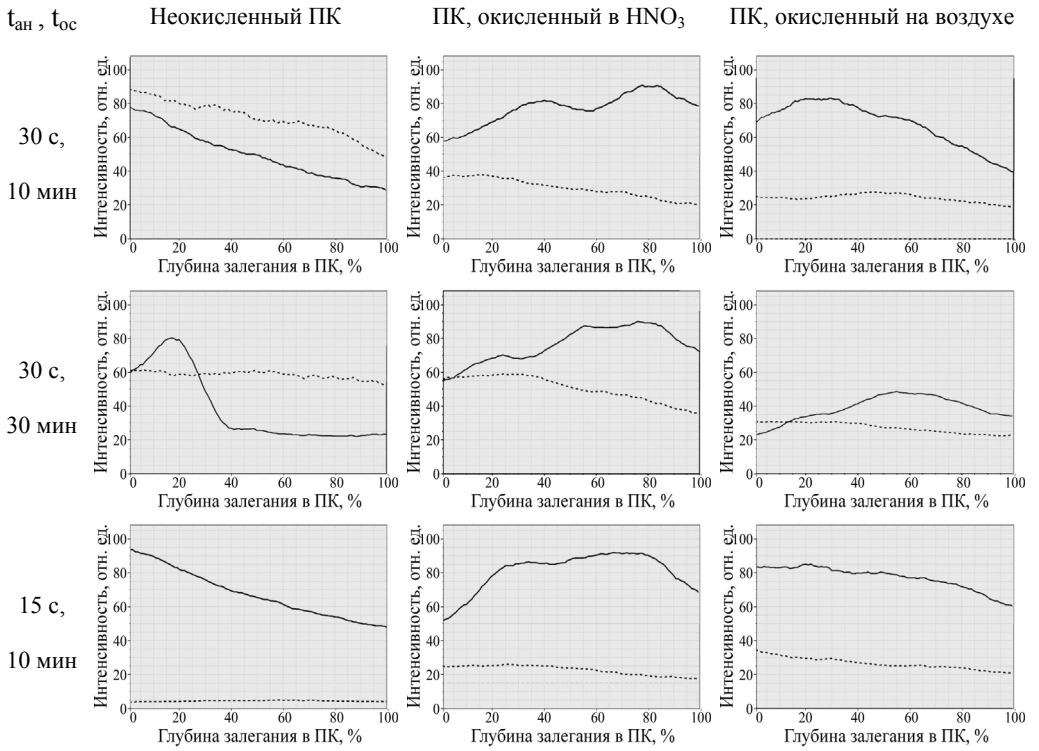


Рисунок 4. – Профили концентрации индия (сплошная линия) и кислорода (пунктирная линия) по глубине ПК, в образцах после проведения их вакуумного отжига, полученные на основании EDS-спектроскопии

Более интенсивное окисление позволяет несколько сместить данный максимум к нижней части каналов пор, однако (по крайней мере, в опробованных режимах) не позволяет добиться полной локализации осаждаемых частиц на дне пор. Проведение вакуумного отжига по окончанию обработки, как и предполагалось, обеспечивает частичное оплавление частиц, приводящее к их углублению в каналы пор, однако этот эффект при данных условиях также не слишком существенен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показывают, что выбранный метод осаждения индия, основанный на электрохимической обработке в растворе его сульфата, позволяет добиться в достаточной мере равномерного заполнения каналов пор ПК частицами металла. При предварительном частичном окислении слоев ПК создаются благоприятные условия для преимущественного осаждения металла в нижней части

каналов пор, однако полноценная локализация осаждаемых частиц на дне пор в исследованных режимах не достигается.

Авторы полагают, что ПК с осажденным в его поры индием может применяться для выращивания в сформированных каналах пор германиевых наноструктур методом ec-LLS.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Electrodeposition of High-Purity Indium Thin Films and Its Application to Indium Phosphide Solar Cells / P. Lobacarro [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2014. – V. 161, iss. 14. – P. 794–800.
2. Electrochemical Deposition of Indium: Nucleation Mode and Diffusional Limitation / G. Rakhymbay [et al.] // Russ. J. Electrochem. – 2016. – V. 52, № 2. – P. 99–105.
3. Electrodeposition of indium from non-aqueous electrolytes / W. Monnens [et al.] // Chem. Commun. – 2019. – V. 55. – P. 4789–4792.
4. Effects of Indium Depositions on Porous Silicon Nanostructure (PSN) / S. Abdullah, M.R. Muhamad, K.A. Sekak // Mater. Sci. Forum. – 2006. – V. 517. – P. 267–271.
5. Electrodeposition of indium from the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride / C. Deferm [et al.] // Green Chem. – 2019. – V. 21. – P. 1517–1530.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Н. Л. Гревцов, В. П. Бондаренко, В. Л. Ланин

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. Петруся Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: vlanin@bsuir.by

Исследована возможность осаждения в каналы пор пористого кремния легкоплавких металлов индия и олова, а также сплава олово-цинк-кадмий. Металлы были осаждены на подготовленные анодированием подложки из мезопористого кремния путём расплавления при ультразвуковой обработке. Изучение образцов методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показало, что данный метод обеспечивает полное заполнение каналов пор металлом, обеспечивая его наибольшую концентрацию в верхней части канала.

Ключевые слова: пористый кремний; наноструктуры; легкоплавкие сплавы; ультразвук.

POROUS SILICON AND FUSIBLE METAL-BASED NANOCOMPOSITE MATERIALS

N. L. Grevtsov, V. P. Bondarenko, V. L. Lanin

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P.Brovki Street, 220013, Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. Lanin (vlanin@bsuir.by)

Deposition of three different fusible metals into porous silicon was evaluated: In, Sn and a Sn-Zn-Cd alloy. Each metal was deposited via ultrasound-assisted high temperature processing onto porous silicon wafers obtained by anodizing monocrystalline silicon. The

results of scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy suggest that this method allows to completely fill the pore channels with metal, with its highest concentration observed in the topmost part of the porous layer.

Key words: porous silicon; nanostructures; fusible alloys; ultrasonic processing.

ВВЕДЕНИЕ

Пористый кремний (ПК) формируется в результате анодной электрохимической обработки монокристаллического кремния в электролитах, содержащих фтористоводородную кислоту. Форма каналов пор и их размеры (глубина и диаметр) могут задаваться изменением режимов электрохимической обработки и состава электролита, а также параметров выступающего в качестве подложки монокристалла кремния (в частности, его уровня легирования, типа проводимости и кристаллографической ориентации) [1, 2, 3].

Одной из принципиально важных характеристик ПК является площадь поверхности пор в расчете на единицу объема (эффективная поверхность). Для макропористого кремния эта величина составляет 10–100 $м^2/см^3$, для мезопористого – 100–300 $м^2/см^3$, для микропористого – 300–800 $м^2/см^3$. Эффективная поверхность ПК на несколько порядков превышает эффективную поверхность монокристаллического кремния, обычно варьирующуюся в диапазоне от 0,1 до 0,3 $м^2/см^3$ [4]. Благодаря развитой системе пор ПК проявляет чрезвычайно высокую активность в физико-химических реакциях, что определяет области его практического применения.

Пористый кремний может быть использован для создания светоизлучающих диодов, фотоприемников и световодов, объединенных в одной твердотельной схеме в комплекс «излучатель – оптическая среда передачи информации – приемник». Легкость управления структурными свойствами пористого материала, а также его совместимость с основными технологическими операциями кремниевой микроэлектроники позволяют надеяться на разработку электронных и оптических приборов на основе слоев кремния с низкой, средней и высокой пористостью, а также макропористых регулярных структур.

В последнее время активно исследуются возможности использования ПК как матрицы для создания композитных материалов путем заполнения пространства пор другими материалами, демонстрирующими свойства, которыми не обладает монокристаллический кремний. Особый интерес представляет заполнение каналов пор металлами, что связано не только с перспективами создания композитов на их основе, но и с возможностью формирования электрических контактов к пористому материалу.

Целью настоящей работы является исследование возможности осаждения в каналы пор ПК ряда легкоплавких металлов, в частности – индия, олова и сплава олово-цинк-кадмий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

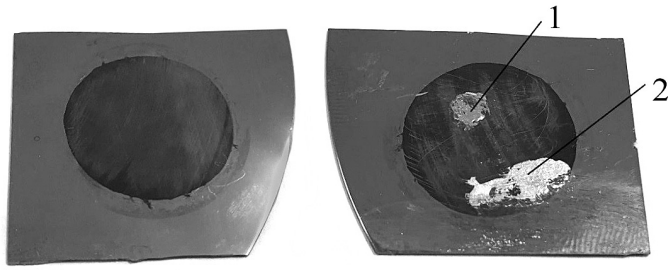
В качестве исходных подложек были использованы пластины монокристаллического кремния марки КЭС-0,01 (100) толщиной 500 мкм. Формирование на них слоев ПК производилось с использованием источника питания ITech IT6122B и электрохимической ячейки с активной областью площадью 3 $см^2$ при плотности тока 70 $мА/см^2$ в растворе, состоящем из HF (45%), H_2O и изопропанола, взятых в объемном соотношении 1:3:1. Время анодирования варьировалось.

Для активации процесса осаждения металлов из расплавов использован ультразвук (УЗ). Обработка образцов производилась в УЗ ванне Ultrasonic Cleaner UR4180 в течение 8–10 мин с амплитудой колебаний 7–8 мкм. УЗ металлизация реализована при аналогичной амплитуде колебаний, частоте генератора 34,5–35,5 кГц и температуре волновода УЗП 250 ºС с использованием в качестве припоев индия и AL-220.

Полученные структуры изучались с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-4800, оснащенного энергодисперсионным анализатором QUANTAX 200, с помощью которого получены энергодисперсионные рентгеновские спектры (EDX) сколов образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

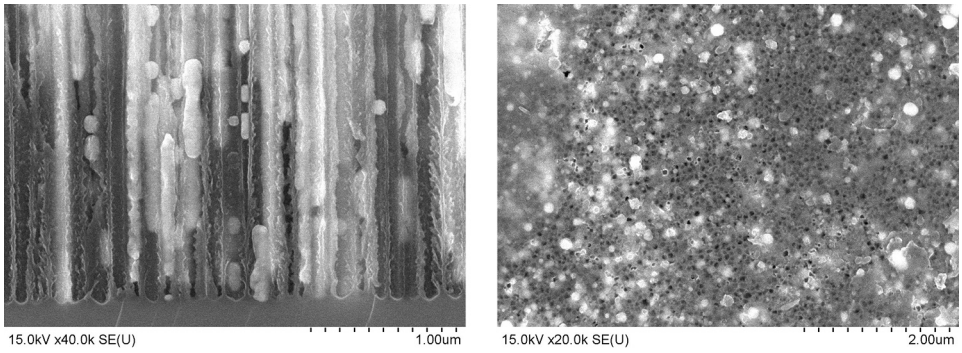
На рис. 1 приведены фотографии образцов ПК после обработки в жидком олове и УЗ металлизации.



а *б*

Рисунок 1. – Пористый кремний (*а*) после обработки в жидком олове и (*б*) после УЗ металлизации припоями (*1* – In, *2* – припой AL-220)

Было установлено, что качество металлизации припоя AL-200 лучше, чем у чистого In, в связи с лучшей смачиваемостью ПК припоем. На рис. 2, *а*, демонстрирующем нижнюю часть пористого слоя, хорошо видно, что осажденный сплав доходит до нижней части каналов пор вплоть до их границы с кремниевой подложкой.

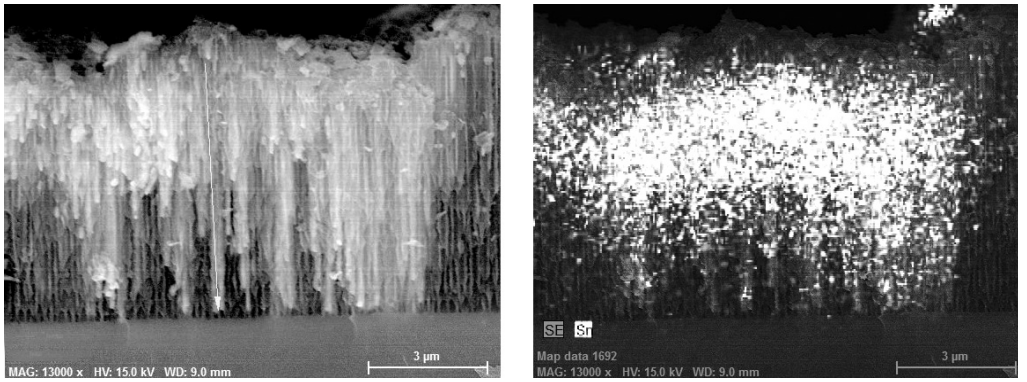


а *б*

Рисунок 2. – СЭМ изображение (*а*) нижней части скола и (*б*) поверхности образца ПК с осажденным сплавом Sn-Zn-Cd при воздействии ультразвука

В каналах пор сформированы металлические нити с длиной, соизмеримой с толщиной слоя ПК (5 мкм) и диаметром, соответствующим диаметру каналов (80–120 нм). Результаты EDX-спектроскопии (EDX-карта), наложенные на СЭМ изображе-

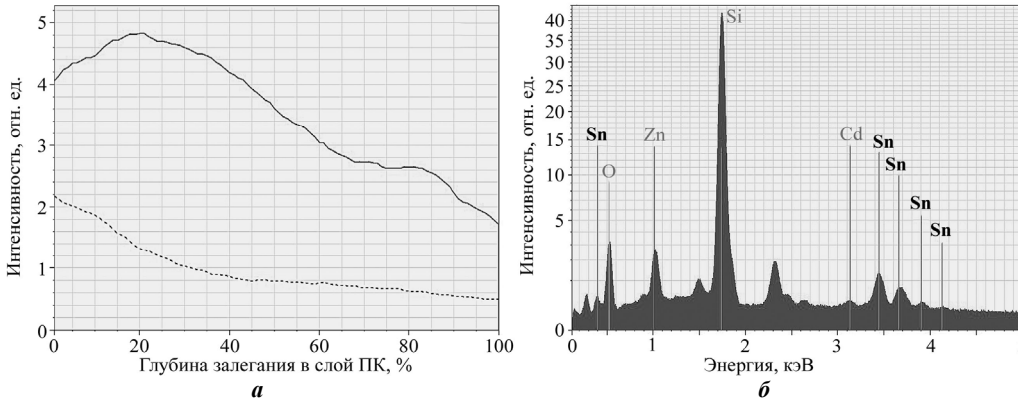
ние скола образца и демонстрирующие распределение олова по глубине пор, представлены на рис 3, из которого видно, что олово в достаточной мере равномерно распределено по всей толщине пористого слоя.



а *б*

Рисунок 3. – СЭМ (*а*) изображение и соответствующая EDX-карта (*б*) скола образца, демонстрирующая распределение Sn по толщине пористого слоя (светлые области)

Полученные на основании EDX-спектроскопии профили концентраций олова и кислорода (оксида кремния) по толщине пористого слоя представлены на рис. 4. Спектр получен для области на поверхности слой ПК в форме полусферы диаметром 3 мкм и глубиной 1,5 мкм. Диаметр электронного луча составлял около 1–2 нм.



а *б*

Рисунок 4. – (*а*) Профили распределения олова (сплошная линия) и кислорода (пунктирная линия) по толщине пористого слоя и (*б*) EDX-спектр ПК с заполненными сплавом каналами пор

Можно отметить, что наибольшая концентрация металла наблюдается в верхней части пористого слоя (на глубине до 50 %). Было установлено, что регулируя ряд параметров УЗ обработки (амплитуда, частота и температура), можно добиться более равномерного распределения металла, однако повышение их значений после определенного порога способно привести к разрушению пористой структуры.

Осаждение индия и олова с использованием аналогичной методики демонстрирует качественно схожие результаты с точки зрения заполнения каналов пористого слоя. Таким образом, описанная методика с большой вероятностью пригодна для осаждения любого легкоплавкого металла или сплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показывают, что осаждение легкоплавких металлов и их сплавов в ПК с использованием ультразвуковой обработки позволяет добиться полного заполнения каналов его пор. Наибольшая концентрация металла наблюдается в верхней части канала и постепенно снижается по мере углубления в пору.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. E. Chubenko. Porous Silicon as Host and Template Material for Fabricating Composites and Hybrid Materials. In: Porous Silicon: Opto- and Microelectronic Applications. / Ed. by G. Korotcenkov. – Taylor and Francis Group. N.W., 2015. P. 182–200.
2. Nanoporous silicon fabricated at different illumination and electrochemical conditions / J. akubowicz // Superlattic. Microst. – 2007. – V. 41, № 4. – P. 205–215.
3. Fundamentals of Porous Silicon Preparation / M.J. Sailor. – New York : Wiley, 2012.
4. Porous Silicon: From Formation to Application: Formation and Properties, Volume 1 / G. Korotcenkov. – New York: CRC Press; 2016.

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗЕРКАЛ-ОТРАЖАТЕЛЕЙ ДЛЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ МОЩНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТОКОВ

Г. А. Гусаков, Г. В. Шаронов

Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета (НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ), ул. Курчатова, 7, г. Минск, Беларусь, e-mail: gga68@rambler.ru

Рассмотрены основные факторы, влияющие на качество обработки поверхности алюминиевых сплавов при наноразмерной алмазной лезвийной обработке. Определены пути повышения оптического качества и лучевой прочности зеркал-отражателей для транспортировки мощных лазерных энергетических потоков. Показано, что предварительная термообработка заготовок из сплава АМг2 при $T = 540$ °С позволяет улучшить качество обработки поверхности и лучевую прочность алюминиевых зеркал как за счет снятия механических напряжений, так и за счет частичной гомогенизации исходного материала.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы; алмазное наноточение; зеркала-отражатели; лучевая прочность.

IMPROVING THE SURFACE QUALITY OF METAL REFLECTORS MIRRORS FOR TRANSPORTATION OF HIGH-POWER LASER ENERGY FLOWS

G. A. Gusakov, G. V. Sharonov

Research Institute of Applied Physical Problems named after A.N. Sevchenko of the Belarusian State University, Kurchatov st., 7, Minsk, Belaruss Corresponding author: G. A. Gusakov (gga68@rambler.ru)

The main factors affecting the quality of surface treatment of aluminum alloys during nanoscale single point diamond turning are considered. The ways of improving the optical quality and radiation strength of reflector mirrors for the transportation of high-power laser energy flows are determined. It was shown that preliminary heat treatment of AMg2 alloy substrates at T = 540 ° C allows improving the quality of surface treatment and the laser damage threshold of aluminum mirrors both by relieving mechanical stresses and by partially homogenizing the substrate material.

Key words: aluminum alloys; single point diamond turning; reflecting mirrors; laser damage threshold.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время технология алмазного лезвийного точения с наноразмерной шероховатостью широко используется при изготовлении металлооптических изделий, в первую очередь, зеркал-отражателей для транспортировки мощных лазерных энергетических потоков [1–3]. К металлам при изготовлении зеркал-отражателей с высокой лучевой прочностью предъявляются жесткие требования: минимальные значения физической, химической и индуцированной неоднородноси; отсутствие внутренних напряжений; хорошая полируемость; высокая отражательная способность; высокая теплопроводность и минимальный коэффициент линейного расширения. Благодаря хорошей обрабатываемости, для изготовления зеркал-отражателей часто используются алюминиевые сплавы типа АМг2 и Амг6. Эти сплавы является предпочтительным материалом для зеркал в авиационно-космической технике [2, 3].

При изготовлении металлооптических изделий основное внимание, как правило, уделяется вопросам обеспечения точности формы и снижению шероховатости поверхности [2–5]. Вместе с тем, неоднородности структуры поверхности и остаточные внутренние напряжения, присущие алюминиевым сплавам [3, 5], могут существенно сказаться на оптических и эксплуатационных характеристиках зеркал-отражателей особенно в случае воздействия лазерного излучения высокой мощности. Однако, эти проблемы освещены в значительно меньшей степени.

Целью настоящей работы является исследование влияния неоднородностей структуры поверхности подложек из алюминиевого сплава АМг2 на их оптическое и механические характеристики и определение путей повышения качества алюминиевых зеркал-отражателей, изготавливаемых с использованием наноразмерной алмазной лезвийной обработки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Зеркала-отражатели диаметром 100 мм и толщиной 8 мм изготавливались из алюминиевого сплава АМг2. Предварительная механическая обработка поверхности осуществлялась твердосплавным резцом. С целью снятия остаточных механических напряжений и гомогенизации поверхности подложек производилась их термическая обработка на воздухе в интервале температур от 200 до 540 °С. Длительность отжига составляла 10 часов с последующим остыванием в печи. Финишная оптическая обработка поверхности производилась на прецизионном токарном станке модели МК 6501 со шпинделем на воздушном подшипнике с использованием специального алмазного резца с радиусом закругления лезвия ≤ 0,05 мкм.

Анализ состава поверхности исходных заготовок из сплава АМг2 и заготовок, подвергнутых механо-термической обработке, проводился методами растровой элек-

тронной микроскопии (РЭМ)/электронного микрозонда с использование электронного микроскопа LEO 1455 VP (Carl Zeiss, Германия). Контроль качества обработки поверхности осуществлялся методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем микроскопе «Solver P47 Pro» (НТ-МДТ, Россия). Контроль отражательной способности зеркал в спектральном диапазоне 200…2500 нм осуществлялся на спектрометре Lambda1050 (PerkinElmer, США). Исследование лучевой прочности проводилось с использованием импульсного излучения ($\lambda = 1{,}064$ мкм, $\tau = 20$ нс) YAG:Nd^{3+} лазера модели LS-2137 (Lotis-TII, Беларусь). Энергия лазерного импульса регистрировалась с помощью измерителя энергии ИМО-3 («Эталон», Россия). Для контроля пространственного распределение энергии в лазерном пятне использовался CCD датчик изображения ICX415AL фирмы Sony. Плотность энергии лазерного излучения на поверхности образца варьировалась в диапазоне от 0,5 до 15 Дж/см^2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронного микрозонда для исходного сплава характерно наличие интерметаллидных включений, размер которых достигает 10 мкм (рисунок, обр. №1). Первый тип включений (светлые области на рисунке) имеет состав $Al_{4,5}FeMn_{0,2}$. Второй тип (темные области) имеет состав Al_3MgSi. Твердость этих включений существенно отличается от твердости алюминиевой матрицы, что отрицательно сказывается на чистоте обработки поверхности. Кроме того, наличие на поверхности зеркал интерметаллидных включений может снизить их лучевую прочность. Отсюда следует необходимость проведения предварительного гомогенизирующего отжига заготовок.

Влияние предварительной термообработки на размеры и состав итерметаллидных включений в сплаве АМг2 показано на рисунке.

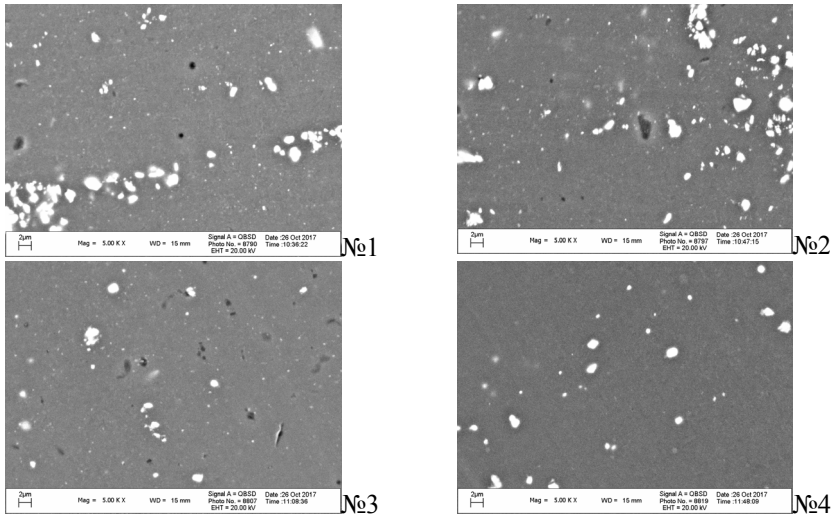


Рисунок – Микрофотографии поверхности образцов из алюминиевого сплава сплава АМг2. №1 – исходный образец, №2–4 – образцы после термообработок при T = 200, 380 и 540 °С, соответственно

Видно, что отжиг при $T = 200$ °С не влияет на размеры и состав интерметаллидных включений (рис., образец №2). При $T = 380$ °С начинается уменьшение размеров включений с повышенным содержанием магния. Для включений с повышенным со-

держанием железа изменений не наблюдается (рис., образец № 3). В результате отжига при $T = 540$ °С происходит полное исчезновение включений с повышенным содержанием магния. Включения с повышенным содержанием железа сохраняются, хотя и несколько уменьшаются в размерах (рис., образец № 4)

После гомогенизирующего отжига все образцы подложек прошли суперфинишную лезвийную алмазную обработку для получения оптической чистоты поверхности. Для изготовленных зеркал-отражателей проведены исследования шероховатости поверхности методом АСМ. Результаты измерений приведены в таблице. Хорошо видно, что гомогенизирующий отжиг, в целом, оказывает положительное влияние на чистоту обработки поверхности сплава АМг2 алмазным резцом. Так для исходного образца №1, не подвергавшегося отжигу, после финишной обработки измеренное значение параметра шероховатости поверхности R_a составляет 1,5 нм. Для образца, отожженного при $T = 200$ °С, $R_a = 1{,}1$ нм. Для образцов № 3 и № 4, отожженных при $T \geq 380$ °С, регистрируется шероховатость поверхности R_a менее 1 нм.

Таблица

Значения шероховатости поверхности зеркал в зависимости от режимов термообработки

№ п/п	Ra, нм	Rq, нм
1(исходный)	1,5	2,0
2(200° С,10 ч.)	1,1	1,7
3(380° С,10 ч.)	0,65	0,84
4(540°С,10 ч.0	0,55	0,75

Снижение шероховатости поверхности закономерно приводит к росту отражательной способности изготовленных зеркал. Так для образца, отожженного при $T = 540$ °С, коэффициент отражения на длине волны 1064 нм увеличивается по сравнению с исходным образцом с 0,89 до 0,92, а на длине волны 532 нм – с 0,86 до 0,89.

По результатам испытаний изготовленных зеркал-отражателей на лучевую прочность установлено, что исходного алюминиевого сплава пороговая плотность энергии лазерного излучения составляет 3,5 Дж/см^2. Это значение значительно превышает порог разрушения ~ 1 Дж/см^2, зафиксированный для алюминиевых подложек, подвергнутых абразивной или электро-химической полировке [6, 7]. Таким образом, подтверждается перспективность алмазного наноточения, как высокоэффективного метода формирования оптических поверхностей на алюминиевых сплавах с высокой лучевой прочностью.

Термообработка подложек в интервале температур от 200 до 380 °С не приводит к заметному изменению лучевой прочности готовых зеркал-отражателей. Для образца, отожженного при $T = 540$ °С, пороговая плотность энергии лазерного излучения составляет порядка 5 Дж/см^2, что на ~ 30 % выше, чем для исходного образца. Более детальные исследования характера разрушения поверхности зеркал из алюминиевого сплава АМг2, изготовленных по технологии алмазного наноточнения, под воздействием мощных лазерных импульсов показывают, что деградация начинается в областях локализации интреметаллидных включений. Таким образом, увеличение лучевой прочности образца, отожженного при $T = 540$ °С, по сравнению с исходным образцом можно связать с его частичной гомогенизацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования подтверждают перспективность алмазного наноточения, как высокоэффективного метода обработки оптических поверхностей. Показано, что при изготовлении оптических элементов из алюминиевых сплавов важным фактором является неоднородность структуры исходного материала, связанная с наличием интерметаллидных включений. Термообработка заготовок из сплава АМг2 при $T = 540$ ºС позволяет улучшить качество обработки поверхности и лучевую прочность алюминиевых зеркал как за счет снятия механических напряжений, так и за счет частичной гомогенизации исходного материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Guregian, J.J. Material trades for reflective optics from a systems engineering perspective / J.J. Guregian, J.W. Pepi, M. Schwalm, F. Azad // Proc. SPIE. - 2003. - V. 5179. - P. 85–96.
2. Vukobratovich, D. Large stable aluminum optics for aerospace applications / D. Vukobratovich, J.P. Schaefer// Proc. SPIE. – 2011. – V. 8125. – P. 81250T.
3. Zhang, J. Design and Manufacture of an Off-axis Aluminum Mirror for Visible-light Imaging/ J. Zhang, X. Zhang, S. Tan, X. Xie // Current Optics and Photonics. – 2017. - V 1, no. 4. – P. 364-371.
4. Li, L.H. Al6061 surface roughness and optical reflectance when machined by single point diamond turning at a low feed rate / L.H. Li, N.H. Yu, C.Y. Chan, W.B. Lee // PLoS ONE. – 2018. – V. 13, no. 4. – P. e0195083.
5. Metal mirrors with excellent figure and roughness / R. Steinkopf [et. al.] // Proc. SPIE. – 2008. – V. 7102. - P. 71020C.
6. Figueira, J.F. Damage thresholds at metal surfaces for short pulse IR lasers/ J.F. Figueira, S.J. Thomas. // IEEE J. Quantum Electronics. – 1982. - V.QE-18. – P. 1381–1386.
7. Jee, Y. Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces / Y. Jee, M.F. Becker, R.M. Walser // J. Opt. Soc. Am. B. – 1988. - V.5, no.3. - P. 648-659.

НАНОКОМПОЗИТЫ КРЕМНИЙ-НИКЕЛЬ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ НИКЕЛЯ В ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

А. Л. Долгий, Р. Л. Новик, В. П. Бондаренко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: dolgiy@bsuir.by

Электрохимическим анодированием в растворе фтористоводородной кислоты на поверхности монокристаллических кремниевых пластин сформированы слои пористого кремния. Методом электрохимического осаждения никеля в пористый кремний получены нанокомпозитные структуры кремний-никель. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ использованы для изучения структуры полученных образцов нанокомпозитов. Установлены особенности образования и роста частиц никеля на стенках пор при различных временах осаждения. Показано, что при больших временах осаждения (более 60 мин) в матрице пористого кремния возможно получение никелевых нанонитей с диаметрами, соответствующими диаметрам каналов пор и длиной, соответствующей толщине пористого кремния.

Ключевые слова: пористый кремний; никель; электрохимическое осаждение; нанокомпозиты.

SILICON-NICKEL NANOCOMPOSITES OBTAINED BY ELECTRO CHEMICAL DEPOSITION OF NICKEL IN POROUS SILICON

A. L. Dolgiy, R. L. Novik, V. P. Bondarenko

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
P. Brovki st., 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. L. Dolgiy (dolgiy@bsuir.by)

Layers of mesoporous silicon are formed on the surface of single-crystal silicon wafers by electrochemical anodization in a solution of hydrofluoric acid. Silicon-nickel nanocomposite structures were obtained by electrochemical deposition of nickel into porous silicon. The dependence of the surface potential of porous silicon on the deposition time of nickel is investigated. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis were used to study the structure of the obtained samples. The specific features of the formation and growth of nickel particles on the pore walls at different deposition times have been established. It is shown that, at long deposition times (more than 60 min) in a porous silicon matrix, it is possible to obtain nickel nanowires with diameters corresponding to the diameters of pore channels and a length corresponding to the thickness of porous silicon.

Key words: porous silicon; nickel; electrochemical deposition; nanocomposites.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокомпозиты из ферромагнитных материалов, встроенных в матрицу из диэлектрического материала, являются предметом интенсивных исследований последнего десятилетия. Интерес к подобным объектам вызван тем, что на них наблюдается эффект гигантского магнитосопротивления [1], когерентных спиновых волн [2] и др. В силу большой вариативности структуры данные нанокомпозиты могут применяться в различных областях науки и техники.

Существует несколько методов получения таких нанокомпозитных материалов. Большое число работ по получению нанокомпозитов из ферромагнитных материалов выполнено с использованием матрицы из пористого анодного оксида алюминия [3]. Матрицы пористого кремния предоставляют дополнительные уникальные возможности, обеспечивая получение пор диаметром 20–120 нанометров и глубиной до сотен микрометров. При этом пористость образцов варьируется в широких пределах от 20 до 80 %. В связи с этим матрицы пористого кремния представляют особый интерес для получения нанокомпозитов [4]. Металл в поры пористого кремния может осаждаться различными методами. Среди них можно выделить метод электрохимического осаждения, который является простым, но достаточно эффективным способом получения различных композитных структур.

В настоящей работе исследованы особенности получения нанокомпозитов методом электрохимического осаждения никеля в образцы пористого кремния. Пористый кремний, металлизированный никелем, представляет интерес для создания пористых электродов для бета-вольтаических преобразователей энергии [5] и магнитных устройств хранения информации, благодаря наличию анизотропии магнитных свойств [6].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения пористого кремния использовались монокристаллические кремниевые пластины диаметром 100 мм электронного типа проводимости с ориентацией (100). Для проведения электрохимических процессов использовалась ячейка, изготовленная из фторопласта. Вспомогательный электрод был изготовлен из платины. Слои пористого кремния формировались электрохимическим анодированием в водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты. Анодирование проводилось в гальваностатическом режиме при плотности тока 80 мА/см^2 в течение 200 с, что обеспечивало получение образцов пористого кремния с пористостью 70% и толщиной 10 мкм.

Никель осаждался в пористый кремний из водного электролита состава 200 г/л $NiSO_4$, 5 г/л $NiCl_2$, 25 г/л H_3BO_3 с добавкой небольшого количества полиоксиэтилена с большой молекулярной массой. Использовался гальваностатический режим осаждения при плотности тока 4 мА/см^2. Применение данного электролита и относительно небольшой плотности тока позволяет проводить осаждение никеля вглубь пористого слоя, избегая закупорки пор у поверхности на ранних стадиях процесса. Было изготовлено 5 образцов с разным временем осаждения никеля: 5, 15, 30, 60 и 80 мин. Во время осаждения никеля с использованием хлор-серебряного электрода сравнения измерялся потенциал на границе пористый кремний – электролит.

Для изучения структуры образцов использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ) Hitachi-S4800.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены зависимости потенциала на границе пористый кремний – электролит от времени в процессе осаждения никеля. Запись поверхностного потенциала начиналась за 10 мин. до начала осаждения для стабилизации процессов на поверхности образца (отрезок -10 – 0 мин. на оси времени), что определялось уменьшением скорости изменения потенциала до 1 нВ/с. После остановки процесса осаждения (этим моментам соответствуют резкие скачки потенциала) потенциал записывался ещё некоторое время.

Значения потенциала в электролите без внешней поляризации были почти постоянными во времени и колебались в пределах -0,475…-0,485 В. Это указывает на отсутствие заметного изменения реакций на поверхности пористого кремния, то есть поверхность пористого кремния стабильна в данном электролите. В момент подачи тока величина потенциала резко увеличивалась до -0,975…-0,98 В. Затем потенциал постепенно снижался и к 12 мин осаждения достигал относительно постоянного значения -0,83…-0,84 В. Через 30 мин от начала осаждения потенциал начинал снова медленно увеличиваться и на 55 – 60 мин осаждения стабилизировался на значении -0,95 В. В ходе дальнейшего осаждения это значение потенциала уже не менялось. Остановка процесса осаждения через 5, 15 и 30 минут (кривые 1, 2 и 3) приводила к немедленному уменьшению потенциала до -0,37…-0,375 В. Такое же уменьшение потенциала наблюдалось после остановки процесса через 60 и 80 мин. (кривые 4 и 5, соответственно), однако в этих случаях на стабилизацию потенциала на величине -0,38 В уходило порядка 30 мин.

Для исследования кинетики роста никеля в пористом кремнии образцы со временем осаждения 5 мин, 30 мин и 80 мин были исследованы при помощи РЭМ. В верх-

ней части образца со временем осаждения 5 мин наблюдаются только отдельные наночастицы никеля. В центральной части образца имеются наночастицы диаметром 30–50 нм. Средняя линейная плотность наночастиц составляет около 60 на 1 мкм длины поры. В нижней части пор линейная плотность наночастиц значительно увеличивается и составляет несколько десятков на 1 мкм. Это означает, что осаждение никеля начинается в основном в нижней части пор. Более детальное изучение изображений РЭМ показывает, что зарождение наночастиц никеля происходит на выступах кремниевого скелета слоя пористого кремния. По всей видимости, это объясняется локальным увеличением плотности тока из-за концентрации электрического поля на тонких концах кремниевых выступов скелета пористого кремния. Устья пор при этом остаются свободными, на поверхности образца осаждения никеля не происходит. Степень заполнения пор, определенная гравиметрическим методом, составляет 0,045.

Изучение образца со временем осаждения 15 мин показывает, что верхняя и центральная области образца напоминают таковые для образца с осаждением никеля со временем осаждения 5 мин. Отличие составляет относительно большая линейная плотность наночастиц никеля. В нижней же части наблюдаются большие отличия. Размеры наночастиц составляют 40–70 нм, как и в центральной области, но их линейная плотность в несколько раз выше. Кроме того, наночастицы срастаются и образуют квазинепрерывные проволоки. Степень заполнения пор никелем составляет около 0,23.

Поверхность образца со временем осаждения 80 мин была покрыта сплошным слоем никеля толщиной 2 мкм, который был механически удален при приготовлении скола. Каналы пор образца заполнены никелем в виде нанонитей, которые состоят из плотно контактирующих конгломератов никеля (рисунок 2).

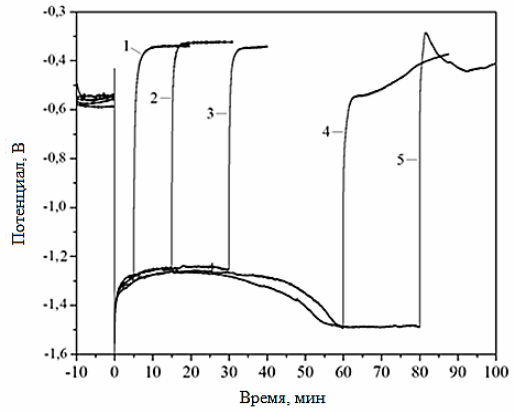


Рисунок 1. – Зависимости электродного потенциала пористого кремния в электролите при осаждении никеля

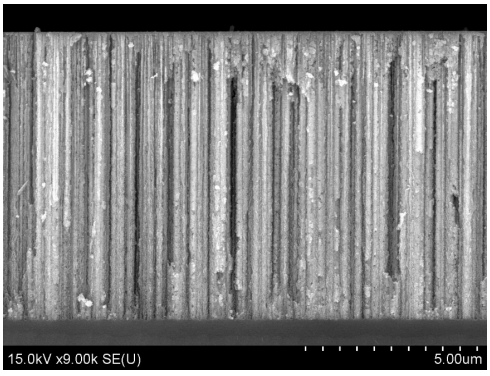


Рисунок 2. – РЭМ изображение скола образца пористого кремния с никелевыми нанонитями, сформированными путем электрохимического осаждения никеля в течение 80 мин

В верхней части образца можно наблюдать сросшиеся наночастицы никеля. Диаметр частиц изменяется в пределах 100–120 нм. В центральной части образца нанонити достаточно монолитные, их диаметр составляет 60–80 нм, что соответствует

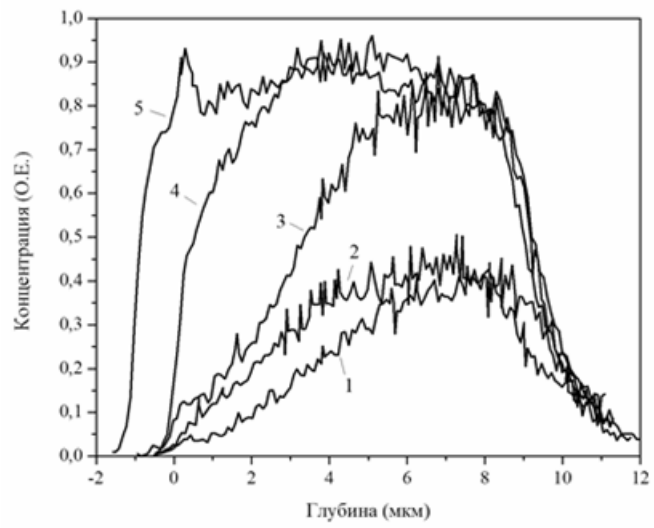


Рисунок 3. – Профили распределения никеля по толщине образцов

внутреннему диаметру каналов пор. В нижней части образца количество никеля меньше, чем в центральной части, и можно рассмотреть отдельные наночастицы. Степень заполнения пор никелем составляет около 0,67.

Для детального изучения кинетики осаждения никеля в толстые слои пористого кремния был проведен рентгеновский микроанализ всех полученных образцов. Были получены профили распределения концентрации никеля по глубине образцов, начиная с поверхности до дна пористого слоя. Полученные профили приведены на рисунке 3.

Анализ полученных РЭМ изображений сколов и профилей распределения концентрации никеля позволяет описать кинетику роста никеля в мезопористом кремнии большой толщины следующим образом. Зарождение и рост наночастиц никеля начинается на начальных стадиях осаждения (менее 5 мин) в нижней части пористого слоя (8–10 мкм от поверхности) на выступах кремниевого скелета. Диаметр наночастиц составляет 40–70 нм. Увеличение времени осаждения ведёт к увеличению линейной плотности наночастиц в центральной и нижней частях пористого слоя. Это в основном связано с увеличением количества наночастиц, а не с ростом их размеров, которые увеличиваются очень незначительно. Далее наночастицы срастаются в нанонити и практически полностью заполняют каналы пор к 60 мин осаждения, что подтверждается стабилизацией поверхностного потенциала на значении – 0,95 В. Дальнейшее осаждение (80 мин) ведет к формированию на поверхности образца сплошной пленки никеля.

Полученные результаты позволяют говорить о том, что стабилизация поверхностного потенциала при осаждении никеля более 60 мин связана с формированием пленки никеля на поверхности пористого слоя. Таким образом, измерение поверхностного потенциала в процессе осаждения никеля может помочь контролировать степень заполнения пор.

ВЫВОДЫ

Методом электрохимического осаждения получены нанокомпозиты кремний - никель. Изучены особенности кинетики заполнения каналов пор никелем на разных этапах осаждения. Установлено, что осуществляя наблюдение за величиной электродного потенциала в процессе электрохимического осаждения, можно контролировать степень заполнения каналов пор никелем и начало роста сплошной пленки на поверхности образца.

Работа выполнена в рамках задания 2.40 программы «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Наноматериалы и нанотехнологии».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Perpendicular giant magnetoresistance of multilayered Co/Cu nanowires / K. Liu [et al.] // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51, №11. – P. 7381 (4 pp.).
2. Current-driven excitations in magnetic multilayer nanopillars from 4.2 K to 300 K / M. Tsoi [et al.] // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69, № 10. – 100406(4 pp.).
3. Depairing critical current achieved in superconducting thin films with through-thickness arrays of artificial pinning centers / R B Dinner [et al.] // Superconductor Science and Technology. – 2011. – V. 24, №5. – P. 055017 (8 pp.).
4. E. Chubenko. Porous Silicon as Host and Template Material for Fabricating Composites and Hybrid Materials. In: Porous Silicon: Opto- and Microelectronic Applications. / Ed. by G. Korotcenkov // Taylor and Francis Group. N.W., 2015. P. 182–200.
5. Перспективы создания миниатюрного источника тока на бета-вольтаическом эффекте с использованием в качестве активного элемента изотопа никеля-63 / А.А. Резнев [и др.] // Нано- и микросистемная техник. – 2009. – № 3. – С. 1416.
6. Магнитная анизотропия массива Ni-нанопроволок в пористом кремнии / М.С. Русецкий [и др.] // Письма ЖТФ. – 2011. – Т. 37 (9). – С. 16.

ЗАВИСИМОСТЬ СООТНОШЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОТ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР ТОНКИХ ПЛЕНОК $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$

В. А. Доросинец[1], М. А. Чвек[1], E. Lähderanta[2]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: Dorosinets@bsu.by
[2)] Lappeenranta University of Technology, Yliopistonkatu 34, 53850 Lappeenranta, Finland, e-mail: Erkki.Lahderanta@lut.fi

Исследовалось влияние магнитного поля на температурную зависимость сопротивления модифицированных лазерным излучением пленок пероскитоподобных манганитов $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$. Анализ экспериментальных кривых позволяет установить переход при 2 Тл от двухмагнонного рассеяния носителей заряда к рассеянию поляронов на мягкой фононной моде в качестве доминирующего механизма. Этот процесс сопровождается также стабилизацией частоты фононной моды.

Ключевые слова: манганит; полярон; магнон; магнитное поле.

LOW TEMPERATURE MAGNETIC FIELD DEPENDENCE OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY MECHANISMS RATIO OF THIN $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ FILMS

V. A. Dorosinets[1], M. A. Tchvek[1], E. Lähderanta[2]

[1)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,
[2)] Lappeenranta University of Technology, Yliopistonkatu 34, 53850 Lappeenranta, Finland, Corresponding author: V. A. Dorosinets (Dorosinets@bsu.by)

The effect of a magnetic field on the temperature dependence of the resistance of laser-modified films of perosquite-like manganites $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ was studied. Analysis of the experimental curves makes it possible to establish the transition at 2 T from two-magnon scattering of charge carriers to the scattering of polarons by the soft phonon mode as the dominant mechanism. This process is also accompanied by the stabilization of the phonon mode frequency.

Key words: manganite; polaron; magnon; magnetic field.

ВВЕДЕНИЕ

В [1] было показано, что воздействие импульсов лазерного излучения на тонкие пленки перовскитоподобных манганитов $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ приводит к модификации их электрофизических свойств и к фазовому распаду магнитной подсистемы образцов. Аналогичного эффекта можно достичь и в результате отжига образцов в вакууме. Полученные таким образом модифицированные образцы характеризуются дефицитом кислорода и позволяют исключить неопределенность в однородности распределения химических элементов вещества, свойственную образцам, полученным другими методами. Подбирая режим модификации можно плавно понижать температуру перехода диэлектрик-металл T_M и отслеживать изменение электрофизических свойств образцов вследствие смещения соотношения вкладов механизмов двойного обмена и суперобменного взаимодействия, приводящего к изменению характера магнитного упорядочения и, следовательно, доминирующего механизма электропроводности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходные пленки $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ на подложках MgO получены методом лазерного напыления и имели согласно рентгенографическим данным близкую к монокристаллической структуру и высокое значение T_M = 220 К. В отличие от [1] в данной работе представлены результаты для относительно слабо модифицированных лазерным излучением пленок, для которых не обнаружены квантовые поправки к электропроводности при низких температурах. Измерения температурных зависимостей сопротивления образцов проводились в установке с криостатом замкнутого цикла Cryogenics, позволяющей варьировать температуру образца в интервале от 1,7 до 300 К, а также создавать магнитные поля до 8 Тл. Спектр комбинационного рассеяния исследованных пленок характеризуется наличием трех линий, причем полоса 600 $см^{-1}$ свидетельствует о присутствии заметного изгиба октаэдров MnO_6 и характерна для пленок с дефицитом кислорода [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости сопротивления *R(T)* модифицированной пленки $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ для ряда значений индукции магнитного поля B в диапазоне температур 10–90 К. Для более низких температур характерно металлическое поведение электропроводности, насыщение магнитной восприимчивости и, соответственно, высокая степень упорядоченности спиновой системы. В рассматриваемой в работе температурной области, соответствующей начальному участку отклонения от ферромагнитного металлического поведения из-за сильной связи электронной и магнитных систем в качестве основных механизмов рассеяния носителей заряда в литературе

предлагается рассеяние поляронов на мягких оптических фононах и двухмагнонное рассеяние [3, 4].

Первый механизм описывается зависимостью сопротивления от температуры вида $Sinh^{-2}(\hbar w_S/2k_BT)$, где $\hbar$- постоянная Планка, w_S- частота мягкой оптической фононной моды, k_B постоянная Больцмана. Второй механизм предполагает температурную зависимость сопротивления вида $T^{9/2}$. Одномагнонное рассеяние, т.е. рассеяние одного электрона с переворотом спина в данной температурной области мы не рассматритриваем ввиду отсутствия на уровне Ферми состояний с противоположной ориентацией спина в расматриваемой температурной области из-за практически полной поляризации спинов аналогично аргументации в работе [3]. Из рис. 1 видно, с высокой степенью точности экспериментальные кривые *R(T)* для всех значений магнитного поля аппроксимируются формулой 1, учитывающей одновременное проявление обоих вышерассмотренных механизмов:

$$R = R_0 + \frac{A}{\mathrm{Sinh}^2\left(\frac{\hbar w_s}{2k_B T}\right)} + BT^{\frac{9}{2}},$$

где A и B – постоянные коэффициенты.

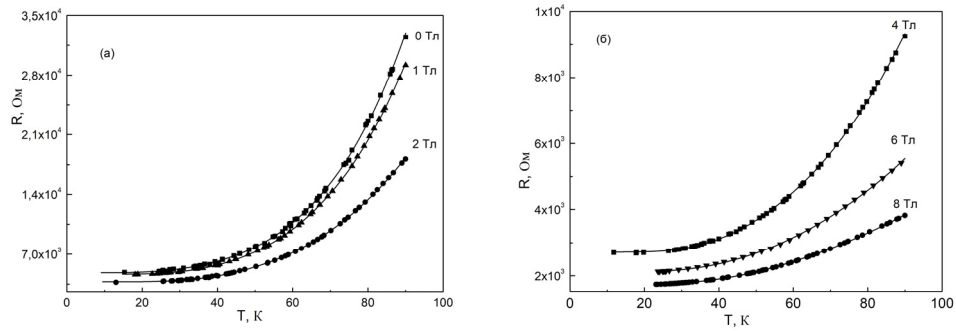


Рисунок 1. – Температурные зависимости сопротивления модифицированной пленки $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ в низкотемпературной области и их аппроксимации зависимостью *1* для ряда значений индукции магнитного поля

На рис. 2 приведены кривые *R(T)* нескольких значений магнитного поля и кривые описывающие вклад каждой из двух компонент формулы 1, смещенные на значение параметра R_0 для наглядности. Из рисунка видно, что в отсутствие магнитного поля в температурной области выше 30 К доминирует механизм двухмагнонного рассеяния. Для B = 1 Тл относительный вклад рассеяния поляронов на мягкой оптической моде увеличивается, одноко выше T = 47 К первый механизм остается доминирующим. Лишь при значении магнитного поля B = 2 Тл при температуре T = 85 К вклады обоих механизмов становятся равными. При дальнейшем повышении значения магнитного поля вклад фононного рассеяния на мягкой фононной моде увеличивается и становится доминирующим во всем рассмотренном температурном интервале. При достижении магнитным полем значения 6 Тл вклад двухмагнонного рассеяния становится пренебрежимо мал.

Данная последовательность смены доминирующего механизма рассеяния отличается от типичной для исходной немодифицированной пленки, рассмотренной в [4],

для которой рассеяние на фононной моде является доминирущим механизмом рассеяния во всем интервале значений индукции магнитного поля.

Проведен также анализ рассчитанной из апроксимационных кривых зависимости частоты мягкой фононной моды от значения индукции магнитного поля. Обнаружено, что диапазон магнитных полей 0–2 Тл, соответствующий смене доминируещего механизма рассеяния носителей заряда, характеризуется также возрастанием частоты мягкой фононной моды.

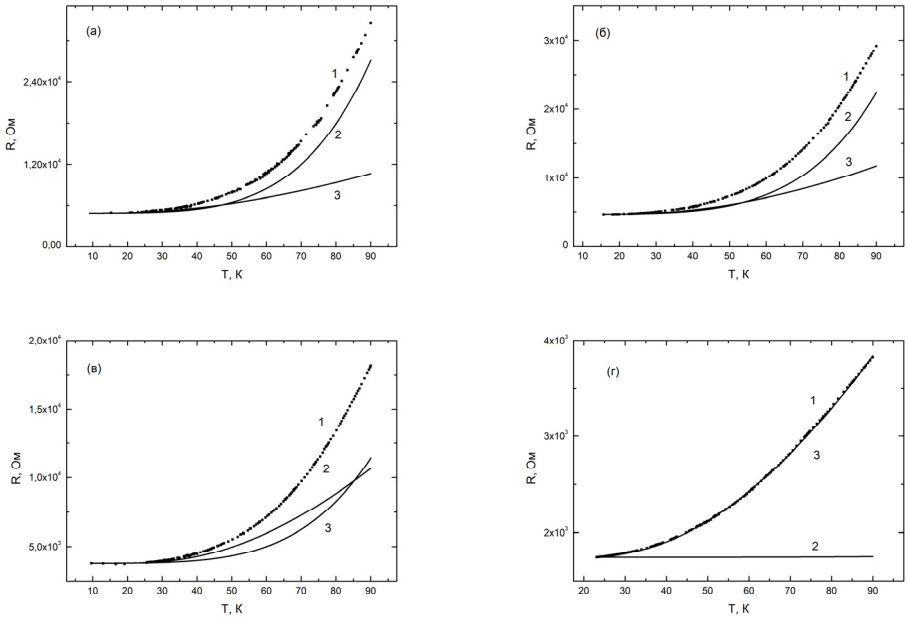


Рисунок 2. – Вклады в экспериментальную зависимость *R(T)* (кривая *1*) от механизмов двухмагнонного рассеянием (кривая *2*) и рассеяния поляронов на мягкой фононной моде (кривая *3*) для модифицированной пленки $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ для нескольких значений индукции магнитного поля, Тл: *а* – 0, *б* – 1, *в* – 2, *г* – 8

Для объяснения полученных результатов необходим учет тесной взаимосвязи магнитной и электронной систем и деформационных процессов в манганитах. Для температурной области, соответствующей начальному росту сопротивления с температурой, характерно также начало отклонения от строгой упорядоченности в ориентации спинов. В такой системе спиновые возбуждения реализуются с большой вероятностью. Деформация октаэдров MnO_6 в отсутствии магнитного поля из-за дифицита кислорода обуславливает пониженную частоту мягкой фононной моды и малую интенсивность взаимодействия локальных деформаций (поляронов) с протяженными когерентными колебаниями решетки (мягкой фононной модой). Приложение магнитного поля приводит к процессу упорядочения в спиновой системе и образованию щели [5] в спиновом спектре, что приводит к уменьшению вероятности процессов спинового возбуждения и, как следствие, к уменьшению вероятности двухмагнонного рассеяния. В тоже время уменьшение степени деформации кристаллической решетки при приложении магнитного поля приводит к уменьшению энергии связи поляронов, повышает интенсивность когерентного смещения элементов кристалличе-

ской решетки. Малые значения частот мягких оптических фононов для образца даже при высоких магнитных полях и зависимость частоты от степени деформации октаэдров MnO_6 и магнитного поля указывают на то, что вероятнее всего мягкая фононная мода связана качанием (вращением) октаэдров MnO_6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дефицит содержания кислорода манганите $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, вызванный лазерным облучением приводит к повышению вклада механизма суперобменного взаимодействия в процессе магнитного упорядочения при низких температурах. Тесная связь магнитной и электронной систем в манганитах приводит к постепенному переходу при повышении значения индукции магнитного поля в интервале 0–2 Тл от механизма двухмагнонного рассеяния к рассеянию поляронов на мягкой фононной моде в качестве доминирующего механизма рассеяния, сопровождаемому повышением ее частоты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Доросинец, В.А. Состояние спинового стекла в магнитной системе тонких пленок манганитов $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ / В.А.Доросинец, И. Цао // Вестник БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. – 2015. – № 3. – С. 19–24.
2. Electrical transport in the ferromagnetic state of manganites: Small-polaron metallic conduction at low temperatures / G. Zhao [et al.] // Phys. Phys. Lett. – 2000. – V. 84, № 26. –P. 6086–6089.
3. Diagnostics of “colossal” magnetoresistance manganite films by Raman spectroscopy / V.B. Podobedov [et al.] // Phys. Phys. Lett. – 1998. – V. 73, № 22. –P. 3217–3219.
4. Довженко Т.А. Поляронный транспорт и двухмагнонное рассеяние носителей заряда в пленках $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ / Т.А. Довженко, В.А. Доросинец, В.К Ксеневич // Вестник БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. – 2005. – № 3. – С. 22–26.
5. Spin-wave scattering at low temperatures in manganite films / G. Zhao [et al.] // Phys. Phys. B. – 2003. – V. 67, № 13. –P. 134405.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ СЛАБОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ В КОБАЛЬТО-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ

В. А. Доросинец, В. А. Борисов

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: Dorosinets@bsu.by

В образцах кобальто-углеродных композитов при низких температурах обнаружен эффект слабой локализации. Из кривых магнитосопротивления рассчитаны значения параметров, входящих в формулу Хиками и их температурная зависимость. Экспериментальные результаты интерпретируются в рамках модели существования тонких протяженных проводящих каналов, имеющих графитоподобную структуру. Определена максимальная толщина каналов.

Ключевые слова: слабая локализация; квантовая поправка; графит; композит.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE OF WEAK LOCALIZATION PARAMETERS IN COBALT-CARBON COMPOSITES

V. A. Dorosinets, V. A. Borisov

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. A. Dorosinets (Dorosinets@bsu.by)

The effect of weak localization was at low temperatures in cobalt-carbon composites at low temperatures. The parameters of the Hikami formula and their temperature dependences have been calculated from the magnetoresistance curves. The experimental results have been interpreted within the framework of the model of the existence of thin extended conducting channels with a graphite-like structure. The maximum channel thickness has been determined.

Key words: weak localization; quantum correction; graphite; composite.

ВВЕДЕНИЕ

Для получения кобальто-углеродных композитов C(Co) был разработан метод синтеза, включающий термообработку карбоксилированной целлюлозы после замены в ней путем ионообменной сорбции протонов COOH-групп на катионы кобальта [1]. Композиты представляют собой массив кластеров кобальта в углеродной матрице. Подбором концентрации катионов кобальта и режима термообработки можно реализовать синтез образцов с электропроводностью в диапазоне от диэлектрического до металлического поведения. Был также отработан режим получения образцов на температурной зависимости сопротивления *R(T)* которых при низких температурах наблюдался перегиб, который в работе [2] связывался с квантовыми поправками к электропроводности. В данной работе исследуется температурная зависимость параметров, характеризующих механизм слабой локализации в исследованных образцах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Из синтезированных композитов C(Co) отбирались образцы, проявляющие металлический характер температурной зависимости сопротивления в области высоких температур, сменяющийся диэлектрическим поведением в области низких температур. Измерения кривых *R(T)* и магнитосопротивления при фиксированных значениях температуры проводились в криостате замкнутого цикла Cryogenics, содержащем сверхпроводящий магнит, позволяющий создавать магнитные поля с индуцией до 8 Тл. Измерения температурных зависимостей магнитного момента образцов проводились в криостате замкнутого цикла с помощью сверхпроводящего квантового интерферометра (СКВИД).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Квантовые поправки к электропроводности наблюдаются в тонких слоях материалов, с электропроводностью близкой к металлической [3], например, в гранульных металлах или графитоподобных структурах. Толщина исследованных образцов составляла порядка 1 мм, что существенно выше значений соответствующих длин когерентности эффектов слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия. Поэтому естественно предположить образование в процессе синтеза образцов высокопроводящих тонких слоев внутри их. В работе [2] было сделано предполо-

жение что такими слоями являются соединяющиеся между собой тонкие слои графитоподобного углерода, образующиеся вокруг кластеров кобальта в результате их каталитического действия. Для исключения альтернативной возможности того, что электропроводность осуществляется по сплошным металлическим каналам кобальта, с помощью СКВИДа проводились измерения температурной зависимости магнитного момента образцов. Образец охлаждался в криостате до 10 К без приложения магнитного поля, а затем проводилось измерение магнитного момента при поднятии температуры до 250 К в магнитном поле с индукцией 100 Гс (режим охлаждения без магнитного поля, ZFC). Затем магнитный момент образца измерялся при повторном охлаждении уже в магнитном поле с индукцией магнитного поля 100 Гс (режим охлаждения в магнитном поле, FC). Наблюдавшееся расхождение кривых ZFC и FC однозначно свидетельствует о суперпарамагнитном поведении, т.е. кобальт образует внутри образца массив изолированных, преимущественно монодоменных кластеров. Таким образом реализовано экспериментальное подтверждение предположения о ответственности тонких графитоподобных слоев за наблюдение квантовых поправок. Схождение кривых при температуре $T = 250$ К, т.е. при температуре начала измерений означает, что температура блокировки находится выше данной температуры, что не позволяет провести расчеты размеров магнитных кластеров. Используя известные из литературы значения параметров для кобальта можно сделать оценку, что размеры большинства кластеров не превышают 10 нм.

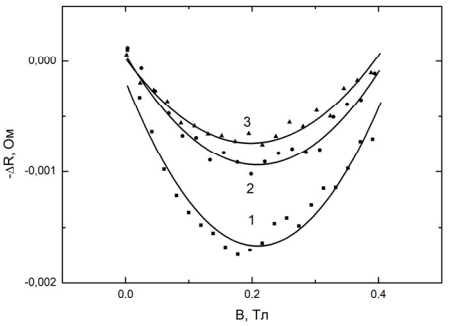


Рисунок – Кривые магнитосопротивления для 3 температур *T*, К: *1*- 2; *2* -4; *3* -6

На рисунке представлены кривые магнитосопротивления для трех температур в температурном интервале наблюдения квантовых поправок к электропроводности.

Анализ кривых проводился по формуле Хиками [4]:

$$\Delta R = A\left[\frac{3}{2}\Psi\left[\frac{1}{2}+\frac{B_2}{B}\right]-\Psi\left[\frac{1}{2}+\frac{B_1}{B}\right]-\frac{1}{2}\Psi\left[\frac{1}{2}+\frac{B_3}{B}\right]-ln\left[\frac{B_3^{3/2}}{B_1 B_3^{1/2}}\right]\right],$$

где A – постоянная, включающая для фиксированной температуры значение сопротивления в отсутствие квантовых поправок, геометрические параметры проводящих каналов и их число, а также физические постоянные, Ψ- дигамма-функция, B_1, B_2 и B_3 – параметры, зависящие от комбинации постоянных времени для различных механизмов рассеяния носителей заряда. Поскольку, как показано в [2] в использованном диапазоне магнитных поле точность определения параметра B1 мала проведем анализ температурной зависимости параметров B2 и B3. Отбрасывая малый вклад от рассеяния на магнитных примесях выражения для них можно представить в упрощенном виде:

$$B_3 = B_I = \hbar / 4eDt_I ,$$

$$B_2 = \hbar / 4eD(\frac{1}{t_1} + \frac{4}{3t_{SO}}),$$

где e – заряд электрона, D – коэффициент диффузии, t_1 – время неупругого рассеяния, t_{SO} – время спин орбитального рассеяния. В таблице приведены рассчитанные значения параметров B_2 и B_3 для ряда температур.

Таблица

Результаты расчета микроскопических параметров

T, К	B_2, мТл	B_3, мТл	t_1, с	L_φ, нм
2	49,14	8,34	$3{,}5\times10^{-11}$	147
4	58,92	10,32	$2{,}8\times10^{-11}$	131,5
6	67,34	12,52	$2{,}3\times10^{-11}$	119,2

Характерной особенностью полученных результатов является практически линейная зависимость параметров B_2 и B_3 от температуры, тогда как для металлов, например, меди, наблюдается квадратичная зависимость B_3 от температуры [5], что можно связать с особенностями токопереноса в образовавшихся каналах из графитоподобного материала. Линейность температурной зависимости параметра B_2 означает, что постоянная времени спин-орбитального рассеяния слабо зависит от температуры и не влияет на изменение B_2. Используя значение для диффузии электронов из работы [2] D = 6 см^2/с получаем приведенные в таблице зависящие от температуры значения времени неупругого рассеяния носителей заряда. Поскольку t_1 соответствует времени сбоя фазы волновой функции электрона, можно рассчитать длину фазовой когерентности волновой функции для приведенных температур:

$$L_\varphi = \left(Dt_1\right)^{1/2}.$$

Для T = 6 К длина фазовой когерентности составляет 119,2 нм, и поскольку квантовые поправки к электропроводности еще наблюдаются для этой температуры можно утверждать, что толщина проводящего канала меньше этого значения.

ЗАКЛЮЧЕНЕИ

Анализ кривых магнитосопротивления кобальто-углеродных композитов C(Co) для ряда фиксированных температур в температурной области, в которой наблюдается эффект слабой локализации позволил рассчитать температурную зависимость параметров, входящих в формулу Хиками, а также времени неупругого рассеяния и длины когерентности волновой функции носителей заряда. Установлена линейная зависимость параметров B_2 и B_3 формулы от температуры в интервале 2–6 К.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Preparation, structure, and magnetic properties of cobalt nanoparticles in carbon fibers / I. Bashmakov [et al.] // J. Mat. Res. – 2001. – V. 16, № 10. –P. 2832–2835.
2. Доросинец, В. А. Определение микроскопических параметров гетерогенных углеродных материалов / В.А. Доросинец, В.А. Борисов // Журнал Белорусского государственного университета. Физика. – 2019. – № 3. – С. 61–67.
3. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах / В.Ф. Гантмахер. – М. : Физматлит, 2013. – 288 с.

4. Hikami S. Spin-Orbit Interaction and Magnetoresistance in the Two Dimensional Random System / S. Hikami, A.I. Larkin, Y. Nagaoka // Prog. Theor. Phys. – 1980. – V. 63, № 2. –P. 707–710.
5. Rosenbaum R. Superconducting fluctuations and magnetoconductance measurements of thin films in parallel magnetic fields / R. Rosenbaum // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 32, № 4. –P. 2190–2199.

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОНТАКТА ГИДРАТИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВЫХ ОКСИД ЦИРКОНИЕВЫХ КОМПАКТОВ С РАЗЛИЧНЫМ РАЗМЕРОМ НАНОЧАСТИЦ

А. С. Дорошкевич[1, 2], А. И. Любчик[3], Н. С. Тихонова[1], А. С. Захарова[1, 5], Е. А. Гридина[1, 5], А. К. Кириллов[4], Т. А. Василенко[4], Т. Е. Константинова[2], А. В. Шило[2], Б. Л. Оксенгендлер[6], Н. Н. Тураева[6], Ю. Ю. Бачериков[7], И. А. Даниленко[2], О. А. Горбань[2]

[1)] Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980 Дубна, Московская область, Российская Федерация, e-mail: doroh@jinr.ru
[2)] Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ. пр. Науки, 46, Киев, 03028, Украина, e-mail: art.shylo@gmail.com
[3)] i3N/CENIMAT, Department of Materials Science, Faculty of Science and Technology, New University of Lisbon and CEMOP/UNINOVA, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal, e-mail: andrey.lyubchik@campus.fct.unl.pt
[4)] Институт физики горных процессов НАНУ, ул. Симферопольская, д. 15, 49005, г. Днепр, Украина, e-mail: kirillov1953@inbox.ru
[5)] Университет Дубна, 141982 Дубна, Московская область, ул. Университетская, 19, Российская Федерация, e-mail: tatyana.zelenyak@bk.ru
[6)] Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А. Арифова Академии наук республики Узбекистан, e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru
[7)] Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева. НАН Украины, проспект Науки, 41, Киев, Украина, 02000, e-mail: yuyu@isp.kiev.ua

Методами спектроскопии электрохимического импеданса исследован контакт однородных разноразмерных гидратированных наночастиц стабилизированного иттрием оксида циркония (YSZ) размером 7,5 и 10нм в виде компактов, полученных с использованиеv высокого гидростатического давления. Установлена нелинейная зависимость электрических свойств контакта от потенциала смещения.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия; нанопорошковые системы на основе ZrO_2; адсорбция; гетеропереход.

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF CONTACT OF HYDRATED ZIRCONIUM OXIDE NANOPOWDER COMPACTS WITH DIFFERENT SIZES OF NANOPARTICLES

A. S. Doroshkevich[1,2], A. I. Lyubchyk[3], N. S. Tichonova[1], A. S. Zakharova[1,5], E. A. Gridina[1,5], A. K. Kirillov[4], T. A. Vasilenko[4], T. E. Konstantinova[2], A. V. Shilo[2], B. L. Oxengendler[6], N. N. Turaeva[6], Yu. Yu. Bacherikov[7], I. A. Danilenko[2], O. A. Gorban[2]

[1)] Joint Institute for Nuclear Research, 141980, 6 Joliot-Curie street, Dubna, Moscow region, Russian Federation
[2)] Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, Kiev, Ukraine
[3)] i3N/CENIMAT, Department of Materials Science, Faculty of Science and Technology, New University of Lisbon and CEMOP/UNINOVA, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal
[4)] Institute of physics of mining processes of the national Academy of Sciences, 15 Simferopol street, 49005, Dnipro, Ukraine
[5)] Dubna State University, 141982 19 Universitetskaya street, Dubna, Moscow region, Russian Federation
[6)] U. A. Arifov Institute of ion-plasma and laser technologies of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
[7)] Lashkarev Institute of semiconductor physics. National Academy of Sciences of Ukraine, 41 Nauki Avenue, Kiev, Ukraine, 02000

The contact of homogeneous multi-dimensional hydrated nanoparticles of yttrium-stabilized zirconium oxide (YSZ) is studied using electrochemical impedance spectroscopy. 7.5 and 10 nm in size in the form of compacts obtained using high hydrostatic pressure. The nonlinear dependence of the electrical properties of the contact on the displacement potential is established

Key words: impedance spectroscopy; nanocomposite systems based on ZrO_2; adsorption; heterojunction.

ВВЕДЕНИЕ

Нанопорошковая система на основе ZrO_2 представляет значительный интерес для функциональных применений ввиду свойственных ей размерных эффектов адсорбционной природы. В частности, имеет место эффект локализации и транспорта носителей заряда на электроды [1, 2]. Адсорбция молекул воды приводит к изменению структуры энергетических зон наноразмерного кристалла, в частности, к образованию дополнительных примесных или компенсации собственных локализованных электронных состояний (уровни Тамма) в запрещенной зоне [3]. Это позволяет проводить управляемое изменение энергетических, оптических и электрических свойств поверхности наночастиц изменением влажности.

Сорбирующаяся, в большинстве своем, влага диссоциирует на поверхности ZrO_2 на протоны и OH^-группы, локализующиеся преимущественно на ди- и трикоординированных мостиковых атомах кислорода [4, 5, 6] (энергия адсорбции 95±20 кДж/моль [7, 8]). Как ОН – группа, так и протон в свободном виде существуют очень короткое время. Они практически мгновенно соединяется с молекулярной водой, образуя гидраты типа H_3O^+. Посредством гидратов в межчастичном пространстве осуществляется электропроводность, т.е., обеспечивается непрерывность электрических свойств [9–10]. В целом, дисперсную систему в виде уплотненных ZrO_2 - на-

ночастиц можно рассматривать как среду с электрическими свойствами, управляемо перестраиваемыми посредством адсорбционного процесса. На основе таких систем возможно получать не только датчики влажности [11], но и активные элементы – адсорбционные конденсаторы [12], тепло - и электрогенерирующие устройства [13]. Геометрия поверхности наночастиц приводит к существенной модификации таммовских состояний [14], и как следствие, электрических свойств системы. Крайне интересен с позиций практических применений контакт разноразмерных наночастиц. Целью данной работы является исследование электрических свойств такого контакта на переменном токе.

ПРИБОРЫ И МАТЕРИАЛЫ

Исследуемый объект представлял собой контакт двух компактов из нанопорошков с размером частиц, соответственно, 7,5 и 10нм. Компакты получали из порошков состава ZrO_2 – 3 mol%Y_2O_3 одноосным прессованием ($P_{комп}$ = 40МПа) в виде таблеток диаметром 20 мм и высотой порядка 3.2–3.3 мм (навеска m = 1.2г) с последующим уплотнением высоким гидростатическим давлением (ВГД, 300МПа) в установке типа УВД-2. После ВГД диаметр компактов в среднем уменьшался до 16мм, а высота – до 2мм.

Для получения нанопорошков использовалась химическая технология совместного осаждения с применением физических воздействий. Сначала методом совместного осаждения из хлоридного сырья получали оводненный гидроксид циркония. После обезвоживания в специализированной СВЧ – печи (T = 120 °C, t = 0.4 ч) аморфный порошок подвергался кристаллизационному отжигу в печи конвекционного нагрева при температурах 400 °C (частицы 7,5 нм) и 500 °C (частицы 10нм) в течение 2 ч.

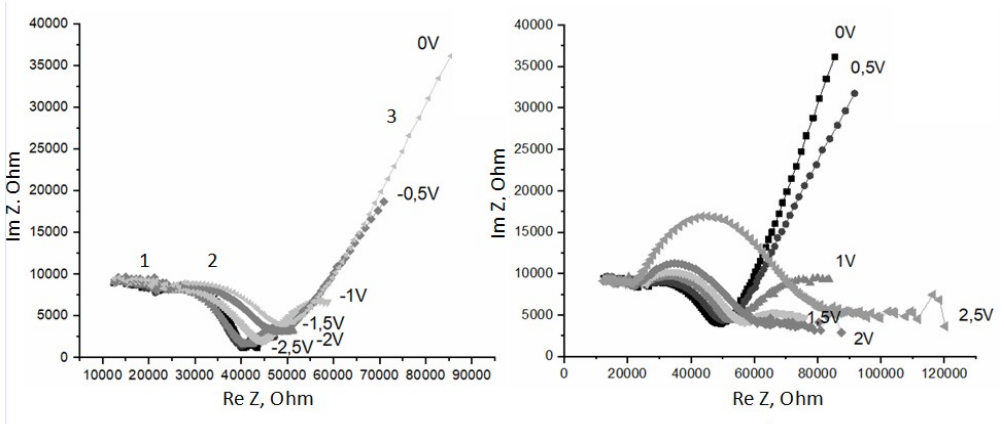
Камера образца представляла собой закрытую емкость объемом 350 мл с контролируемой при помощи солей KCl, NaCl и NaBr [15], влажностью атмосферы.

Электрические свойства контакта на переменном токе исследовались методами спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) на приборе Z-1500 (Элинс, РФ) при влажности 86, 76 и 60%. Времена насыщения на каждой точке составляло 2 часа. Положительный электрод располагался на таблетке из порошка с меньшим размером наночастиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены годографы импеданса исследуемого гетероперехода, полученные методом СЭИ при различных напряжениях смещения и влажности 76 %. Можно видеть, что форма кривых существенно зависит от величины и полярности напряжения смещения. На всех кривых можно выделить три основных участка (показано на рис.1, *а*): частотнонезависимый участок в левой части спектра (*1*) полукруг, соответствующий емкостному импедансу (*2*) и луч в правой части спектра, соответствующий диффузионному импедансу (*3*). Частотнонезависимый участок 1 с большой вероятностью отражает процесс, аналогичный тому, что отражает полукруг *2* с близкими временными параметрами и возник в результате их (полукругов) наложения. Можно видеть, что отрицательные смещения (рис. 1, *а*) приводят к монотонному уменьшению диффузионной составляющей импеданса (луч под углом 45 градусов к ОХ) без изменения механизма электропроводности. По мере увеличения разности потенциалов на электродах минимум на кривой (рис. 1*а*) приближается к оси абсцисс и смещается в область низких сопротивлений (с 50 до 40 кОм), что свиде-

тельствует об уменьшении полного импеданса объекта. При положительном смещении (рис. 1, *б*) по мере увеличения разности потенциалов полукруг емкостного импеданса масштабируется в область высоких сопротивлений, а луч диффузионного импеданса 3 вырождается в горизонтальную прямую.



а *б*

Рисунок 1. – Семейства годографов импеданса исследуемого гетероперехода, полученных методом СЭИ при влажности 76% при отрицательных (*а*), и положительных (*б*) напряжениях смещения

Т.е., в отличие от случая с отрицательным смещением, при положительном смещении по мере увеличения разности потенциалов увеличивается вклад активной составляющей полного импеданса и величина его абсолютного значения. Таким образом, исследованный контакт имеет нелинейные свойства и обладает чувствительностью к полярности и амплитуде прикладываемого напряжения.

The study was performed in the scope of the H2020/MSCA/RISE/SSHARE number 871284 and the RO-JINR Projects No. 267/2020 item 25 and No. 268/2020 item 57 and No. 268/2020 item 51.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Nonequilibrium chemo-electronic conversion of water on the nanosized YSZ: experiment and Molecular Dynamics modelling problem formulation / A. S. Doroshkevich [et al.] // IOP Conf. Series: J.of Phys: Conf. Series 848 –2017–P. 1–9.
2. Chemical-Electric Energy Conversion Effect in Zirconia Nanopowder Systems / A. S. Doroshkevich [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques– 2017 – V. 11, №3 – P. 523–529.
3. Contribution to the Theory of the Surface Electronic States in the One-Electron Approximation / Koutecky J. // Phys. Rev – 1957 – V. 10, №1 – P. 13–22.
4. Оксиды с примесной разупорядоченностью / Стрекаловский В.Н.– М.: Наука –1987. – 156 с.
5. Блюменталь У. Б. Химия циркония / Л. Н Комиссарова., В.И. Спицына– М.: Изд-во ин лит., 1963. – 345 с.
6. Компьютерное моделирование адсорции молекул воды на поверхности кристаллических оксидов титана, олова, циркония и гафния / Р,А Эварестов., А.В Бандура. //Рос.хим. ж., 2007. – Т.L1, №5.– С.150–158.
7. Solid State Ionics / Raz S [et al.]// 2001, V. 143, p. 181.
8. Hofmann A., Sauer J. J.Phys. Shem. B, 2004, v.108, p. 14652.
9. Б.В. Мартыненко Кислоты и основания. / М.: Просвещение. 1985 – 159 с.

10. Impedance Spectroscopy of Concentrated Zirconia Nanopowder Dispersed Systems Experimental Technique / O. S. Doroshkevych [et al.] // World Journal of Condensed Matter Physics. – 2012. – №2. – P.1–9.
11. The effect of percolation electrical properties in hydrated nanocomposite systems based on polymer sodium alginate with a filler in the form nanoparticles ZrO_2 - 3mol% Y_2O_3 / E.A. Gridina[et al.]. // Adv. Phys. Res. 2019 – V.1, №2, – P.70–80.
12. Роспатент №2019135580 (070225) «Твердотельный конденсатор-ионистор с диэлектрическим слоем из нанопорошка диэлектрика» Авторы Дорошкевич А.С., Шило А.В., Зеленяк Т.Ю., Константинова Т.Е., Любчик А.В., Татаринова А.А., Гридина Е.А., Дорошкевич Н.В. Владелец патента: ОИЯИ.
13. Direct transformation of the energy of adsorption of water molecules in electricity on the surface of zirconia nanoparticles / A.S. Doroshkevich [et al.]. // Applied Nanoscience. –V.9, №8 – P.1603–1609.
14. Аскаров Б., Вохидова Н., Оксенгендлер Б.Л. и др. // Узб. хим. журн. 2016. Т. 1. С. 32.
15. Относительная влажность воздуха над насыщенными растворами / А.Г.Терещенко – Томск, 2010. – 22 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУМЕРНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПОДВИЖНОСТИ ЭЛЕКТРОНОВ В ЭЛЕМЕНТАХ ФЛЕШ-ПАМЯТИ

О. Г. Жевняк, Я. О. Жевняк

Белорусский государственный университет, ул. Курчатова, 5, 220064, Минск, Беларусь, e-mail: Zhevnyakol@tut.by

Надёжная работа элементов флеш-памяти ограничена деградацией его характеристик, прежде всего, уменьшением подвижности электронов и наличием паразитных токов. В данной работе проведено численное моделирование электронного переноса в элементах флеш-памяти на основе МОП-транзисторов с плавающим затвором для разных режимов считывания информации. Рассчитаны значения паразитных токов и построены двумерные распределения величины подвижности электронов. Показано, что минимальное значение подвижности наблюдается в области вблизи поверхности раздела Si/SiO_2, откуда и формируется паразитный туннельный ток.

Ключевые слова: флеш-память; МОП-транзистор; электронный перенос; подвижность.

SIMULATION OF TWO-DIMENSIONAL DISTRIBUTONS OF ELECTRON MOBILITY IN FLASH-MEMORY CELLS

O. G. Zhevnyak, Ya. O. Zhevnyak

Belarusian State University, Kurchatova str. 5, 220064 Minsk, Belarus, Corresponding author: O. G. Zhevnyak (Zhevnyakol@tut.by)

Reliable operation of flash-memory cells are limited by degradation of some characteristics, primarily electron mobility lowering and parasitic current growth. In present work the electron transport in flash-memory cells based on MOS-transistors with floating gate has been simulated. The values of parasitic current as well as two-dimensional distributions of electron mobility have been calculated. It is shown that minimal value of mobility takes place at Si/SiO_2 border.

Key words: flash-memory; MOS-transistor; electron transport; mobility.

ВВЕДЕНИЕ

Уменьшение размеров элементов современных интегральных микросхем, в частности, проводящих каналов МОП-транзисторов, является ключевой тенденцией развития современных флеш-технологий. Повышение емкости микросхем флеш-памяти на основе кремниевых МОП-транзисторов с плавающими затворами накладывает строгие ограничения на деградацию их характеристик, прежде всего на величину паразитных туннельных токов, которые будут возникать в этих транзисторах, и подвижность электронов в них (см., например, [1–3]). Для предотвращения этого необходимо уменьшать вероятность паразитного туннелирования электронов на плавающий затвор, что можно обеспечить, либо снижая возможность разогрева электронов, либо увеличивая степень их отклонения при дрейфе в глубину подложки транзистора — подальше от границы раздела Si/SiO_2 [3; 4]. Целью настоящей работы явилось изучение влияния напряжений на стоке и затворе на пространственное распределение подвижности кинетических характеристик электронного дрейфа в короткоканальных МОП-транзисторах, лежащих в основе современных элементов флеш-памяти, а также на величину паразитного тока в них.

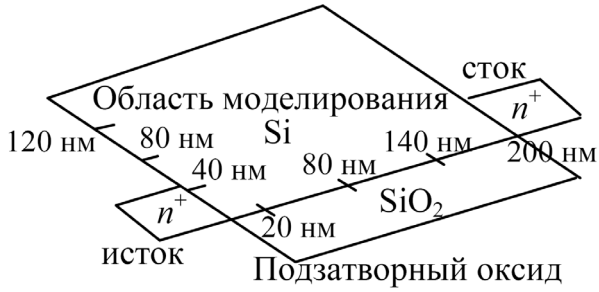
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Рассматривалось несколько режимов считывания информации в исследуемых элементах флеш-памяти (уровней затворного и стокового напряжения на соответствующих электродах транзистора). Влияние соответствующих напряжений на пространственное распределение подвижности (двумерное — вдоль канала и в глубь канала) исследовалось с помощью численного моделирования движения электронов в проводящем канале транзистора методом Монте-Карло вместе с самосогласованным решением уравнения Пуассона. Алгоритмы численного моделирования методом Монте-Карло и расчета паразитного туннельного тока приведены в работах [5, 6]. Приведенные ниже результаты моделирования получены для транзистора со следующими конструктивно-технологическими параметрами: длина канала $L_{ch} = 0{,}2$ мкм, толщина подзатворного окисла $d_{ox} = 6$ нм, толщина туннельного окисла $d_{tun} = 2$ нм, толщина плавающего затвора $d_{float} = 2$ нм, концентрация донорной примеси фосфора в областях истока и стока $N_D = 10^{26}$ м$^{-3}$, концентрация акцепторной примеси бора в подложке $N_A = 10^{24}$ м$^{-3}$, глубина залегания истоковой и стоковой областей в подложку $d_j = 50$ нм.

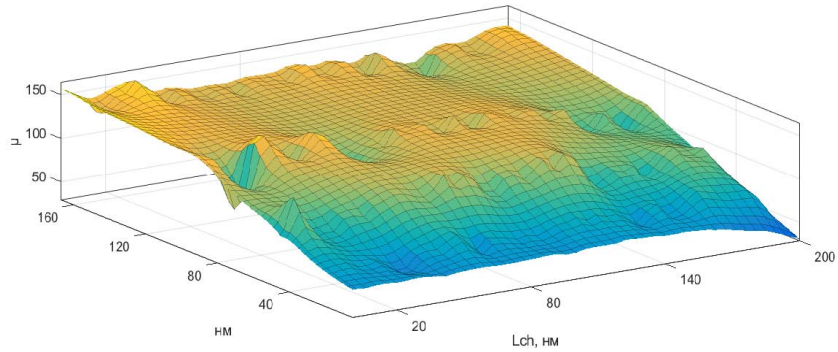
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке в качестве примера полученных результатов моделирования представлены пространственные распределения величины подвижности электронов по активной области МОП-тран-зистора с плавающим затвором для двух режимов считывания информации, т. е. двух разных значений напряжения на стоке: *б*) $V_D = 1$ В, *в*) $V_D = 3$ В; в обоих случаях напряжение на затворе $V_G = 2$ В. На рис., *а*) схематически показано расположение структурных элементов рассматриваемого транзистора.

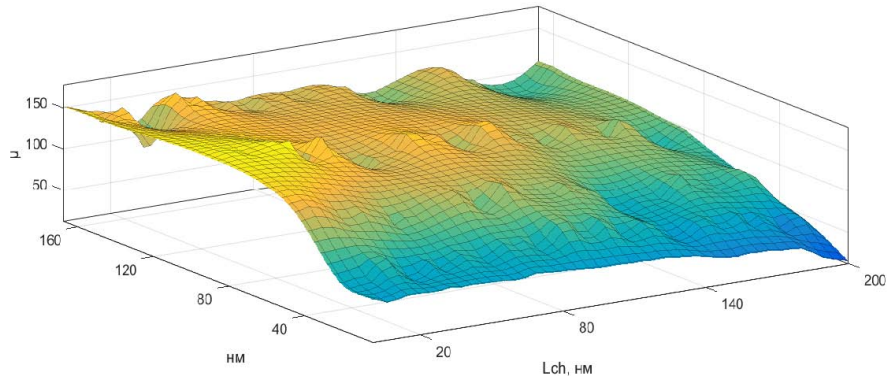
Полученные результаты моделирования показывают, что минимальные значения подвижности электронов в исследуемых элементах флеш-памяти, не превышающие значения 50 см^2/(В·с), наблюдаются у границы раздела Si/SiO_2. Как видно из рисунка, с удалением от этой границы в глубь подложки значение подвижности заметно возрастает. С увеличением стокового напряжения значение подвижности уменьшается в основном только вблизи стокового перехода.



а



б



в

Рисунок – Двумерные распределения подвижности электронов в исследуемых элементах флеш-памяти: вдоль канала – от 0 до 200 нм и в глубь канала — от 0 до 160 нм; значения подвижности μ даны в [см^2/(В·с)]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с помощью численного моделирования методом Монте-Карло проанализировано влияние затворного и стокового напряжений на двумерные распределения величины подвижности электронов в элементах флеш-памяти на основе короткоканальных МОП-транзисторов с плавающим затвором в режиме считывания информации. Показано, что в рассмотренных условиях деградация подвижно-

сти, приводящая и к деградации характеристик элементов флеш-памяти, наблюдается только вблизи границы раздела Si/SiO_2.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Gerardi C. Nanocrystal Memory Cell Integration in a Stand-Alone 16-Mb NOR Flash Device / C. Gerardi [et al.] // IEEE Trans. Electron Devices. – 2007. – Vol. 54, No 6. – P. 1376–1383.
2. De Salvo B. Silicon Non-Volatile Memories: paths of innovation / B. De Salvo. – London: Wiley-ISTE Ltd, 2009. – 256 p.
3. Fiegna C. Scaling the MOS Transistor Below 0.1 μm: Methodology, Device Structures, and Technology Requirements / C.Fiegna [et al.] // IEEE Trans. Electron Dev. – 1994. – Vol. 41, No 6. – P. 941–951.
4. Iwai H. Technology toward low power / low voltage and scaling of MOSFETs / H. Iwai, H. S. Momose // Microelectron. Engineer. – 1997. – Vol. 39, No 1. – P. 7–30.
5. Борздов В. М. Моделирование методом Монте-Карло приборных структур интегральной электроники / В. М. Борздов, О. Г. Жевняк, Ф. Ф. Комаров, В. О. Галенчик. – Минск: БГУ, 2007. – 175 с.
6. Жевняк О. Г. Моделирование туннельного тока в элементах флеш-памяти / О. Г. Жевняк // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – Вып. 9, Ч. 3. – С. 49–53.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МАГНИЙ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ АЭРОЗОЛЬНОГО ПИРОЛИЗА

Д. В. Ивашенко, Е. Г. Петрова, Р. И. Власовец, В. В. Паньков

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: ivashenkodm@gmail.com

Предложен метод синтеза магнитных наночастиц состава $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, позволивший увеличить их намагниченность при незначительном росте размеров частиц. Метод представляет собой модифицированный аэрозольный пиролиз суспензии осажденных компонентов с последующим термолизом. Показана связь между повышением температуры термообработки и упорядочиванием кристаллической структуры феррита и частичной рекристаллизацией частиц, что вызывает рост намагниченности материалов.

Ключевые слова: намагниченность; магнитные наночастицы; феррит.

MAGNETIC PROPERTIES OF THE Mg–Zn FERRITE NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS METHOD

D. V. Ivashenko, E. G. Petrova, R. I. Vlasovets, V. V. Pankov

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: D. V. Ivashenko (ivashenkodm@gmail.com)

A method for the synthesis of magnetic nanoparticles of the composition $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ has been proposed to increase magnetization with a minor increase in the particle size. The method is a modified aerosol pyrolysis of a suspension of precipitated components followed by thermolysis. A relationship is shown between an increase in the calcination temperature and the ordering of the crystal structure of ferrite and partial recrystallization of particles, which causes an increase in the magnetization of materials.

Key words: magnetization; magnetic nanoparticles; ferrites.

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наноматериалы на основе ферритов со структурой шпинели находят широкое применение в различных отраслях медицины и промышленности в качестве перспективных материалов для магнитной гипертермии опухолей, контрастирования изображений магнитно-резонансной томографии, сепарации биомолекул, создания сенсоров, силовой электронике в качестве сердечников для трансформаторов. Ферриты также нашли широкое применение при производстве СВЧ-устройств благодаря большим значениям высокой магнитной проницаемости, удельного сопротивления и глубине проникновения СВЧ-поля [1–3].

В настоящей работе представлен метод синтеза магнитных наночастиц магний-цинкового феррита методом модифицированного аэрозольного пиролиза суспензии соосажденных компонентов с последующим термолизом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Субстратом для получения наночастиц ферритов является водная суспензия феррита состава $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ с массовой концентрацией ~1%. Дополнительно вводят избыток водорастворимого инертного компонента с высокой температурой разложения. Для получения суспензии был приготовлен раствор нитратов металлов, содержащий в стехиометрическом соотношении Fe^{3+}:Zn^{2+}:Mg^{2+} = 4:1:1. Осаждение феррита проводилось в 5 % избытке концентрированного раствора NaOH с образованием оранжевого осадка. Полученный осадок отмывали до нейтральной среды методом магнитной декантации. Продукт аэрозольного пиролиза подвергался термообработке на воздухе в течение 1 ч при температурах 300–900 °C. Обожжённый порошок отмывают от инертного компонента дистиллированной водой и сушат на воздухе.

Для создания аэрозоля использовалась установка Siasonic Ultrasonic Spray Pyrolysis System USP30 (Китай) с рабочей мощностью ультразвукового излучателя 20 Вт. Газ-носитель (азот) переносит аэрозоль в высокотемпературную зону (600 °C). Скорость потока газа 3,1 л/мин. Образующиеся частицы на выходе из печи улавливаются на катоде (6 кВ), находящимся под нагревом (T = 200 °C).

Рентгенограммы порошкообразных образцов были получены на дифрактометре ДРОН-2.0 (CoKα-излучение) в интервале 2θ = 20° – 80°.

Микроструктура и морфология наночастиц была изучена методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа LEO 1455 VP.

ИК-спектры образцов записывали на спектрометре ИК-Фурье BRUKERALPHA с использованием приставки ATR Platinumb области ν = 4000–400 $см^{-1}$ методом диффузного отражения. Образцы наносили в виде порошка на подложку и снимали спектр.

Измерение удельной намагниченности насыщения и магнитной восприимчивости проводилось на автоматизированной установке для измерения магнитных характеристик (вибрационный магнетометр). Чувствительность установки к измерению величины удельной магнитной восприимчивости составляет 10^{-11} $кг^{-1}$, а к удельной намагниченности 10^{-3} А*$м^2$/кг при массе образца 0,003 грамма.

Исследование температурной зависимости удельной намагниченности (кривые ZFC/FC) и коэрцитивной силы, проводили с помощью Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd (T = 5–300 K, Hmax = 18 Тл), намагничивающего устройства Г56 и гистерезиметров Ф5155/1 и Ф5155/2.

Кривые охлаждения в отсутствие магнитного поля (ZFC) и при наложении магнитного поля с индукцией 15 мТл (FC) записывали в интервале температур от 5 К до 300 К. При проведении режима ZFC образец охлаждали в отсутствии внешнего магнитного поля до температуры 5 К, после чего проводили измерение удельной намагниченности в магнитном поле с индукцией 15 мТл при постепенном нагревании до 300 К со скоростью нагрева 1,5 °/мин. Для измерения в режиме FC образец охлаждали до 5 К в поле с индукцией 15 мТл со скоростью охлаждения 1,5 °/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

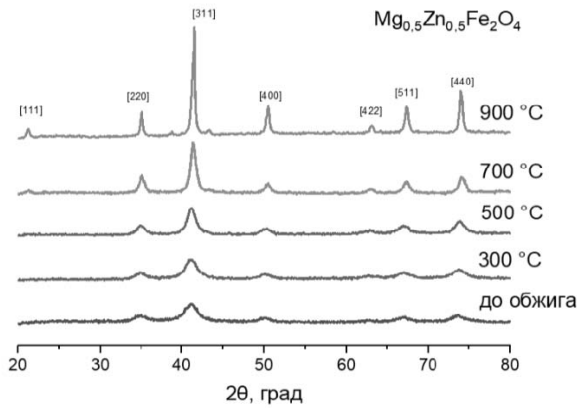
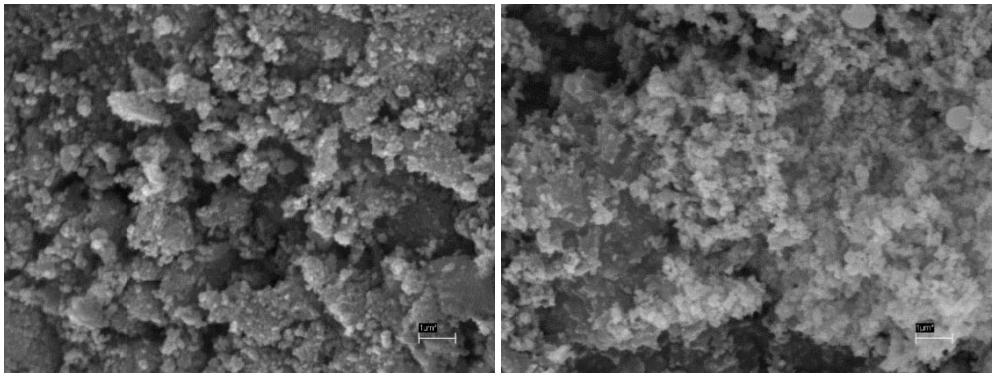


Рисунок 1. –Рентгенодифрактограммы $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

Рентгенофазовый анализ подтверждает образование кубической структуры типа шпинели (Рисунок 1). Примесной фазы обнаружено не было. Сравнение проводилось по базе данных JCPDS (PDF № 22-1086).

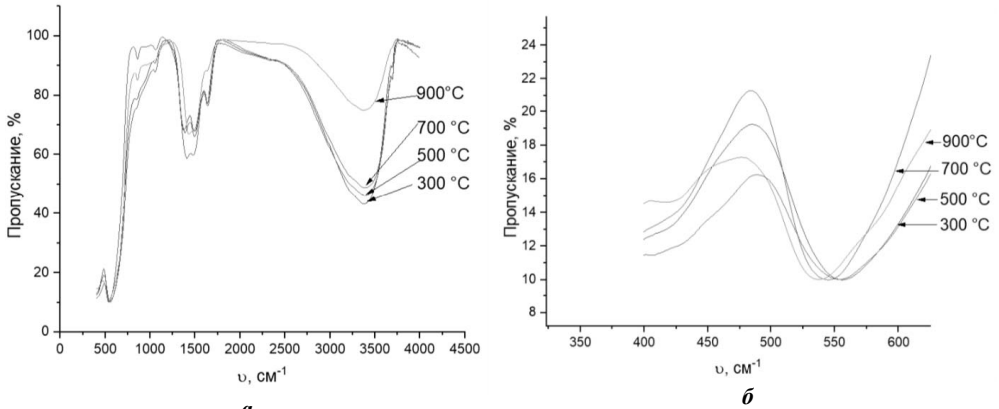
На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения полученных порошков феррита. Наблюдается интенсивное протекание процессов рекристаллизации во время обжига при 900 °С, сопровождающееся увеличением размеров частиц и появлением у них огранки, обусловленное увеличенной подвижностью наночастиц в расплаве хлорида натрия ($T_{пл}$ = 800,8 °С).



а ***б***

Рисунок 2. – СЭМ-изображение порошка $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, обожженого при 300 °С (*а*) и 900 °С (*б*)

На ИК спектрах для образцов, полученных аэрозольным пиролизом, представленных на рисунке 3, наблюдается изменение полос поглощения, соответствующим колебаниям О – Н при 3380 $см^{-1}$.



а *б*

Рисунок 3. – ИК спектры образцов $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, обожжённых при различных температурах

В отличие от кобальт-цинкового феррита, по мере увеличения температуры обжига наблюдается постепенное смещение полосы поглощения с 555 до 536 $см^{-1}$, связанное со структурными изменениями в кристаллической решетке.

Зависимость величины удельной намагниченности материалов в магнитном поле 0,86 Тл при 300 К от температуры обжига представлена в таблице.

Таблица

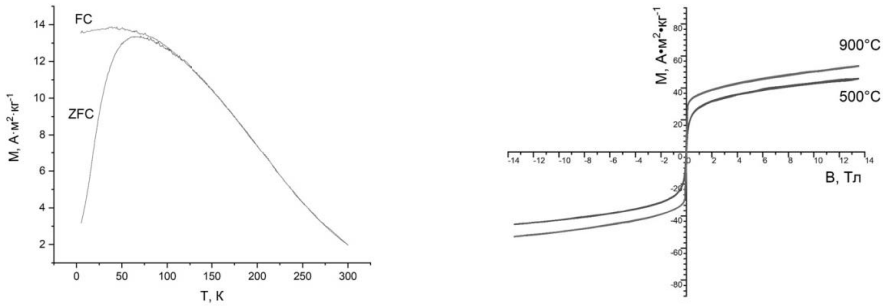
Зависимость удельной намагниченности от температуры обжига

Температура обжига, °С	Диаметр частиц, нм	Намагниченность насыщения, $А \cdot м^2 \cdot кг^{-1}$
300	6,1	24,4
500	7,3	27,9
700	14,1	28,3
900	34,6	38,7

Наблюдается увеличение намагниченности при увеличении температуры обжига, что может быть связано, учитывая незначительное увеличение среднего диаметра наночастиц феррита, с увеличением степени упорядоченности кристаллической структуры и перераспределением ионов между катионными подрешетками.

На рисунке 4 представлена температурная зависимость намагниченности порошка магний-цинкового феррита, полученного методом аэрозольного пиролиза, обожженного при 500 °С. При температуре обжига 500 °С температура блокировки составляет 64 К, а температура необратимости 110 К. Характер кривых ZFC/FC говорит о высокой степени монодисперсности полученного порошка.

На рисунке 4 также представлены кривые намагничивания порошков магний-цинкового феррита, обожжённого при 500 и 900 °С. Насыщение не достигается даже при 14 Тл что говорит о суперпарамагнитном характере полученных частиц.



а *б*

Рисунок 4. – Кривые ZFC и FC после обжига при 500 °С (*а*); кривые намагничивания, после обжига при 500 °С и 900 °С (*б*)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен метод синтеза магний-цинкового феррита с использованием метода модифицированного аэрозольного пиролиза с последующей термообработкой. Установлены структурные особенности и магнитные свойства полученных ферритов с помощью рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и магнитометрии.

Показано, что распыление суспензий прекурсоров с использованием инертного компонента в ходе синтеза и последующего термолиза приводит к образованию неагломерированных нанопорошков.

Повышение температуры термообработки приводит к частичной рекристаллизации частиц и упорядочиванию кристаллической структуры феррита, что вызывает рост удельной намагниченности материалов: от 24,4 $А·м^2·кг^{-1}$ (обжиг при 300 °С) до 38,7 $А·м^2·кг^{-1}$ (обжиг при 900 °С). При этом средний диаметр наночастиц после термообработки не превышает 100 нм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications / B. Issa [et. al.] // Int. J. Mol. Sci. – 2013. – V. 14. – № 11. – P. 21266-21305.
2. Modern microwave ferrites / Vincent G. Harris // IEEE Transactions on Magnetics. – 2011. – V. 48. – I. 3. – P. 1075–1104.
3. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties / Ü. Özgür, Y. Alivov, H. Morkoç. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2009. – V. 20. – I. 9. – P. 789–834.

СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИНДИЯ-ГАЛЛИЯ-ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРА

Б. А. Казаркин, А. А. Степанов, А. Г. Смирнов

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П.Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: kazarkin_boris@mail.ru

Представлены результаты исследования влияния атмосферы при двухстадийном отжиге тонкопленочных транзисторных структур на основе полупроводникового соединений оксида индия-галлия-цинка, полученных из раствора. Показано, что отжиг в атмосфере азота позволяет увеличить токи сток-затворной характеристики транзистора более чем в 6 раз.

Ключевые слова: отжиг; оксид индия галлия цинка; дисплейная техника.

THE PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR STRUCTURES INDIUM-GALLIUM-ZINC OXIDE OBTAINED FROM SOLUTION

B. A. Kazarkin, A. A. Stepanov, A. G. Smirnov

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, st. P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: B. A. Kazarkin (kazarkin_boris@mail.ru)

The influence of the atmosphere during two-stage annealing of thin-film transistor structures based on a semiconductor compound based on indium-gallium-zinc oxide obtained from a solution has been studied. It is shown that the use of nitrogen as the atmosphere in the first and second stages of annealing increases the currents of the drain-gate characteristic of the transistor by more than 6 times.

Key words: annealing; indium gallium zinc oxide; display technology.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкоплёночные транзисторы (ТПТ) на основе аморфного оксида индия – галлия – цинка (InGaZnO) перспективны для использования в дисплеях следующего поколения, поскольку характеризуются высокой подвижностью носителей заряда, низкой температурой процесса изготовления, высокой степенью однородности, низкими токами утечки, совместимостью с традиционным процессом изготовления a-Si TFT, прозрачностью в видимом диапазоне спектра, возможностью формирования из жидкой фазы раствора на гибких подложках [1, 2].

В последнее время многие группы исследователей активно исследуют технологии формирования оксидных полупроводниковых материалов из раствора, поскольку этот подход имеет преимущества, заключающиеся в более низких производственных затратах, хорошем контроле состава материала и простоте изготовления на крупноформатных или гибких подложках [3–5].

Следует отметить, что процесс отжига очень важен для получения полупроводниковых слоев с хорошими электрическими характеристиками из растворов с использованием методов центрифугирования или инжекционной печати [6]. Состав атмосферы при отжиге после нанесения раствора полупроводникового материала может существенно влиять на морфологию и структуру полученного активного слоя ТПТ, а, следовательно, и на электрофизические характеристики приборных структур. В работе были исследованы электрические характеристики тестовых структур InGaZnO ТПТ, активный слой которых формировался на кремниевых подложках методом получения из раствора при помощи двухстадийного отжига в атмосферах азота и/или воздуха.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Растворы активного материала InGaZnO были приготовлены растворением гидрата нитрата индия [In $(NO_3)_3$ xH2O], гидрата нитрата галлия [$Ga(NO_3)_3$ xH2O] и ацетата цинка [$Zn(CH_3COO)_2$ $2H_2O$] в 2-метоксиэтаноле. Для изготовления тестовых структур с пленками InGaZnO толщиной около 25 нм использовали следующее мольное соотношение для раствора: Ga:In:Zn = 1:6:3. Слои наносились методом центрифугирования при 4000 об/мин в течении 40 сек на кремниевую пластину со слоем SiO_2 толщиной 100 нм. Далее проводились различные двухступенчатые варианты

отжига в атмосфере азота (N) и/или на воздухе (A) (Таблица 1). После отжига проводилась фотолитография для формирования тестовых структур.

Таблица

Параметры отжига образцов

Образец	Параметры первой ступени отжига	Параметры второй ступени отжига
A/A	10 мин. 180°C на воздухе	1 час 380°C на воздухе
N/A	10 мин. 180°C в азоте	1 час 380°C на воздухе
A/N	10 мин. 180°C на воздухе	1 час 380°C в азоте
N/N	10 мин. 180°C в азоте	1 час 380°C в азоте

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) образцов была проведена на установке Helios G4 CX DualBeam System, электрические характеристики приборных структур исследовали с помощью зондовой установки типа Keysight B2912A с закрытым боксом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ-изображение скола тестовой структуры представлено на рисунке 1. Толщина активного слоя InGaZnO находится в пределах 24 нм, а толщина SiO_2 равна примерно 100 нм.

Из рисунка 1 видно, что активный слой InGaZnO распределён неравномерно, его толщина колеблется, что связано с неравномерностью как распределения смеси прекурсоров после центрифугирования, так и с их неравномерной скоростью разложения по площади в процессе отжига.

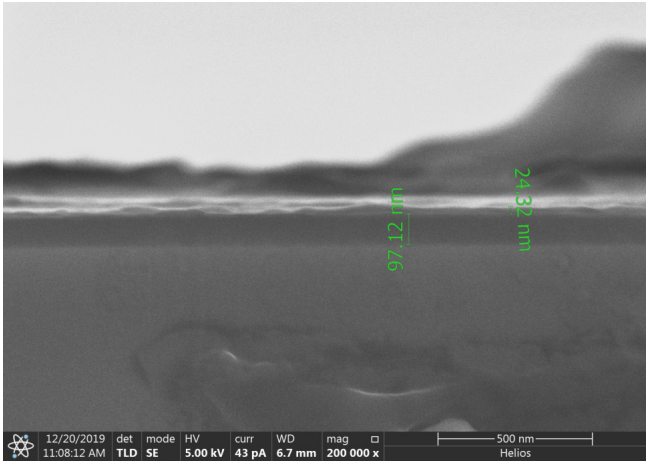


Рисунок 1. – СЭМ изображение скола тестовой структуры (по слоям снизу вверх: Si-SiO_2-InGaZnO)

На рисунке 2 приведены типичные характеристики Ids-Vgs (Vds = 5V) тестовых структур InGaZnO после соответствующих отжигов с логарифмической (*а*) и линейной (*б*) шкалами соответственно.

Очевидно, что замена атмосферы воздуха на атмосферу азота приводит к увеличению значений токов при тех же напряжениях. Так, например, ток Ids(Vgs) при Vgs = 15 В на тестовой структуре InGaZnO после отжига для образца N/N более чем в 6 раза больше, чем ток Ids(Vgs) на испытательной структуре InGaZnO после отжига для образца A/A. Кроме увеличения величины тока, также наблюдается небольшой отрицательный сдвиг относительно характеристики образца A/A для характеристик всех остальных образцов.

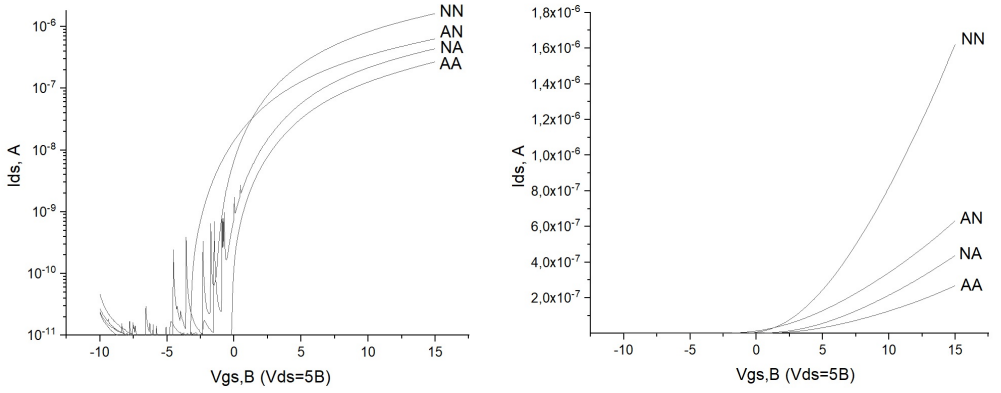


Рисунок 2. – Характеристики Vgs-Ids (Vds = 5 В) тестовой структуры InGaZnO после процессов отжига A/A, N/A, A/N, N/N с логарифмической (*а*) и линейной (*б*) шкалами соответственно

Таким образом использование атмосферы азота в двух стадиях двухстадийного процесса отжига (N/N) вместо атмосферы воздуха (A/A) позволяет увеличить ток сток-затворной характеристики Ids(Vgs) более чем в 6 раз. Замена атмосферы на азот только в одной стадии отжига (A/N или N/A) даёт промежуточный результат.

На рисунке 3 показаны типичные стоковые характеристики при различных напряжениях на затворе для образцов A/A и N/N. Токи Ids(Vds) в структуре после отжига для образца N/N больше токов в образце A/A после отжига. При Vds = 15 В и Vgs = 15 В разница в 6 раз, при Vds=15В и Vgs=10В почти в 10 раз, а при Vds = 15 В и Vgs = 5 В в 16 раз.

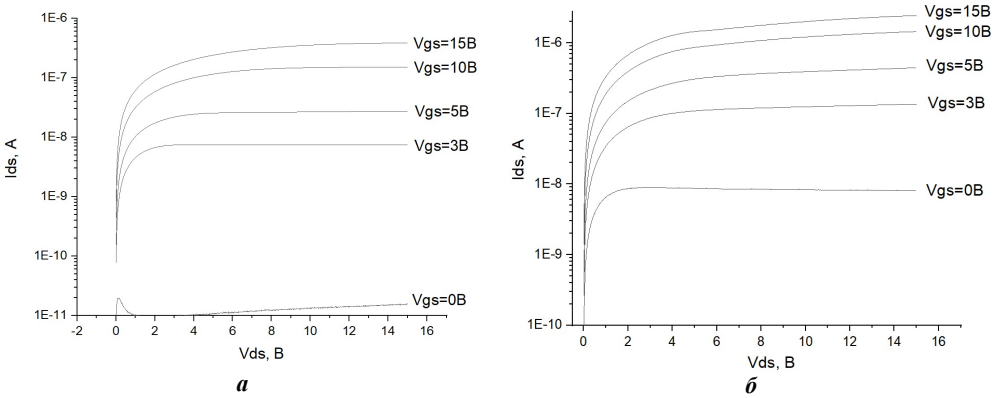


Рисунок 3. – Стоковые характеристики при различных напряжениях на затворе после отжигов A/A (*а*) и N/N (*б*)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлены тестовые транзисторные структуры на основе полупроводникового соединения InGaZnO, полученного из раствора, исследовано влияние атмосферы при двухстадийном отжиге на сток-затворные и исток-стоковые характеристики исследованных структур. Показано, что использование азота вместо воздуха в двух стадиях отжига позволяет увеличить ток стока Ids(Vgs) на сток-затворной характеристике более чем в 6 раз, а токи стока Ids(Vds) на стоковой характеристике в 6–16 раз, в зависимости от Vgs.

Таким образом использование азотной инертной атмосферы при отжиге вместо атмосферы воздуха позволяет существенно улучшить электрические параметры ТПТ-структур на основе InGaZnO, полученного из раствора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices / J.S. Park [et al.] // Thin Solid Films. – 2012. – V. 520(6), – P. 1679–1693.
2. Тонкопленочные транзисторы с InGaZnO-полупроводниковым слоем для активно-матричной адресации / Б.А. Казаркин, А.А. Степанов, Е.В. Муха, И.И. Захарченя, Е.А. Хохлов, А.Г. Смирнов // Доклады БГУИР. –2019. № 7 (125), – С. 101–106.
3. Fabrication of Indium Gallium Zinc Oxide (IGZO) TFTs Using a Solution-Based Process / Mi Sun Park [et al.] // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2010. – V. 529, – P. 137–146.
4. Low Temperature Solution-Processed IGZO Thin-Film Transistors / Wangying Xu [et al.] // Applied Surface Science – 2018. – V. 455, – P. 554–560.
5. Review of solution-processed oxide thin-film transistors / Si Joon Kim [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 53 – 02BA02.
6. Development of annealing process for solution-derived high performance InGaZnO thin-film transistors / Kwan-Soo Kim [et al.] // Materials Science and Engineering – 2013. – V. 178, – P. 811–815.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ И ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА НАМАГНИЧЕННОСТЬ И МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ CoFe НАНОПРОВОДОВ

А. В. Кухарев, А. Л. Данилюк, С. Л. Прищепа

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: kukharev.av@gmail.com

Установлены закономерности влияния механических напряжений и внешнего магнитного поля на распределение намагниченности ферромагнитных CoFe нанопроводов, сформированных в пористых матрицах. Показано, что наличие механических напряжений в пористых структурах, заполненных CoFe, приводит к различным состояниям намагниченности нанопроводов: от однородного *z*-состояния до сложного неоднородного состояния. Через изменение магнитного состояния нанопроводов механические напряжения оказывают влияние на магнитосопротивление всей пористой структуры.

Ключевые слова: намагниченность; ферромагнетик; магнитоупругость; магнитосопротивление; спиновый вентиль.

INFLUENCE OF MECHANICAL STRESSES AND EXTERNAL MAGNETIC FIELD ON THE MAGNETIZATION AND MAGNETORESISTANCE OF CoFe NANOWIRES

A. V. Kukharev, A. L. Danilyuk, S. L. Prischepa

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Browka 6, Minsk 220013 Belarus
Corresponding author: A. V. Kukharev (kukharev.av@gmail.com)

The regularities of the influence of mechanical stresses and an external magnetic field on the magnetization distribution of ferromagnetic CoFe nanowires formed in porous matrices are established. It is shown that the presence of mechanical stresses in porous structures filled with CoFe leads to different states of magnetization of nanowires: from a homogeneous z state to a complex nonhomogeneous state. By changing the magnetic state of nanowires, mechanical stresses affect the magnetoresistance of the entire porous structure.

Key words: magnetization; ferromagnet; magnetoelasticity; magnetoresistance; spin gate.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование наноразмерных ферромагнитных систем является актуальным для создания устройств сверхплотной записи информации и приборов спинтроники. Проблема создания магнитной энергонезависимой оперативной памяти с произвольной выборкой (MRAM), обладающей высоким быстродействием при ёмкости чипа в несколько гигабайт, может быть решена с использованием ферромагнитных наноэлементов (наноточек или нанопроводов) с неоднородной, в частности, вихревой магнитной структурой [1]. При этом еще не достаточно изучено влияние взаимодействия магнитных подсистем элементов на свойства массива. Теоретические расчеты, как правило, проводят без учета диссипации и лишь для определенных значений хиральности и полярности магнитных вихрей, или других неоднородностей магнитной структуры. В тоже время одним из наиболее распространенных методов создания планарных наноструктур заданной формы является литография: оптическая, электронная и рентгеновская. Основным недостатком этого метода является ограничение размерности создаваемых объектов: принцип «рисования параллельным пучком» позволяет успешно изготавливать двумерные объекты заданной формы. Кроме того, следует отметить ограничение по минимальному размеру деталей объекта, которое в этих методиках определяется дифракционным пределом и составляет примерно половину длины волны. Исходя из этого, существующие методы получения массивов из большого числа наноточек одинаковой формы и размера требуют дальнейшего усовершенствования. Перспективным в этом плане являются технологии создания массивов ферромагнитных нанопроводов в пористых матрицах анодного оксида алюминия или пористого кремния. Эти технологии отличаются дешевизной, так как не требуют дорогостоящего оптического оборудования, с их помощью возможно создание массивов нанопроводов с контролируемыми размерами, свойствами и расстоянием между ними. Однако с точки зрения спинтроники, остается проблема управления направлением намагниченности нанопроводов в таких пористых матрицах. Выходом может быть использование внешнего магнитного поля, однако, учитывая тот факт, что используемые наноразмерные ферромагнитные материалы, харак-

теризуются высокими величинами коэрцитивной силы или полем переключения намагниченности, то потребуются магнитные поля с высокой напряженностью. Последнее ведет к утрате технологичности и повышению стоимости. Выходом может быть использование материалов со структурными магнитными переходами, а также традиционных ферромагнитных материалов в напряженном состоянии [2]. Последний вариант приводит к наличию неоднородной магнитной структуры, изменение или управление которой требует меньших магнитных полей по сравнению с коэрцитивной силой нанопроводов в однородном состоянии.

В настоящей работе изучается распределение намагниченности в нанопроводах CoFe, образованных в пористых матрицах, с учетом механических напряжений структуры и внешних магнитных полей. Приводится оценка их магнитосопротивления.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемая система представляет собой пористую матрицу, поры которой заполнены ферромагнитным сплавом $Co_{64}Fe_{36}$ с кубической кристаллографической решеткой. Параметры ферромагнетика: намагниченность насыщения $M_S = 1.68 \cdot 10^6$ А/м; обменная константа $A_{ex} = 1.54 \cdot 10^{-11}$ Дж/м; константа магнитокристаллической анизотропии $K_1 = 4.5 \cdot 10^4$ Дж·м^3.

Кристаллографическая и магнитоупругая энергии кубического кристалла в общем случае имеют вид соответственно [3]

$$f_{mc}^{cub} = K_1\left(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2\right) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2,$$

$$f_{me}^{cub} = B_1\left(\alpha_1^2\varepsilon_1 + \alpha_2^2\varepsilon_2 + \alpha_3^2\varepsilon_3\right) + B_2\left(\alpha_2\alpha_3\varepsilon_4 + \alpha_1\alpha_3\varepsilon_5 + \alpha_1\alpha_2\varepsilon_6\right),$$

где K_1, K_2 – константы магнитной кристаллографической анизотропии (МКА), α_i – направляющие косинусы, B_i – коэффициенты магнитоупругой связи, ε_i – компоненты тензора деформации (диагональные при $i = 1,2,3$ и недиагональные $\varepsilon_4 = 2\varepsilon_{23}$, $\varepsilon_5 = 2\varepsilon_{13}$, $\varepsilon_6 = 2\varepsilon_{12}$).

Для упрощения модели предполагаем, что образованные в порах нанопровода имеют цилиндрическую форму. За счет внутренних напряжений, возникающих в результате изготовления структуры, нанопровод подвержен механическим деформациям со стороны матрицы. Предпожим, что на боковую поверхность действуют однородные радиальные напряжения $\hat{\sigma}$ без кручения и сдвига ($\sigma_{ij} = 0$ при $i \neq j$). В этом случае $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0$, а остальные компоненты ε_j находятся из уравнения [4]

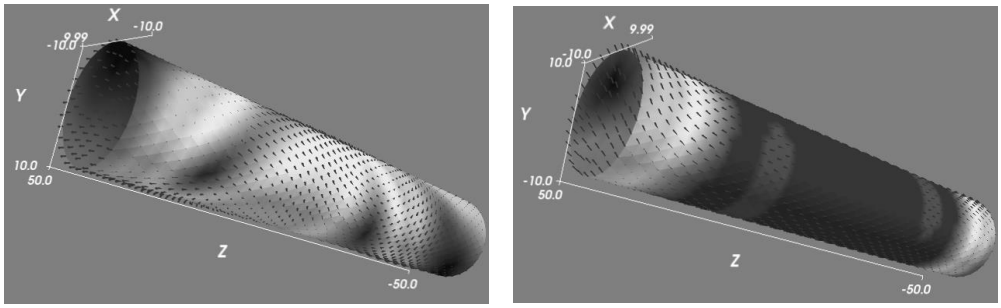
$$c_{ij}\varepsilon_j = \sigma_i,$$

где $\sigma_i = \sigma_{ii}$ $(i = 1,2,3)$ – главные компоненты тензора напряжений, c_{ij} – коэффициенты упругости. Полагая, что ось цилиндра параллельна координантной оси Oz, при равномерном радиальном сжатии получаем $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 5.3 \cdot 10^{-12}\ \sigma$ и $\varepsilon_3 = -6.7 \cdot 10^{-12}\ \sigma$, где $\sigma -$ напряжение радиального сжатия (в Па).

Коэффициенты магнитоупругой связи B_i выражаются через константы магнитострикции следующим образом: $B_1 = -\frac{3}{2}\lambda_{100}\left(c_{11} - c_{12}\right)$, $B_2 = -3\lambda_{111}c_{44}$. Для CoFe использовались следующие значения магнитоупругих параметров: c_{11} = 225.6 ГПа, c_{12} = 142.16 ГПа, c_{44} = 135.6 ГПа; $\lambda_{100} = 131.3\times10^{-6}$, $\lambda_{111} = 90.7\times10^{-6}$ [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В отсутствии механических напряжений и внешних магнитных полей намагниченность нанопровода CoFe является однородной (*z*-состояние). При боковом сжатии это однородное состояние сохраняется, а при растяжении переходит в неоднородное состояние. Такое неоднородное состояние характеризуется наличием областей, как с параллельным оси *Oz*, так и с перпендикулярным, вихревым, антипараллельным или под углом направлением намагниченности (рис. 1, *а*). При приложении внешнего магнитного поля вдоль оси цилиндра напряженностью 1–2 кЭ и более вектор намагниченности центральной части цилиндра также выравнивается вдоль этого направления (рис. 1, *б*). Объем этой области зависит от напряженности магнитного поля.



а *б*

Рисунок 1. – Распределение намагниченности в нанопроводе CoFe длиной 100 нм и диаметром 20 нм при воздействии боковых радиальных механических напряжений 3.0 ГПа: *а* – в отсутствии внешнего магнитного поля, *б* – при напряженности магнитного поля $H_z = 0.1M_S$

Такое поведение намагниченности связано в первую очередь с влиянием магнитоупругой анизотропии, возникающей за счет механических напряжений [2, 6]. Приложение боковых сжимающих напряжений не приводит к изменению распределения намагниченности по причине того, что направление возникающего эффективного поля магнитоупругой энергии совпадает с вектором намагниченности, т.е. коэрцитивная сила увеличивается. Приложение же боковых растягивающих напряжений (или сжимающих по торцам), напротив, уменьшает коэрцитивную силу нанопровода.

Таким образом, обусловленное механическими напряжениями распределение намагниченности нанопровода характеризуется наличием областей с различными направлениями намагниченности относительно первоначального однородного распределения.

Как известно, изменение направления намагниченности ферромагнитного электрода со свободным направлением намагниченности в спиновом вентиле ведет к изменению его сопротивления, величина которого характеризуется магнитосопротивлением (МС). В данном случае изменение МС спинового вентиля можно оценить, определив те части объема свободного ферромагнитного слоя, в которых происходит изменение направления намагниченности. В этом случае сопротивление спинового

вентиля, состоящего из закрепленного ферромагнитного слоя, в котором направление намагниченности не меняется, и свободного ферромагнитного слоя, в котором направление намагниченности меняется частично, можно представить как систему параллельных сопротивлений с величинами, определяемыми отклонением направлений намагниченности свободного ферромагнетика. Поэтому МС спинового вентиля будет определяться сопротивлениями отдельных областей, направление намагниченности которых ориентировано соответствующим образом к направлению намагниченности закрепленного ферромагнитного слоя.

МС спинового вентиля с ферромагнитными электродами, разделенными диэлектриком или полупроводником с высоким удельным сопротивлением, определим в виде:

$$MC = \frac{R_{ap} - R_p}{R_p} \tag{1}$$

где R_{ap}, R_p – сопротивление спинового вентиля при антипараллельном и параллельном направлениях намагниченностей ферромагнитных электродов соответственно.

Для проведения оценки МС предположим, что происходит изменение направления намагниченности объема V_1, а другая часть объема V_2 направление намагниченности не меняет. При этом $V_1+V_2=V$ – полный объем ферромагнитного электрода свободного слоя. Так как в данном случае действие механических напряжений приводит к изменению намагниченности части нанопровода, а магнитное поле возвращает ее в прежнее однородное состояние, в котором направление намагниченности совпадает с закрепленным слоем, то в выражении (1) меняется только R_{ap}, величина которого может быть записана в виде:

$$R_{ap} = \frac{R'_{ap} R'_p}{R'_{ap} + R'_p}, \tag{2}$$

где

$$R'_{ap} = R^0_{ap}\left(1 + V_1 / V_2\right), \; R'_p = R^0_p\left(1 + V_2 / V_1\right) \tag{3}$$

Здесь R^0_{ap}, R^0_p – сопротивление спинового вентиля при антипараллельном (параллельном) направлении намагниченности ферромагнитных электродов в отсутствии механических напряжений.

Подставляя (2), (3) в (1), получим для МС выражение:

$$MC = \frac{R^0_{ap} R^0_p \left(1 + \dfrac{\delta}{1-\delta}\right)\left(1 + \dfrac{1-\delta}{\delta}\right)}{R^0_{ap}\left(1 + \dfrac{\delta}{1-\delta}\right) + R^0_p\left(1 + \dfrac{1-\delta}{\delta}\right)} - 1, \tag{4}$$

где $\delta=V_1/V$.

С помощью выражения (4) проведены оценки изменения МС в зависимости от величины δ и значения MC_0 в отсутствии областей с параллельной ориентацией намагниченности, рис. 2.

Как можно видеть из полученного графика, МС монотонно уменьшается с ростом части объема с параллельной ориентацией намагниченности свободного слоя. При-

чем, чем больше начальная величина MC_0, тем резче спад МС с ростом площади с параллельной намагниченностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие механических напряжений в пористых структурах, заполненных ферромагнетиком CoFe, приводит к различным состояниям намагниченности ферромагнитных нанопроводов. В зависимости от величины и направления напряжений, а также внешнего магнитного поля, намагниченность нанопровода находится в однородном *z*-состоянии, сложном неоднородном состоянии, или в промежуточном состоянии, характеризующимся наличием областей с различными направлениями намагниченности относительно его оси. Магнитное состояние нанопроводов определяет магнитосопротивление всей пористой структуры. Таким образом, воздействие механических напряжений совместно с внешним магнитным полем позволяет управлять магнитосопротивлением пористой матрицы.

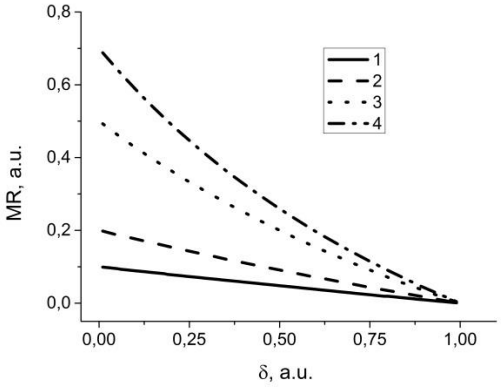


Рисунок 2. – Изменение МС спинового вентиля при частичном изменении направления намагниченности свободного ферромагнитного слоя: MC_0=0.1 (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.7 (4)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Switching of vertical giant magnetoresistance devices by current through the device / K. Bussmann [et al.] // Applied Physics Letters. – 1999. – Vol. 75. – P. 2476.
2. Anisotropy of Assemblies of Densely Packed Co-Alloy Nanoparticles Embedded in Carbon Nanotubes / S.L. Prischepa [et al.] // IEEE Magnetics Letters. – 2019. – Vol. 10, Issue 1. – P. 6104705.
3. Cullity, B.D. Introduction to Magnetic Materials, 2nd Edition / B.D. Cullity, C.D. Graham. – New York City: Wiley-IEEE Press, 2009. – 544 p.
4. Sander, D. The correlation between mechanical stress and magnetic anisotropy in ultrathin films / D. Sander // Rep. Prog. Phys. – 1999. – Vol. 62. – P. 809–858.
5. Magnetostrictive performance of additively manufactured CoFe rods using the LENSTM system / N.J. Jones [et al.] // AIP Advances. – 2018. – Vol. 8. – P. 056403.
6. Impact of aligned carbon nanotubes array on the magnetostatic isolation of closely packed ferromagnetic / A.L. Danilyuk [et al.] // Carbon. – 2018. – Vol. 139. – P. 1104–1116.

ВЫРАЩИВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР 3C-SiC / (100) Si ПРИ БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

М. В. Лобанок[1], С. Л. Прокопьев[1], М. А. Моховиков[2], П. И. Гайдук[1]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
[2)] Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь,
e-mail: mishalobanok@gmail.com

Разработан и апробирован метод выращивания тонких слоев SiC на подложке (100) Si при быстрой термической обработке (БТО). БТО проводился при 1100 °С в течение 30 сек в вакуумной камере при остаточном давлении 1×10^{-2} Па. В качестве источника углерода использована смесь пропан-аргон (10 % C_3H_8/Ar), или пары масла, используемого в вакуумной системе установки БТО. Методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции установлено, что в указанных режимах на подложке (100) Si формируются тонкие пленки β-SiC, эпитаксиальные подложке.

Ключевые слова: карбид кремния; углеродсодержащая атмосфера; быстрая термическая обработка.

3C-SiC/Si (100) HETEROSTRUCTURE FORMATION DURING RAPID THERMAL TREATMENT

M. V. Lobanok[1], S. L. Prakopyeu[1], M. A. Makhavikou[2], P. I. Gaiduk[1]

1) Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
[2)] Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University, 220045 Minsk, Belarus
Corresponding author: M. V. Lobanok (mishalobanok@gmail.com)

Thin epitaxial layers of SiC were grown on (100) Si by rapid thermal processing (RTP) in a vacuum of $1\cdot10^{-2}$ Pa with a residual propane-argon mixture atmosphere. A formation of two-phase system of single- and polycrystalline cubic SiC was investigated by transmission electron microscopy and diffraction.

Key words: silicon carbide; residual carbon atmosphere; rapid thermal processing.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые приборы силовой электроники, способные работать при высоких температурах и в агрессивных средах, востребованы для решения задач автоматизации машин различного назначения, а также в области сетевых коммуникаций. Карбид кремния (SiC) и его политипы представляют огромный интерес в области развития силовых и оптоэлектронных устройств. SiC имеет уникальную комбинацию физических и химических свойств [1]. С другой стороны, гетероструктуры SiC/Si являются альтернативой дорогим в производстве монокристаллическим подложкам SiC. Вместе с тем, различие коэффициентов термического расширения и несоответствия параметров кристаллических решеток Si и SiC приводит к формированию дефектов кристаллического строения, что негативно сказывается на электрофизических

характеристиках приборных структур [2]. Для снижения интенсивности формирования дефектов в процессе роста в последние годы используют различные буферные слои [2–4], из чего следует, что гетероструктуры SiC/Si в качестве буферных слоев для активных структур на основе SiC, GaN, AlN на подложках Si могут быть интегрированы в кремниевую технологию [5–7]. Основным способом формирования гетероструктуры SiC/Si является карбидизация кремниевых пластин [3–5]. Однако, с точки зрения диапазона температур режимы карбидизации в большинстве случаев не совместимы с режимами формирования полупроводниковых структур для кремниевых приборов. Для изучения низкотемпературных режимов карбидизации можно использовать оборудование для быстрой термической обработки (БТО) кремниевых пластин, позволяющее точно соблюдать заданные условия процесса. В случае SiC, БТО в основном применялась для термообработки имплантированных слоев [6–7], формирования омических контактов [8–10] и контактов Шоттки [11], карбидизации кремниевых подложек и эпитаксиального роста SiC на Si путем быстрого термического химического осаждения из паровой фазы [12–14].

В настоящей работе исследованы процессы формирования тонких слоев SiC в процессе быстрой вакуумно-термической обработки пластины кремния. Изучается влияние остаточной атмосферы на структурные характеристики выращиваемых слоев SiC.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве подложек для выращивания SiC (карбидизации) использовались монокристаллические пластины кремния марки КДБ-12 с ориентацией (100). Перед проведением процесса карбидизации все подложки разрезались на образцы прямоугольной формы со стороной не более 5 см, которые затем очищались в 5 % водном растворе плавиковой кислоты (HF: H_2O) с последующей промывкой в деионизированной воде, затем осушались сжатым азотом и помещались в камеру. Система быстрой термической обработки (БТО), используемая в данном исследовании, представляла собой модифицированную установку Jipelec JetFirst-100. Реакционная камера позволяла работать в вакууме и обрабатывать большие площади (диаметром до 100 мм) с использованием ксеноновых ламп на верхней стороне камеры. Типичное достижимое давление в камере для проведения процесса составляло 1×10^{-2} Па. Процесс карбидизации Si-пластин включал в себя следующие этапы: повышение температуры до 1100 °C при давлении 1×10^{-2} Па и карбидизация при 1100 °C в течение 30 в остаточной углеродсодержащей атмосфере (в смеси пропан-аргон (10% C_3H_8/Ar), либо в парах вакуумного масла, используемого в вакуумной системе установки БТО).

Структурные свойства структур SiC/Si изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей электронной дифракции (ПЭД) с использованием микроскопа Hitachi H-800. С целью обнаружения влияния состава рабочей атмосферы на структурные свойства слоев SiC проводились сравнительные ПЭД исследования структур, выращенных как в атмосфере пропан-аргон (C_3H_8/Ar), так и в атмосфере с остаточными углеводородами из-за присутствия паров вакуумного масла. Образцы для исследований утонялись в планарном виде химико-динамическим методом в смеси концентрированных кислот HF: HNO_3 = 1:5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ключевые выводы о формировании тонких слоев SiC высокого структурного качества на кремниевых подложках, т.е. формировании преимущественно эпитаксиальной тонкой пленки формулировались на основании анализа электронограмм (ПЭД-микрофотографий), приведенных на рисунках 1 (*а* и *б*).

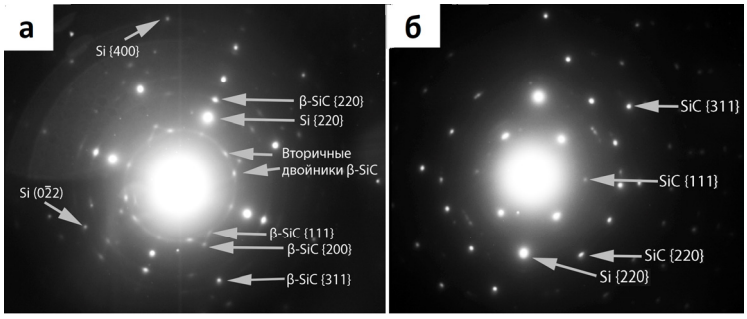


Рисунок 1. – ПЭД-микрофотография образца структуры SiC/Si, сформированной при температуре 1100 °С в течение 30 сек на кремниевой пластине (100) ориентации: *а* – в атмосфере остаточных углеводородов, *б* – в остаточной атмосфере смесь пропан-аргон (10 % C_3H_8/Ar)

На рисунке 1, *а* представлена ПЭД-микрофотография образца структуры SiC/Si, выращенной в атмосфере остаточных углеводородов из-за паров вакуумного масла при 1100 °С в течение 30 секунд. На изображении присутствуют рефлексы типа {220} и {400} от подложки кремния. Хорошо различимы рефлексы типа {111}, {220} и {311}, соответствующие кубическому типу решетки карбида кремния (β-SiC, 3C-SiC). Различимые тонкие кольца на ПЭД-микрофотографии свидетельствует о наличии поликристаллических включений 3C-SiC в структуре. Рефлексы типа {111}3C-SiC свидетельствуют о присутствии в выращенном слое SiC микродвойников 2-го порядка. Из рассмотрения электронограммы можно сделать несколько важных выводов: 1) выращенная структура представляет собой смесь моно- и поликристаллической фазы 3C-SiC; 2) из сравнения интенсивности точечных рефлексов SiC с дифракционными кольцами следует преобладание монокристаллической фазы SiC.

На рисунке 1, *б* приведена ПЭД-микрофотография образца SiC/Si структуры выращенной при карбидизации в остаточной атмосфере смеси пропана-аргона при 1100 °С в течение 30 сек. На ПЭД-микрофотографии отчетливо видны две группы точечных рефлексов: кремниевой подложки типа {220} Si, а также {111}, {220} и {311}, соответствующие 3C-SiC. Рефлексы, индексируемые как 3C-SiC, свидетельствуют о некоторой разориентации зерен β-SiC.

На рисунке 2 показаны светлопольное и темнопольное изображения ПЭМ, характеризующие гетероструктуру SiC/Si сформированную при температуре 1100 °С в течение 30 сек в остаточной атмосфере смеси пропана-аргона. Как видно из этих изображений, отдельные участки структуры на границе и внутри пор имеют поликристаллическую структуру. Размер этих зерен определялся по изображениям темного поля, полученного в рефлексе{111}3C-SiC и не превышал 30 нм.

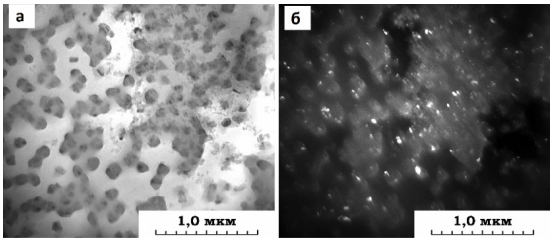


Рисунок 2. – ПЭМ-микрофотографии в планарном сечении в режиме светлого (*а*) и темного (*б*) поля образца структуры SiC/Si, сформированной при температуре 1100 °С в течение 30 сек на кремниевой пластине (100) ориентации в остаточной атмосфере смесь пропан-аргон (10% C_3H_8/Ar)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформированы гетероструктуры SiC/Si с помощью быстрой вакуумно-термической обработки пластины кремния. С использованием методов ПЭМ и ПЭД показано, что при условиях процесса 1100 °С в течение 30 сек в остаточной атмосфере пропан-аргон (10% C_3H_8/Ar) выращен слой преимущественно монокристаллического кубического политипа β-SiC (3C-SiC) с поликристаллическими включениями.

Исследования выполнены в рамках проекта 3.2.04 ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», номер госрегистрации 20190644.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Shenai, K. Optimum semiconductors for high-power electronics / Shenai, K., Scott, R. S., Baliga, B. J. // IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 36, issue 9, pp. 1811-1823.
2. Ferro, G. 3C-SiC Heteroepitaxial Growth on Silicon: The Quest for Holy Grail/ G. Ferro // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. - 2015. - №76. – p. 40-56.
3. Bosi M. 3C-SiC carbonization optimization and void reduction on misoriented Si substrates: from a research reactor to a production scale reactor / M. Bosi, C. Ferrari, D. Nilsson, P. J. Ward // CrystEngComm, 2016,18, 7478-7486.
4. Zimbone M. Protrusions reduction in 3C-SiC thin film on Si / M. Zimbone, M. Mauceri, G. Litrico, E.G. Barbagiovanni, C.Bongiorno, F. La Via // Journal of Crystal Growth - 2018, vol. 498, p. 248–257.
5. Skibarko, I.A. Structural and optical properties of GaN/SiC/Si heterostructures grown by MBE / I.A. Skibarko, O.V. Milchanin, P.I. Gaiduk, [et al.] // Inst.Phys.Conf.Ser. – 1999. – № 166. – P. 465–469.
6. Pezoldt, J.; Kalnin, A.A.; Moskkwna, D.R.; Savalyev, W.D. Polytype transitions in ion implanted silicon carbide. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 1993, 80–81, 943–948.
7. Ottaviani, L.; Lazar, M.; Locatelli, M.L.; Chante, J.P.; Heera, V.; Skorupa, W. Annealing studies of Al-implanted 6H-SiC in an induction furnace. Mater. Sci. Eng. B 2002, 91–92, 325–328.
8. Wang, Z.; Liu, W.; Wang, C. Recent progress in ohmic contacts to silicon carbide for high-temperature applications. J. Electron. Mater. 2016, 45, 267–284.
9. Porter, L.M.; Davis, R.F. A critical review of ohmic and rectifying contacts for silicon carbide. Mater. Sci. Eng. B 1995, 34, 83–105.
10. Vasilevskiy, K.; Zekentes, K.; Wright, N. Processing and characterization of ohmic contacts to silicon carbide. Adv. Res. Found. 2018, 37, 27–126.
11. Roccaforte, F.; Brezeanu, G.; Ganmon, P.M.; Giannazzo, F.; Rascuna, S.; Saggio, M. Schottky contacts to silicon carbide: Physics, technology and applications. Adv. Res. Found. 2018, 37, 127–190.
12. Steckl, A.J.; Li, J.P. Epitaxial growth of beta-SiC on Si by RTCVD with C3H8 and SiH4. IEEE Trans. Electron Dev. 1992, 39, 64–74.
13. Cimalla, V.; Pezoldt, J.; Ecke, G.; Eichhorn, G. The buffer layer in RTCVD of SiC. Inst. Phys. Conf. Ser. 1996, 142, 153–156.
14. Skorupa, W.; Panknin, D.; Anwand, W.; Voelskow, M.; Ferro, G.; Monteil, Y.; Leycuras, A.; Pezoldt, J.; McMahon, R.; Smith, M.; et al. Flash lamp supported deposition of 3C-SiC (FLASiC) – A promising technique to produce high quality cubic SiC layers. Mater. Sci. Forum 2004, 457–460, 175–180.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО МЕТАЛЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВОГО НОСИТЕЛЯ

Л. Ю. Мацуй, И. В. Овсиенко, Л. Л. Вовченко, Т. Л. Цареградская, Г. В. Саенко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул.Владимирская 64/13, 01601, Киев, Украина, e-mail: tsar_grd@ukr.net

Предложена физико-химическая модель формирования наноструктурных форм металла на поверхности графитового носителя (терморасширенного и дисперсного графитов), позволяющая описать стадии процесса при использовании различных типов графитовых материалов, разных солей и вариации условий проведения всех этапов процесса. Экспериментально показано, что предложенная модель позволяет прогнозировать структурно-морфологические характеристики полученного материала, а также характер распределения частиц металла и оксида металла по поверхности графитового носителя в зависимости от условий проведения реакции термолиза, характеристик состояния поверхности графитового носителя и типа используемой соли.

Ключевые слова: терморасширенный графит; дисперсный графит; гетерогенное фазообразование.

FORMATION OF THE NANOSTRUCTURE METAL ON THE SURFACE OF GRAPHITE MATERIAL

L. Yu. Matsui, I. V. Ovsiienko, L. L. Vovchenko, T. L. Tsaregradskaya, G. V. Saenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska 64/13, 01601, Kyiv, Ukraine
Corresponding author: T. L. Tsaregradskaya (tsar_grd@ukr.net)

The physical and chemical model of the formation of the nanostructure metal on the surface of graphite materials with different morphological parameters is proposed. The model allows to describe every stage of this process when using different graphite materials, in particular, thermoexfoliated graphite and dispersive graphite as a substrate, different types of salts as well as when varying the conditions of the reaction. It is xeperimentally shown that in the terms of proposed model it is possible to predict the characteristics of the obtained material, namely, the size and the character of the distribution of the metal and metal oxide particles on the surface of the graphite substrate depending on the characteristics of the graphite surface, type of salt and conditions of the thermolysis reaction.

Key words: thermoexfoliated graphite; dispersive graphite; heterogeneous phase formation.

ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы с развитыми межфазными поверхностями имеют избыточную энергию по сравнению с однородными материалами, поэтому их часто называют энергонасыщенными системами. Исследование таких систем является предметом новых, интенсивно развивающихся отраслей науки, успехи в которых тесно связаны с разработкой методов синтеза. Диапазон методов, используемых для получения нанокомпозитных материалов, достаточно широк. Можно выделить два основных подхода к решению проблемы получения нанокомпозитных материалов: физический и

химический. Наибольшее распространение в первом подходе получили конденсационные методы, которые заключаются «в сборке» наночастиц из отдельных атомов при осаждении их из газообразной фазы. Из химических методов модификации наибольшее применение получил метод восстановления металла из его водно-солевого раствора. Учитывая особенности структуры и морфологии поверхности графитового носителя, можно утверждать, что для получения наноразмерного метала или его соединений на поверхности графитового носителя одним из наиболее перспективных методов является химическое модифицирования поверхности графита [1]. Целью данной работы является построение физико-химической модели процесса формирования наноструктурных форм металла на поверхности терморасширенного и дисперсного графитов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ФОРМ МЕТАЛЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВОГО НОСИТЕЛЯ

Как известно, графитовые носители различных структурных типов характеризуются особенностями структурно-морфологического состояния поверхности. Наиболее развитую, пористую и, соответственно, дефектную поверхность имеет терморасширенный графит (ТРГ), далее в этом ряду стоит дисперсный графит (ДГ) с химически активированной сильными окислителями поверхностью, а наименее развитой и дефектной структурой поверхности характеризуется дисперсный графит.

Химический метод получения наноразмерного металла на поверхности графитового носителя состоит из четырех этапов. Первый этап – это предварительное пропитывание графитового носителя водным раствором соли металла. Следующие три этапа образования наноструктурного металла на поверхности графитовых носителей (кристаллизация соли металла из водного раствора на поверхности графита, дальнейший термолиз соли с образованием кристаллов оксида металла и восстановление оксида в атмосфере водорода до чистого металла) относятся к процессам, основанным на топохимических реакциях. С точки зрения формальной кинетики процессы зародышеобразования на поверхности и в объеме тела можно описать одинаковыми законами: в первом случае рассмотрение проводится в двумерной, а во втором – в трехмерной областях. Существенным при описании появления новой фазы является вопрос о пространственных характеристиках процесса формирования зародышей – об изотропности или анизотропности пространства как материнской фазы, так и самого зародыша, состояние поверхности носителя и соразмерность решетки носителя с решеткой будущего зародыша.

Создание на поверхности графита тонкого слоя оксида металла – один из промежуточных этапов сложного процесса получения композитного материала "графит – металл". В основе процесса образования оксида металла на поверхности графита лежит реакция термолиза соли металла, предварительно осажденной из раствора на поверхность графита.

Физико-химическая модель образования оксида металла на поверхности графита включает химический аспект процесса термолиза (распад отдельных молекул соли с образованием молекул оксида металла), твердофазную специфику процесса (образование кристаллической фазы оксида, межфазное взаимодействие, механизм удаления газообразных продуктов реакции из реакционной зоны), особенности геометрии системы "графит – соль", в которой происходит образование оксидной фазы. Образование зародышей оксидной фазы на границе раздела слоев графита и соли является

доминирующим. Это является характерным признаком гетерогенного характера процесса образования фазы оксида в рассматриваемой системе. Выбор модели гетерогенного образования фазы оксида металла позволяет перейти к описанию кинетики процесса фазообразования и определить влияние параметров процесса на состав и структуру оксидной фазы [2].

На границе раздела солевой и оксидной фаз происходят распады молекул соли с образованием молекул, которые достраивают фазу оксида. Кинетика гетерогенного образования оксидной фазы определяется такими характеристиками, как частота зародышеобразования (в расчете на единицу площади поверхности раздела графита и соли), линейная скорость роста фазы оксида и геометрия слоя соли.

Частота зародышеобразования описывается формулой [3]:

$$J = \frac{a\nu_o}{V_C}\left[\frac{A_C}{3\pi kT}\right]^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]\exp\left[-\frac{A_C}{kT}\right], \qquad (1)$$

где A_C – работа образования критического зародыша фазы оксида, которая определяется как:

$$A_c = \frac{16\pi\sigma^3\psi(\theta)}{3(\Delta g_{\text{соль-оксид}})^2}; \qquad (2)$$

$$g_{\text{соль}} = \frac{G_{\text{соль}}}{V^M_{\text{соль}}}; \quad g_{\text{оксид}} = \frac{G_{\text{оксид}}}{V^M_{\text{оксид}}},$$

$$\psi(\theta) = \frac{1}{4}(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta), \qquad (3)$$

где $V^M_{\text{соль}}$; $V^M_{\text{оксид}}$ – молярные объемы соли и оксида, соответственно; $G_{\text{соль}}(T)$, $G_{\text{оксид}}(T)$ – термодинамические потенциалы Гиббса соли и оксида, соответственно, θ – краевой угол смачивания – параметр, характеризующий состояние поверхности графитового носителя,

σ – поверхностная энергия на границе "соль - оксид", E_a – энергия активации реакции термолиза, a – толщина мономолекулярного слоя кристаллогидрата соли, ν_0 – характеристическая частота распада молекул соли до оксида металла, V_c – объем критического зародыша оксидной фазы.

Увеличение размеров зародыша оксидной фазы происходит за счет термолиза молекул соли в мономолекулярном слое соли, который граничит с поверхностью раздела оксидной и солевой фаз.

Анализ формулы (1) дает возможность на данной стадии процесса разделить совокупность параметров на три группы.

– Параметры, характеризующие состояние поверхности графитового носителя, определяются краевым углом смачивания θ. Краевой угол смачивания θ будет определяться, во-первых, типом графитового материала, который используется как носитель для получения оксида металла, во-вторых, типом окислителя, которым активируется поверхность графитового носителя перед пропиткой ее солью металла.

– Параметры, которые определяются типом кристаллов соли, образовавшихся на графитовой поверхности. К этим параметрам можно отнести поверхностную энергию σ, разность свободных энергий Гиббса в различных фазах $\Delta g_{соль\text{-}оксид}$.

– Внешние параметры протекания реакции термолиза. Важнейшими параметрами этой реакции является температура проведения реакции и скорость удаления газообразных продуктов из зоны реакции. К внешним параметрам реакции можно отнести скорость нагрева реагирующих материалов до температуры реакции и время выдержки материалов при температуре реакции. Последние два параметра также существенно влияют на размеры образующихся частиц оксида: увеличение скорости нагрева приводит к уменьшению размеров и увеличению дефектности кристаллитов оксида, а увеличение времени выдержки при температуре реакции способствует образованию агломератов из более мелких частиц оксидов.

Все указанные параметры определяются экспериментально. Термолитическое разложение соли и образования оксида металла на поверхности графита является сложным процессом, конечный продукт которого определяется действием трех групп факторов, описанных выше. Таким образом, если известны указанные параметры, можно промоделировать стадию термолитического разложения соли и образования оксида металла на поверхности графита.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ "ГРАФИТ – ОКСИД МЕТАЛЛА", ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОЛИТИЧНИМ МЕТОДОМ

Проанализируем влияние указанных параметров на особенности протекания реакции термолиза соли на поверхности графитового носителя и характеристики полученного материала. В таблице 1 приведены следующие экспериментальные данные: тип графитового носителя и окислитель, который использовался для активации поверхности графитового носителя, параметры реакции термолиза и размер частиц оксида металла, образовавшегося на поверхности графитового носителя (размер частиц оксида металла определялся из фотоизображений, полученных при помощи сканирующей электронной микроскопии [4]).

Из анализа приведенных экспериментальных данных вытекают следующие закономерности. В образцах нанокомпозитных материалов, для получения которых использовались одинаковые исходные материалы, при увеличении температуры термолиза от 773 К до 1273 К наблюдается уменьшение в 2,5-3 раза размеров частиц оксида металла. (образцы 1 та 3). Дальнейший рост температуры реакции термолиза для такого же исходного материала до 1273 К (образец 4) приводит к росту среднего размера частиц оксида металла и к неоднородному распределению частиц оксида по размерам. Это может быть связано с тем, что повышение температуры термолиза и рост скорости нагрева нанокомпозитного материала приводят к более неравновесным условиям протекания реакции термолиза. Это усиливает агломерационные процессы: отдельные частицы оксида металла вследствие поверхностной диффузии образуют значительные по размерам агломераты. В образцах нанокомпозитных материалов, полученных при одинаковых условиях реакции термолиза, наблюдается существенная зависимость размеров частиц оксида металла от типа графитового носителя и вещества окислителя, который использовался для предварительной активации поверхности графитового носителя. Размеры частиц оксида в нанокомпозитных материалах, полученных при использовании в качестве окислителя серной кислоты (образец 3), оказались в два раза меньше, чем при использовании в качестве окислителя перекиси водорода (образец 2).

Таблица

Характеристика образцов, параметры реакции термолиза и характеристика полученного материала

№	Характеристика образца	Температура, время реакции термолиза	Размер частиц оксида металла, нм
1	ТРГ, окисленный H_2SO_4, пропитанный $Co(CH_3COO)_2$	773 К, 3600 с	160
2	ТРГ, окисленный H_2O_2, пропитанный $Co(CH_3COO)_2$	773К, 12 с	100–130
3	ТРГ, окисленный H_2SO_4, пропитанный $Co(CH_3COO)_2$	1073 К, 12 с	50–70
4	ТРГ, окисленный H_2SO_4, пропитанный $Co(CH_3COO)_2$	1273 К, 12 с	100–200
5	ТРГ, окисленный HNO_3, пропитанный $Co(NO_3)_2$	1273 К, 12 с	80–300
6	ДГ, окисленный H_2SO_4, пропитанный $Co(CH_3COO)_2$	1073 К, 12 с	250

Замена в качестве графитового носителя терморасширенного графита на мелкодисперсный при использовании одинакового окислителя и при одинаковых условиях реакции термолиза приводит к увеличению размеров частиц оксида металла в 3–5 раз (образец 6). Состояние поверхности графитового носителя характеризуется в предложенной модели таким параметром, как равновесный угол смачивания. Монокристаллический графит смачивается слабо, и для него равновесный угол смачивания равен $\theta \sim 2\pi / 3$. Поскольку природный мелкодисперсный графит имеет параметры кристаллической структуры, близкие к параметрам кристаллической структуры монокристаллического графита, то для него можно считать значение равновесного угла смачивания близок к $2\pi / 3$. Вследствие значительной шероховатости поверхности ТРГ значение равновесного угла смачивания для него значительно меньше и, по нашим оценкам, примерно равно $0{,}5\pi$. Таким образом, рост значения равновесного угла смачивания приводит к увеличению размеров частиц оксида металла, образующихся на поверхности графитового носителя. Тип соли, который используется для получения нанокомпозитных материалов существенно влияет как на размеры частиц оксида, так и на однородность распределения частиц оксида по размерам (образцы 4 и 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная физико-химическая модель процессов, происходящих при формировании наноструктурных форм металла на поверхности терморасширенного и дисперсного графитов, позволяет описать каждую стадию этого процесса при использовании различных типов графитовых материалов, разных солей и при разных условиях проведения каждой стадии.

Экспериментально показано, что предложенная модель позволяет теоретически прогнозировать характеристики конечного продукта, то есть размеры и характер распределения по размерам частиц оксида металла, образующегося на поверхности графитового носителя, в зависимости от условий проведения реакции термолиза, характеристик состояния поверхности графитового носителя и типа используемой соли.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Боровой, Н.А., Куницкий, Ю.А., Каленик, А.А., Овсиенко, И.В., Цареградская, Т.Л. Наноматериалы, нанотехнологии, наноприборы / Н.А. Боровой. – Киев: Интерсервис, 2015. – с.
2. Шпак, А.П., Лысов В.И. , Куницкий, Ю.А., Цареградская, Т.Л. Кристаллизация и аморфизация металлических систем. / А.П. Шпак. – Киев: Академперіодика, 2002. – 207 с.
3. Мацуй, Л.Ю., Овсиенко, И.В., Федоров, В.Е. Моделирование процессов образования нанокомпозитного материала "графит – оксид металла" / Металлофизика и новейшие технологии. – 2006. – Т.28, №4. – С. 521 –533.
4. Исследование нанокомпозиционных материалов системы C-Co / Л.Ю. Мацуй [и др.] // Неорганические материалы. – 2003. – 39, № 11. – С.1329–1336.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫХОДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФЕНА И ГЕКСОГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

В. В. Муравьев, В. Н. Мищенко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220012 Минск, Беларусь, e-mail: mishchenko@bsuir.by

С использованием метода Монте-Карло разработана программа для моделирования выходных характеристик полевых транзисторов, включающих в себя слои графена и гексогонального нитрида бора. Получены основные характеристики полевого транзистора – зависимости выходного тока стока от величины постоянного напряжения на затворе. Показана перспективность использования графена в конструкциях полупроводниковых приборов диапазонов СВЧ и КВЧ.

Ключевые слова: графен; нитрид бора; метод Монте-Карло; полупроводниковый прибор.

MODELING THE OUTPUT CHARACTERISTICS OF FIELD TRANSISTORS USING GRAPHENE AND HEXOGONAL BORON NITRIDE

V. V. Muravyev, V. N. Mishchenka

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki, 6, 220012 Minsk, Belarus, Corresponding author: V. N. Mishchenka (mishchenko@bsuir.by)

A program has been developed using the Monte Carlo method to simulate the output characteristics of field-effect transistors using graphene and boron hexogonal nitride. The main characteristics of the field-effect transistor – dependence of the flow output current on the value of direct voltage at the gate – have been obtained. Perspectivity of use of graphene in constructions of semiconductor devices of microwave and microwave ranges is shown.

Key words: graphene; boron nitride; the Monte Carlo method; semiconductor device.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования, выполненные в последние годы, показали, что графен, представляющий собой слой углерода, обладает совокупностью ряда уникальных свойств и характеристик, например, большой механической прочностью и высокой теплопроводностью. Но одно из свойств графена – высокая подвижность носителей заряда, которая является одной из самой большой среди всех известных материалов, делает его перспективным материалом для использования в электронике и прогнозирует в будущем широкое использование в интегральных микросхемах [1–2]. Однако для реализации уникальных свойств этого материала в электронике необходимо разработка многослойных структур на основе графена и ряда других материалов – нитрида бора (BN), карбида кремния, дисульфидов некоторых металлов.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

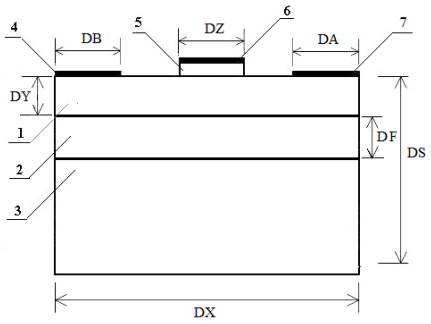
Для анализа многослойной приборной структуры с использованием одиночного слоя графена, размещенного на двухслойной подложке, состоящей из материалов нитрид бора и арсенид галлия, была разработана программа, в которой использовался метод Монте-Карло. Рассматривались следующие основные механизмы рассеивания электронов в графене: на оптических фононах, на примесях, на акустических фононах и электронно-электронное рассеивание [3, 4]. Путем моделирования получены основные выходные характеристики – зависимости выходного тока стока от величины постоянного напряжения на затворе. Моделирование выполнялось для значения температуры $T = 300$ К, концентрации электронов в слое графена равном $1 \cdot 10^{12}$ см$^{-3}$.

Исследованная полупроводниковая структура представлена на рис. 1. На этом рисунке показаны следующие элементы конструкции: 1 – слой графена, 2 – слой из гексогонального нитрида бора, 3 – слой из материала GaAs, 4 – исток, 5 – слой диэлектрика из двуокиси кремния, 6 – затвор, 7 – сток. Общая длина структуры, отмеченная параметром DX, принималась равной $1 \cdot 10^{-6}$ м. Длина затвора, параметр DZ, равнялась $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ м. Величины параметров DY и DF принималась равными $0{,}34 \cdot 10^{-9}$ м. Величины параметров DA и DB, которые характеризуют контактные области, принимались равными $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ м. Величина параметра DS принималась равной $0{,}34 \cdot 10^{-7}$ м.

На рис. 2 показаны полученные путем моделирования зависимости выходного тока стока от величины постоянного напряжения на затворе. Кривая *1* получены для конструкции, представленной на рис. 1, с использованием одиночного слоя графена при толщине слоя двуокиси кремния (элемент 5 на рис. 1) равной величине $0{,}34 \cdot 10^{-9}$ м. При этом кривые *1–3* на рис. 2 получены при постоянном напряжении на стоке равном 1,5 В, а напряжение на затворе изменялось в диапазоне значений от – 1,2 В до 1,2 В. Кривая *2* получена для конструкции, представленной на рис. 1, но при отсутствии слоя из материала нитрид бора (элемент 2 на рис. 1). Кривая *3* получена для конструкции транзистора, представленной на рис. 1, но без использования подложки из материала GaAs (элемент 3 на рис. 1). При этом общие размеры структуры и величины питающих напряжений при моделировании кривых 2 и 3, показанных на рис. 2, не менялись.

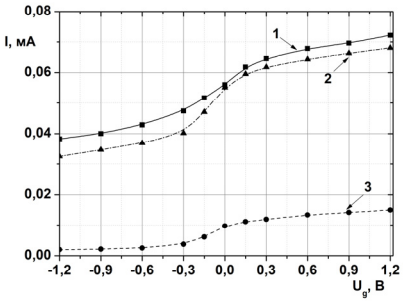
Анализ кривых *1–3*, представленных на рис. 2, показывает, что выходной ток стока имеет максимальную величину и соответственно обеспечивается максимальная

крутизна выходной характеристики для конструкции, показанной на рис. 1, при размещении слоя графена на слое тонкого BN.



а

Рисунок 1. – Структура полупроводникового прибора, содержащего графен и нитрид бора



б

Рисунок 2. – Зависимости выходного тока стока от величины постоянного напряжения на затворе

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование одиночного слоя графена, расположенного на слое BN, позволяет получить приблизительно на 5–20 % более высокие значения выходного тока полевого транзистора и высокие значения крутизны выходной характеристики в сравнении с транзисторами, которые не используют этот слой. Эти обстоятельства, учитывая высокую подвижность и скорость электронов в слое графена, должны обеспечить хорошие выходные характеристики и широкий частотный диапазон работы разрабатываемых с использованием графена новых функциональных приборов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov [et al.] // Science. – 2004. – V. 306, P. 666–669.
2. High-field transport and velocity saturation in grapheme / Chauhan Jyotsna, Guo Jing // Appl. Phys. Letters. – 2009. – V. 95, P. 023120.
3. Интенсивности рассеивания носителей заряда в графене, расположенном на подложке из гексогонального нитрида бора / В.В. Муравьев, В.Н. Мищенко // Доклады БГУИР. – 2019. – № 7–8 (126). – С. 141–147.
4. Определение интенсивностей рассеивания электронов в одиночном слое графена / В.В. Муравьев, В.Н. Мищенко // Доклады БГУИР. – 2017. № 6 (108). – С. 128–129.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЛОЕВ SiO_2, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ Zn И (Zn+O): ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИМПЛАНТАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКИ

М. А. Моховиков[1], Ф. Ф. Комаров[1], О. В. Мильчанин[1], И. Н. Пархоменко[2], Л. А. Власукова[2], J. Żuk[3], E. Wendler[4], А. В. Мудрый[5], Д. С. Королев[6]

[1)] НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» БГУ, Курчатова, 7, 220045, Минск, Беларусь, e-mail: m.makhavikou@gmail.com, komarovF@bsu.by, milchanin@tut.by

[2)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: vlasukova@bsu.by, parkhomenko@bsu.by

[3)] Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland, e-mail: jotzet@hektor.umcs.lublin.pl

[4)] Friedrich-Schiller University Jena, Jena, 07743, Germany, e-mail: elke.wendler@uni-jena.de

[5)] Научно-практический центр материаловедения НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Беларусь, e-mail: mudryi@ifttp.bas-net.by

[6)] Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, 603950, Нижний Новгород, Россия, e-mail: dmkorolev@phys.unn.ru

Работа посвящена структурным и оптическим исследованиям слоев диоксида кремния после высокодозной имплантации ионов Zn и Zn+O и термообработки. Методом электронной дифракции установлено, что имплантация ионами Zn с последующей термообработкой приводит к формированию фазы ромбического Zn_2SiO_4 (R-3), а при двойной имплантации ($Zn^+\downarrow$+$O^+\downarrow$) наблюдается формирование фазы кубического ZnO (F-43m). Показано, что фотолюминесценция нанокомпозитов (SiO_2+Zn) и (SiO_2+Zn+O) связана с образованием радиационных дефектов в матрице SiO_2 в результате имплантации. Последующая термообработка приводит к тушению фотолюминесценции для образцов, имплантированных только ионами цинка, и к росту интенсивности свечения для образцов с двойной имплантацией. Показано, что свечение обусловлено радиационными дефектами и образованием фаз кристаллического Zn_2SiO_4 и ZnO для образцов, имплантированных только цинком и Zn+O соответственно.

Ключевые слова: оксид кремния; имплантация; оксид цинка; силикат цинка.

STRUCTURAL-PHASE COMPOSITION AND LUMINESCENCE OF SiO_2 LAYERS IMPLANTED WITH Zn AND (Zn+O) IONS: EFFECT OF IMPLANTATION AND ANNEALING REGIMES

M. A. Makhavikou[1], F. F. Komarov[1], O. V. Milchanin[1], I. N. Parkhomenko[2], L. A. Vlasukova[2], J. Żuk[3], E. Wendler[4], A. V. Mudryi[5], D. S. Korolev[6]

[1)] A.N. Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University, Kurchatova str. 7, 220045, Minsk, Belarus

[2)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

[3)] Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland

[4)] Friedrich-Schiller University Jena, Jena, 07743, Germany

[5)] Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Science of Belarus, P. Brovki str. 19, 220072, Minsk, Belarus,

[6)] Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

Corresponding author: M. A. Makhavikou (m.makhavikou@gmail.com)

This work is devoted to the structural and optical studies of silicon dioxide layers after high-fluence implantation of Zn and (Zn+O) ions followed by annealing. It was found that implantation with Zn ions followed by furnace annealing results in the formation of orthorhombic Zn_2SiO_4 phase (space group R-3), and the implantation with Zn and O ions with subsequent annealing results in zinc blende ZnO phase (space group F-43m) formation. It has been shown, that the nature of photoluminescence of ion-beam synthesized (SiO_2+Zn) and (SiO_2+Zn+O) nanocomposites is associated with the formation of radiative defects in SiO_2 matrix. Subsequent annealing results in a decrease of photoluminescence intensity for the samples implanted with zinc, and an increase of emission intensity for the double implanted samples. The observed luminescence can be assigned to radiative defects and formation of crystalline phases of Zn_2SiO_4 and ZnO for samples implanted only with Zn ions and with Zn+O ions, respectively.

Key words: silicon oxide; implantation; zinc oxide; zinc silicate.

ВВЕДЕНИЕ

Основой для создания люминесцентных материалов могут выступать различные вещества. Среди наиболее перспективных материалов – халькогениды (A_2B_6), характеризующиеся широкой запрещенной зоной в диапазоне от 1,5 (для CdTe) до 3,7 эВ (для ZnS). К тому же, большинство A_2B_6 полупроводников являются прямозонными, что усиливает их люминесцентные свойства и расширяет область применения. Кроме того, прямозонные полупроводники A_2B_6, такие как ZnO обладают необычным сочетанием свойств – высокая вероятность излучательных переходов (в диапазоне от 320 до 830 нм) и высокая подвижность носителей заряда, что позволяет использовать их при разработке варисторов, светодиодов, приборов на поверхностных акустических волнах, устройствах магнитооптической записи и хранения информации [1–2].

В данной работе проанализировано влияние степени пересыщения оксида кремния атомами цинка и кислорода на процесс кластерообразования. Проведены исследования структурно-фазового состава и люминесцентных характеристик, имплантированных Zn и Zn+O, слоев оксида кремния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

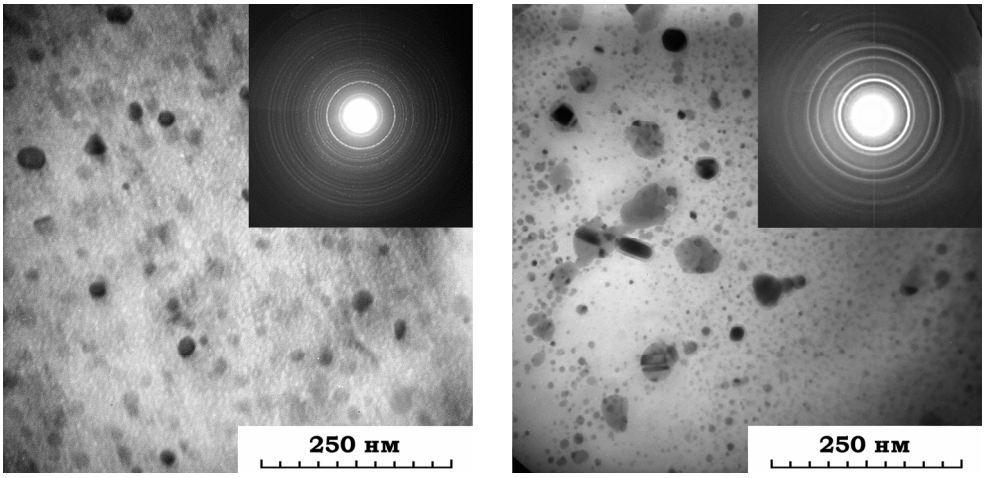
Образцы размером 2×2 см вырезались из термически оксидированных кремниевых пластин SiO_2(600 нм)/Si. Затем была проведена имплантация в двух режимах: в первом имплантировались ионы цинка (150 кэВ), а во втором – ионы цинка (140 кэВ) и кислорода (50 кэВ). Флюенс для каждого типа ионов составлял 5×10^{16} см$^{-2}$. Имплантация проводилась при комнатной температуре с последующей термообработкой на воздухе (750 ºС, 2 ч). Для анализа распределения внедренной примеси по глубине образцов использовался метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Структурно-фазовые превращения исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в режиме планарного сечения, а также методом электронной дифракции на микроскопт Hitachi H-800. Светоизлучающие свойства анализировались методом фотолюминесценции в диапазоне 350–800 нм при возбуждении He-Cd лазером (325 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РОР (рисунок не приводится) для всех образцов в процессе имплантации наблюдается диффузия атомов цинка к поверхности имплантированного слоя. При этом потери примеси цинка составляют 5 % и 33 % в случае имплантации Zn и

(Zn+O) соответственно. Последующая термообработка приводит к увеличению потери примеси цинка (до 25 %) в случае образцов, имплантированных только цинком.

Анализ ПЭМ микрофотографий после имплантации (рисунок не приводится) показывает, что в процессе имплантации формируются нанокластеры цинка размером 1-2 нм. Последующая термообработка (рисунок 1) приводит к увеличению размеров кластеров (до 40-50 нм) и формированию преимущественно кристаллических кластеров, о чем свидетельствуют концентрические кольца на картинах электронной дифракции. Результаты расчетов из картин электронной дифракции показали, что в случае имплантации только цинком в ходе отжига формируется фаза ромбического Zn_2SiO_4 [3], а в случае двойной имплантации – фаза кубического ZnO [4].



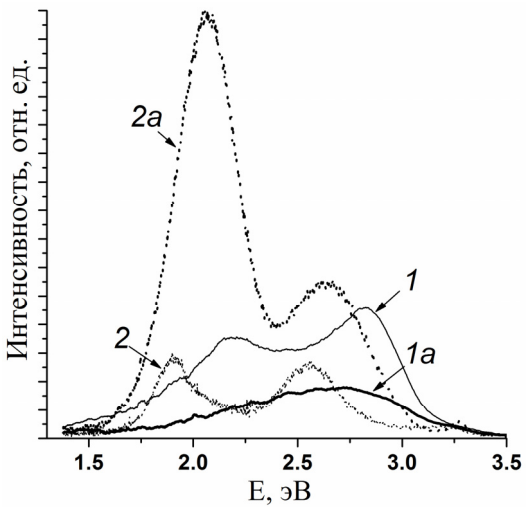
а *б*

Рисунок 1. – Светлопольные микрофотографии в режиме «plan-view» нанокомпозитов SiO_2/Si:<Zn> (*а*) и SiO_2/Si:<Zn+O> (*б*) после отжига 750 °C, 2 ч. На вставке представлены картины электронной дифракции

На рисунке 2 представлены зарегистрированные при комнатной температуре спектры ФЛ синтезированных образцов. В спектрах образцов сразу после имплантации наблюдаются две полосы: в синей области спектра при 2,5–2,81 эВ и в оранжево-желтой области при 1,8–2,18 эВ. Для данных образцов методом электронной дифракции формирование светоизлучающих нанокристаллов (оксид и/или силикат) зарегистрировано не было. Поэтому сделан вывод, что свечение образцов сразу после имплантации связано с радиационными дефектами в матрице оксида кремния, являющимися центрами излучательной рекомбинации: дефектные комплексы $=Si(O_2)$ и =Si:, дефекты типа дефицита кислорода в матрице SiO_2, связанные с атомами Zn.

В отличие от образцов, имплантированных только цинком, термообработка образцов, имплантированных ионами цинка и кислорода, приводит к увеличению интенсивности ФЛ. Рост интенсивности свечения для образцов с двойной имплантацией после термообработки, вероятнее всего, связан с более активным формированием фазы оксида цинка из-за дополнительной имплантации кислорода и меньшей долей остаточных атомов цинка, растворенных в матрице, по сравнению с образцами, имплантированными только цинком. Также в спектре ФЛ отожженного образца наблюдается полоса в УФ-области с максимумом при 3,28 эВ, связанная с излучательной рекомбинацией экситонно-примесных комплексов в оксиде цинка. Для образцов,

имплантированных только цинком, уменьшение интенсивности ФЛ подтверждает дефектное происхождение свечения в видимой области спектра для неотожженных образцов. Кроме того, свечение в области 1,8–2,5 эВ может быть обусловлено вкладом в люминесценцию сигнала от фазы Zn_2SiO_4.



Кривые *1*, *2* – исходные образцы,
кривые *1, a*; *2, a* – после отжига 750 °С, 2 ч,
кривые *1*, *1, a* – для $Zn^+\downarrow$, кривые *2*, *2, a* – для $Zn^+\downarrow + O^+\downarrow$

Рисунок 2. – Спектры ФЛ образцов SiO_2, имплантированных при комнатной температуре ионами Zn^+ и Zn^+ и O^+

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электронной дифракции показано, что имплантация ионами Zn с последующей термообработкой приводит к формированию фазы ромбического Zn_2SiO_4 (R-3), а при двойной имплантации (Zn+O) – формируется фаза кубического ZnO (F-43m). Установлено, что природа фотолюминесценции ионно-синтезированных нанокомпозитов (SiO_2+Zn) и (SiO_2+Zn+O) обусловлена образованием радиационных дефектов в матрице SiO_2 входе имплантации. Последующая термообработка приводит к тушению фотолюминесценции для образцов, имплантированных цинком, и к росту интенсивности свечения для образцов после двойной имплантации. Сделан вывод, что свечение отожженных образцов обусловлено как радиационными дефектами, так и образованием кристаллллических фаз Zn_2SiO_4 и ZnO для образцов, имплантированных только ионами Zn и Zn+O соответственно.

Исследования выполнены в рамках проекта 3.5.05 ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (номер госрегистрации 20191830) и грантов БРФФИ (№ Т19РМ-041) и РФФИ (19-57-04005).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Investigation of structural and electrical properties of ZnO varistor samples doped with different additives / M.M. Saadeldin [et al.] // NRIAG Journal of Astronomy and Geophysics. — 2018. — Vol. 7. – P. 201–207.
2. Interface control for pure ultraviolet electroluminescence from nano-ZnO-based heterojunction devices / D.You [et al.] // Science Bulletin. – 2018. – Vol. 63. – P. 38–45.
3. Swanson, H.E. Standard x-ray diffraction powder patterns / H.E. Swanson, N.T. Gilfrich, M.I. Cook // Washington, National Bureu of Standards. – 1957. – V. 7. – P. 62–64.
4. Kinetics of the Wurtzite-to-Rock-Salt Phase Transition in ZnO at High Pressure / V.L. Solozhenko [et al.] // Phys. Chem. A. – 2011. – V. 115. – P. 4354–4358.

ПЛАЗМОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В СТРУКТУРЕ $Si/SiO_2/Si$: АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ

А. И. Мухаммад, П. И. Гайдук

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: rct.muhammad@bsu.by

С помощью метода конечных разностей во временной области (FDTD) проведено моделирование спектров поглощения структуры (островки Si)/SiO_2/Si. Обнаружен эффект множественного резонанса для структуры с размером островка 4 мкм и периодом их повторения 8 мкм. Для такой структуры обнаружена широкая полоса (>12 мкм) высокого уровня поглощения излучения (>80%). Для спектрального диапазона 10–20 мкм выявлено, что широкие полосы поглощения возникают благодаря распространяющимся поверхностным плазмонам на границе разделов диэлектрика и слоев высоколегированного кремния.

Ключевые слова: ИК-фотодетекторы; плазмонный резонанс; кремниевые структуры; спектры поглощения.

PLASMON ABSORPTION OF INFRARED RADIATION IN THE $Si/SiO_2/Si$ STRUCTURE: ANALYSIS OF FEATURES OF THE ABSORPTION SPECTRUM

A. I. Mukhammad, P. I. Gaiduk

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. I. Mukhammad (rct.muhammad@bsu.by)

The time domain finite difference (FDTD) method was used to model the absorption spectra of the structure (Si islands)/SiO_2/Si. The effect of multiple resonance was found for a structure with an islands size of 4 microns and period of 8 microns. A wide band (>12 microns) of high radiation absorption (>80%) was found for this structure. For the spectral range of 10–20 microns, it was found that wide absorption bands occur due to propagating surface plasmons at the boundary of the dielectric sections and layers of high-alloyed silicon.

Key words: IR photodetectors; plasmon resonance; silicon structures; absorption spectra.

ВВЕДЕНИЕ

Инфракрасные (ИК) фотоприемники играют важную роль в медицине, биологии, военной технике [1]. Разработка ИК-фотоприемников нового поколения связана с их сенсибилизацией в ИК диапазоне, например, за счет увеличения поглощения света. Перспективным методом является использование плазмонных структур, которые могут увеличивать поглощение света как в широком спектральном диапазоне, так и в отдельных спектральных областях [2]. Одна из основных проблем в этом направлении связана с поиском подходящего материала, который может использоваться как плазмонный в ИК диапазоне. Традиционные металлы (серебро, золото, медь и т. д.) не подходят, поскольку плазмонные эффекты металлов проявляются в основном в видимой области спектра. Недавно было обнаружено, что высоколегированные по-

лупроводники могут быть альтернативой металлам в качестве плазмонных материалов в инфракрасной области [2–3]. В частности, установлено, что у сильнолегированного кремния более высокая интенсивность плазмонных мод в инфракрасном диапазоне по сравнению с металлами [4].

В настоящей работе с помощью FDTD моделирования изучен эффект плазмонного поглощения в многослойных кремниевых структурах с периодически структурированным верхним слоем, а также проведен анализ положения и интенсивности пиков поглощения в сравнении с пространственным распределением электрического и магнитного полей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе проводилось моделирование структуры, состоящей из трех слоев: периодически расположенные кремниевые островки на слое диоксида кремния, поддерживаемые плоской подложкой из кремния (рисунок 1). Кремниевые островки квадратной формы с размером 4 мкм и периодичностью 8 мкм расположены на слое диэлектрика. Толщина островков составляет 1.2 мкм, промежуточного слоя SiO_2 – 0.8 мкм, а толщина подложки – 2.5 мкм.

Для достижения плазмонного эффекта поверхностные кремниевые островки (n-тип) и кремниевая подложка (p-тип) сильно легированы до концентрации $3 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$. Оптические константы для легированного кремния взяты из работы [5]. Моделирование проводилось с помощью FDTD метода в программе FDTD Solutions [6]. Для моделирования использовались периодические граничные условия, а также граничные условия идеально согласованных слоев (над и под структурой). Для сокращения времени расчета использовалась неоднородная сетка с минимальным шагом 30 нм в области поверхностного слоя. Поглощение определялось соотношением $A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$, где $R(\lambda)$ – отраженное, $T(\lambda)$ – прошедшее излучение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены спектры поглощения структуры с размером островков 4 мкм, а также структуры со сплошным поверхностным слоем. Моделирование проводилось в диапазоне длин волн от 8 мкм до 20 мкм. Для упрощения анализа исследуемый диапазон был разделен на две области (8 – 11 мкм и 11 – 20 мкм), которые отличаются проявлением эффектов плазмонного поглощения.

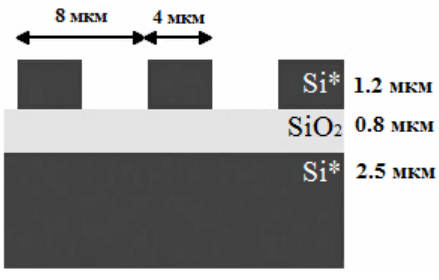


Рисунок 1. – Модель исследуемой структуры

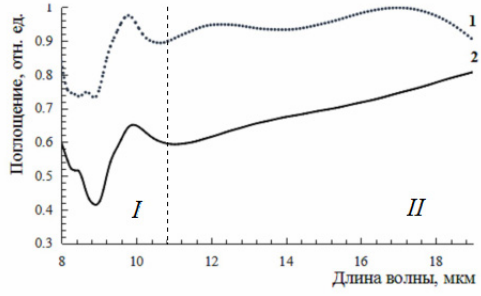


Рисунок 2. – Спектр поглощения структуры с периодом 8 мкм и размером островка 4 мкм (*1*) и со сплошным поверхностным слоем (*2*)

В спектре поглощения островковой структуры (рис. 2) на длине волны около 8 мкм наблюдается небольшой пик с интенсивностью около 80%. Далее на длине волны около 9 мкм наблюдается плавный подъем до 98%. В области I на длине волны около 9.5 микрон наблюдается максимальное поглощение неструктурированного высоколегированного кремния, поскольку его плазменная частота равна 9,42 мкм [2]. Также в диапазоне 9.5–10 мкм возникает молекулярный резонанс диоксида кремния [4]. Мы предполагаем, что поглощение в этом диапазоне, скорее всего, связано с валентными антисимметричными колебаниями мостиковых групп Si – O – Si [7]. Эта полоса поглощения также характерна для спектра поглощения структуры со сплошным поверхностным слоем [3]. В области II увеличивается отражательная способность высоколегированного кремния, а поглощение уменьшается [4]. Так на рисунке 2 в диапазоне 11–14 мкм можно отметить, что кривая поглощения образует пологий пик с интенсивностью около 95 %, далее интенсивность кривой медленно уменьшается до 90–92 %. В диапазоне 15–20 мкм можно заметить еще один пологий пик с интенсивностью поглощения около 98% на длине волны 17.5 мкм. Мы предполагаем, что такое поведение кривой поглощения можно объяснить плазмонными модами, возникающими между слоем диоксида кремния и поверхностным островковым слоем (12 мкм) и плазмонными модами, возникающими между слоем диоксида кремния и кремниевой подложки (18 мкм). Можно заметить, что в спектре поглощения 2 (рис. 2) в области II пики поглощения отсутствуют, а в диапазоне 15–20 мкм кривая поглощения медленно и линейно возрастает.

Пространственное распределение поля может дать дополнительную информацию о прошедшем и отраженном излучении. На рисунке 3 представлены расчетные распределения поля для структуры с размером островка 4 мкм. Распределение полей рассчитано для четырех точек в спектре поглощения структуры с использованием метода FDTD.

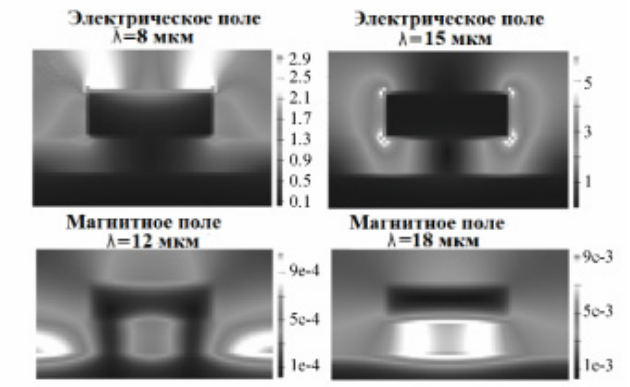


Рисунок 3. – Рассчитанные распределения магнитного и электрического поля для структуры с периодом 8 мкм и размером островка 4 мкм на длинах волн λ=8 μm, λ=12 μm, λ=15 μm, λ=18 μm

Пространственное распределение электрического поля на длине волны λ = 8 мкм показывает его сосредоточение на верхней части кремниевых островков, где падающее излучение интерферирует с отраженным [3]. Пространственное распределение магнитного поля на длине волны λ = 12 мкм показывает его удержание между двумя соседними островками. Можно предположить, что поглощение в этом диапазоне происходит от «боковых» распространяющихся поверхностных плазмонов [3]. Магнитное

поле при λ = 18 мкм сосредоточено ниже кремниевых островков в слое диоксида кремния. Пик поглощения на этой длине волны может быть обусловлен плазмонными модами, поддерживаемыми диэлектрическим слоем между слоями кремния [3]. Пространственное распределение электрического поля на длине волны λ = 15 мкм показывает его удержание в верхней и нижней частях кремниевых островков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом FDTD проведено моделирование спектра поглощения структуры $Si/SiO_2/Si$ с периодом 8 мкм и размером островков 4 мкм. Показано, что полоса пропускания со средней поглощающей способностью более 90 %, составляет около 10 мкм. Проведен анализ пространственного распределения полей, полученного FDTD методом. Показано, что появление пиков поглощения в спектре исследуемой структуры можно объяснить наличием плазмонных колебаний.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Kaikai Du Wavelength and Thermal Distribution Selectable Microbolometers Based on Metamaterial Absorbers / Kaikai Du, Qiang Li, Weichun Zhang, Yuanqing Yang, Min Qiu// IEEE Photonics Journal. – Vol. 7. – Is. 3, – 2015.
2. Tan C. L., Mohseni H. Emerging technologies for high erformance infrared detectors / C.L. Tan, H. Mohseni // Nanophotonics. – Vol. 8. – pp. 169-197. – 2018.
3. Gorgulu, K. All-Silicon Ultra-Broadband Infrared Light Absorbers / K. Gorgulu, A. Gok, M. Yilmaz // Scientific reports. – Vol. 6. – p. 38589.–2016.
4. Мухаммад, А.И., Гайдук П.И. Моделирование локализованных плазмонов в структурах на основе кремния // сборник статей 1 международной научно-технической конференции «ОПТО-, МИКРО И СВЧ ЭЛЕКТРОНИКА - 2018» г. Минск, 22-26 октября 2018 года, под редакцией Н.С. Казака [и др.]. – стр. 320-323. – 2018.
5. E. D. Palik, Handbook of optical constants of solids vol. 2, London: Academic Press, 1091 p, 1985.
6. Lumerical FDTD Solutions [Electronic resource]. Lumerical Solutions, Inc, 2003-2020, Mode of access: http://www.lumerical.com/ - Date of access : 14.02.2020
7. Власов А. Г. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / Под редакцией Власова А. Г., Флоринской В. А. и др.// Химия, Ленинград, 1972, 304с– Р. 86–89.

ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОВ ЭПР ОБРАЗЦОВ СПЕЧЕННЫХ ПОРОШКОВ НАНОАЛМАЗА ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

А. Н. Олешкевич[1], В. Ю. Долматов[2], Нгуен Тхи Тхань Бинь[3], С. Мунгцецег[4], Г. Шилагарди[4], Т. М. Лапчук[1], Н. М. Лапчук[1]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: lapchukn@gmail.com,

[2)] ФГУП «СКТБ «Технолог», 192076, пр. Советский, 33-а, г. Санкт-Петербург, Россия, e-mail: diamondcentre@mail.ru

[3)] Каунг Бинь университет, Провинция Каунг Бинь, Вьетнам, e-mail: binhnttquangbinhuni.edu.vn

[4)] Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия, e-mail: munkhtsetsegs@gmail.com

В работе исследуется влияние СВЧ излучения на структуру композиционного материала, полученного спеканием при высоком давлении (8 ГПа) и высокой температуре (1800 °С) порошка детонационного наноалмаза. Анализируются изменения па-

раметров спектров ЭПР исследуемых образцов при разных уровнях микроволнового излучения.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс; спекание; детонационные наноалмазы; микроволновое излучение.

INFLUENCE OF THE POWER OF MICROWAVE RADIATION ON THE PARAMETERS OF EPR SPECTRA OF SAMPLES OF SINTERED DIAMOND NANODIAMOND POWDERS OF DETONATION SYNTHESIS

A. N. Oleshkevich[1], V. Yu. Dolmatov[2], Nguyen Thi Thanh Binh[3], S. Munkhtsetseg[4], G. Shilagardi[4], T. M. Lapchuk[1], N. M. Lapchuk[1]

[1)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,
[2)] Federal State Unitary Enterprise "Special Design and Technological Bureau"Technologist", St. Petersburg, Russia,
[3)] Quang Binh university, Quang Binh province, Vietnam,
[4)] National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia
Corresponding author: N. M. Lapchuk (lapchukn@gmail.com)

The paper investigates the effect of microwave radiation on the structure of a composite material obtained by sintering at high pressure (8 GPa) and high temperature (1800 °C) of detonation nanodiamond powder. Changes in the parameters of the EPR spectra of the samples under study are analyzed at different levels of microwave radiation.

Key words: electron paramagnetic resonance; sintering; detonation nanodiamonds; microwave radiation.

ВВЕДЕНИЕ

В ряде метеоритных кратеров в застывших импактных расплавах кроме кварца часто встречаются гипербарические полиморфные модификации, возникшие за счет преобразования при высоких импульсных нагрузках таких минералов, как графит и ряд других углеродсодержащих материалов [1]. Характер преобразований в таких условиях углеродистого вещества остается пока неизвестным. Возможность использования в лабораторных условиях высоких импульсных механических и тепловых нагрузок на углеродистые вещества позволит установить основные закономерности, лежащие в основе целенаправленного структурирования таких материалов.

Структура углеродных материалов значительно изменяется в зависимости от условий синтеза и дальнейшей их обработки [2]. Это дает возможность получать необходимые физические характеристики материалов и использовать их в промышленности. Информация о влиянии различных методов обработки на тепловые, электрические, механические и другие свойства углеродного материала важна для целевого создания образцов с заданными функциональными параметрами [3]. Особенно углеродные материалы являются перспективными «строительными блоками» для создания устройств в наноэлектронике, нанофотонике и высокочувствительных сенсоров с улучшенными механическими, электрическими, теплофизическими характеристиками.

Наука о нанокомпозитных и наноструктурированных материалах развивается весьма интенсивно, невзирая на свою молодость. Сама идея исследования наноматериалов, в том числе нанокомпозитов, прочно вошла в планы многих научных кол-

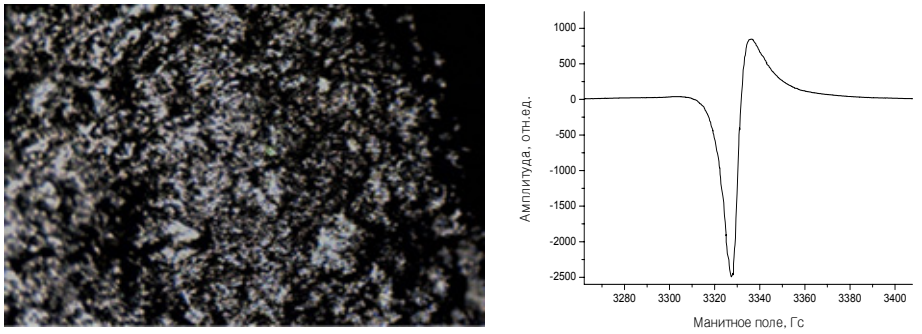
лективов уже к середине 1980-х гг. Изучение углеродных нанообъектов, по сравнению с другими наносистемами, проводится наиболее широко. В данной работе рассмотрим нанокомпозиционный материал на основе порошка наноалмаза детонационного синтеза, спеченного при высоких давлениях и температурах. Исследуемый материал представляет научный интерес в области фундаментальных исследований, как новый композиционный материал.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Методом ЭПР исследовались порошкообразные образцы ДНА, и спеченные на их основе таблетки. Спекание порошкообразных образцов проводили при режиме термобарической обработки в вакууме 10^{-2}–10^{-3} мм рт.ст. при давлении $P = 8$ ГПа и температуре $T = 1800$ ºС в течение времени $t = 20$ секунд. Обработка исходных порошков ДНА высокими давлениями и температурой использовалась для проверки их влияния на структуру и парамагнетизм спеченных порошков ДНА. Исходный порошок ДНА был синтезирован путем подрыва заряда взрывчатого вещества (ВВ) массой в 500 г, которое готовили прессованием. Регистрация спектров ЭПР осуществлялась на модифицированном спектрометре «RadioPAN» SE/X-2543 в X-диапазоне при включенной автоподстройке частоты клистрона по частоте СВЧ-резонатора с типом колебаний H_{102}. Поляризующее магнитное поле модулировалось с частотой 9,3 ГГц; чувствительность спектрометра $\approx 3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл. Для контроля добротности резонатора и настройки фазы модуляции магнитного поля использовался сигнал ЭПР рубина.

Известно, что для исследования релаксационных процессов в парамагнитных образцах и для расчета времени парамагнитной релаксации необходимы измерения спектров ЭПР исследованных образцов при разном уровне мощности в резонаторе [4].

На рисунке 1 приведены фотография поверхности (*а*) и спектр ЭПР спеченного образца ДНА при $P = 8$ ГПа и $T = 1800$ ºС за $t = 20$ с (*б*).



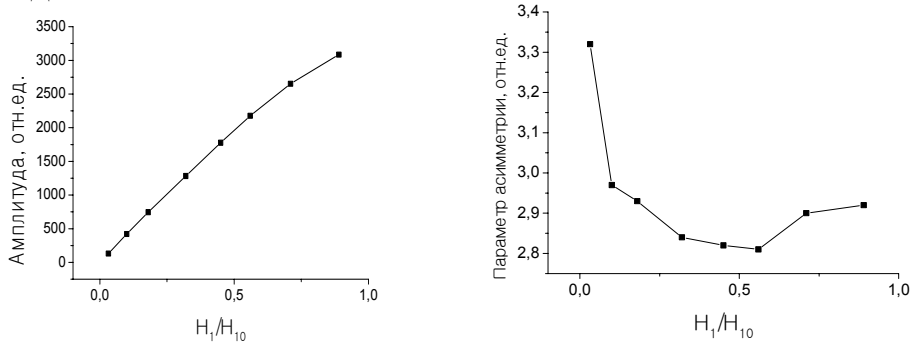
а ***б***

Рисунок 1. – Фотография поверхности (а) и спектр ЭПР спеченного образца ДНА при $P = 8$ ГПа и $T = 1800$ °С за $t = 20$ с

Спектр ЭПР зарегистрирован при максимальной мощности СВЧ излучения 200 мВт, что соответствует шкале ослабления микроволнового излучения в резонаторе 0 дБ. Параметры спектра ЭПР, приведенного на рисунке 1 равны: фактор спектроскопического расщепления $g = 2{,}00006 \pm 0{,}00003$, ширина линии $\Delta H = 8{,}94$ Гс, параметр асимметрии сигнала ЭПР а/в = 2,92. Асимметрия сигнала более, чем 2,7, свидетельствует, согласно теории Дайсона, о наличии в образце проводящих структур.

Нами анализировалась зависимость амплитуды первой производной сигнала поглощения от H_1-компоненты СВЧ поля, нормированной на максимальное значение H_{10}, когда ослабление мощности равно 0 децибел (dB). Мощность СВЧ излучения в резонаторе регулировалась с помощью аттенюатора с контролируемым ослаблением мощности.

На рисунке 2 показано влияние уровня мощности СВЧ в резонаторе на амплитуду (*а*) и на характер изменения параметра асимметрии (*б*) спектра ЭПР спеченного образца ДНА.



а *б*

Рисунок 2. – Зависимость амплитуды (*а*) и параметра асимметрии (*б*) сигнала спектров ЭПР спеченного образца ДНА (*P* = 8 ГПа, *T* = 1800 °С, *t* = 20 с) от уровня мощности СВЧ в резонаторе. Погрешность измерения параметров сигнала ±0,01

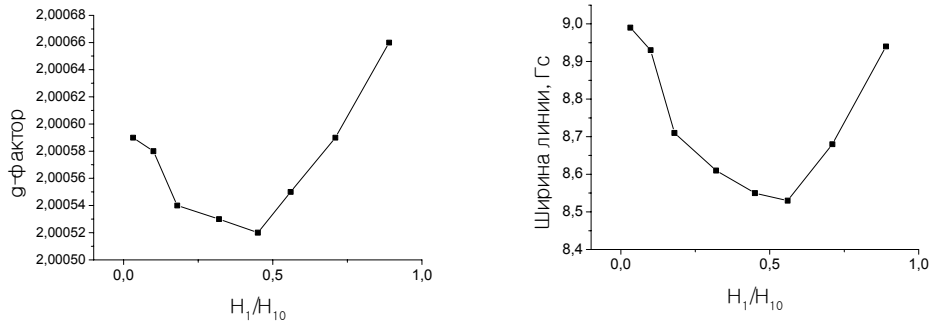
Из рисунка 2, *а* видно, что зависимость имеет слабо насыщающийся характер. Расчет времен спин-решеточной (T1) и спин-спиновой релаксации (T2) показал: $T1 = 5{,}46 \cdot 10^{-6}$ с, $T2 = 8.16 \cdot 10^{-9}$ с. Такие короткие времена парамагнитной релаксации свидетельствуют о наличии в образцах большого числа дефектов, таких как границы раздела двух фаз, например, «графит-алмаз» и других дефектов, обусловленных напряжениями внутри структуры спеченного композита.

На рисунке 3 представлены изменения величины фактора спектроскопического расщепления (*а*) и ширины линии сигнала ЭПР исследуемого образца.

Исследование влияния мощности СВЧ излучения на спиновую систему спеченных образцов ДНА показало, что существуют как минимум две подсистемы спинов, которые по-разному реагируют на возрастание уровня мощности СВЧ в резонаторе. Так, при увеличении уровня мощности одна спиновая система, участвуя в резонансном поглощении СВЧ излучения, приводит к уменьшению ширины линии спектров ЭПР, g-фактора и параметра асимметрии линии, что видно из рисунков 2 и 3. При уровне мощности СВЧ порядка 100 мВт и выше начинает проявлять свой вклад в поглощение система спинов, приводящая к увеличению значений этих же параметров спектров ЭПР.

Так уменьшение параметра асимметрии с увеличением мощности СВЧ, как видно из рисунка 2, *б*, свидетельствует об уменьшении проводимости образца. Изменение величины фактора спектроскопического расщепления (рисунок 3, *а*), также свидетельствует о том, что при разных уровнях мощности проявляется вклад как спинового момента электрона, когда g-фактор уменьшается, так и орбитального момента, когда g-фактор увеличивается с увеличением мощности микроволнового излучения.

Все это коррелирует с изменением ширины линии спектра ЭПР. Как видно из рисунка 3, *б*, минимальная ширина сигнала наблюдается при уровне мощности СВЧ порядка 100 мВт.



а *б*

Рисунок 3. – Зависимость g-фактора и ширины линии спектров ЭПР спеченного образца ДНА (*P* = 8 ГПа, *T* = 1800 °С, *t* = 20 с) от уровня мощности СВЧ в резонаторе. Погрешность измерения ширины линии ± 0,03 Гс

Известно, что СВЧ-нагрев происходит при преобразовании энергии электромагнитного поля в тепловую энергию [5–7]. Существует два принципиально различных механизма этого процесса: индукционный и диэлектрический. Индукционный механизм имеет место в материалах с высокой электропроводностью, таких как, к примеру, медь или другие металлы. Под воздействием переменного электромагнитного поля, в таких материалах, индуцируются вихревые токи и нагрев происходит за счет резистивных потерь. С другой стороны, диэлектрический механизм нагрева реализуется в непроводящих материалах. В переменном электромагнитном поле полярные молекулы диэлектрика стремятся переориентироваться вдоль вектора напряженности электрического поля в волне, причем делают это многократно с частотой внешнего воздействия. В условиях плотного окружения они вынуждены преодолевать сопротивление соседей, что приводит к трению, которое и вызывает нагрев.

Из приведенных выше результатов исследования, видно, что параметры спектров ЭПР в спеченных порошках ДНА очень чувствительны к уровню мощности СВЧ в резонаторе. Можно предположить, что для данных образцов тепловой разогрев при поглощении микроволнового излучения становится существенным при мощности свыше 100 мВт. Разогрев образца может происходить на границах раздела «графит-алмаз» и приводить к освобождению летучих компонент, таких как кислород и водород.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследуя методом ЭПР спеченные при высоком давлении и температуре порошки детонационного наноалмаза, было показано, что параметры спектров ЭПР таких образцов чувствительны к уровню мощности СВЧ излучения. Изменения в спектрах происходят вследствие микроволнового разогрева на границах раздела между проводящей и диэлектрической областями образцов полученного спеканием композиционного материала. Установлено, что локальный тепловой разогрев при поглощении микроволнового излучения образцом становится существенным при мощности свыше 100 мВт, что приводит к увеличению значений основных параметров спектров ЭПР, обусловленному разрывом химических связей и освобождению летучих компонентов, таких как кислород и водород.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Минеральные ассоциации и минералогические критерии генезиса астроблем / В.Л. Масайтис, М.А. Гневушев, Р.И. Шафрановский // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1979. –Вып. 3. С. 257–273.
2. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков. – М. : Аспект-пресс, 1997. –717 с.
3. Haddad, M. Study of trimming damages of CFRP structures in function of the machining processes and their impact on the mechanical behavior / M. Haddad, R. Zitoune, H. Bougherara, F. Eyma, B. Castanié // Composites Part B: Engineering. –2014. – V. 57. –P. 136–143.
4. Пул, Ч. Техника ЭПР-спектроскопии / Ч. Пул. –М.: Мир, 1970. –557 с.
5. Микроволновый нагрев диэлектриков в рабочей камере с ограниченным объёмом / В.И. Анфиногентов, Т.К. Гараев, Г.А. Морозов // Электронное приборостроение. –2002. –Вып. 1(22). –С. 62.
6. Математическое моделирование микроволнового нагрева трехмерной диэлектрической среды / В.И. Анфиногентов, Т.К. Гараев, Г.А. Морозов // Электронное приборостроение. –2003. –Вып. 6(34). –С. 64.
7. Abramovitch, R. Application of microwave energy to organic synthesis: improved technology / R. Abramovitch, D. Abramovitch, K. Iyanar, K. Tamareselvy // Tetrahedron Lett. –1991. –V. 32, № 39. –P.5251–5254.

СИНХРОНИЗАЦИЯ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ БИСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ В ЭЛЕМЕНТЕ РЕЗИСТИВНОЙ ПАМЯТИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГАФНИЯ

Д. А. Подрябинкин

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск, Беларусь, e-mail: podryabinkin@bsuir.by

Приведены результаты моделирования синхронизации переключения бистабильных состояний в элементе резистивной памяти на основе оксида гафния, стимулированного шумом из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением.

Ключевые слова: оксид гафния; резистивная память; переключение сопротивления; бистабильные состояния; синхронизация.

SYNCHRONIZATION OF SWITCHING OF BISTABLE STATES IN A RESISTIVE MEMORY ELEMENT BASED ON HAFNIUM OXIDE

D. A. Podryabinkin

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P.Browka 6, 220013, Minsk, Belarus
Corresponding author: D. A. Podryabinkin (podryabinkin@bsuir.by)

The results of modeling the synchronization of switching of bistable states in a resistive memory element based on hafnium oxide, stimulated by noise from a state with a high resistance to a state with a low resistance, are presented.

Key words: hafnium oxide; resistive memory; switching resistance; bistable states; synchronization.

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктуры на основе оксидов металлов, перспективны для применения в качестве подзатворных диэлектриков в металл-окисел-полупроводник (МОП) транзисторах и энергонезависимой резистивной памяти с произвольной выборкой (RRAM) [1]. У таких оксидов высокая диэлектрическая проницаемость в сочетании с большой энергией запрещенной зоны и термодинамически стабильная граница с кремнием.

Элемент резистивной памяти включает слой наноразмерного оксидного диэлектрика толщиной 5–12 нм, металлические или полупроводниковые электроды. Путем импульсной электроформовки в диэлектрике формируются наноразмерные проводящие нити (филаменты) диаметром порядка 30–50 нм. Для получения в них бистабильных центров с контролируемыми параметрами следует выбирать режимы электроформовки таким образом, чтобы с одной стороны достичь высокой концентрации ловушечных состояний (порядка 10^{19} см$^{-3}$), а с другой обеспечить их переключение из одного энергетического состояния в другое при достижении пороговой величины плотности тока. Это может быть достигнуто путем первоначального разогрева материала в филаментах до высокой температуры и последующего остывания в условиях низкой теплоотдачи, что обеспечивается, например, низкой величиной коэффициента теплопроводности оксида гафния. При этом формируется метастабильная структура (стеклообразное вещество) в проводящих каналах (филаментах), которая и функционирует как переключатель при взаимодействии с электронами проводимости. Эти электроны возбуждают метастабильные центры и переводят их в другое энергетическое состояние. Механизм перехода с одного в другое энергетическое состояние ловушек всей системы достигается за счет синхронизации при наличии шума, который является тем компонентом, за счет которого осуществляется стохастическая синхронизация. При снятии внешнего напряжения система возвращается в исходное состояние с высокой проводимостью.

Для бистабильных состояний взаимодействие с электронами приводит не только к переходу в возбужденное состояние, но и способствует снижению энергии их ионизации вплоть до их делокализации. Также, в данном случае, бистабильные ловушечные состояния могут переходить в верхнее энергетическое состояние, не напрямую взаимодействуя с электронами, а за счет воздействия шума и периодической силы. В качестве периодической силы в данном случае выступает колебательные моды ловушечных центров. Фликер-электроны из-за флуктуаций эмиссии с поверхности катода, взаимодействуя с решеткой филаментов, генерируют шум, который способствует, в данных условиях, переходу системы ловушек в проводящее состояние посредством стохастического резонанса. Здесь возможен переход всей системы ловушек в высокопроводящее состояние за счет эффекта стохастической синхронизации, требующей наличия определенного взаимодействия между ловушками [2]. В данном случае это может быть как кулоновское взаимодействие, так и дипольное.

МОДЕЛЬ СИНХРОНИЗАЦИИ

Для моделирования синхронизации двух симметрично связанных бистабильных осцилляторов используем систему дифференциальных уравнений [2]:

$$\begin{cases} dx/dt = ax + bx^2 + cx^3 + \gamma(y - x) + A\cos(\Omega t + \phi) + \sqrt{2D}\xi_1(t) \\ dy/dt = (a + \Delta)y + by^2 + cy^3 + \gamma(x - y) + A\cos(\Omega t + \phi) + \sqrt{2D}\xi_2(t) \end{cases}$$

где $\xi_{1,2}(t)$ – функции, генерирующие белый шум, γ – коэффициент связи, x, y – обобщенная координата ловушечного состояния, характеризующая тип его потенциальной энергии, a, b, c – параметры бистабильного ловушечного центра, описывающие вид потенциальной энергии, A, Ω, φ – амплитуда, частота и фаза колебаний ловушечного центра, D – интенсивность шума, Δ – параметр расстройки частоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование электронного переключения бистабильных ловушечных состояний проводили на примере диоксида гафния: энергия термической ионизации ловушек 0,5 эВ, частота колебаний 10–12 ГГц, концентрация ловушек 10^{19} см$^{-3}$, интенсивность шума – 0,08–0,15.

При увеличении амплитуды воздействия шума до $D = 0.2$ – возникают переходы между бистабильными состояниями, а также появляется синхронизация между бистабильными центрами (см. рисунок 1). Даже при увеличенном параметре расстройки частоты (D=0.2, Δ=0.3), появляются бистабильные состояния и происходит синхронизация двух симметрично связанных бистабильных осцилляторов.

При уменьшении частоты внешнего воздействия синхронизация остается, но переходы между бистабильными состояниями происходят реже (см. рисунок 2).

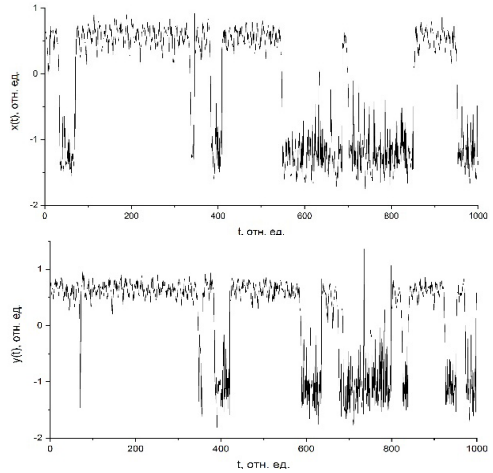


Рисунок 1. – Переключение между бистабильными состояниями и синхронизация между центрами *x* и *y*. *A* = 0,2; Δ = 0.2; *D* = 0,2; Ω = 0,5; φ = 0; γ = 0,05; *a* = 1, *b* = −1, *c* = −1

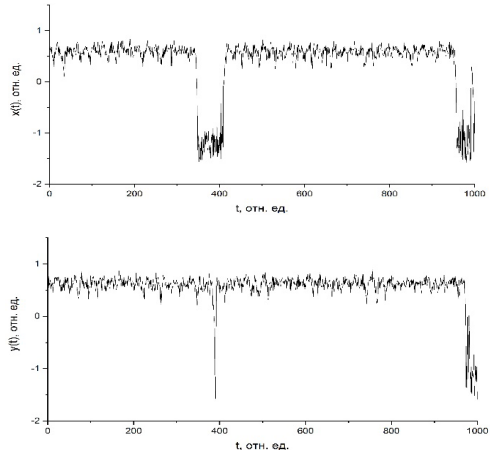


Рисунок 2. – Переключение между бистабильными состояниями и синхронизация между центрами *x* и *y*. *A* = 0,1; Δ = 0.1; *D* = 0,2; Ω = 0,3; φ = 0; γ = 0,05; *a* = 1, *b* = −1, *c* = −1

При уменьшении амплитуды внешней силы ($A = 0{,}1$) и ($D = 0{,}2$, $\Delta = 0{,}1$) через некоторое время происходит нарушение синхронизации. При этом у первого осциллятора перестают переключаться бистабильные состояния, а у второго осциллятора наоборот происходят переключения (см. рисунок 3).

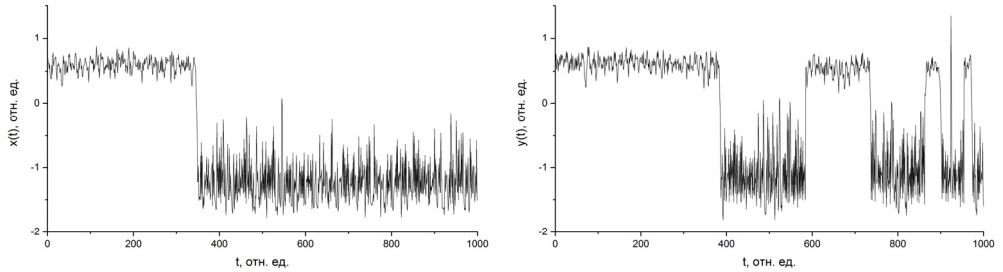


Рисунок 3. – Переключение между бистабильными состояниями и синхронизация между центрами *x* и *y*.
***A* = 0,1; Δ = 0,1; *D* = 0,2; Ω = 0,5; φ = 0; γ = 0,05; *a* = 1, *b* = −1, *c* = −1**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что воздействие шума стимулирует переключение бистабильных ловушечных состояний в диоксиде гафния в составе элемента RRAM из одного бистабильного состояния в другое за время порядка нескольких наносекунд. С увеличением интенсивности шума растет разброс значений выходного сигнала, происходит переключение и образуются метастабильные состояния. С увеличением амплитуды периодического воздействия частота переключений из одного состояния в другое растет. С ростом частоты периодического воздействия увеличивается частота переключений, а с увеличением фазы увеличивается время нахождения ловушечного центра в метастабильном состоянии. При этом происходит стохастическая синхронизация двух ловушечных состояний.

Полученные результаты могут быть использовании для разработки элементов резистивной памяти с высоким быстродействием.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Zahoor, F. Resistive Random Access Memory (RRAM): an Overview of Materials, Switching Mechanism, Performance, Multilevel Cell (mlc) Storage, Modeling, and Applications / F. Zahoor, T.Z. Azni Zulkifli, F.A. Khanday // Nanoscale Res Lett. – 2020. –V.15, № 90. – P. 1–26.
2. Стохастический резонанс как индуцированный шумом эффект увеличения степени порядка / В.С. Анищенко [и др.] // УФН. – 1999. – Т.169, № 1. – С. 7–38.

СПИН-ЗАВИСИМОЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА В УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Т. Н. Сидорова

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь, e-mail: sharsu_antea@bk.ru

Представлены результаты моделирования спин-зависимого туннелирования электронов на поверхностные состояния диоксида титана, образованные адсорбированными органическими загрязнениями. Коэффициент туннельной прозрачности для генерируемых солнечным светом электронов рассчитан с помощью разработанной модели на основе метода фазовых функций. В качестве инжектора спин-зависимых электронов в диоксид титана в структуре используется пленка ферромагнетика. Показано, что величина спиновой поляризации электронов на поверхностных состояниях достигает значения до 25 %, что может способствовать реализации процессов спинового катализа очистки от органических загрязнений.

Ключевые слова: туннелирование; коэффициент туннельной прозрачности; диоксид титана; поверхностные состояния.

SPIN-DEPENDENT TUNNELING TO THE SURFACE STATES OF THE TITANIUM DIOXIDE

T. N. Sidorova

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P.Brouki, 6, 220013, Minsk, Belarus
Corresponding author: T. N. Sidorova (sharsu_antea@bk.ru)

A simulation of spin-dependent tunneling of electrons to the surface states of the titanium dioxide, which are created by the adsorbed organic impurities is performed. Coefficient of tunneling transparency for the generated by the sunlight electrons is calculated by the model based on phase function method. As injector of spin-dependent electrons to the titanium dioxide in the structure a film of the ferromagnetic is used. It is shown that value of electron spin polarization on the surface states reach a value up to 25 %. It can help in the realization of process of the spin catalysis peeling from the organic impurities.

Key words: tunneling; tunneling transmission coefficient; titanium dioxide; surface states.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана является востребованным материалом для фотовольтаики и систем очистки от органических загрязнений [1]. Он обладает широкой запрещенной зоной (3.1–3.5 эВ) и его прямое использование ограничивается ультрафиолетовым диапазоном солнечного света [2–4]. Поэтому большой интерес находят гетероструктуры, в состав которых входит диоксид титана наряду с другими полупроводниками, имеющими меньшую ширину запрещенной зоны, например, кремнием. Это позволяет использовать каталитические свойства диоксида титана в видимой части спектра солнечного излучения. В данной работе рассматриваются процессы, происходящие в гетероструктуре TiO_2/Co/Si (Si – подложка, TiO_2 – пленка нанометровой толщины, в

качестве источника спин-поляризованных электронов применяется пленка Co между кремнием и TiO_2). Генерированные электронно-дырочные пары в кремнии разделяются в гетеропереходе за счет потенциальных барьеров.

Взаимодействуя с реагирующей системой, спиновый катализатор обобществляет свой спин со спином реагирующей системы. В такой обобщённой спиновой системе ранее закрытые реакционные каналы становятся открытыми, т.е. разрешенными по спину.

Схема рассматриваемого процесса показана на рис. 1. Дырки, фотогенерируемые в кремнии, отталкиваются от потенциального барьера на границе с кобальтом и рекомбинируют с электронами в кремнии. Электроны, генерируемые в кремнии, ввиду отсутствия потенциального барьера на границе с кобальтом переходят в него. Далее электроны, приобретая определенную спиновую поляризацию в Co, переходят в TiO_2 и далее на его поверхностные состояния. На своем пути к границе раздела между структурой и окружающей ее газовой (или жидкой) средой они встречают потенциальный барьер из поверхностных состояний, образованных адсорбированными на поверхности TiO_2 примесями. В общем случае он имеет достаточно сложную форму. Здесь каждый локальный энергетический максимум соответствует определенному поверхностному состоянию, а потенциальные ямы между максимумами отражают возможность перехода электронов из одного поверхностного состояния в другое.

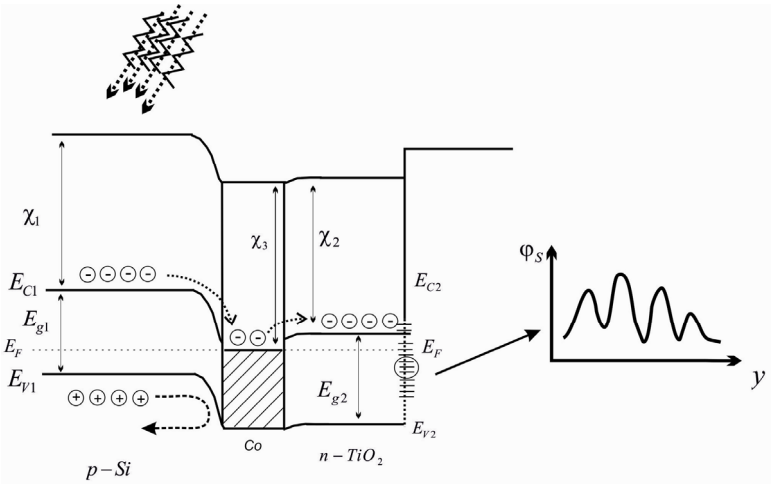


Рисунок 1. – Потенциальная диаграмма структуры TiO_2/Si с учетом поверхностных состояний на TiO_2. На рисунке показаны E_{C1}, E_{C2} – дно зоны проводимости, E_{V1}, E_{V2} – потолок валентной зоны, E_{g1}, E_{g2} – ширина запрещенной зоны *p*-Si и *n*-TiO_2 соответственно, E_F – уровень Ферми, χ_1, χ_2, χ_3 — сродство к электрону

При наличии спиновой поляризации электроны с различной ориентацией спина приобретают селективность в процессах туннелирования и процессах взаимодействия с органическими комплексами на поверхности TiO_2, что позволяет реализоваться процессам спинового катализа.

МОДЕЛЬ

Для расчетов коэффициента туннельной прозрачности потенциальных барьеров нами разработана модель на основе метода фазовых функций (МФФ) [5]. Для моде-

лирования спин-зависимых коэффициентов прохождения мы используем квазиодномерное уравнение Шредингера для каждой спиновой компоненты в виде:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*_{\uparrow\downarrow}}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\hbar^2 k^2_{\uparrow\downarrow}}{2m^*_{\uparrow\downarrow}}+U_0-h_0\sigma-qV_p(x)-q\varphi(x)\pm V_{sc}(x)\right]\psi_{\uparrow\downarrow}(x)=E\psi_{\uparrow\downarrow}(x)\,, \qquad (1)$$

где x – координата направления туннелирования, V_{sc} – потенциал рассеяния, $q = 1{,}6\cdot10^{-19}$ Кл – элементарный заряд, $\psi_{\uparrow\downarrow}(x)$ – волновая функция, $V_p > 0$ – потенциал, обусловленный внешним электрическим полем на поверхности TiO_2, $m^* = 9{,}11\cdot10^{-31}$ кг и E – эффективная масса и энергия туннелирующего электрона, $q\varphi(x)$ – потенциальная энергия, U_0 – максимальная высота потенциального барьера на поверхности TiO_2 для электронов из зоны проводимости, $\hbar$ – постоянная Планка. Согласно методу фазовых функций [5], уравнение для функции отражения $B(x)$ от потенциального барьера имеет вид:

$$\frac{dB_{\uparrow\downarrow}(x)}{dx}=-\frac{U_{eff}(x)}{2ik_{\uparrow\downarrow}}\left[\exp(ik_{\uparrow\downarrow}x)+B_{\uparrow\downarrow}(x)\exp(-ik_{\uparrow\downarrow}x)\right]^2, \qquad (2)$$

с граничным условием $B_{\uparrow\downarrow}(x\to+\infty)=0$, где $k_{\uparrow\downarrow}=\sqrt{2m^*_{\uparrow\downarrow}(E\pm h_0\sigma)/\hbar^2}$ – волновой вектор туннелирующих электронов, $\sigma = \pm1$ – индекс спина (спин-вверх и спин-вниз); $h_0 = 1$–2 эВ – молекулярное поле в ферромагнетике, d – ширина туннельного барьера, U_{eff} – эффективный потенциал. Принимая, что $B(x) = a(x) + i\,b(x)$ и разлагая $\exp(\pm ikx)$, получим следующую систему уравнений для нахождения компонент функции отражения:

$$\frac{da_{\uparrow\downarrow}(x)}{dx}=\frac{U_{eff}(x)}{2k_{\uparrow\downarrow}}\left[-\sin(2k_{\uparrow\downarrow}x)-2b_{\uparrow\downarrow}+(a^2_{\uparrow\downarrow}-b^2_{\uparrow\downarrow})\sin(2k_{\uparrow\downarrow}x)-2a_{\uparrow\downarrow}b_{\uparrow\downarrow}\cos(2k_{\uparrow\downarrow}x)\right], \qquad (3)$$

$$\frac{db_{\uparrow\downarrow}(x)}{dx}=\frac{U_{eff}(x)}{2k_{\uparrow\downarrow}}\left[\cos(2k_{\uparrow\downarrow}x)+2a_{\uparrow\downarrow}+(a^2_{\uparrow\downarrow}-b^2_{\uparrow\downarrow})\cos(2k_{\uparrow\downarrow}x)-2a_{\uparrow\downarrow}b_{\uparrow\downarrow}\sin(2k_{\uparrow\downarrow}x)\right], \qquad (4)$$

Коэффициент туннельного прохождения через барьер равен:

$$D_{\uparrow\downarrow}=\exp\left[\frac{1}{k_{\uparrow\downarrow}}\int_a^b U_{eff}(x)\left[b_{\uparrow\downarrow}(x)\cos(2k_{\uparrow\downarrow}x)-a_{\uparrow\downarrow}(x)\sin(2k_{\uparrow\downarrow}x)\right]dx\right]. \qquad (5)$$

Система уравнений (3)–(5) позволяет рассчитать коэффициент туннельной прозрачности $D(E)$ при туннелировании электронов, генерированных солнечным светом на поверхностные состояния.

Степень спиновой поляризации электронов на поверхностных состояниях определяется разницей значений волнового вектора на уровне Ферми для электронов спин-вверх и спин-вниз. Ее величину находим из выражения:

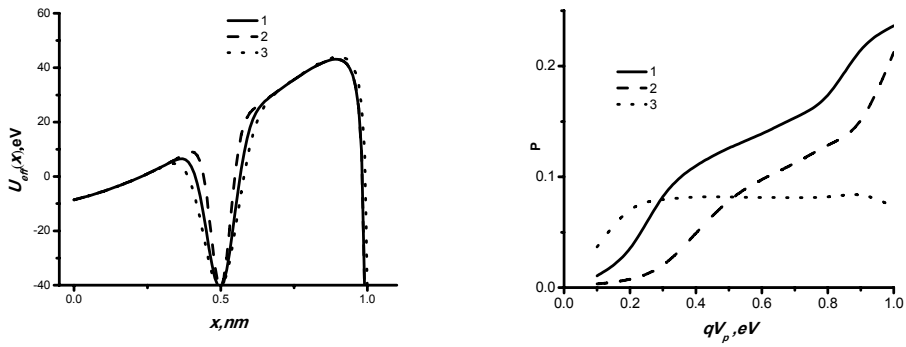
$$P=\frac{|D_\uparrow - D_\downarrow|}{D_\uparrow + D_\downarrow}, \qquad (6)$$

где $D_\uparrow$ и $D_\downarrow$ – туннельная прозрачность для электронов спин-вверх и спин-вниз соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для расчетов мы используем потенциальный рельеф, состоящий из 2-х потенциальных барьеров и потенциальной ямы между ними (рис. 2, *а*). Параметры расчёта:

ширина туннельного барьера $d = 0.5$ нм, $qV_p = 0{,}1$–1 эВ, высота потенциального барьера $U_0 = 120$ эВ. Рис. 2б иллюстрирует зависимость величины степени поляризации от приложенного потенциала для различных форм потенциального рельефа. Как видно характер зависимостей может кардинально меняться в зависимости от ширины потенциальной ямы (0,1, 0,15 и 0,2 нм для профилей 2, 1 и 3 соответственно). В случае меньшей ширины потенциальной ямы между двумя барьерами степень поляризации меняется относительно линейно. При незначительном изменении ширины потенциальной ямы качественно зависимость $P(qV_p)$ не изменяется (рис. 2, *б*, линии *1* и *2*).



а *б*

Рисунок 2. – *а* – Форма потенциального рельефа на поверхности структуры, *б* – величина степени поляризации от приложенного потенциала в зависимости от формы потенциального рельефа

Однако при дальнейшем увеличении ширины потенциальной ямы наблюдается иной характер зависимостей – при $qV_p = 0{,}2$ эВ появляется область насыщения (рис. 2, б, линия *3*). Величина степени поляризации остается постоянной ($P = 7{,}5$ %) вплоть до момента, когда приложенный потенциал достигает значения 0,9 эВ, после чего начинает постепенно падать. Таким образом, при изменении $qV_p = 0$–1,0 эВ величина спиновой поляризации P электронов на поверхностных состояниях изменяется от 0,1 до 25 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена зависимость степени поляризации электронов на поверхности от приложенного напряжения. Данная зависимость была рассмотрена для потенциального рельефа, состоящего из двух потенциальных барьеров, разделенных потенциальной ямой. Для относительно узкой ямы величина спиновой поляризации растет почти линейно с ростом приложенного напряжения. Однако с увеличением ширины потенциальной ямы зависимость спиновой поляризации от приложенного напряжения насыщается. Область насыщения наступает при небольшом значении qV_p равном 0,2 эВ, а при $qV_p = 0{,}9$ эВ величина P начинает уменьшаться. Такое поведение объясняется резонансным прохождением электронов через дискретные уровни в квантовой яме и интерференцией электронных волн, отражённых от второго барьера.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Константинова, Е. А. Наноматериалы на основе диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью / Е.А. Константинова, М.П. Кушников // Российские нанотехнологии, 2019. – Т. 14, № 5–6. – С. 3–10.
2. Antireflecting–passivating dielectric films on crystalline silicon solar cells for space applications / M. Barrera [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2008. – Vol. 92, № 9. – P. 1115–1122.
3. Nanostructured materials for solar energy conversion / Ed. by T. Soga. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – P. 200–216.
4. Electrical and photoelectrical properties of photosensitive heterojunctions *n*-TiO_2/*p*-CdTe / V.V. Brus [et al.] // Semicond. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 26, № 12. – P. 125006.
5. Бабиков, В.В. Метод фазовых функций в квантовой механике / В.В. Бабиков. – Москва: Наука, 1976. – 288 с.

ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОТРИОДА С КАТОДОМ СПИНДТА

Н. Ф. Столяр

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П.Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: n.stolyar@list.ru

Представлены результаты моделирования вольт-амперной характеристики нанотриода с катодом Спинда. Получено оценочное значение предельной плотности тока автоэлектронной эмиссии, при которой катод обладает тепловой устойчивостью. Приведены результаты сравнения вольт-амперных характеристик нанотриодов с медным и платиновым катодами. Произведены расчеты коэффициента усиления для нанотриода при предельно возможных для него плотностях тока.

Ключевые слова: катод Спиндта; вакуумная наноэлектроника; автоэлектронная эмиссия; тепловая устойчивость.

CURRENT–VOLTAGE CHARACTERISTICS OF NANOTRIODE WITH SPINDT CATHODE

N. F. Stoliar

Belarus State University of Informatics and Radioelectronics, P.Brovka str. 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: N. F. Stoliar (n.stolyar@list.ru)

Modeling of current-voltage characteristic of nanotriode with Spindt cathode is shown. Estimated value of limiting current density of field emission when cathode has heat stability was calculated. Comparison of current-voltage characteristic of nano triodes with cooper and platina cathodes is given. Coefficient of gain of triode on ultimate possible values of current density was calculated.

Key words: Spindt cathode; vacuum nanoelectronics; field emission; thermal stability.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день перспективным направлением развития электроники является вакуумная наноэлектроника, которая представляет собой симбиоз вакуумной и

полупроводниковой электроники. Основная идея заключается в создании приборов с основными элементами электронной лампы по полупроводниковой технологии, где генерация носителей заряда главным образом происходит посредством автоэлектронной эмиссии. При этом перенос носителей заряда должен производиться путем баллистического транспорта. Если для обеспечения баллистического транспорта для вакуумных микротриодов необходимо поддерживать низкое атмосферное давление (технический вакуум), то для наноразмерных приборов, где расстояния между электродами меньше величины свободного пробега носителя заряда, особых атмосферных условий создавать не нужно.

Приборы микро- и наноэлектроники обладают высокой радиационной и термической стойкостью. Малое расстояние между электродами и баллистический транспорт носителей заряда позволяют создавать приборы со сверхвысоким быстродействием. На данный момент созданы успешно работающие прототипы мироэлектронных приборов, в частности хорошо изучены матрицы катодов Спиндта [1–2]. Вместе с тем существует мало работ, где были бы описаны свойства наноразмерных катодов Спиндта. Поэтому цель данной работы состоит в моделировании вольт-амперных характеристик нанотриода с катодами Спиндта.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОДЕЛЬ

Моделируемый прибор состоит: из катода, помещенного в вытравленное гнездо в диэлектрической подложке; управляющего электрода (управляющая сетка), который окружает катод кольцом; анода, представляющего собой проводящую пленку, на которую подается необходимый потенциал (рисунок 1).

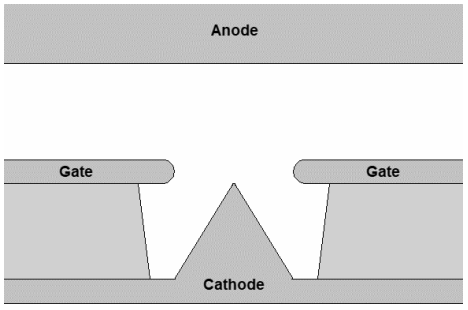


Рисунок 1. – Структура нанотриода

Расстояние между вершиной катода и анодом составило 10 нм, радиус скругления катода – 0,1 нм.

С помощью программного пакета COMSOL Multuphisics был произведен расчет распределения напряженности электрического поля E при заданных потенциалах на электродах структуры:

$$E = -\nabla\phi . \tag{1}$$

Известно, что возле катода происходит локальное усиление напряженности электрического поля, которое определяется геометрией катода. Электрическое поле в результате локального усиления может увеличиться на несколько порядков [3]. Для определения локальной напряженности поля $E_{\text{лок}}$ был использован коэффициент усиления γ:

$$E_{\text{лок}} = \gamma \cdot E . \tag{2}$$

Для определения коэффициента усиления была использована гиперболическая аппроксимация, где острие катода представляется гиперболоидом вращения [3]:

$$\gamma = \frac{2h / r}{\log(4h / r)} , \tag{3}$$

где h – высота катода, а r – радиус скругления катода. В результате, для описанной структуры коэффициент усиления поля γ составил 64.

Зная локальную напряженность поля, по формуле Фаулера-Нордгейма были произведены расчеты зависимости плотности автоэмиссионного тока от поданных потенциалов на электроды прибора [4, 5]:

$$J = \frac{A \cdot E^2}{\varphi} \cdot \exp\left[-\frac{B \cdot \varphi^{3/2}}{E} \cdot v(E) \right], \tag{4}$$

$$v(E) = 0,955 - 1,03 \cdot C \cdot \frac{E}{\varphi^2}, \tag{5}$$

где A, B и C – постоянные величины, которые соответственно равны $A = 1,54 \cdot 10^{-6}$ А·эВ·В$^{-2}$, $B = 6,83 \cdot 10^{9}$ эВ$^{-3/2}$·В·м$^{-1}$, $C = 1,48 \cdot 10^{-9}$ эВ·м·В$^{-1}$; ϕ – работа выхода электронов из материала катода в эВ.

В ходе расчетов была учтена предельная плотность тока автоэлектронной эмиссии, при которой катод может работать не разрушаясь от теплового воздействия. Критерий отсутствия тепловой неустойчивости для катода конической геометрии выражается формулой [6]:

$$J \cdot r \le \frac{\sin(\theta)}{1 - r / r_0} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{\chi}}, \tag{6}$$

где θ – полуугол раствора конуса, r_0 – радиус основания конуса, λ – коэффициент теплопроводности материала катода, χ – удельное сопротивление материала катода.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Были произведены расчеты для приборов, где для катода в качестве материала рассматривались медь (Cu) и платина (Pt). При моделировании катод считался заземленным с равным нулю потеницалом. На рисунке 2 представлены полученные зависимости плотности автоэмиссионного тока от потенциалов на аноде и управляющей сетке при изготовлении катода из платины (ϕ = 5,32 эВ).

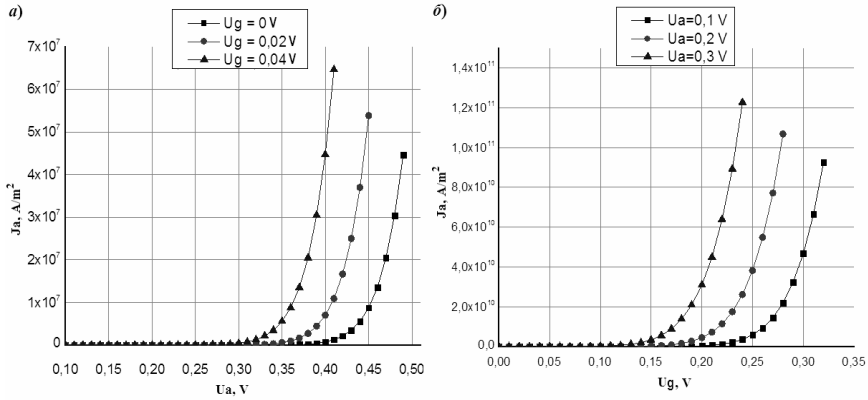


Рисунок 2. – *а* – Зависимость плотности автоэмиссионного тока от потенциала на аноде (анодная характеристика); *б* – зависимость плотности тока от потенциала на управляющей сетке (сеточная характеристика)

Как можно заметить из полученных графиков, плотность сгенерированного тока увеличивается при увеличении потенциала на управляющей сетке или аноде. Учитывая критерий тепловой неустойчивости катода, прибор не следует использовать при

напряженности электрического поля порядка более 10^{11} В/м. Это значит, что при подаче на управляющую сетку потенциала в U_g = 0,24 В, а на анод U_a = 0,3 В, прибор будет действовать на пределе своих возможностей, а плотность тока на вершине катода составит более $1{,}27 \cdot 10^{11}$ А/м^2.

Из графика для сеточной характеристики определили пороговое напряжение на управляющем электроде, при котором происходит "открытие" триода для прохождения через него тока. При U_a = 0,1 В пороговое напряжение на сетке составляет приметно 0,23 В. При увеличении потенциала на аноде на каждые 0,1 В пороговое напряжение снижается примерно на 0,5 В.

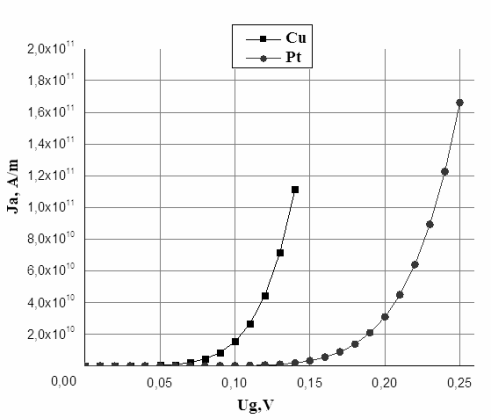


Рисунок 3. – Зависимость плотности тока от потенциала, поданного на управляющую сетку, для платинового и медного катода при U_a = 0,3 В

Также были произведены расчеты для прибора с такой же геометрией, но для медного катода (ϕ = 4,36 эВ). Сравнительный график сеточных характеристик приборов с платиновым и медным катодом представлен на рисунке 3.

Так как работа выхода у меди меньше, чем у платины, можно заключить, что при тех же прикладываемых потенциалах на электроды прибора плотность тока с медном катодом будет выше. Так при U_a = 0,3 В пороговое напряжение на сетке для медного катода составит 0,08 В, в то время как для платинового это значение 0,13 В. Вместе с тем, учитывая критерий тепловой неустойчивости, предельная плотность тока, при которой может работать медный катод, составляет $8{,}16 \cdot 10^{10}$ А/м^2. Для платинового катода максимальная величина плотности тока составляет $14{,}46 \cdot 10^{10}$ А/м^2, что в 1,77 раз больше.

В области максимально допустимых плотностей тока для медного и платинового катодов, были расчитаны коэффициенты усиления прибора. Для прибора с медным катодом коэффициент усиления k составил 24,62, с платиновым катодом – 206,13.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были рассчитаны вольт-амперные характеристики для нанотриода с катодом Спинтда. Показано, что для приборов такого типа не желательно устанавливать режим работы, при котором плотность тока составит больше 10^{11} А/м^2, которая достигается при напряженности электрического поля на вершине катода более $8{,}5 \cdot 10^9$ В/м. При анодном напряжении 0,3 В пороговое напряжение на управляющей сетке для медного катода составит 0,08 В, для платинового – 0,13 В. Коэффициент усиления при максимально предельных плотностях тока для медного катода составляет k = 24,62, а для платинового k = 206,13.

Из всего вышеперечисленного можно сделать вывод, что нанотриоды с медными катодами более чувствительны к изменениям потенциалов на управляющих электродах, а значит лучше подходят для создания логических или переключающих устройств. В то же время нанотриоды с платиновыми катодами могут работать при более высокой плотности автоэмиссионного тока, благодаря чему можно достичь достаточно большого коэффициента усиления. Это позволит использовать такие приборы в качестве усилителей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Острийные эмиттеры электронов микроприборов и конструктивно-технологические особенности их изготовления/ Н.Н. Балан [и др.] // Вестник науки Сибири – 2012.– № 3.– С. 89–98.
2. Трубецков Д.И. Вакуумная микроэлектроника. // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 4. – С. 58–64.
3. Debabrata Biswas, A universal formula for the field enhancement factor // Physics of Plasmas– 2018.– 043113.
4. Батраков А.В. Эмиссионная электроника / А.В.Батраков – Томск: Издательство Томского государственного университета, 2008. – С. 82–85.
5. Оценка характеристик автоэмиссионных наноструктур на основе кремния и карбида кремния / А.М. Светличный [и др.] // Известия ЮФУ. Технические науки – 2011. - С. 27–34.
6. Литвинов Е.А., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И., Автоэмиссионные и взрывоэмиссионные процессы при вакуумных разрядах // Успехи физических наук. – 1983. – Т. 139. – Вып. 2. – С. 266-272.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК СПЛАВОВ Al–Mn И Al–Ni НА СТЕКЛЯННЫХ ПОДЛОЖКАХ

И. И. Ташлыкова-Бушкевич[1], А. С. Измайлович[1], И. А. Столяр[2], В. А. Денисов[1], А. В. Деркач[1]

[1)] Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, 220013, Минск, Беларусь, e-mail: iya.itb@bsuir.by
[2)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220050, Минск, Беларусь

Методами сканирующей зондовой микроскопии и растровой электронной микроскопии исследована наноструктура поверхности пленок сплавов Al–2,1 ат. % Mn и Al–1,4 ат. % Ni, сформированных осаждением покрытия на стеклянную подложку при ассистировании собственными ионами. Установлено, что при легировании алюминия степень морфологической неоднородности поверхности пленок снижается. Обнаружено, что параметры шероховатости пленок коррелируют с размером и плотностью микрочастиц капельной фракции.

Ключевые слова: ионно-ассистированное осаждение; сканирующая зондовая микроскопия; растровая электронная микроскопия; сплавы Al–Mn; сплавы Al–Ni.

STUDY OF SURFACE NANOSTRUCTURE OF THIN FILMS OF Al–Mn AND Al–Ni ALLOYS ON GLASS SUBSTRATES

I. I. Tashlykova-Bushkevich[1], A. S. Izmailovich[1], I. A. Stoliar[2], V. A. Denisov[1], A. V. Derkach[1]

[1)] Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki str. 6, 220013 Minsk, Belarus
[2)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: I. I. Tashlykova-Bushkevich (iya.itb@bsuir.by)

Surface nanostructure of films of Al–2.1 at.% Mn and Al–1.4 at.% Ni alloys has been investigated by means of scanning probe microscopy and scanning electron microscopy. It

is obtained that alloying of aluminum results in the reduction of the level of surface morphological heterogeneity of films. Roughness parameters of films are correlated with size and density of microparticles of droplet fraction.

Key words: ion-assisted deposition; scanning probe microscopy; scanning electron microscopy; Al–Mn alloys; Al–Ni alloys.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время тонкие пленки металлов, сформированные с помощью технологий ионно-ассистированного нанесения тонкопленочных покрытий [1] приобрели широкое распространение в качестве светоотражающих, упрочняющих, проводящих и диэлектрических покрытий в микроэлектронной промышленности, а также при создании определенных устройств наноэлектроники. Целью данной работы является изучение наноструктуры поверхности пленок сплавов Al–2,1 ат. % Mn и Al–1,4 ат. % Ni на стекле, полученных методом осаждения при ассистировании собственными ионами (ОПАСИ) [2], когда при осаждении нейтральной фракции металла формирующаяся пленка облучается ионами ионизированной фракции металла. Выбор сплавов Al–Mn и Al–Ni обусловлен перспективностью расширения области применения материалов на основе Al в нанотехнологиях, а также в качестве оптических пленок металлов на стекле для устройств современной электроники и приборов солнечной фотоэнергетики.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Ионно-ассистированное нанесение пленок алюминия (99,995) и его сплавов Al–2,1 ат. % Mn и Al–1,4 ат. % Ni было выполнено с помощью резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы ($P = 10^{-2}$ Па) при ускоряющем напряжении $U = 3{,}0$ кВ, силе ионного тока ~ 100 мкА и плотности 5,1 мкА/см$^{-2}$. Время осаждения покрытий составляло 10 ч, 6 ч и 9,1 ч соответственно при скорости осаждения ~ 0,1–0,2 нм/мин. Изучение структуры пленок проводилось с помощью сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) на атомно-силовом микроскопе NT-206 и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе марки LEO1455VP с приставкой "HKL CHANNEL5". В качестве определяющих топографию параметров были выбраны амплитудные параметры профиля шероховатости (R_a, R_q, R_z), шаговый параметр S, а также исследовательский гибридный коэффициент $k = R_z / S$ [3] для оценки изменения формы неровностей профиля нанорельефа. Определение среднего размера $\overline{D}$, объемной доли V и удельной поверхности границ $S_{\text{уд}}$ микрочастиц капельной фракции в образцах было произведено методом секущих.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ СЗМ изображений поверхности стеклянной подложки, а также осажденных тонких пленок Al и сплавов Al–1,4 ат. % Ni и Al–2,1 ат. % Mn, позволил построить гистограммы распределения локальных максимумов и минимумов на поверхности пленок. Получено, что в результате ионно-ассистированного нанесения пленок на стекло формируются поверхности, шероховатость которых определяется неровностями различного геометрического типа с разной степенью однородности в зависимости от элементного состава образцов и времени осаждения. Параметры, характеризующие морфологические особенности поверхности стекла и пленок,

указаны в табл. Установлено, что гистограммы распределения высот/впадин нанорельефа пленок относительно средней линии поверхности унимодальны, поскольку имеют ярко выраженный максимум, и по форме близки к распределению Гаусса. В частности, среднеквадратичная шероховатость R_q, характеризующая ширину гистограммы распределения высот/впадин, тем больше, чем грубее поверхность пленки.

Таблица

Значения параметров, описывающих морфологию и топографию стеклянной подложки, пленок Al и его сплавов Al–Ni и Al–Mn, осажденных на стекло

Образец	t, ч	R_a, нм	R_q, нм	k, 10^{-2}	$\overline{D}$, мкм	V, %	$S_{\text{уд}}$, 10^{-2} мкм$^{-1}$
Стеклянная подложка	–	0,17	0,22	0,04	–	-	-
Al (99,995)	10,0	31,51	51,52	2,53	0,88	5,45	20,21
Al–1,4 ат. % Ni	6,0	17,09	30,69	2,26	0,46	1,77	12,68
Al–2,1 ат. % Mn	9,1	23,87	39,92	3,19	0,96	3,82	13,01

При анализе РЭМ изображений тонких пленок Al и сплавов Al–1,4 ат. % Ni и Al–2,1 ат. % Mn, осажденных на стекло, получено, что данные пленки представляют собой сплошные покрытия без наличия деформаций, однако вследствие характерной шероховатости, проявляется островковый характер поверхности пленок. На поверхности пленок присутствуют микрочастицы капельной фракции из наносимого покрытия. Большинство микрочастиц имеет сферическую форму. Выявлено, что при одинаковом значении $S_{\text{уд}}$ микрочастицы на поверхности пленки сплава Al–Mn, объемная доля которых составляет 3,8%, имеют больший средний диаметр по сравнению с пленкой сплава Al–Ni, где V микрочастиц в ~2 раза меньше. Это свидетельствует о меньшей поверхностной плотности микрочастиц капельной фракции на пленке сплава Al–Mn в том числе из-за замуровывания ранее осажденных микрочастиц по мере роста покрытия при больших временах нанесения пленок. Установлено, что кривые частот распределения размеров микрочастиц, количество которых уменьшается с увеличением их диаметров, демонстрируют отчетливое положительное отклонение от нормального закона и удовлетворительно описываются логнормальными кривыми.

Как следует из табл., наноструктура поверхности пленок на стекле заметно изменяется при легировании Al. Неравномерность заполнения впадин и выступов исходного рельефа стеклянной подложки на начальном этапе осаждения пленки Al приводит к тому, что, если среднеарифметическая шероховатость R_a стеклянной подложки равна 0,17 нм, то для пленки Al величина R_a составляет 31,51 нм. Сравнение значений параметров, характеризующих амплитуты шероховатости пленок в табл., показывает, что в результате легирования Al степень морфологической неоднородности поверхности сплавов снижается. Дополнительно определено отсутствие линейной зависимости гибридного параметра k от R_a при том, что оба параметра R_a и R_z, как известно, линейно коррелируют. Это указывает в частности на то, что в случае осажения сплава Al–Mn расстояние между выступами неровностей профиля рельефа уменьшается по сравнению с остальными пленками.

Формирование тонкопленочных покрытий в настоящей работе было выполнено методом ОПАСИ, отличительным преимуществом которого является применение ионов осажаемого металла в качестве ассистирующих ионов. Морфология поверхности пленок, осаждаемых ионно-плазменным напылением, играет исключительно важную роль для управления комплексом поверхностных свойств покрытий, которые определяются не столько характеристиками материала в целом, сколько свойствами и структурой приповерхностных слоев системы покрытие/подложка как в нано-, так и субмикромасштабе. Обнаруженные в данной работе закономерности структурообразования пленок Al при его легировании указывают на перспективность продолжения исследования взаимосвязи параметров шероховатости с физико-химическими свойствами сформированных при гиперскоростной кристаллизации пленок на стеклянных подложках путем модифицирования состава покрытий и условий ионно-ассистированного осаждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования наноструктуры поверхности пленок Al и его сплавов с Mn и Ni определены параметры шероховатости и закономерности частотных распределений микрочастиц капельной фракции по размерам для покрытий, сформированных на стеклянных подложках осаждением при ионном ассистировании. Обнаружено, что степень морфологической неоднородности поверхности пленок сплавов Al снижается по сравнению с пленками чистого Al. Гистограммы распределения высот/впадин пленок относительно средней линии поверхности унимодальны и по форме удовлетворительно описываются распределением Гаусса. Частотные распределения микрокапельной фракции по размерам имеют логнормальный характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (2016–2020 гг., подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.40, № ГР 20161123). Авторы благодарны О. Г. Бобровичу (БГТУ), С. В. Гусаковой (БГУ) и Ю. С. Яковенко (БГПУ) за помощь при получении образцов методом ОПАСИ и проведении СЗМ и РЭМ измерений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Thin-film coating; historical evolution, conventional deposition technologies, stress-state micro/nano-level measurement/models and prospects projection: a critical review / S. O. Mbam [et al.] // Mater. Res. Express. – 2019. – V. 6, № 12. – P. 122001-1–122001-73.
2. Способ нанесения покрытий: пат. BY 2324 / И. С. Ташлыков, И. М. Белый. – Опубл. 16.03.1998.
3. Закономерности формирования тонких металлических пленок на стекле при ионно-ассистированном осаждении / И. И. Ташлыкова-Бушкевич [и др.] // Материалы и структуры современной электроники : матер. VIII Междунар. науч. конф., 10-12 окт., 2018 / редкол.: В. Б. Оджаев [и др.]. – Минск : БГУ, 2018. – С. 117–122.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРКАСНЫХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ЭЛЕКТРОНИКИ

А. С. Тимоненкова[1], Т. Г. Шутова[2], В. В. Паньков[1]

[1)] Белорусский государственный университет, просп. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: alinatimon16@gmail.com
[2)] ГНУ "Институт химии новых материалов НАН Беларуси", ул. Ф. Скорины, 36, 220141 Минск, Беларусь

Композитные частицы – металлорганический координационный полимер / магнетит – со структурой ядро–оболочка получены методом послойной сборки, который позволяет контролировать количество магнетита, адсорбируемого на поверхности частиц фумарата алюминия (Basolite A520), и, следовательно, количество магнитной фазы в композите, изменяя число бислоев и используя полиэлектролиты различного строения. Новый материал позволит повысить эффективность охлаждения при испарении воды покрытием на основе каркасных металлорганических полимеров.

Ключевые слова: магнитные композиты; металлорганические координационные полимеры; метод послойной сборки.

COMPOSITE MATERIALS BASED ON METAL-ORGANIC FRAMEWORKS FOR ELECTRONIC DEVICES

A. S. Tsimanenkava[1], T. G. Shutava[2], V. V. Pankov[1]

[1)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
[2)] SSI «Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus», F.Skaryny St., 36, 220141 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. S. Tsimanenkava (alinatimon16@gmail.com)

Composite particles of metal-organic framework / magnetite with a core-shell structure were obtained by layer-by-layer assembly which enables control over the amount of magnetite adsorbed on the surface of aluminum fumarate (Basolite A520) particles, and consequently over the amount of magnetic phase in the composite by changing the number of bilayers and using polyelectrolytes of various structures. The new material will improve the efficiency of water evaporation cooling for a coating based on metal-organic frameworks.

Key words: magnetic composites; metal-organic frameworks; layer-by-layer assembly method.

ВВЕДЕНИЕ

Перегрев электронных компонентов негативно влияет на надежность их функционирования. Постоянное совершенствование устройств электроники и повышение уровня интегрирования требует разработки эффективных способов отвода тепла. Основные надежды сейчас связаны с имеющимися покрытиями, действующими на основе фазовых переходов, например, плавления и кристаллизации, в ходе которых выделяется и поглощается теплота. Это покрытия на основе парафинов, жирных кислот, гидратов солей, которые поглощают скрытое тепло во время плавления. Одна-

ко такие традиционные материалы с фазовым переходом имеют относительно низкие значения энтальпии, что влияет на их эффективность. Новая стратегия охлаждения заключается в организации терморегулирования с использованием твердых сорбентов, которые могут впитывать влагу из атмосферы и впоследствии высвобождать ее при нагреве до температуры около 50 °С [1]. В результате этого процесса поглощается большое количество тепла, что и предохраняет устройство от перегрева. В качестве сорбентов предлагается использовать каркасные металлорганические полимеры.

Настоящее исследование посвящено разработке нового композиционного материала, состоящего из каркасного металлорганического соединения с наночастицами магнетита. Воздействие на такой материал СВЧ излучения дает несколько преимуществ. Во-первых, в этом случае можно управлять локальным разогревом наночастиц, а, следовательно, процессом нагрева охлаждающего покрытия, например, начинать его раньше, чем наступает перегрев электронных компонентов. Во-вторых, локальное повышение температуры на частицах магнетита, находящихся внутри покрытия, значительно увеличивает эффективность процесса охлаждения при испарении влаги покрытием, представляющим собой композит – металлорганический координационный полимер/магнетит.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Магнетит синтезировали методом соосаждения солей железа (II) и (III) [2]. Магнетит стабилизировали цитрат ионами. Композитные микрочастицы металлорганического координационного полимера Basolite A520, покрытые оболочкой, состоящей из 6 бислоев полиэлектролит/магнетит, получали методом послойной сборки [3]. Выбранное число бислоев минимально для проявления свойств оболочки. Порошок Basolite A520 (20 мг) диспергировали ультразвуком в 18 мл дистилированной воды в течение 20 с, добавляли 2 мл раствора полистиролсульфоната (ПСС) с концентрацией 10 мг/мл и обрабатывали ультразвуком 1 мин. Микрочастицы с оболочкой отделяли от избытка полиэлектролита центрифугированием. Затем цикл повторяли, используя растворы полиэтиленимина (ПЭИ, 70 кДа) или Fe_3O_4 для получения 6 бислоев. Выход близок к 80 %, что связано с небольшими потерями мелких частиц композита в каждом цикле центрифугирования. Порошок Basolite A520 диспергировали при помощи ультразвуковой ванны ТТЦ-5,7 (Сапфир, Россия) с рабочей частотой 35 кГц .

ИК-спектры микрочастиц Fe_3O_4, BasoliteA520 и Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe_3O_4)$_6$. получали на приборе Tensor 27 (Bruker, США) в таблетках бромистого калия. Сканирующий электронный микроскоп LEO 1420 использовали для характеристики морфологии образцов. Дзета (ζ)-потенциал и размеры частиц Basolite A520/ПСС исследовали на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания). Закономерности формирования оболочек (ПЭИ/Fe_3O_4)$_n$ на планарной поверхности изучали на спектрофлуориметре СМ2203 (Solar, Беларусь). Предварительно гидрофилизированную стеклянную подложку погружали на 10 мин в раствор поликатиона (ПЭИ, полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДДА, 200 кДа) или хитозана (450 кДа) с концентрацией 1 мг/мл, а затем промывали водой. Затем подложку помещали в дисперсию магнетита (1 мг/мл) на 10 мин и снова тщательно промывали водой. Для получения покрытия (поликатион/Fe_3O_4)$_n$ адсорбцию слоев повторяли *n* раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения композитных частиц со структурой ядро-оболочка был выбран металлорганический полимер Basolite A520, химически представляющий собой фумарат алюминия и обладающий высокой удельной поверхностью (1040 $м^2$/г). Водопоглощение порошка при p/p_0 =0,9 составляет 450 мг/г. Гидродинамический диаметр частиц немодифицированного порошка Basolite A520 около 340 нм, а ζ-потенциал равен +20 мВ. В процесс обработки ультразвуком в присутствии ПСС размер частиц не изменяется, а частицы приобретают отрицательный ζ-потенциал около −20 мВ. Изоэлектрическая точка и полная перезарядка поверхности микрочастиц достигается при отношении концентраций ПСС и Basolite A520 в растворе, равном 8,8±0,4 и 17,1±1,5 мг/г, соответственно. Причем после достижения постоянной отрицательной величины ζ-потенциала избыточный ПСС (до 80 % при 27,4 мкг/г) находится в супернатанте. Это позволяет предположить, что, несмотря на пористую структуру Basolite A520, макромолекулы ПСС адсорбируются только на поверхности частиц, а не в порах. Это также подтверждается сохранением высокой удельной поверхности и водопоглощения композитов металлорганических полимеров, модифицированных полиэлектролитными оболочками различного состава [4].

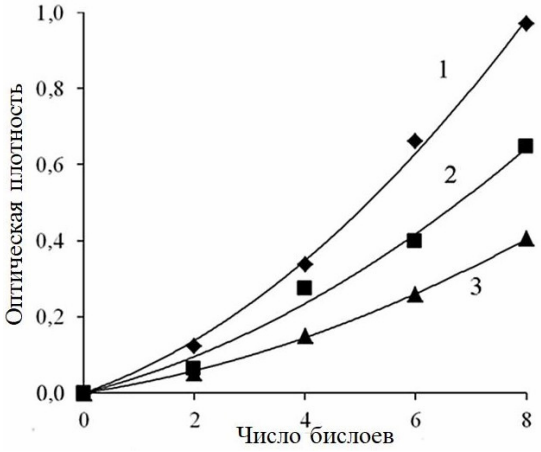


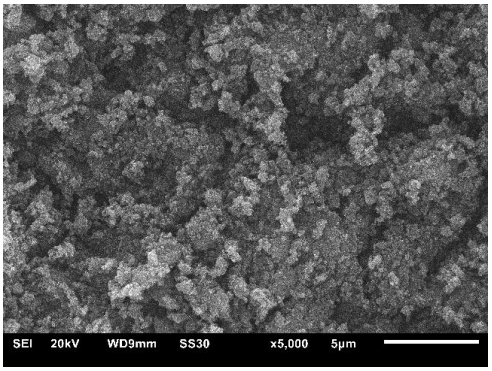
Рисунок 1. – Зависимость оптической плотности пленки (поликатион/Fe_3O_4)$_n$ при длине волны 352 нм от числа бислоев. Поликатион: *1* – ПЭИ, 2 – ПДДА, *3* –хитозан

Метод послойной сборки [3], использованный для формирования слоев (поликатион/Fe_3O_4)$_n$, где *n* – число бислоев, позволяет контролировать количество магнетита, адсорбируемого на поверхности частиц Basolite A520, увеличивая число бислоев и используя полиэлектролиты различного строения. Наибольшее количество магнетита на единицу площади поверхности адсорбируется, если в качестве катиона использован ПЭИ (рис. 1).

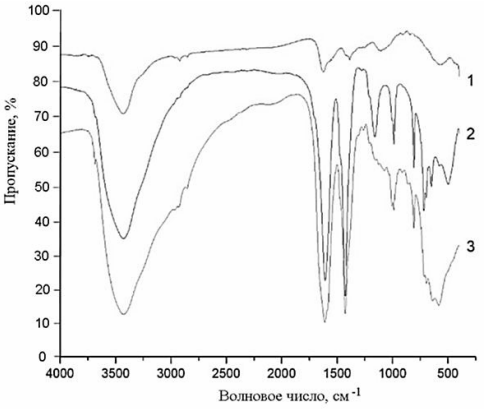
Микрофотография композита Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe_3O_4)$_6$, полученная методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2, *а*), показывает, что частицы в нем имеют неправильную форму и размеры в диапазоне от 0,5 до 2,5 мкм. На их поверхности хорошо различимы более мелкие частицы магнетита. По данным динамического лазерного светорассеяния синтезированные наночастицы магнетита имеют диаметр 30 нм и низкую полидисперсность.

В ИК спектре композита Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe_3O_4)$_6$ присутствуют интенсивные полосы поглощения, характерные для металлорганического полимера и магнетита (рис. 2, *б*). Широкие пики с максимумами в области 3425 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебанием –ОН группы, во всех спектрах свидетельствуют о наличии сорбированной воды. Колебания группы $–CH_2$ органических фрагментов (2800–3000 $см^{-1}$) слабо выражены. Полосы 1611 и 1426 $см^{-1}$ можно связать с асим-

метричными и симметричными валентными колебаниями карбоксильных групп фумарата (органический линкер в Basolite A520), цитрата и незначительным вкладом - NH_2 групп ПЭИ. Спектр композита в диапазоне 480–1200 $см^{-1}$, по-видимому, является суперпозицией колебаний связи Al – O в Basolite A520, для которой характерны пики 987и 807 $см^{-1}$, и связи Fe – O с полосой поглощения 582 $см^{-1}$.



а



б

Рисунок 2. – *а* – СЭМ изображение частиц композита Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe_3O_4)$_6$; *б* – ИК-спектры: *1* – Fe_3O_4, стабилизированный цитрат ионом, *2* - Basolite A520, *3* – композита Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe_3O_4)$_6$

Наночастицы магнетита в полученном композите Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe_3O_4)$_6$ сохраняют свои магнитные свойства, что позволяет использовать метод послойной сборки для модификации порошков различных каркасных металлорганических полимеров, точно контролируя количество магнитной фазы в композите.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композитные частицы Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe_3O_4)$_6$ со структурой ядро–оболочка получены методом послойной сборки, который позволяет контролировать количество магнетита, адсорбируемого на поверхности частиц Basolite A520, и, следовательно, количество магнитной фазы в композите, изменяя число бислоев и используя полиэлектролиты различного строения. Это позволит повысить эффективность охлаждения при испарении воды покрытием на основе каркасных металлорганических полимеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Wang, C. A Thermal Management Strategy for Electronic Devices Based on Moisture Sorption-Desorption Processes / C. Wang [at al.] // Joule. – 2020. – Vol. 4. – Iss. 2. – P. 435–447.
2. Khalil, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors / M. I. Khalil //Arabian Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 8. – Iss. 2. – P. 279–284.
3. Shutava, T.G. Cooperative effect of polyethylene glycol-grafted chitosan and albumin on layer-by-layer nanocapsules stability / T. G. Shutava, K. S. Livanovich, V. V. Pankov // Colloids Surf. A. – 2018. – V. 539. – P.69–79.
4. Новые сорбенты для систем сбора атмосферной воды на основе модифицированных полиэлектролитами MOF/ Т.Г. Шутова, В.В. Паньков, C. Jansen, C. Janiak // Биотехнология: достижения и перспективы развития: матер. IV Междунар. науч.-практ. конф., Пинск: ПолесГУ, 2019. – С. 141–144.

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКЕ ВО ВНЕШНЕМ ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

О. Б. Томилин[1], Н. А. Поклонский[2], Е. В. Родионова[1], Е. А. Родин[1], И. И. Аникеев[2], В. А. Кушнеров[2], А. С. Читалов[1]

[1)] Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия,
[2)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: Rodionova_j87@mail.ru

Для ультракоротких (аспектное отношение ≈ 4) закрытых одностенных углеродных нанотрубок типа $(7,0)$ и $(5,5)$ квантово-химическим расчетом показано, что во внешнем постоянном электрическом поле происходит накопление отрицательного заряда в концевой области нанотрубок (в направлении, противоположном напряженности поля). Область преимущественной локализации отрицательного заряда для нанотрубок $(7,0)$ типа «зигзаг» и $(5,5)$ типа «кресло» составляет 4 и 5,5 Å соответственно.

Ключевые слова: одностенные углеродные нанотрубки; электронное сопряжение; эффективный заряд.

REDISTRIBUTION OF ELECTRONS OVER A CARBON NANOTUBE IN AN EXTERNAL CONSTANT ELECTRIC FIELD

O. B. Tomilin[1], N. A. Poklonski[2], E. V. Rodionova[1], E. A. Rodin[1], I. I. Anikeev[2], V. A. Kushnerov[2], A. S. Chitalov[1]

[1)] Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia
[2)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: E. V. Rodionova (e-mail: Rodionova_j87@mail.ru)

For ultrashort (aspect ratio ≈ 4) closed single-walled carbon nanotubes of types $(7,0)$ and $(5,5)$, by the quantum-chemical calculations have shown that in an external constant electric field, a negative charge is accumulated in the end region of the nanotubes (in the direction opposite to the field strength). The region of preferential localization of negative charge for $(7,0)$ zigzag and $(5,5)$ armchair-type nanotubes is 4 and 5.5 Å, respectively.

Key words: single-wall carbon nanotubes; electron conjugation; effective charge.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] предложено развитие механизма Фаулера–Нордгейма (Ф-Н) полевой эмиссии электронов из одностенных углеродных нанотрубок (УНТ). Показано, что в неплоских углеродных сопряженных системах реализуются новые виды сопряжения *p*-электронов: *in-plane*- [2] и ρ-сопряжение [3]. Эти виды сопряжения *p*-электронов порождают специфический тип вакантных молекулярных орбиталей (МО), выявленных при анализе энергетического спектра УНТ. Указанные МО даже в отсутствие внешнего электрического поля характеризуются локализацией электронной плотности преимущественно в торцевых (концевых) областях УНТ. Их роль в полевой эмиссии электронов квантово-химическим расчетом обозначена в работах [4, 5]. Под

влиянием однородного постоянного электрического поля, направленного вдоль УНТ, энергия таких орбиталей уменьшается, достигая как величин нижней вакантной МО (НВМО), так и верхней занятой МО (ВЗМО). Находясь в валентной зоне и заполняясь электронами, МО обеспечивают эффективное туннелирование электронов из трубки в вакуум по механизму Ф-Н и, следовательно, возникновения эмиссионного тока [5]. Такие молекулярные орбитали названы эмиссионными МО (ЭМО) [1, 4].

Согласно расчетам [4], нелинейная зависимость величины эмиссионного тока из УНТ от напряженности внешнего постоянного электрического поля E может определяться видом ЭМО и степенью их заполнения электронами. До критического значения напряженности электрического поля $E_{кр}$, когда ЭМО являются вакантными (не занятыми электронами), расчетная величина эмиссионного тока мала и линейно растет при увеличении E. При $E > E_{кр}$, когда ЭМО интенсивно заполняются электронами, величина эмиссионного тока экспоненциально возрастает при увеличении E.

Как правило, катодные материалы на основе УНТ содержат закрытые нанотрубки. В настоящей работе рассматривается перераспределение электронов по атомам углерода в закрытых ультракоротких одностенных нанотрубках (аспектное отношение ≈ 4) при размещении их вдоль направления вешнего однородного стационарного электрического поля.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассматривались УНТ типа «зигзаг» хиральности $(7, 0)$ и УНТ типа «кресло» хиральности $(5, 5)$ как в отсутствие вешнего электрического поля, так и во внешнем постоянном поле. Длина цилиндрической части УНТ составляет 11,5–13,5 Å вдоль оси нанотрубки. «Крышки» нанотрубок моделировались углеродными полусферами (рис. 1).

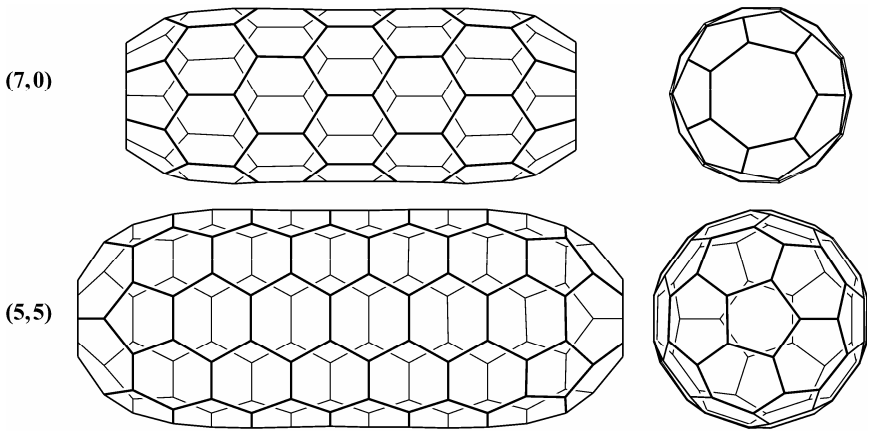


Рисунок 1. – УНТ типа «зигзаг» (7, 0) и «кресло» (5, 5) и их «крышки»

Длина УНТ составляла 5 углеродных гексагонов. Не участвующие в образовании ковалентных С–С-связей орбитали p-электронов пассивировались атомами водорода. «Крышки» закрытых УНТ типа $(7, 0)$ представляли собой 7-угольники, соединенные с цилиндрической частью пентагонами; «крышки» УНТ типа $(5, 5)$ — сочетание гексагонов и пентагонов. Цилиндрическая часть каждой из модельных УНТ представля-

лась совокупностью взаимодействующих замкнутых транс- и цис-углеродных цепочек (кольцевых фрагментов УНТ) соответственно. Для каждой из цепочек вычислялась суммарная величина эффективных зарядов на атомах $q_{\text{eff}}^{(m)} = \sum q_{\text{at}}^{(i)}$, где $q_{\text{at}}^{(i)}$ — величина заряда по Малликену на i-м атоме в m-й цепочке, как это показано на рис. 2. Расстояние между выделенными транс- и цис-углеродными цепочками вдоль оси УНТ составляет 1,9 и 2,3 Å для нанотрубок (7, 0) и (5, 5) соответственно.

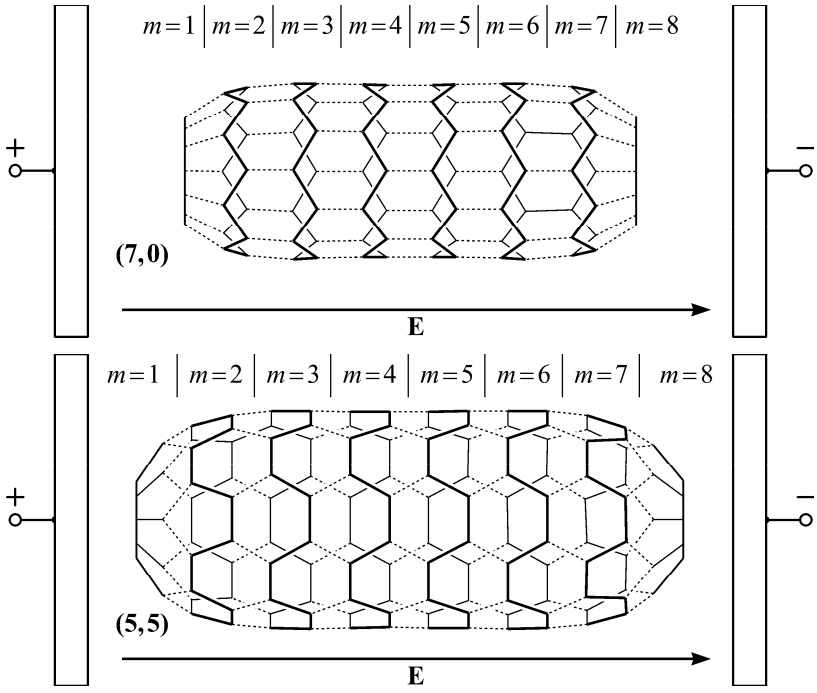


Рисунок 2. – Выделения кольцевых фрагментов вдоль УНТ (7, 0) и (5, 5), размещенных между электродами плоского конденсатора, для определения величины эффективных зарядов на циклических транс- и цис-углеродных цепочках (показаны жирными линиями)

Оптимизация геометрии и расчеты электронной структуры модельных УНТ при моделировании действия внешнего постоянного электрического поля проводились в рамках метода Хартри–Фока в базисе 3-21G с использованием пакета прикладных программ FireFly [6]. Численное моделирование влияния электрического поля на энергетический спектр УНТ осуществлялось с помощью опции EFIELD. Величина напряженности поля E изменялась в интервале $0 \le E \le 1{,}5$ В/Å с шагом 0,3 В/Å. (Моделирование влияния на перераспределение электронов максимальной величины внешнего электрического поля (до $E \le 1{,}5$ В/Å) ограничивалось мощностью вычислительного кластера.) Полагалось, что трубки находятся в вакууме при нулевой абсолютной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Рассмотрим влияние величины напряженности внешнего постоянного электрического поля на распределение эффективных зарядов на атомах углерода в кольцевых фрагментах каркаса УНТ ($q_{\text{eff}}^{(m)} = \sum q_{\text{at}}^{(i)}$).

В отсутствие внешнего электрического поля величины эффективных (локально нескомпенсированных ионными остовами атомов углерода) зарядов на кольцевых фрагментах УНТ невелики ($|q_{\text{eff}}^{(m)}| < 0{,}25e$, где e — элементарный заряд); см. рис. 3. Наблюдается альтернирование знака эффективных зарядов при удалении от центральных фрагментов к «крышкам» УНТ. Для кольцевых фрагментов центра нанотрубки ($m = 4, 5$) эффективный заряд $q_{\text{eff}}^{(m)} \approx 0$.

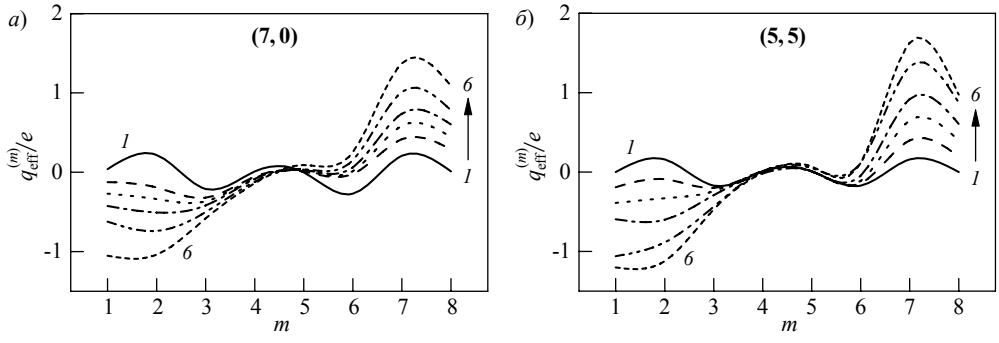


Рисунок 3. – Эффективный заряд (в единицах элементарного заряда *e*) кольцевых фрагментов с номером *m* при различных величинах напряженности внешнего электрического поля *E* вдоль однослойных УНТ типа «зигзаг» и «кресло»: *1* — *E* = 0; *2* — 0,3; *3* — 0,6; *4* — 0,9; *5* — 1,2; *6* — 1,5 В/Å

Приложенное к углеродной нанотрубке постоянное внешнее электрическое поле вызывает появление эффективных зарядов на атомах углерода (по Милликену), а также разделение эффективных зарядов по знаку на концевых ее фрагментах. Увеличение напряженности поля E приводит к увеличению величин эффективных зарядов соответствующего знака заряда, локализованных на концевых фрагментах УНТ (m = 1–3; 6–8).

Из рис. 3 видно, что чередование областей положительного и отрицательного зарядов вдоль УНТ обоих типов имеется и в отсутствие внешнего электрического поля. Этот факт можно связать с величиной кривизны поверхности нанотрубки. Известно [7, 8], что в криволинейных углеродных макромолекулах и графене ρ-электронное сопряжение характеризуется увеличением электронной плотности на внешней поверхности изогнутого углеродного каркаса. Это обстоятельство вероятно, способствует «стеканию» в электрическом поле заряда в концевую область УНТ. Описанный эффект ρ-электронного сопряжения проявляется наиболее интенсивно в структурах с большой кривизной поверхности, т. е. в УНТ меньшего диаметра.

Отметим, что для нанотрубки (5, 5) типа «кресло» абсолютная величина отрицательного заряда на концевых фрагментах больше, чем для УНТ (7, 0) типа «зигзаг».

Учитывая, что «крышки» нанотрубок типа «зигзаг» представляют собой гексагоны, соединенные с цилиндрической частью УНТ пентагонами, заключаем, что рассмотренные УНТ типа $(7,0)$ моделируют ультратонкие нанотрубки с условно открытыми краями. Большая абсолютная величина отрицательного заряда для нанотрубки $(5,5)$ указывает на то, что УНТ типа «кресло» возможно обладают лучшими эмиссионными свойствами по сравнению с нанотрубками типа «зигзаг» (см. также [9]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантово-химическим расчетом установлено, что условием эффективной полевой эмиссии электронов из одностенных закрытых углеродных нанотрубок является существование в валентной зоне УНТ эмиссионных молекулярных состояний с преимущественной локализацией электронной плотности на торцевых поверхностях нанотрубок. Перемещение уровней энергии вакантных эмиссионных молекулярных орбиталей (ЭМО) под действием внешнего электрического поля в валентную зону УНТ сопровождаться их заполнением электронами валентных молекулярных орбиталей нанотрубки. Накопленный отрицательный заряд на концевом фрагменте УНТ может служить источником электронов для заполнения ЭМО. Поэтому оценить эффективность автоэлектронной эмиссии из закрытых нанотрубок можно, сравнивая величину отрицательного заряда, который накапливается на их концевом фрагменте как в отсутствие вешнего электрического поля, так и во внешнем постоянном поле.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. The effect of carbon nanotube modifications on their emission properties / O. B. Tomilin [et. al.] // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2019. – Vol. 28, № 2. – P. 123–128.
2. Double aromaticity in the 3,5-dehydrophenyl cation and in cyclo[6]carbon / P. v. R. Schleyer [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – Vol. 116, № 22. – P. 10129–10134.
3. Bochvar, D. A. Electronic structure of the molecules C_{20} and C_{60} / D. A. Bochvar, E. G. Gal'pern // Pros. Acad. Sci. USSR. – 1973. – Vol. 209. – P. 239–241.
4. Han, S. First-principles study of field emission of carbon nanotubes / S. Han, J. Ihm // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66, № 24. – P. 241402(R) (4 pp.).
5. Томилин, О. Б. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках / О. Б. Томилин, Е. В. Родионова, Е. А. Родин // Журн. физ. химии. – 2020. – Т. 94, № 8. – С. 1242–1247.
6. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, № 11. – P. 1347–1363.
7. Dumitrică, T. Curvature-induced polarization in carbon nanoshells / T. Dumitrică, C. M. Landis, B. I. Yakobson / Chem. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 360, № 1. – P. 182–188.
8. Quantum chemical calculation of reactions involving C_{20}, C_{60}, graphene and H_2O / N.A. Poklonski, S.V. Ratkevich, S.A. Vyrko, A.T. Vlassov, N.N. Hieu // Int. J. Nanosci. – 2019. – Vol. 18, № 3-4. – 1940008 (5 pp.).
9. Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire / A. G. Rinzler [et al.] // Science. – 1995. – Vol. 269, № 5230. – P. 1550–1553.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГРАФЕНА НА КРЕМНИИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СОЛНЕЧНЫМ СВЕТОМ

А. Г. Трафименко, А. Л. Данилюк

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Беларусь, e-mail: evdokimovithi@gmail.com

Представлены результаты моделирования электрофизических параметров графена на кремнии *n*-типа при облучении солнечным светом: электрохимический потенциал, концентрация дырок, квантовая емкость. Показано, что электрохимический потенциал дырок в графене составляет 0.3–0.4 эВ, концентрация дырок в графене возрастает до 10^{13} см$^{-2}$, а его квантовая емкость составляет 9–14 мкФ/см^2. Получены закономерности влияния работы выхода графена и концентрации доноров в кремнии на электрофизические параметры графена.

Ключевые слова: графен; кремний; электрохимический потенциал; напряжение холостого хода; квантовая емкость; солнечный свет.

ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF GRAPHENE ON SILICON UNDER SUNLIGHT IRRADIATION

A. G. Trafimenko, A. L. Danilyuk

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Str. P. Brovki, 6, 220013, Minsk, Belarus, Corresponding author: A. G. Trafimenko (evdokimovithi@gmail.com)

The results of simulation of the electrophysical parameters of graphene (electrochemical potential, holes concentration, quantum capacity) on *n*-type silicon under sunlight irradiation are presented. The electrochemical potential of holes in graphene is shown to be 0.3–0.4 eV, the holes concentration increases up to 10^{13} cm^{-2}, and the quantum capacity of graphene is 9–14 μF/cm^2. The regularities of the influence of the work function of graphene and the donor concentration in silicon on the electrophysical parameters of graphene have been established.

Key words: graphen; silicon; electrochemical potential; open circuit voltage; quantum capacitance; sunlight.

ВВЕДЕНИЕ

Гетероструктуры графен/кремний представляют интерес для создания приборов фотовольтаики: фотодетекторов, солнечных элементов [1, 2]. В фотодетекторах графен используется не только как прозрачный контактный материал, но и как проводящий канал, повышающих чувствительность [3, 4]. Функционирование графеновых транзисторов достаточно подробно исследовано и разработаны соответствующие модели [5]. Менее разработаны вопросы, связанные с электропроводностью графена, находящегося на легированном кремнии. В этом случае из-за непосредственного контакта графена с полупроводником происходит возникновение барьера Шоттки и изменение электрофизических параметров графена в зависимости от типа проводи-

мости кремния и работы выхода графена. При этом меняется электрохимический потенциал графена, концентрации электронов и дырок, квантовая емкость, что оказывает влияние на токоперенос в графене.

Для моделирования характеристик фотодетекторов возникает необходимость исследовать влияние свойств кремния, на поверхности которого находится графен, на изменения электрофизических параметров графена. В данной работе рассмотрена гетероструктура графен/кремний n-типа при комнатной температуре при солнечном облучении и определены закономерности влияния параметров кремния (концентрации донорной примеси), а также работы выхода графена на концентрацию носителей заряда в графене, его электрохимический потенциал, квантовую емкость.

МОДЕЛЬ

Концентрация электронов n_e, дырок n_h и квантовая емкость C_Q графена определяются в виде [5]:

$$n_e(\mu) = \int_0^{+\infty} g_{2D}(\varepsilon) f(\varepsilon - \zeta - U) d\varepsilon \ , \tag{1}$$

$$n_h(\mu) = \int_{-\infty}^{0} g_{2D}(\varepsilon)[1 - f(\varepsilon - \zeta - U)] d\varepsilon \ , \tag{2}$$

$$C_Q = q\partial(n_e - n_h)/\partial\mu \ , \tag{3}$$

где g_{2D} – плотность состояний графена, ζ – не зависящий от заряда химический потенциал графена, $U = -q\varphi$ – электростатическая энергия, φ – электростатический потенциал, q – элементарный заряд.

Гетероструктура графен/кремний характеризуется наличием барьера Шоттки, возникающего в кремнии из-за разности работ выхода этих материалов. При облучении светом, возникают разность электрохимических потенциалов для электронов и дырок. Для кремния n- типа в его обедненном слое электрохимический потенциал электронов практически равен его химическому потенциалу в объеме, а для дырок сдвигается на величину разности потенциалов, обусловленной освещением. При отсутствии тока в гетероструктуре его величина соответствует напряжению холостого хода V_{oc} (open circuit voltage). Для нахождения V_{oc} рассмотрим гетероструктуру при равенстве нулю суммарного тока электронов и дырок при освещении $J=J_n+J_p=0$ [6]:

$$\begin{aligned} J = {} & q(n_0 + \Delta n)\mu_n E_g + q\Delta n\mu_n E_b + qD_n \frac{d\Delta n}{dx} + \\ & + q(p_0 + \Delta p)\mu_p E_g + q\Delta p\mu_p E_b - qD_n \frac{d\Delta p}{dx} = 0 \end{aligned} \ , \tag{4}$$

где n_0, p_0 – равновесные концентрации электронов и дырок, Δn, Δp – концентрации неравновесных электронов и дырок, E_b, E_g – напряженность электрического поля в кремнии, создаваемая равновесным и неравновесным распределением носителей заряда, μ_n, μ_p – подвижности электронов и дырок в кремнии, D_n, D_p – коэффициенты диффузии электронов и дырок в кремнии. В этом случае из уравнений непрерывности для стационарного случая следует, что $\Delta n=(\tau_n/\tau_p)\Delta p$ [6]. Здесь τ_n, τ_p – время жизни электронов и дырок. В этом случае величина V_{oc} определяется путем интегрирования $E_g(x)$ по толщине кремния L.

Для обедненного слоя при учете только поверхностной рекомбинации неравновесных носителей заряда, что справедливо при условии меньшей протяженности обедненного слоя W по сравнению с длиной диффузии дырок L_p, уравнения непрерывности могут быть проинтегрированы. Исключая из полученных уравнений величину E_g и преобразуя, получим уравнение для расчета распределения неравновесных дырок в обедненном слое кремния

$$D_p \frac{d\Delta p}{dx}\left(n_0 + \frac{\tau_n}{\tau_p}(p_0 + 2\Delta p)\right) + \mu_p \Delta p E_b(x)\left(n_0 - \frac{\tau_n}{\tau_p} p_0\right) =$$

$$\left(n_0 + \frac{\tau_n}{\tau_p}\Delta p\right)\left(\int_0^x G(x)dx + J_p(0)\right) + \left(\frac{\mu_n}{\mu_p}(p_0 + \Delta p)\right)\left(\int_0^x G(x)dx - J_n(0)\right), \quad (5)$$

где $G(x)$ – темп генерации электронно-дырочных пар, $J_n(0)$, $J_p(0)$ – плотности токов электронов и дырок на поверхности кремния при $x = 0$.

В нейтральной области кремния ($W<x<L$) существует только электрическое поле $E_g(x)$, связанное с генерацией электронно-дырочных пар при освещении. В этом случае определяя из уравнения (4) $E_g(x)$ и подставляя его в уравнение непрерывности для дырок в нейтральной области, получаем уравнение для расчета распределения дырок в ней при условии, что $N_d >> \Delta n$, Δp:

$$G(x) - (\Delta p / \tau_p) - \mu_p D'(\partial \Delta p / \partial x)^2 - (\mu_p D' \Delta p - D_p)(\partial^2 \Delta p / \partial x^2) = 0, \quad (6)$$

где $D' = [D_p - D_n(\tau_n / \tau_p)] / \mu_n N_d$.

Для определения V_{oc} находим распределения дырок в обедненном и нейтральном слоях кремния и сшиваем их на границе при $x = W$, используя условия непрерывности концентрации и первых производных для дырок, а также граничные условия при $x=0$ и $x=L$: $J_p(0)=qS_p\Delta p(0)$, $\Delta p(L)=0$. Здесь S_p – скорость поверхностной рекомбинации при $x=0$. Темп генерации электронно-дырочных пар:

$$G(x) = G_0 \exp(-\alpha x), \quad (7)$$

где G_0 – множитель, зависящий от плотности мощности и коэффициента отражения солнечного света, α – коэффициент поглощения, зависящий от длины волны излучения. Величина электростатического потенциала φ, входящего в уравнения (1) и (2), определяем как часть напряжения холостого хода, приходящаяся на обеденный слой кремния.

Распределение потенциала, напряженности электрического поля и концентрации равновесных электронов и дырок в обедненном слое определяем численно с помощью известной модели [7]

$$E_b(x) = -(\partial\phi / \partial x) = \pm(\sqrt{2}kT / qL_D)F(\phi) \quad (8)$$

где $L_D=(kT\kappa\varepsilon_0/qN_d)^{1/2}$ – дебаевская длина, k – постоянная Больцмана, T – температура, κ – относительная диэлектрическая проницаемость кремния, ε_0 – электрическая постоянная, функция

$$F(\phi) = \left[\begin{array}{l}(2N_V / \sqrt{\pi}N_d)\left(\int_0^{\phi} F_{1/2}[(E_V - E_F - q\phi)/kT]d\phi + \beta\phi\right) + \\ + \exp(\beta\phi) - \beta\phi - 1\end{array}\right]^{1/2}, \quad (9)$$

где N_V – эффективная плотность состояний в валентной зоне кремния, E_F – равновесный химический потенциал кремния (уровень Ферми в объеме), $F_{1/2}$ – интеграл Ферми-Дирака. В качестве граничного условия используется высота барьера Шоттки в кремнии: $q\varphi_s = F_G - \chi - (E_c - E_F)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчетов использовались следующие параметры: концентрация доноров $N_d = 10^{15}$ и 10^{17} см$^{-3}$, работа выхода графена $F_G = 4{,}65$–$4{,}85$ эВ, электронное сродство для кремния $\chi = 4{,}05$ эВ, ширина запрещенной зоны кремния $\varepsilon_g = 1{,}12$ эВ, подвижность электронов в кремнии 800–1500 см^2/(В с) и дырок 300–450 см^2/(В с), собственная концентрация носителей 1,45 10^{10} см$^{-3}$, время жизни электронов 5–10 мкс и дырок 1–5 мкс, $G_0 = (1\text{–}2)10^{22}$ см$^{-3}$/с, $\alpha = 10^4$–10^5 см$^{-1}$, $g_{2D} = 2\varepsilon/[\pi(\hbar v_0)^2]$. Здесь $\hbar$ – постоянная Планка, v_0 – скорость Ферми в графене.

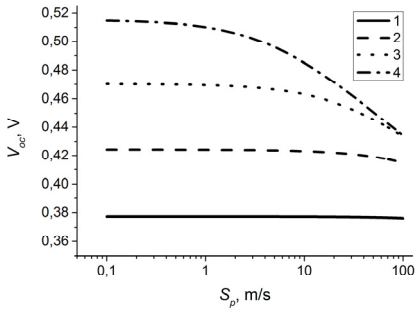


Рисунок 1. – Напряжение холостого хода гетероструктуры графен /кремний в условиях солнечного освещения ($N_d = 10^{15}$ см$^{-3}$): F_G = 4.7 эВ (*1*), 4.75 эВ (*2*), 4.8 эВ (*3*), 4.85 эВ (*4*)

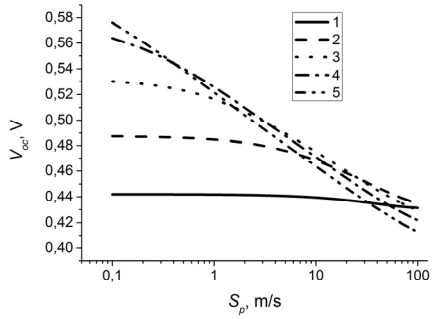


Рисунок 2. – Напряжение холостого хода гетероструктуры графен/кремний ($N_d = 10^{17}$ см$^{-3}$): F_G = 4.65 эВ (*1*), 4.7 эВ (*2*), 4.75 эВ (*3*), 4.8 эВ (*4*), 4.8 эВ (*5*)

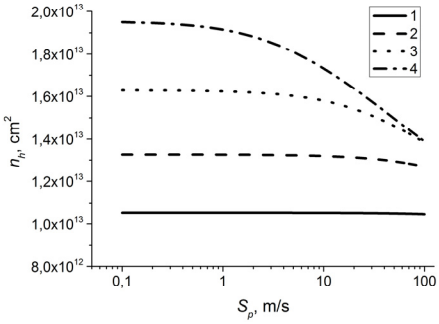


Рисунок 3. – Концентрация дырок в графене при $N_d = 10^{15}$ см$^{-3}$: F_G = 4.7 эВ (*1*), 4.75 эВ (*2*), 4.8 эВ (*3*), 4.85 эВ (*4*)

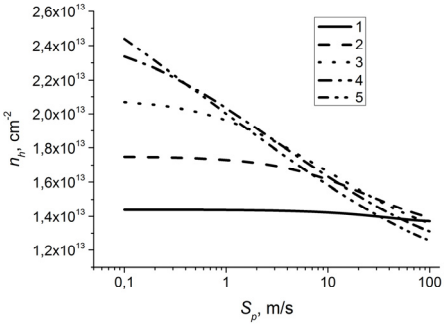


Рисунок 4. – Концентрация дырок в графене при $N_d = 10^{17}$ см$^{-3}$: F_G=4.65 эВ (*1*), 4.7 эВ (*2*), 4.75 эВ (*3*), 4.8 эВ (*4*), 4.8 эВ (*5*)

Результаты расчетов V_{oc} показали, что его величина составляет 0,36–0,58 В в зависимости от скорости поверхностной рекомбинации, работы выхода графена и концентрации доноров в кремнии, рис.1,2. Величина V_{oc} падает с ростом S_p. Наблюдается рост V_{oc} с увеличением работы выхода графена, а также концентрации доноров.

Величина V_{oc} практически соответствует электростатическому потенциалу φ для графена, так как падением потенциала V_{oc} в объеме кремня можно пренебречь.

На рис. 3–6 представлены результаты расчетов концентрации дырок в графене и квантовой емкости при условии, что при отсутствии солнечного света химический потенциала графена ζ=0. Концентрация дырок в графене увеличивается с ростом V_{oc} и снижается с ростом S_p. Квантовая емкость также падает с ростом S_p. Значения n_h составляют порядка (1–2,5)10^{13} см$^{-2}$, а C_Q меняется в пределах 9–14 мкФ/см^2.

Уменьшение V_{oc} с ростом скорости поверхностной рекомбинации очевидно и связано с падением концентрации неравновесных дырок на поверхности кремния. Рост V_{oc} с увеличением работы выхода графена связан с увеличением высоты барьера Шоттки, а ослабление падения V_{oc} с увеличением скорости поверхностной рекомбинации с увеличением концентрации доноров – с ростом положительного заряда обедненной области кремни. Эти закономерности носят самосогласованный характер. Этим также объясняется и закономерности изменения концентрации дырок и квантовой емкости графена, так как эти параметры определяются электрохимическим потенциалом графена.

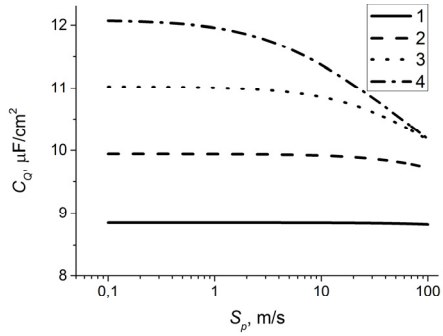


Рисунок 5. – Квантовая емкость в графене при $N_d = 10^{15}$ см$^{-3}$: F_G = 4.7 эВ (*1*), 4.75 эВ (*2*), 4.8 эВ (*3*), 4.85 эВ (*4*)

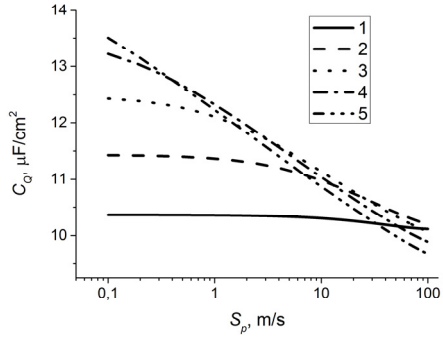


Рисунок 6. – Концентрация дырок в графене при $N_d = 10^{17}$ см$^{-3}$: F_G = 4.65 эВ (*1*), 4.7 эВ (*2*), 4.75 эВ (*3*), 4.8 эВ (*4*), 4.8 эВ (*5*)

Барьер для дырок между потолком валентной зоной кремния и химическим потенциалом графена составляет ε_g-(F_G-χ) и в данном случае меняется от 0,3 до 0,55 эВ (F_G=4.65-4.85 эВ). Поэтому прямое перетекание дырок из кремния в графен затруднено. При освещении электрохимический потенциал дырок смещается от положения равновесного химического потенциала на величину qV_{oc}, что и ведет к смещению электрохимического потенциала графена в область дырочной проводимости, что согласуется с экспериментальными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное моделирование напряжения холостого хода для гетероструктуры графен/кремни *n*-типа, а также концентрации дырок и квантовой емкости графена на кремнии при освещении солнечным светом показало, что происходит существенное изменение электрофизических параметров графена на кремнии. Концентрация дырок в нем взрастает до 10^{13} см$^{-2}$, а квантовая емкость – до 10–12 мкФ/см^2. Этот эффект может быть использован при разработке приборов фотовольтаики, например, для создания высокочувствительных фотодетекторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Spectral sensitivity of graphene/silicon heterojunction photodetectors / S. Riazimehr [et al.] // Solid State Electronics. –2016. – V. 115, Part B. – P. 207–212.
2. High performance, self-powered photodetectors based on graphene/silicon Schottky junction diode / D. Periyanagounder [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2018. – V. 6. – P. 9545–9551.
3. Femtosecond light pulse response of photodetectors based on Graphene/*n*-Si heterojunctions / M. Scagliotti [et al.] // Carbon . – 2019. – V. 152. – P.643–651.
4. 2D Carbon Material/Silicon Heterojunctions for Fast Response Self-Powered Photodetector / M. Scagliotti [et al.] // International Journal of Nanoscience. – 2019. – V. 18. – N. 3 & 4. – 1940088.
5. G.I. Zebrev. Graphene Field Effect Transistors: Diffusion-Drift Theory/ 23 Chapter in Physics and Applications of Graphene-Theory / ed. by S. Mikhailov. – InTech, 2011. – P. 476–498.
6. Opencircuit voltage of a Schottkybarrier solar cell / P. K. Dubey [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1977. – V. 48. – N.1. – P.324–328.
7. Физика полупроводниковых приборов: в 2-х кн. / под ред. С. Зи. – М. : Мир, 1984. – Кн. 1. –456 с.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СУЛЬФИДА ОЛОВА НА НАНОТЕКСТУРИРОВАННУЮ ПОДЛОЖКУ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Е. А. Уткина[1], М. В. Меледина[1], А. А. Ходин[2]

[1)] Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: outkina@bsuir.by
[2)] ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», Логойский тракт 22, 220090 Минск, Беларусь, e-mail: alhodin@oelt.basnet.by

Рассмотрены основные электрофизические характеристики и методы получения тонких пленок и наночастиц сульфида олова SnS из раствора для применения в солнечных элементах и других электронных приборах. Методом послойного осаждения SILAR из растворов прекурсоров на наноструктурированные темплат-подложки Al получены наноструктурированные слои SnS. Представлена схема процесса послойного осаждения на темплат-подложку с наноостриями Al.

Ключевые слова: сульфид олова; SILAR процесс; наноструктурированная темплат-подложка.

SEQUENTIONAL CHEMICAL DEPOSITION OF TIN SULPHIDE ONTO NANOTEXTURED ALUMINUM SURFACE FOR SOLAR LIGHT PHOTOELECTRIC CONVERTERS

E. A. Outkina[1], M. V. Meledina[1], A. A. Khodin[2]

[1)] Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P.Brovky str. 4, 220013 Minsk, Belarus,
[2)] "Optics, Optoelectronics and Laser Techniques" SSPA, Logoisky trakt 22, 220090 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. A. Khodin (alhodin@oelt.basnet.by)

The main electrophysical characteristics and solution-based fabrication methods for tin sulfide SnS thin films and nanoparticles are considered as applied to solar cells and other electronic devices. Using the SILAR layer-by-layer deposition technique from precursor solutions onto nanostructured Al template substrates, the SnS nanostructured layers have been fabricated. The scheme for layer-by-layer deposition process on template substrate with Al nanotips is presented.

Key words: tin sulphide; SILAR process; nanostructured template substrate.

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид олова SnS – перспективный дешевый, нетоксичный полупроводниковый материал с орторомбической кристаллической решеткой (в природе минерал Herzenbergite) для приборов оптоэлектроники, Li-ионных батарей и других приложений, обладающий прямой и непрямой запрещенной зоной 1.3 и 1.09 эВ, соответственно, что близко к идеальному значению 1.5 эВ для фотоэлектрического проеобразования солнечного спектра AM1.5. Коэффициент поглощения излучения солнечного спектра в монокристаллах SnS превышает 10^4 см$^{-1}$, подвижность дырок ~ 100 см^2 В$^{-1}$с$^{-1}$ [1, 2, 3]. Обладает, как правило, *p*-типом проводимости при концентрации носителей заряда до 10^{17} см$^{-3}$; возможно также получение *n*-типа проводимости [4]. Фаза SnS стабильна до температуры 600 °C [5]. Фазовый контроль такого бинарного полупроводника намного проще, чем у таких его тонкопленочных аналогов для солнечных элементов, как CIGS ($Cu(In,Ga)(S,Se)_2$), CZTS (Cu_2ZnSnS_4) [6] и перовскиты [7]. В последнем случае, несмотря на достигнутые высокие значения эффективности, требуют решения проблемы деградации и токсичности солнечных элементов [8].

Расчетная эффективность солнечных элементов на основе сульфида олова может достигать 28 % [9], тогда как коммерциализация в приборах гелиоэнергетики требует достижения эффективности 15 %. Достигнутая эффективность элементов на основе SnS остается на уровне 4,36 % при использовании процесса атомно-слоевого осаждения [10].

Осаждение пленок сульфида олова из растворов является, пожалуй, наиболее универсальным недорогим методом получения для целей фотоэнергетики [3, 11]. Лучший результат получен в работе [12], где эффективность 4,8 % достигнута при использовании осаждения раствора прекурсора, содержащего $SnCl_2$, на наноструктурированный электрод TiO_2 с последующей быстрой термообработкой в потоке аргона.

Особо следует выделить формирование нанокристаллов SnS из растворов [13, 14]. Нанокристаллы SnS характеризуются прямой запрещенной зоной 1.30–1.43 эВ в зависимости от их размера. Основные области применения – поглощающий слой тонкопленочных солнечных элементов [15, 16], перспективный материал анода Li-ионных батарей [17, 18], в фотодетекторах [19] и др.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Тестовые структуры SnS формировались на стеклянных, керамических и темплат-подложках нанотекстурированного алюминия. Темплат-подложки получали путем двойного анодного окисления пленки алюминия с последующим удалением слоя пористого оксида, в результате чего формировалась регулярная нанотекстурированная поверхность металла с характеристическим размером текстуры ~ 100 нм [20].

Тонкие слои SnS_x формировали методом послойного осаждения и реакции ионных слоев (successive ionic layer adsorption and reaction, SILAR) [12, 13]. Лаборатор-

ный технологический процесс включает следующие основные операции (операции фотолитографии опущены для краткости):

– электронно-лучевое осаждение пленок Ta и Al.

– плотное анодное окисление открытых участков в лимонной кислоте при напряжении 150 В.

– частичное пористое анодное окисление в щавелевой кислоте при напряжении 40 В.

– селективное травление пористого оксида алюминия в растворе хромовой и фосфорной кислоты.

– второе пористое анодирование в щавелевой кислоте при напряжении 40 В.

– послойное многократное циклическое осаждение SnS путем окунания в 0.05 М катионный прекурсор $SnCl_2$, и 0.1 М анионный прекурсор Na_2S с промежуточными промывками в деионизованной воде для удаления неадсорбированных ионов.

– отжиг и последующее электронно-лучевое осаждение слоя ZnO и фронтального Al электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сформированные методом SILAR слои сульфида олова на нанотекстурированной Al темплат-подложке характеризуются наличием фазы SnS (рисунок 1) [21]. Размер нанокристаллов сульфида олова составляет десятки нанометров.

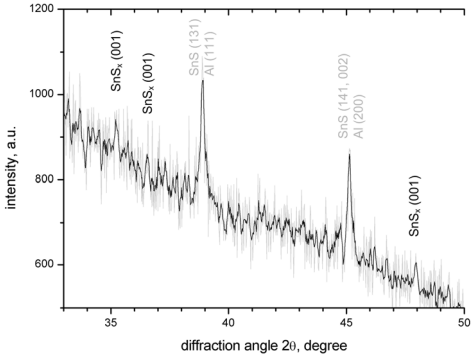


Рисунок 1. – Рентгеновская дифрактограмма слоя сульфида олова на темплат-подложке наноструктурированного алюминия

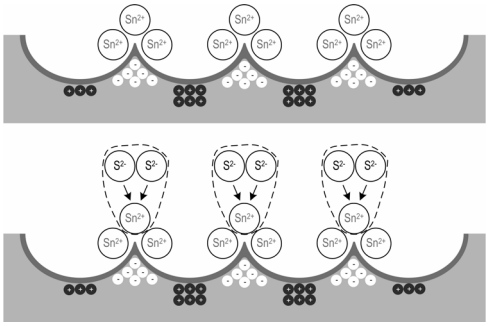


Рисунок 2. – Схема процесса последовательного осаждения ионов Sn^{2+} и S^{2-} на нанопрофилированную темплат-подложку Al

Анализ процесса послойного осаждения ионов прекурсоров на нанопрофилированную подложку алюминия включает следующий механизм переноса ионов прекурсоров (рисунок 2). Вследствие высокой подвижности электронов в металлической подложке, они концентрируются у вершин нанооострий при приближении к ним ионов Sn^{2+} на начальном этапе осаждения. Оставшиеся участки темплат-подложки становятся положительно заряженными, отталкивая ионы Sn^{2+}. При этом естественный окисел на поверхности алюминия толщиной в единицы нанометров препятствует перезарядке ионов Sn^{2+}. На следующем этапе, при окунании в раствор анионного прекурсора, ионы S^{2-} концентрируются у острий, образуют молекулы сульфида олова. В результате, матрица нанооострий темплат-подложки служит в качестве сепаратора ионов электролита на начальной стадии окунания в первый прекурсор. По-

скольку нанооострия Al образуют достаточно упорядоченную матрицу в соответствии с морфологией исходного пористого оксида алюминия, дальнейшее развитие микроморфологии осаждаемых слоев также будет в определенной мере носить упорядоченный характер с возможностью контроля размера нанокристаллов SnS путем изменения параметров формирования исходного пористого оксида алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты могут быть использованы при разработке процессов формирования тонких слоев сульфида олова с контролируемой микроморфологией для тонкопленочных солнечных элементов, а также процессов получения наночастиц сульфида олова для Li-ионных батарей, модифицированных органических полупроводников приборов фотоэлектроники и т.п.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Photovoltaic properties of SnS based solar cells / K.T. Ramakrishna Reddy [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. — 2006. — V. 90, № 18–19.– P. 3041–3046.
2. Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials / H. Noguchi [et al.] // Sol. Energy Mater. Solar Cells.– 1994. – V. 35. – P. 325–331.
3. Tanusevski, A. Optical and photoelectric properties of SnS thin films prepared by chemical bath deposition / A. Tanusevski // Semicond. Sci. Technol. – 2003.– V. 18, № 6. – P. 501–505.
4. Ninan, G.G. On the preparation of n-type SnS: Cu using chemical spray pyrolysis for photovoltaic application: effect of annealing / G.G. Ninan, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar // Sol. Energy Mater. Sol. Cells – 2016.– V. 157. – P. 229–233.
5. Sharma, R.C. The S−Sn (sulfur-tin) system / R.C. Sharma, Y.A. Chang // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1986. – V. 7, № 3. – P. 269–273.
6. Khalate, S.A. A review on energy economics and the recent research and development in energy and the Cu2ZnSnS4 (CZTS) solar cells: A focus towards efficiency / S.A. Khalate, R.S. Kate, R.J. Deokate // Solar Energy. – 2018. – V. 169. – P. 616–633.
7. A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status / P. Roy, N.K Sinha, S. Tiwari, A. Khare // Solar Energy. – 2020. – V. 198. – P. 665–688.
8. Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures / M.V. Khenkin [et al.] // Nature Energy. – 2020. V. 5. – P. 35–49.
9. Efficiency limits of SnS thin film solar cells / F. Baig [et al.] // Mater. Focus. 2018. – V. 7. – P. 807–813.
10. Making record-efficiency SnS solar cells by thermal evaporation and atomic layer deposition / R. Jaramillo [et al.] // J. Visualized Experiments. – 2015. – V. 99. – P. 52705.
11. Ammonia(aq)-enhanced growth of cubic SnS thin films by chemical bath deposition for solar cell applications / U. Chalapathi [et al.] // Applied Physics A. – 2020.– V. 126. – Article № 583.
12. Efficient nanostructured TiO_2/SnS heterojunction solar cells / Hyun - Sung Yun [et al.] // Adv. Energy Materials. – 2019. – V. 9, № 35. – Article № 1901343.
13. Optical and structural-chemistry of SnS nanocrystals prepared by thermal decomposition of bis(N-diisopropyl-N-octyl dithiocarbamato)tin(II) complex for promising materials in solar cell applications / E.L. Meyer [et al.] // Opt. Quant. Electron. – 2020. – V. 52. – P. 90–94.
14. Facile synthesis of monodisperse, size-tunable SnS nanoparticles potentially for solar cell energy conversion / Hongtao Liu [et al.] // Nanotechnology. – 2010. V. 21, № 10. – Article № 105707.
15. Influence of rapid thermal annealing (RTA) on the structural and electrical properties of SnS films / M. Devika [et al.] // J. Mater. Sci. Mater. – 2009. V. 20. – P. 1129–1134.
16. SnS/PbS nanocrystal heterojunction photovoltaics / A. Stavrinadis [et al.] // Nanotechnology. – 2010. – V. 21. – P. 185–202.
17. Ultrastable Li-ion battery anodes by encapsulating SnS nanoparticles in sulfur-doped graphene bubble films / Bing Zhao [et al.] // Nanoscale. – 2020. – V. 12. – P. 3941–3949
18. Sn(salen)-derived SnS nanoparticles embedded in N-doped carbon for high performance lithium-ion battery anodes / Aihua Jin [et al.] // Chem. Commun. – 2020. – V. 56. – P. 8095–8098.

18. Sn(salen)-derived SnS nanoparticles embedded in N-doped carbon for high performance lithium-ion battery anodes / Aihua Jin [et al.] // Chem. Commun. – 2020. – V. 56. – P. 8095–8098.
19. High performance near-infrared photodetectors based on ultrathin SnS nanobelts grown via physical vapor deposition / X. Zhou [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2016. – V. 4. – P. 2111–2116.
20. Структурно-морфологические особенности тонких слоев SnS и Cu_2ZnSnS_4 для солнечных элементов / Е.А. Уткина, А.А. Ходин, Е.А. Чекмарев // Междунар. научно-техн. конф. «Опто-, микро- и СВЧ-электроника – 2018». – Минск. – 2018. – Сб. науч. статей – Минск, 2018. – С. 30–33.
21. Pathan, H.M. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method / H.M. Pathan, C.D. Lokhande // Bulletin of Materials Science. – 2004. – V. 27, №2. – P. 85–111.
22. Tin sulphides nanostructured layers for thin-film solar cells / A. Khodin [et al.] // 3rd Global Congr. Exhib. «Material Science and Engineering». – June 14–16, 2018. – Rome, Italy.

ВЛИЯНИЕ СИНТЕЗА И ПОДЛОЖКИ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ В ОДНСОСЛОЙНОМ ГРАФЕНЕ

А. К. Федотов[1], А. А. Харченко[1], В. Э. Гуменник[1], Ю. А. Федотова[1], М. В. Чичков[2], В. Д. Малинкович[2], М. Г. Рыбин[3], Е. Д. Образцова[3], В. Г. Баев[1]

[1)] Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета (НИИ ЯП БГУ), ул. Бобруйская, 11 220006 Минск, Беларусь, e-mail: XaaTM@mail.ru
[2)] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), Ленинский проспект, д. 4, 119049 Москва, РФ
[3)] Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Вавилова, ул. 38, 119991 Москва, РФ

Изучены температурные зависимости слоевого сопротивления $R_{\square}(T, B)$ поликристаллических слоев графена, полученных методом химического осаждения из газовой фазы. Исследовано влияние технологических факторов получения (особенности роста, тип прекурсоров, способ переноса с медной фольги и тип подложки) на особенности электрической проводимости графеновых образцов в диапазоне температур $2 \leq T \leq 300$ К. Показано, что, метод формирования графена влияет на величину проводимости и тип носителей заряда, при незначительном влиянии подложки.

Ключевые слова: графен; электросопротивление; химическое осаждение из газовой фазы (CVD).

INFLUENCE OF SYNTHESIS AND SUBSTRATE ON ELECTRICAL RESISTANCE IN SINGLE-LAYER GRAPHENE

A. K. Fedotov[1], A. A. Kharchanka[1], V. E. Gumenik[1], J. A. Fedotova[1], M. V. Chichkov[2], M. D. Malinkovich[2], M. G. Rybin[3], E. D. Obraztsova[3], V. G. Bayev[1]

[1)] Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, Bobruiskaya str. 11, Minsk, 220006, Belarus
[2)] National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia
[3)] Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Vavilova Str. 38, 119991 Moscow
Corresponding author: A. A. Kharchanka (XaaTM@mail.ru)

The temperature dependences of the layer resistance $R_{\square}$ (T, B) of polycrystalline graphene layers obtained by chemical vapor deposition are studied. The influence of technological factors of preparation (features of growth, type of precursors, method of transfer from copper foil, and type of substrate) on the features of electrical conductivity of graphene samples in the temperature range $2 \le T \le 300$ K is investigated. It is shown that the method of graphene formation affects the conductivity and the type of charge carriers, with a slight influence of the substrate.

Key words: graphene; electrical resistance; chemical vapor deposition (CVD).

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие графен широко изучается из-за его необычных свойств. Эти особенности делают графен перспективным материалом для разработки магнито- и газочувствительных датчиков и преобразователей, устройств спинтроники, мемристоров и других наноэлектронных устройств, а также для применения в накоплении энергии, термоэлектричестве, магнитной био-визуализации и др. Однако использование графена для практических приложений оказалось сложной задачей, что связано с различными факторами, среди которых можно выделить крупномасштабное производство материала, а также получение объектов относительно большой площади. Эти проблемы возможно решить, используя CVD синтез, однако существуют различные методики используемые при CVD синтезе, что может сказываться на свойствах графена. В частности, методика синтеза, а также тип подложки в той или иной мере могут, влиять на механизмы электропереноса, реализуемые в графене. Настоящее исследование направленно на изучение влияния методики синтеза и подложки на электротранспортные свойства однослойного CVD-графена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы 1-3 были получены методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на медной фольге. При этом образцы 1 и 2, полученные от компании «Rus-Graphene» (Москва), формировались в специально разработанной установке по синтезу графена в среде углеродсодержащего газа (CH_4) [1], в которой для нагрева каталитической подложки до температур более 800 °C используется резистивный метод пропускании электрического тока. Для переноса с медной фольги на диэлектрическую подложку графеновую плёнку покрывали полиметилметакриллатом (ПММА), растворённым в анизоле (концентрация 4 массовых процента). Для растворения медной фольги образцы погружались на 12 часов в раствор персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ (концентрация 1 грамм на 5 мл воды). Пленки ПММА с графеном промывались в деионизированной воде и переносились на подложку (образец 1 – на стекло, образец 2 – на оксид кремния), после чего полимер удалялся растворением ацетоне в течение 20 минут. В работе [1] показано, что графен обладает характерным спектром КРС и может быть идентифицирован как монослойный.

Синтез образцов типа 3 производился на установке PlanarTech G2 (MISiS, Москва). В качестве прекурсора использовался ацетилен, для разбавления в реактор добавлялся водород в соотношении C_2H_2:H_2 = 1:4. Температура процесса составляла 1040 °C при давлении 6 торр. Перенос был произведён также с использованием промежуточной подложки из пленки ПММА. Жидкий полимер в виде 4 % раствора ПММА в анизоле наносился на медную фольгу с графеном на центрифуге на скорости 1500 об/мин, и нагревался в сушильном шкафу при температуре 150 °C. Травле-

ние меди производилось в водном растворе хлорного железа. Полученная пленка ПММА промывалась дважды в деионизированной воде и укладывалась на подложку. После сушки на центрифуге на скорости 3000 об/мин, пленка прогревалась на плитке при температуре 120 °С для устранения складок. Удаление ПММА проводилось в ацетоне. После переноса на диэлектрическую подложку (оксид кремния) графен типа 3 обладает спектром КРС характерным для монослойного (см. [2]).

Температурные зависимости электросопротивления $R(T, B)$ измерялись четырехзондовым методом на бескриогенной измерительной системе (Cryogenics Ltd) на базе рефрижератора замкнутого цикла в температурном диапазоне $2 < T < 300$ K и в поперечном магнитном поле с индукцией B до 8 Т. При исследовании зависимостей $\rho(T, B)$ ток через образец задавался и измерялся с помощью прибора Keithley 6430, который позволял измерять электрическое сопротивление образцов в диапазоне от 100 мкОм до 10 ГОм с точностью не хуже 0,1 %. Температуру образцов контролировали термодиодами LakeShore, откалиброванными с точностью 0,0005 K и имеющими воспроизводимость 0,001 K, что позволило стабилизировать и измерить температуру с помощью контроллера LakeShore 331. Точность измерения удельного сопротивления и постоянной Холла была не хуже 5 %, что определялось в основном неточностью измерения геометрических размеров образцов, ширины потенциальных электрических контактов и расстояний между ними. Детали установки ранее описаны в работах [2]. Образцы при комнатной температуре ($T = 300$ K) имеют линейное поведение вольт-амперных характеристик, что указывает на «омичность контактов».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты измерений температурных зависимостей поверхностного сопротивления ($R_{\square}(T)$) разных типов образцов графена. Удельное поверхностное сопротивление для исследуемых образцов при комнатной температуре ($T = 300$ K) лежит в интервале от 0,4 до 2,3 кОм/□. Все образцы характеризуются отрицательным знаком температурного коэффициента сопротивления (ТКС) практически во всей изученной области температур, исключение составляет образец 3, который при температурах выше 250 K имеет положительный знак ТКС. Наибольшая проводимость среди всех изученных образцов наблюдается у образцов 1 и 2. При этом, при температурах ниже 85 K наиболее низкоомным является образец 1 на стекле, а при температурах выше 85 K наибольшая проводимость среди всех изученных образцов наблюдается у образца 2 на подложке из оксида кремния. При этом один из ключевых параметров транспорта – тип проводимости, в первую очередь обусловлен режимом выращивания: согласно измерению эффекта Холла, образцы 1 и 2 обладают дырочным типом проводимости, а образец 3 имеет электронный тип проводимости.

На рис. 2 показаны зависимости сопротивления, нормированные на сопротивление при температуре 250 K в полулогарифмическом масштабе. Все образцы имеют линейные участки с выходом на насыщение при низких температурах, что позволяет связать механизм проводимости с квантовыми поправками к проводимости Друде. Наблюдаемый выход кривых $R_{\square}(T)$ на насыщение может быть обусловлен приближением длины свободного пробега к размерам зерен в графене при понижении температуры [3], или уменьшением проводимости в слоях графена до ее минимального значения у разупорядоченных металлических систем (к так называемой минималь-

ной металлической проводимости σ_{min}) при стремлении температуры к абсолютному нулю [4].

Вопреки ожиданию, ближайшее поведение нормированного сопротивления (рис. 2) к образцу 3, где графен нанесен на оксид кремния, демонстрирует не образец 2, также нанесенный на оксид кремния, а образец 1, где графен нанесен на стекло.

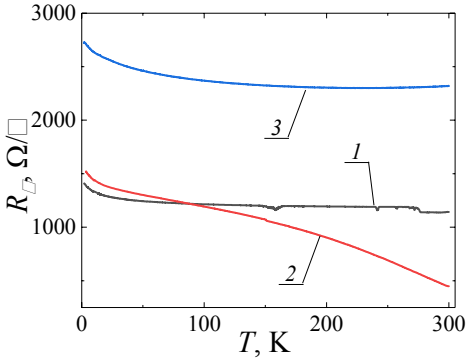


Рисунок 1. – Температурные зависимости продольного слоевого сопротивления $R_{\square}(T)$ исследованных образцов графена. Нумерация кривых соответствует номеру образца

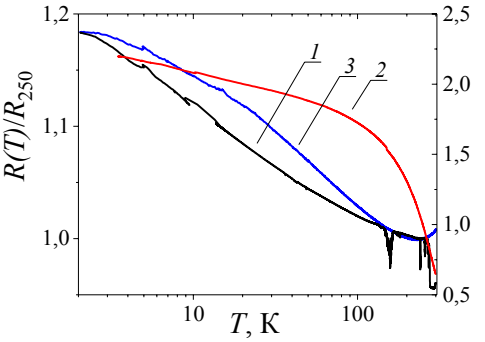


Рисунок 2. – Нормированные температурные зависимости продольного слоевого сопротивления $R_{\square}(T)$ исследованных образцов графена в полулогарифмическом масштабе. Нумерация кривых соответствует номеру образца

Так отклонение между кривыми сопротивления образца 1 и образца 3 составляет не более 3%. А в области температур от 140 К до 270 К отклонение не превышает 0,2%. В тоже время образец 2 демонстрирует иное поведение, демонстрируя более сильное (по сравнению с образцами 1 и 3) увеличение сопротивления при понижении температуры, так $R_{3,5}/R_{250}$=2,197 (при T = 3,5 К), а при R_{300}/R_{250} = 0,647 (для остальных образцов: $0,95 < R_{300}/R_{250} < 1,008$). В то же время поведение зависимостей сопротивления от температуры для образцов 1 и 3 (полученных разными технологиями и на разных подложках) схоже между собой, что может указывать на схожесть механизмов, отвечающих за температурную зависимость сопротивления, а также на слабое влияние подложки на механизмы переноса, при этом образец 2, имеющий общую технологию с образцом 1 и одинаковую подложку с образцом 3, демонстрирует поведение при температурах выше 50 К отличное от образцов 1 и 3 (рис. 2), что, вероятно, связано с образованием дефектов при переносе образца на подложку, тем самым демонстрируя, что влияние переноса значительно существеннее по сравнению с влиянием подложки. Можно предположить, что на механизмы, отвечающие за температурную зависимость сопротивления, влияние подложки либо отсутствует, либо мало по сравнению с влиянием переноса образца на подложку. Однако стоит учитывать, что влияние подложки может сказываться на концентрации носителей заряда, что требует отдельных исследований. Также можно предположить, что процесс переноса графена на подложку является наиболее нестабильной частью технологии формирования образцов, обладающий значительным влиянием на свойства образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для всех образцов, независимо от подложки и метода синтеза, температурное поведение сопротивления при низких температурах, наиболее вероятно, связано с квантовыми поправками к проводимости Друде. При этом влияние методики синтеза проявляется в величине проводимости образцов, а также в типе носителей заряда. В тоже время не выявлено заметного влияния типа подложки на свойства образцов, что предположительно связано со слабым влиянием подложки на свойства образца по сравнению с влиянием синтеза и переноса на подложку графена.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Modification of graphene electronic properties via controllable gas-phase doping with copper chloride / M. G. Rybin [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2018. – V. 112. – P. 033107.
2. Влияние магнитных частиц Co - CoO на свойства электропереноса в однослойном графене / Ю.А. Федотова [и др.] // ФТТ. – 2020. – вып. 2. – С. 316-325.
3. Weak Localization in Graphene Flakes / F. V. Tikhonenko [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 100. – P. 056802.
4. Pudalov, V. M. Metallic conduction, apparent metal-insulator transition and related phenomena in two-dimensional electron liquid / V. M. Pudalov // Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi". – 2004. – V. 157. – 2008. – P. 335

ПЛАЗМОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ГРАФЕНОВОЙ НАНОСТРУКТУРЕ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

А. В. Фельшерук, А. Л. Данилюк

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: felsheruk1994@gmail.com

Представлены результаты моделирования коэффициентов распространения и поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) при различных химических потенциалах в однослойном графене в зависимости от приложенного перпендикулярно к плоскости графена магнитного поля в терагерцевом частотном диапазоне. Полученные частотные зависимости показали, что управлять коэффициентами распространения и поглощения ЭМИ графена можно путем изменения значения величины индукции магнитного поля.

Ключевые слова: графен; терагерцовый диапазон; плазмон; электромагнитное излучение.

PLASMONIC EFFECTS IN A GRAPHENE NANOSTRUCTURE IN A MAGNETIC FIELD

A. V. Felsharuk, A. L. Danilyuk

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P.Brovki, 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. V. Felsharuk (felsheruk1994@gmail.com)

The results of modeling the coefficients of propagation and absorption of electromagnetic radiation (EMR) at various chemical potentials in single-layer graphene are presented,

depending on the magnetic field applied perpendicular to the graphene plane in the terahertz frequency range. The obtained frequency dependences showed that the EMR propagation and absorption coefficients of graphene can be controlled by changing the value of the magnetic field induction.

Key words: grapheme; terahertz range; plasmon; electromagnetic radiation.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время считается установленным вывод, что на границе между проводником и диэлектриком возможно получить поверхностные плазмоны с той же частотой, что и внешние электромагнитные волны, но с намного меньшей длиной волны. Это позволит использовать плазмоны в наноструктурах для переноса информации внутри интегральной микросхемы. Плазмонные межсоединения стали бы настоящим прорывом в области повышения рабочих частот интегральных микросхем. В этом плане перспективным направлением для решения подобной задачи является исследование плазмонных колебаний в терагерцевом диапазоне частот и, в частности, с использованием графена на диэлектрической подложке. Однако на этом пути еще предстоит решить ряд не только технологических, но и физических задач по возбуждению, распространению и детектированию плазмонных колебаний с контролируемыми параметрами.

Малая циклотронная масса электронов и зависимость концентрации носителей в графене от внешнего магнитного поля позволяют осуществлять контроль плазмонов в графене с помощью изменения величины приложенного перпендикулярно к структуре магнитного поля. Этот альтернативный метод способен избавить от необходимости прямого электрического контакта для управления оптическим откликом однослойной графеновой наноструктуры [1].

Целью данной работы является моделирование коэффициентов распространения и поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) в однослойном графене на диэлектрической подложке в зависимости от приложенного перпендикулярно к плоскости графена магнитного поля в терагерцевом частотном диапазоне.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве модели поверхностной проводимости ($\sigma_S(\omega)$) монослоя графена было использовано следующее выражение, так как в рассматриваемом частотном диапазоне (от 1 до 10 ТГц) вкладом межзонных переходов ($\sigma_{inter}(\omega)$) в общую проводимость графена можно пренебречь, так как $\sigma_{inter}(\omega) << \sigma_{intra}(\omega)$ [1]:

$$\sigma_S(\omega) \approx \sigma_{intra}(\omega), \tag{1}$$

$$\sigma_{intra}(\omega) = -i\frac{e^2 kT}{\pi(h/2\pi)^2(\omega - i2\Gamma)}\left(\frac{\mu}{kT} + 2\ln\left(\exp\left(\frac{-\mu}{kT}\right)+1\right)\right) \tag{2}$$

где Γ – частота рассеяния электронов; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; T – температура; e – элементарный заряд; ω – круговая частота ЭМИ; μ– химический потенциал в графене; $\sigma_{inter}(\omega)$ – коэффициент межзонной проводимости; $\sigma_{intra}(\omega)$ – коэффициент внутризонной проводимости.

Таким образом, оптическая проводимость однослойной графеновой наноструктуры (σ_{xx}) может быть определена из тензора внутризонной проводимости $\sigma_{intra}(\omega)$ и описана в рамках теории Друде в виде [2]:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{e^2|\mu|}{\pi(h/2\pi)^2} \frac{i(\omega + i/\tau)}{(\omega + i/\tau)^2 - \omega_c^2}, \quad (3)$$

где τ – время релаксации электронов в графене; $\omega_{c=}=eBv_F/\mu$ – круговая частота плазмонов, аналогичная классической циклотронной частоте; v_F – скорость Ферми электронов в графене (в расчетах $v_F = 10^6$ м/с).

Уравнения, характеризующие взаимодействие ЭМИ с графеном [3], выводятся из уравнений Максвелла, а дисперсионное соотношение, содержащее коэффициенты поглощения и распространения ЭМИ, из условия нетривиальности решений для таких уравнений [3]:

$$\sqrt{n^2 - \rho^2} + n^2\sqrt{1 - \rho^2} + \frac{4\pi}{c\varepsilon_0}\sigma\sqrt{n^2 - \rho^2}\sqrt{1 - \rho^2} = 0, \quad (4)$$

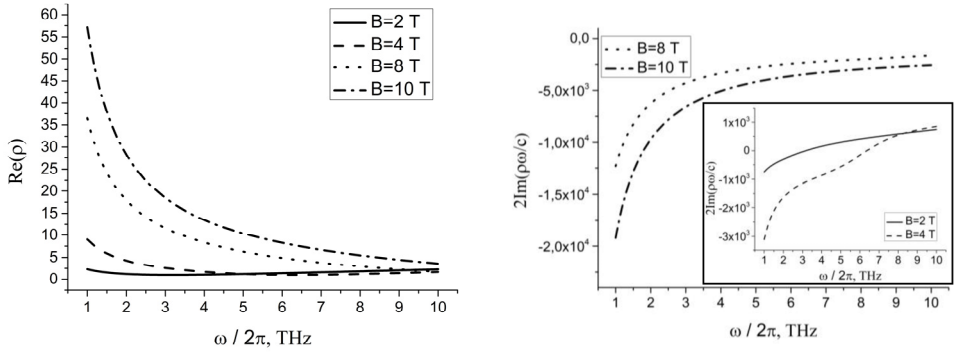
где n – показатель преломления на границе среды и образца, ρ – комплексный коэффициент распространения волны ЭМИ, ε_0 – диэлектрическая постоянная, $\sigma = \sigma_{xx}$ – проводимость однослойной графеновой наноструктуры, c – скорость света. В расчетах в качестве модели проводимости принято выражение (3), а показатель преломления на границе среды и образца, $n = 1$. Таким образом, уравнение (4) можно переписать в виде:

$$\rho = \sqrt{1 - \frac{c^2\varepsilon_0^2}{4\pi^2\sigma_{xx}^2}}. \quad (5)$$

Величина коэффициента поглощения ЭМИ определяется в виде $2\mathrm{Im}(\rho\omega/c)$, а величина коэффициента распространения (прохождения) ЭМИ определяется в виде $\mathrm{Re}(\rho)$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На рисунке 1 представлены частотные зависимости коэффициентов распространения и поглощения ЭМИ при $\mu = 0{,}1$ эВ в магнитных полях от 2 до 10 Т.



а *б*

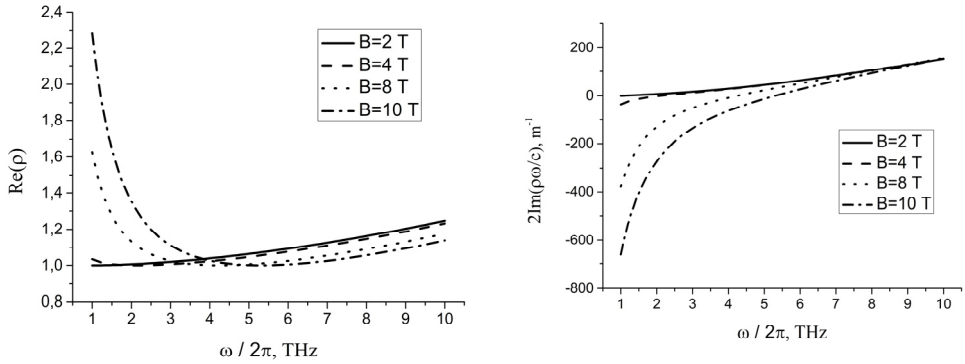
Рисунок 1. – Частотные зависимости *а*) коэффициента распространения ЭМИ и *б*) коэффициента поглощения ЭМИ при μ=0,1 эВ при различных значениях индукции магнитного поля

Из полученных зависимостей следует, что коэффициент распространения ЭМИ $\mathrm{Re}(\rho)$ увеличивается с ростом индукции магнитного поля, монотонно убывая с ростом частоты. Коэффициент поглощения ЭМИ $2\mathrm{Im}(\rho\omega/c)$ существенно изменяется в данном частотном диапазоне, принимая как положительные значения, так и отрица-

тельные, что говорит о реализации как режима поглощения ЭМИ, так и его усиления за счет плазмонных колебаний [4].

Как можно видеть из рис. 1 наибольшее влияние магнитное поле оказывает в области 1 ТГц: наблюдается существенный рост коэффициента Re(ρ) до почти 60 и отрицательной величины коэффициента 2Im(ρω/c) до почти 2 10^4 $м^{-1}$ в магнитном поле с индукцией 10 Т. Наоборот, в частотной области 10 ТГц коэффициент Re(ρ) снижается до 2–5 и почти не зависит от индукции магнитного поля. Коэффициент поглощения спадает до минус (2–2,5) 10^3 $м^{-1}$ в поле с индукцией 8–10 Т, а в поле с индукцией 2–4 Т становится положительным, достигая значений почти 10^3 $м^{-1}$.

На рисунке 2 приведены частотные зависимости коэффициентов распространения и поглощения ЭМИ при $\mu = 0{,}3$ эВ в магнитных полях от 2 до 10 Т. В этом случае наблюдается существенное снижение коэффициента распространения до 1,6–2,3 и отрицательной величины коэффициента поглощения до −400…−600 $м^{-1}$ в области 1 ТГц. В области 10 ТГц величина Re(ρ) не превышает 1,2 и слабо зависит от индукции магнитного поля, а величина 2Im(ρω/c) принимает положительное значение 170 $м^{-1}$ практически независимо от индукции магнитного поля, рис. 2, *б*.



а *б*

Рисунок 2. – Частотные зависимости *а*) коэффициента распространения ЭМИ Re(ρ) и *б*) коэффициента поглощения ЭМИ 2Im(ρω/c) при μ = 0,3 эВ при различных значениях индукции магнитного поля

Таким образом, с увеличением химического потенциала в целом сохраняется качественный вид частотных зависимостей Re(ρ) и 2Im(ρω/c), но при этом существенно снижается влияние на их величины магнитного поля в области 1 ТГц. В области 10 ТГц рост химического потенциала приводит к положительной величин коэффициента поглощения и потере его зависимости от индукции магнитного поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное моделирование коэффициентов распространения и поглощения ЭМИ однослойной графеновой наноструктуры в зависимости от химического потенциала и величины приложенного магнитного поля показало, что управлять плазмонными эффектами и соответственно электромагнитными параметрами графена можно путем изменения величины магнитного поля, однако его влияние ограничивается частотным диапазоном и химическим потенциалом в графене. Наиболее существенное влияние магнитного поля на коэффициент распространения и отрицательную величину коэффициента поглощения наблюдается в частотном диапазоне вблизи

1 ТГц при значениях химического потенциала около 0,1 эВ. Рост химического потенциала графена и частоты ЭМИ ведет к потере усиления за счет плазмонов. Максимальные значения коэффициента распространения и, соответственно, отрицательного значения коэффициента поглощения достигаются при частоте 1 ТГц, индукции магнитного поля 10 Т, химическом потенциале графена 0,1 эВ, что способствует усилению ЭМИ за счет плазмонов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Plasmonics of coupled graphene micro-structures./ Yan H. [et al.] // New Journal of Physics. – 2012. – V. 14. – №. 12. – P. 125001.
2. Andryieuski, A. Graphene metamaterials based tunable terahertz absorber: effective surface conductivity approach / A. Andryieuski, A. V. Lavrinenko // Optics express. – 2013. – V. 21. – №. 7. – P. 9144–9155.
3. Dubinov, A. A. Terahertz surface plasmons in optically pumped graphene structures / A. A. Dubinov, V. Mitin, T. Otsuji // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – Vol. 23, No. 14. – P. 145302.
4. Плазмонные эффекты в графеновой наноструктуре / А. В. Фельшерук // Физика конденсированного состояния : материалы XXVI междунар. науч.-практ. конф. аспир., магистр. и студ. (Гродно, 19 апр. 2018 г.) / ГрГУ им. Я. Купалы, физ.-техн. фак.— Гродно: ГрГУ, 2018.– С. 142–144.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ <011>-ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОШНУРОВ Si/Ge СО СТРУКТУРАМИ ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА И СЕГМЕНТНОГО ТИПА

И. И. Холяво[1], А. Л. Хомец[1], И. В. Сафронов[2], Д. Б. Мигас[1]

[1)] Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. Петруся Бровки, 6, 220089 Минск, Беларусь
e-mail: kholyavo.ivan@gmail.com, e-mail: migas@bsuir.by
[2)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: safronov@bsu.by

В работе проведено исследование влияния границы раздела наношнуров Si и Ge с ориентацией <011> и диаметром около 5 нм на их теплопроводность с помощью метода неравновесной молекулярной динамики, реализованного в пакете LAMMPS. Обнаружено, что для наношнуров Si-ядро/Ge-оболочка возможно достичь коэффициента теплопроводности менее 10 Вт/(м·К), и для наношнуров сегментного типа 2 Вт/(м·К), в то время как значения теплопроводности для наношнуров из чистого Si и Ge составляют соответственно 19,1 и 11,4 Вт/(м·К). Учет эффекта перемешивания атомов на границе раздела приводит к снижению теплопроводности.

Ключевые слова: наношнур; кремний; германий; граница раздела; теплопроводность.

STUDY OF THE INTERFACE INFLUENCE ON THERMAL CONDUCTIVITY OF <011> -ORIENTED Si / Ge NANOWIRES WITH CORE-SHELL AND SEGMENT STRUCTURES

I. I. Khaliava[1], A. L. Khomets[1], I. V. Safronov[2] and D. B. Migas[1]

[1)] Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Browki 6, 220013 Minsk, Belarus
[2)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: D. B. Migas (migas@bsuir.by)

In this paper we studied the effect of the interfaces influence on thermal conductivity of <011>-oriented Si and Ge nanowires with diameters of about 5 nm using nonequilibrium molecular dynamics, implemented in the LAMMPS package. It was found that for Si-core / Ge-shell nanowires a thermal conductivity coefficient can be less than 10 W/(m·K), while for segment-type nanowires 2 W/(m·K) was found to compared with 19.1 and 11.4 W/(m·K) for bare Si and Ge nanowires, respectively. Calculations also show that intermixing at the interface leads to a decrease in thermal conductivity.

Key words: nanowire; silicon; germanium; interface; thermal conductivity.

ВВЕДЕНИЕ

Тепло непрерывно теряется в окружающую среду в виде тепловой энергии из-за ограниченной эффективности (30 %–40 %) тепловых двигателей. Термоэлектрический эффект обеспечивает возможность преобразования этой потерянной тепловой энергии в полезную электрическую энергию, что может привести к экономии топлива и сокращению выбросов парниковых газов. Термоэлектрические генераторы являются компактными, прочными, бесшумными и надежными, поскольку не содержат движущихся частей. Современные применения термоэлектрических генераторов ограничены, потому что эффективность термоэлектрических материалов все еще довольно низкая [1].

Термоэлектрическая добротность непосредственно связана с эффективностью КПД термоэлектрического преобразователя, поэтому это очень удобный параметр для сравнения потенциальной эффективности преобразователей, использующих различные материалы. Эффективность термоэлектрического преобразования определяется величиной:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}, \qquad (1)$$

Z – термоэлектрическая добротность, σ – электропроводность материала, S – его термоэдс (коэффициент Зеебека), κ – теплопроводность, T – рабочая температура или средняя температура $(T_1 + T_2)/2$ преобразователя, T_1 и T_2 – температуры холодного и горячего контактов соответственно, теплопроводность $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$ есть сумма электронного вклада κ_e и решеточного вклада κ_L.

Из приведенной формулы (1) видно, что высококачественный термоэлектрический материал должен одновременно иметь высокую электропроводность, большую термоэдс и низкую теплопроводность. Термоэдс и проводимость определяются только электронными свойствами материала. Напротив, теплопроводность есть сумма электронного вклада κ_e и решеточного вклада κ_L. Следовательно, чтобы максимально увеличить термоэлектрическую добротность, электронная проводимость должна

быть возможно большей при наименьшей теплопроводности. Однако закон Видемана-Франца показывает, что проводимость связана с электронной теплопроводностью:

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = L_0 T \ . \qquad (2)$$

Здесь L_0 постоянная Лоренца. Увеличение проводимости сопровождается не только ростом электронной теплопроводности, но обычно и падением термоэдс, так что оптимизировать величину ZT оказывается не просто. Фактор мощности иногда можно увеличить, изменяя концентрацию носителей заряда в материале; в то же время возможности уменьшения κ_e и особенно κ_L, которая определяется структурой, жесткостью, массами атомов и другими характеристиками решетки, в материале определенного типа гораздо более ограничены [2, 3].

В настоящее время все чаще применяются наноструктурированные материалы в термоэлектрических преобразователях, так как в них термоэлектрическая добротность может быть значительно увеличена по сравнению с объемными материалами. Это достигается за счет уменьшения теплопроводности без существенного уменьшения электропроводности. В данной работе рассматривались наношнуры из Si и Ge в виде структур типа ядро-оболочка и сегментного типа с экспериментально наблюдаемой ориентацией <011> при малых диаметрах, сечением многогранника и диаметром ~ 5,2 нм.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Наношнуры из кремния и германия моделировались со структурами типа ядро-оболочка и сегментного типа с резкими границами раздела (РГР) и с перемешанными границами раздела (ПГР). ПГР создавались со структурой упорядоченного $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ твердого раствора толщиной в 2 и 4 монослоя. Для всех наношнуров был выбран поперечный размер d равный ~ 5,2 нм. Модели наношнуров вырезались из объемного кристалла (Si, Ge) вдоль направления [110] с формированием внешних {100}, {110} и {111} граней, определяющих наиболее стабильный тип морфологии.

Для получения равновесных структур наношнуров использовался метод молекулярной статики, реализованный в программном пакете LAMMPS. Минимизация полной энергии системы осуществлялась с учетом релаксации и оптимизации геометрии атомной структуры с переменной супер-ячейкой. Использовались трехмерные периодические граничные условия с вакуумным зазором ~20 нм в плоскости поперечного сечения наношнуров. Межатомное взаимодействие для SiGe системы описывалось с помощью потенциала Терсоффа. Моделирование решеточной теплопроводности для рассматриваемых наношнуров вдоль их оси проводилось при помощи метода неравновесной молекулярной динамики. Коэффициент теплопроводности $\kappa_{<110>}$ определялся из закона Фурье:

$$\kappa_{<110>} = -\frac{E}{2St\left(dT/dz\right)}, \qquad (3)$$

где E – перенесенная тепловая энергия; 2 – коэффициент, связанный с распространением теплового потока в двух направлениях, вследствие периодических граничных условий; t – время моделирования; S – площадь поперечного сечения; dT/dz – градиент температуры в продольном направлении. Площадь поперечного сечения оцени-

валась через отношение объема наношнура к его высоте. Объем наношура оценивался в свою очередь через сумму атомных объемов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследуемых Si-Ge ядро-оболочка наношнуров обнаружены две отличающиеся закономерности изменения теплопроводности от соотношения объемного содержания и типа материала ядра-оболочки. В случае структуры Si-ядро/Ge-оболочка (рисунок 1) при увеличении объемного содержания атомов Si наблюдается минимум на зависимости теплопроводности, который лежит ниже значения теплопроводности для наношнура из чистого Ge (11,4 Вт/(м·К)), а в случае структуры Ge-ядро/Si-оболочка (рисунок 2) имеет место понижение значения теплопроводности с 19,1 (для наношнура из чистого Si) до 11,4 Вт/(м·К) (для наношнура из чистого Ge) без четко-выраженного минимума. Учет эффекта перемешивания атомов на границах приводит к дополнительному снижению теплопроводности Si-Ge ядро-оболочка наношнуров (рисунки 1 и 2).

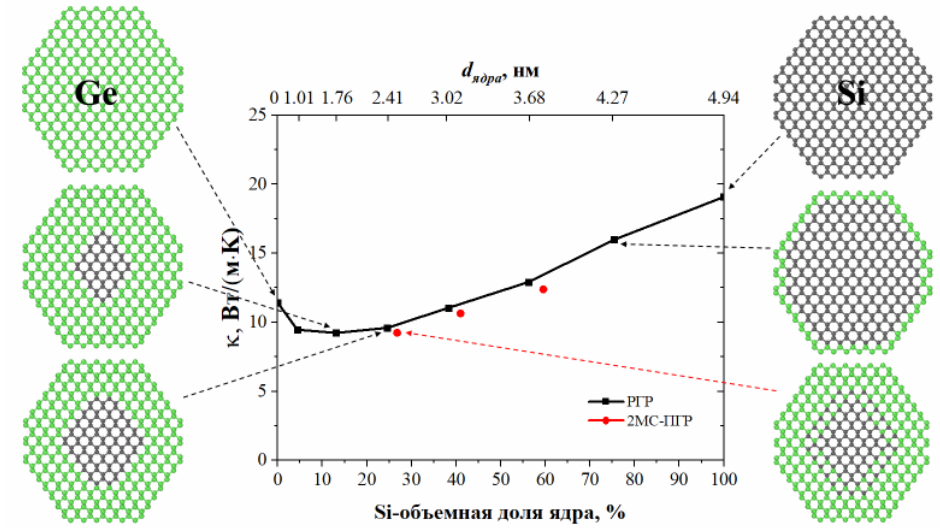


Рисунок 1. – Зависимость теплопроводности от процентного содержания атомов Si в наношнуре

Полученные закономерности можно объяснить несколькими причинами в совокупности [4]: (а) различием коэффициентов теплопроводности для Si и Ge при применении их в качестве материала ядра или оболочки, (б) влиянием рассеяния фононов продольными границами раздела и (в) возникновением когерентного фононного резонанса, свойственным структурам с архитектурой типа ядро-оболочка [5].

В случае с исследуемыми наношнурами с чередующимися Si и Ge сегментами было обнаружено, что при уменьшении периода модуляции до 16 монослоев (4 параметра решетки) в ячейке с обоими типами границ наблюдается снижение значения коэффициента теплопроводности до ~2 Вт/(м·К), а при дальнейшем уменьшении периода модуляции до минимально возможного значения (8 монослоев) имеет место повышение значения коэффициента теплопроводности: до 2,3 Вт/(м·К) для РГР и до 7,5 Вт/(м·К) для ПГР толщиной 4 монослоя.

Как видно из графика рисунка 3 более тонкие перемешанные границы (2 монослоя) практически не оказывают влияние на теплопроводность. Значение коэффициента теплопроводности 7,5 Вт/(м·К) соответствует наношнуру со структурой упорядоченного твердого раствора.

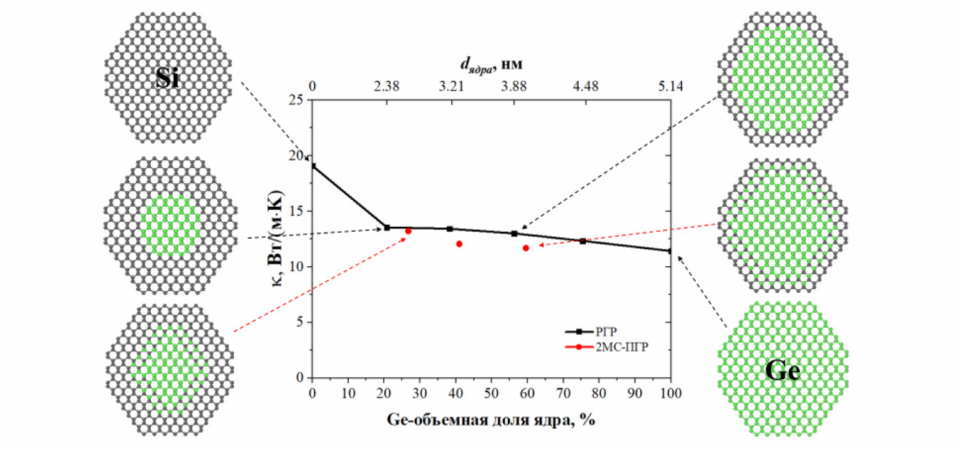


Рисунок 2. – Зависимость теплопроводности от процентного содержания атомов Ge в наношнуре

Снижение теплопроводности в Si-Ge сегментных наношнурах с уменьшением периода модуляции обусловлено увеличением скорости фонон-интерфейсного рассеяния [6] для РГР, а для случая ПГР дополнительно рассеянием фононов на дефектах в виде перемешанных атомов [7].

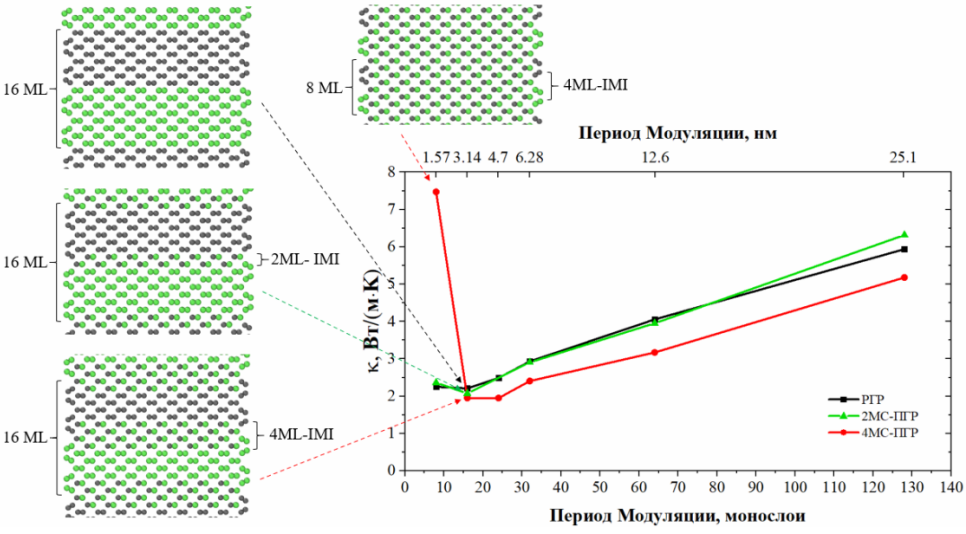


Рисунок 3. – Зависимость теплопроводности от периода модуляции

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований было установлено, что наименьшим коэффициентом теплопроводности 2 Вт/(м·К) обладают наношнуры со структурой сегментного типа (16 монослоев) с ПГР (4 монослоя). Для наношнуров со структурой ядро-оболочка минимальное значение теплопроводности (9,2 Вт/(м·К)) наблюдается для структуры Si-ядро/Ge-оболочка с объемным содержанием ядра 13 %, что меньше соответствующих значений теплопроводности для наношнуров из чистого Si и Ge.

Полученные результаты смогут стать отправной точкой для дальнейшего исследования Si-Ge наношнуров с чередующимися Si/Ge слоями в ядре. Не исключено, что Si-Ge наношнуры типа ядро/оболочка для других экспериментально наблюдаемых ориентаций, а именно <111>, <112> и <001>, также будут обладать схожей зависимостью теплопроводности от объемной доли материала ядра. В случае чередующихся сегментов Si и Ge вдоль оси таких наношнуров не исключено еще большее уменьшения коэффициента теплопроводности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. High performance thermoelectric materials: Progress and their applications / L. Yang [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2017. – V. 8, № 6. – P. 1701797.
2. Ф. Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы / Изд. АН СССР, М. – Л., 1956. .– 103 с.
3. Дмитриев, А.В. Современные тенденции развития термоэлектрических материалов / А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // УФН. – 2010. – Т. 180, № 8. – С. 821–838.
4. Tailoring thermal conductivity of silicon/germanium nanowires utilizing core-shell architecture / S. Sarikurt [et al.] // J. Appl. Phys. – 2016. – V. 119, № 15. – P. 155101.
5. Chen, J. Impacts of Atomistic Coating on Thermal Conductivity of Germanium Nanowires / J. Chen, G. Zhang, B. Li // Nano Lett. – 2012. – V. 12, № 6. – P. 2826–2832.
6. Hu, M. Si/Ge Superlattice Nanowires with Ultralow Thermal Conductivity / M. Hu, D. Poulikakos // Nano Lett. – 2012. – V. 12, № 11. – P. 5487–5495.
7. Rurali, R. Heat transport across a SiGe nanowire axial junction: Interface thermal resistance and thermal rectification / R. Rurali, X. Cartoixà, L. Colombo // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 90, № 4. – P. 041408.

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК Si/Ge

А. Л. Хомец[1], И. И. Холяво[1], Д. Б. Мигас[1], И. В. Сафронов[2]

[1)] Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. Петруся Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: infuze193@gmail.com, e-mail: migas@bsuir.by
[2)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: safronov@bsu.by

В данной работе исследовалось влияние морфологии на решеточную составляющую теплопроводности в тонких пленках на основе Si и Ge с помощью метода неравновесной молекулярной динамики, реализованного в программном пакете LAMMPS. Рассматривались тонкие пленки с (110), (100) и (111) ориентациями и толщинами от 1,08 до 7,5 нм в зависимости от ориентации. Результаты показывают, что при распространении теплового потока вдоль одного направления существенное

влияние на решеточную теплопроводность оказывает кристаллографическая ориентация пленки. При распространении теплового потока вдоль направления [110] коэффициент решеточной составляющей теплопроводности имеет наименьшее значение для пленки с (100) ориентацией и равен 5,1 Вт/м·К.

Ключевые слова: теплопроводность; тонкие пленки; молекулярная динамика; ориентация поверхности

EFFECT OF SURFACE ORIENTATION ON THERMAL CONDUCTIVITY OF Si/Ge THIN FILMS

A. L. Khomets[1], I. I. Kholyavo[1], D. B. Migas[1], I. V. Safronov[2]

[1)] Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, st. Petrusya Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus,
[2)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,
Corresponding author: D. B. Migas (migas@bsuir.by)

In this paper we present our results obtained by molecular dynamics simulations (the code LAMMPS) how morphology affects lattice thermal conductivity of Si and Ge thin films. (110), (100) and (111) orientations of thin films with thickness of 1.08 to 7.5 nm with respect to the orientation and a number of Si-Ge layers. The results show that when the heat flux propagates along the same direction, the crystallographic orientation of the film has a significant effect on the lattice thermal conductivity. When the heat flux spreads along [110] direction of a film with the (100) orientation, the lattice thermal conductivity has the lowest value of 5.1 W/(m·K).

Key words: thermal conductivity; thin films; molecular dynamics; surface orientation.

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире одной из самых главных проблем является получение экологически чистой и возобновляемой энергии. В этой связи большое внимание было обращено на твердотельные термоэлектрические генераторы, которые создаются на основе термоэлектрических материалов. Известно, что около 70 % энергии, вырабатываемой с помощью полезных ископаемых, например на теплоэлектростанциях или в автомобилях, рассеивается в виде тепла. Термоэлектрические генераторы способны часть этой потерянной энергии преобразовать в электрическую.

Главная проблема термоэлектрических материалов – низкая эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую. КПД таких устройств, в лучшем случае, не превышает 6–7 %. Эффективность термоэлектрического преобразования определяется безразмерным коэффициентом термоэлектрической добротности:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_l + \kappa_e}, \quad (1)$$

где σ – электропроводность материала, S – термоэдс (коэффициент Зеебека), κ_l и κ_e – теплопроводность, которая состоит из вкладов электронной и решеточной составляющей, T – рабочая температура.

С середины XX века и до настоящего времени наиболее эффективными термоэлектрическими материалами остаются соединения Te_2Bi_3 и $PbTe_2$ и их модифика-

ции, предложенные Иоффе [1]. Однако, позже появились новые подходы для увеличения термоэлектрической добротности посредством уменьшения решеточной составляющей теплопроводности [2] при использовании структур пониженной размерности, к которым относятся тонкие пленки или нанопровода. Такое снижение происходит из-за того, что данные наноструктуры могут рассеивать больший спектр фононов, которые участвуют в теплопереносе, что в итоге приводит к снижению теплопроводности материала без существенного снижения его электропроводности.

Целью данной работы является теоретическое исследование (с помощью метода неравновесной молекулярной динамики) решеточной составляющей теплопроводности, обусловленной влиянием различных поверхностей тонких пленок.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной работе рассматривались симметричные однопериодические Si/Ge пленки с (110), (100) и (111) ориентациями. Толщина индивидуальных Si и Ge слоев в пленках варьировалась от 4 до 16 и от 6 до 24 моноатомных слоев для (100), (110) и (111) ориентаций, соответственно. Тонкие пленки создавались с помощью программы для визуализации и анализа данных OVITO [3].

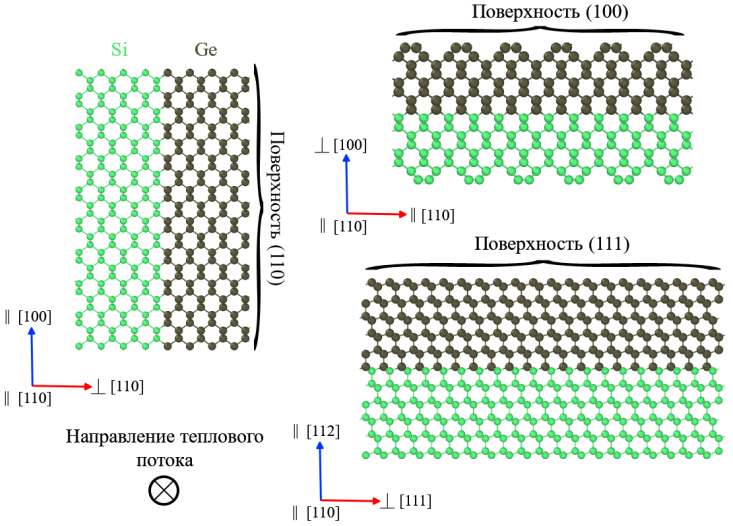


Рисунок 1. – Si/Ge пленки с разными поверхностями

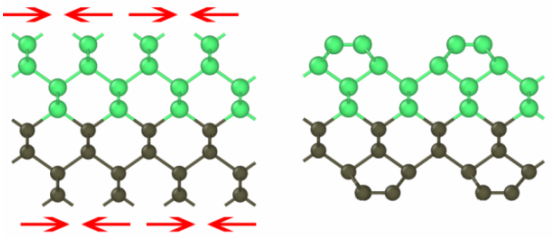


Рисунок 2. – Реконструкция поверхности для ориентации {100}

Для ориентаций (100) и (111) каждый атом на поверхности имеет только одну оборванную связь, и использовались, соответственно, стандартные p(1×1) b p(2×1) реконструкции поверхности. Для (100) ориентации проводилась димеризация атомов на поверхности. С помощью программы JMol [4] была произведена реконструкция поверхности для данной ориентации путем смещения определенных атомов навстречу друг другу, чтобы была образована связь между ними (рисунок 2).

Решеточная теплопроводность моделировалась с помощью программного пакета LAMMPS [5] методом неравновесной молекулярной динамики. Необходимо отметить, что при моделировании методом неравновесной молекулярной динамики коэффициент теплопроводности становится зависимым от размера супер-ячейки вдоль распространения теплового потока, когда имеется ее соразмерность со средней длиной свободного пробега фононов при данной температуре [6]. В связи с этим длина супер-ячейки вдоль распространения теплового потока задавалась равной около 100 нм.

Моделирование проводилось вдоль направления <110> для всех трех ориентаций. Коэффициенты решеточной составляющей теплопроводности определялись из закона Фурье:

$$\kappa = -\frac{E}{2S \cdot t\left(\frac{dT}{dx}\right)} \tag{1}$$

где E – количество тепловой энергии; t – время моделирования; S – площадь поперечного сечения пленки; $\frac{dT}{dx}$ – градиент температуры в направлении распространения теплового потока.

Временной шаг задавался равным 1 фс. Первоначально системы приводились в равновесие с помощью изобарно-изотермического (NPT) и канонического (NVT) ансамблей в течение 0,1 нс каждый при температуре 300 K. Второй этап установления равновесия проводился с помощью микроканонического ансамбля (NVE) в течение 1 нс. На последнем этапе для создания градиента температуры в тонких пленках устанавливалось два термостата Ланжевена: холодный термостат имел температуру 290K, горячий – 300 K.

При моделировании также были использованы трехмерные периодические граничные условия с вакуумным зазором в 20Å между соседними пленками для минимизации взаимодействия между ними. Межатомное взаимодействие для (Si-Ge) системы описывалось с помощью потенциала Терсоффа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 3 представлены зависимости решеточной теплопроводности от толщины однопериодической Si/Ge пленки для трех поверхностных ориентаций.

Анализируя полученные зависимости можно заметить, что теплопроводность имеет тенденцию к снижению с уменьшением толщины тонких пленок. Также следует отметить, что теплопроводность вдоль одного и того же [110] направления для трех рассматриваемых ориентаций существенно отличается. Установлено, что минимальное значение теплопроводности в 5,1 Вт/м·K достигается для (100) пленок наименьшей толщины (1,08 нм). Для пленок с ориентациями (111) и (100) наименьшие значения теплопроводности равны 15,4 Вт/м·K (1,88 нм) и 22,4 Вт/м·K (1,53 нм)

соответственно. Следует отметить, что отличие в толщине пленок получается вследствие различия размеров элементарных ячеек данных ориентаций.

Снижение продольной теплопроводности с уменьшением толщины Si пленок [7–9, 11], как известно, обусловлено увеличением скорости фонон-поверхностного рассеяния и эффектом фононного конфаймента [8]. В нашем случае дополнительно будет увеличиваться также скорость фонон-интерфейсного рассеяния из-за наличия одной внутренней границы раздела.

Выявленная закономерность влияния поверхностной ориентации на теплопроводность одноперiодических Si/Ge пленок подтверждается проведенными ранее исследованиями для тонких Si пленок [9]. Несмотря на одно и то же направление теплового транспорта в рассматриваемых структурах, эффективная групповая скорость фононов и скорость фононного рассеяния в них будут отличаться. Так авторами работы [9] было показано, что график зависимости эффективной групповой скорости фононов от частоты в тонких Si пленках для случая (110)/[110] лежит выше, по сравнению с (100)/[110] и (111)/[110]. Вследствие того, что поверхности постоянной энергии для поперечных акустических колебаний (TA) имеют кубическую форму при любых волновых векторах и, таким образом, скорости фононов в основном направлены вдоль [100], это приводит к очень сильному рассеянию TA-мод для (100) поверхностей. В то время как поверхности постоянной энергии для продольных акустических колебаний (LA) будут анизотропными, т.е. будут воспроизводить форму первой зоны Бриллюэна ГЦК-решетки (шестиугольные {111} и квадратные {100} грани), только при больших значениях волновых векторов, поэтому сильное рассеяние наблюдается преимущественно для (111) поверхностей и незначительное для (100) [10]. Кроме того, отмечается [11], что вероятность зеркального рассеяния фононов от свободных поверхностей в тонких Si пленках достигает 98 % для (110) поверхностей и только 78% (более диффузионное) для (100) поверхностей, что также влияет на скорость фонон-поверхностного рассеяния. Приведенные выше факторы объясняют полученные зависимости на рисунке 3.

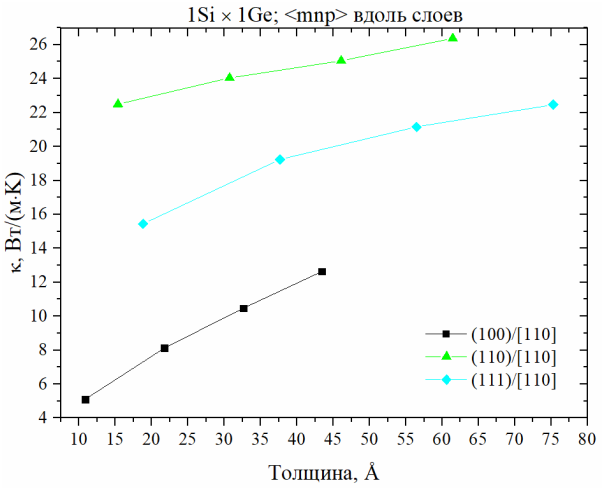


Рисунок 3. – Зависимость коэффициента решеточной теплопроводности от толщины пленки для трех ориентаций

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было осуществлено исследование влияния морфологии на решеточную составляющую теплопроводности тонких пленок Si/Ge. Было установлено, что на коэффициент решеточной составляющей теплопроводности влияют такие параметры, как толщина пленки и ориентация свободной поверхности. Для разных кристаллографических ориентаций теплопроводность отличается в несколько раз. Полученные результаты могут быть использованы при дальнейшем поиске полупроводниковых структур с минимальной решеточной теплопроводностью для термоэлектрических приложений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Иоффе, Ф. Полупроводниковые термоэлементы / Ф. Иоффе. – Изд. АН СССР, М. – Л., 1956, 103 с.
2. G. A. Slack. New materials and perfomance limits for thermoelectric cooling / CRC handbook of thermoelectric, Editer by Rowe, D. M. CRC Press, Boca Raton, 1995, pp. 407–440.
3. A. Stukowski, Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 18 (2010) 015012. https://ovito.org.
4. JMol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. https://jmol.org.
5. Steve Plimpton. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / J. of Computational Physics, Volume 117, Issue 1, 1 March 1995, Pages 1–19.
6. Yuping He. Lattice Thermal Conductivity of Semiconducting Bulk Materials: Atomistic Simulations / Yuping He, Ivana Savić, Davide Donadio, Giulia Galli // Phys Chem Chem Phys. 2012 Dec 21;14(47):16209–22.
7. Prediction of the thermal conductivity anisotropy of Si nanofilms. Results of several numerical methods / Damian Terris [et aL.] // International Journal of Thermal Sciences. – 2009. – V. 48. – P. – 1467-1476.
8. Xinjiang Wang. Computational Sttudy of In-Plane Phonon Transport in Si Thin Films / Xinjiang Wang, Baoling Huang // Scientific reports. – 4(1):6399 – 2014.
9. Hossein Karamitaheri. Ballistic phonon transport in ultra-thin silicon layers: Effects of confinement and orientation / Hossein Karamitaheri, Neophytos Neophytou, Hans Kosina // Journal of Applied Physics 113, 204305 (2013).
10. Z. Aksamija. Anisotropy and boundary scattering in the lattice thermal conductivity of silicon nanomembranes /Z. Aksamija, I. Knezevic // Phys. Rev. B 82, 045319. – 2010.
11. P. Heino. Dispersion and thermal resistivity in silicon nanofilms by molecular dynamics / The European Physical Journal B., 60, 171-179, – 2007.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ НА ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Н. Н. Черенда[1], В. В. Углов[1], В. М. Асташинский[2], А. М. Кузьмицкий[2], Ж. З. Шерматов[3], М. Х. Арипова[4]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 г.Минск, Республика Беларусь, cherenda@bsu.by, uglov@bsu.by

[2)] Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки 15, 220072 г. Минск, Республика Беларусь, ast@hmti.ac.by, antey@hmti.ac.by

[3)] Институт материаловедения НПО «Физика-Солнце» АН РУз, Ташкентская обл., Паркентский р-н, 102226 п. «Солнце», Республика Узбекистан, shermatov-82@bk.ru

[4)] Ташкентский химико-технологический институт, ул. Навоий 32, 100011 г. Ташкент, Республика Узбекистан, aripova1957@yandex.ru

В данной работе было исследовано влияние воздействия компрессионных плазменных потоков на поверхностный слой оксида алюминия. Рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия и профилометрия были использованы для проведения исследований. Установлено, что плазменное воздействие сопровождается процессами эрозии, плавления, развитием гидродинамических неустойчивостей на границе плазма-расплав и кристаллизации поверхностного слоя в условиях сверхбыстрого охлаждения. Увеличение энергии, поглощаемой поверхностным слоем, ведет к увеличению интенсивности эрозии. Поверхностный слой после воздействия характеризуется развитой шероховатостью и волнистостью, параметры которых зависят от режимов воздействия. Наблюдается формирование ячеисто-дендритной структуры, а также поверхностных пор и трещин. После плазменного воздействия в анализируемом слое наблюдается уменьшение содержания β, σ, δ и κ полиморфных модификаций Al_2O_3, и появление низкотемпературной модификации γ- Al_2O_3.

Ключевые слова: оксид алюминия; полиморфные превращения; рентгеноструктрный анализ; растровая электронная микроскопия; компрессионные плазменные потоки.

DYNAMIC PHENOMENA DURING HIGH TEMPERATURE PLASMA FLOWS IMPACT WITH ALUMINIUM OXIDE

N. N. Cherenda[1], V. V. Uglov[1], V. M. Astashynski[2], A. M. Kuzmitski[2], J. Z. Shermatov[3], M. H. Aripova[4]

[1)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
[2)] A.V.Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of sciences of Belarus, P. Brovka str. 15, 220072 Minsk, Belarus
[3)] Institute of Material Science of SPA «Physics-Sun» AS RUz, Tashkent region, Parkent district, 102226 "Sun" settlement
[4)] Tashkent chemical-technological institute, Navoiy str. 32, 100011 Tashkent, Uzbekistan
Corresponding author: N.N. Cherenda (cherenda@bsu.by)

The effect of compression plasma flow impact on alumina surface layer was investigated in this work. X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and profilometry were used for surface layer characterization. The findings showed that erosion, melting, development of hydrodynamic instabilities on the plasma-melt border and crystallization in conditions of high cooling rate accompanied the plasma impact with the surface. Increase of the energy absorbed by the surface layer led to the growth of erosion intensity. Surface layer was characterized be developed roughness and waviness the parameters of which were depended on plasma treatment regimes. Cell-dendtritic structure as well as pores and cracks were observed on the surface. Decrease of β, σ, δ and κ-Al_2O_3 polymorphic modifications content and appearance of γ- Al_2O_3 was found in the analyzed layer after plasma impact.

Key words: alumina; polymorphic transformations; X-ray diffraction analysis; scanning electron microscopy; compression plasma flows.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид алюминия – один из основных материалов, используемых для создания прочных керамических изделий, подложек микросхем, материалов окон в установках термоядерного синтеза и космических аппаратов, способных эксплуатироваться в условиях повышенных термических и радиационных нагрузок [1, 2]. Активно проводятся исследования по созданию композитов на основе оксида алюминия с включениями металлов, с целью создания слоев с заданными электрическими и магнитными свойствами в керамической матрице. Такие композиты могут быть созданы в поверхностном слое оксида путем воздействия на систему металлическое покрытие/оксид высокотемпературными плазменными потоками. При воздействии на такую систему в режиме плавления происходит легирование поверхностного слоя материала элементами покрытия за счет конвективного перемешивания расплава инициированного гидродинамическими неустойчивостями. Последующая кристаллизация в условиях сверхбыстрого охлаждения ведет к формированию поверхностного композита, микроструктура которого определяется условиями плазменного воздействия. Вместе с тем, первоначально необходимо изучить физические процессы, возникающие при воздействии высокотемпературных плазменных потоков на оксид алюминия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования являлись цилиндрические образцы диаметром 14 мм и толщиной 3 мм, полученные прессованием и последующим спеканием при температуре до 1700^{o}C с выдержкой до 2 часов. В состав порошка оксида алюминия были добавлены 5 масс.% каолина АКС-30 и 5 масс.% доломита Дехканабадского, основными составляющими которых, помимо Al_2O_3, были SiO_2, MgO и CaO. Полученные образцы обрабатывались тремя импульсами компрессионных плазменных потоков, генерируемых магнитоплазменным компрессором компактной геометрии [3]. Начальное напряжение на конденсаторной батарее было 4 кВ. Расстояние между образцом и срезом катода электроразрядной системы изменялось в диапазоне 8–12 см. Уменьшение этого расстояния ведет к увеличению энергии, поглощаемой поверхностным слоем при воздействии плазмы. Эксперименты проводили в режиме “остаточного газа”, при котором предварительно откачанную вакуумную камеру заполняли рабочим газом – азотом до давления 400 Па. Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в излучении CuKα в фокусировке параллельных пучков. Морфология поверхности и поперечного сечения образцов изучалась с использованием растрового электронного микроскопа LEO1455VP. Для определения параметров шероховатости поверхности использовался профилометр MarSufrSD 26. Измерение массы образцов, для исследования эрозии поверхности, проводились на аналитических весах RADWAG AS/60/220/C/2/N (абсолютная погрешность не превосходила 0,05 мг).

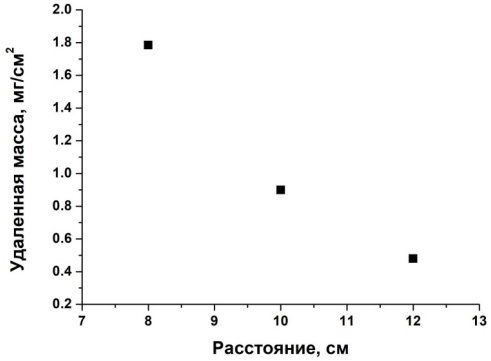
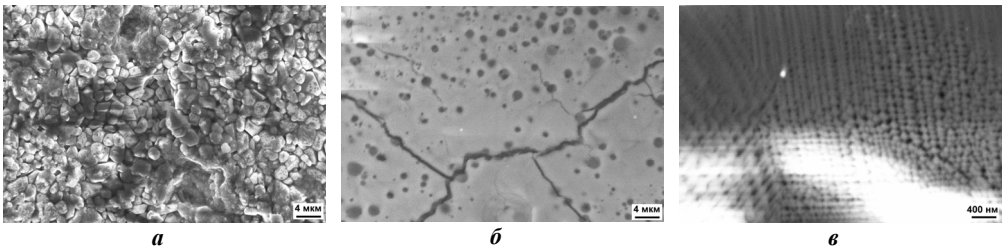


Рисунок 1. – Зависимость удаленной массы от расстояния между образцом и срезом катода

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из процессов, протекающих при воздействии высокотемпературных плазменных потоков на поверхность материалов, является эрозия. На рисунке 1 представлены результаты измерения потери массы образцов при воздействии. Как видно из рисунка, уменьшение расстояния между образцом и срезом катода ведет к увеличению потери массы, что связано с увеличением энергии, поглощаемой поверхностным слоем и увеличением интенсивности эрозии. Основным механизмом эрозии, вероятно, является испарение [2]. Для образца оксида алюминия, обработанного на расстоянии 10 см, величина удаленной массы 0.3 мг/см^2/импульс является ожидаемо меньшей, чем для металлических материалов в аналогичных условиях воздействия: 2,6 мг/см^2/импульс для аустенитной нержавеющей стали Х18Н10Т и 0,7 мг/см^2/импульс для технически чистого железа.

Воздействие компрессионных плазменных потоков приводит к существенному изменению морфологии поверхности (рисунок 2). После прессования на поверхности видны частицы порошка размером несколько микрометров (рисунок 2, *а*). После плазменного воздействия поверхностный слой представляет собой сплошной материал, сформированный в результате плавления и последующей кристаллизации (рисунок 2, *б*). В поверхностном слое после воздействия также наблюдаются поры и трещины. Возникновение пор может быть связано с наличием в расплаве материала газообразующего элемента – кислорода [2]. Появлением термоупругих напряжений на стадии охлаждения расплава приводит к формированию трещин [4]. При большем увеличении (рисунок 2, *в*) в поверхностном слое также наблюдается формирование ячеисто-дендритной структуры, характерной для кристаллизации в условиях сверхбыстрого охлаждения.



а *б* *в*

Рисунок 2. – Морфология поверхности образца до (*а*) и после (*б*, *в*) воздействия компрессионными плазменными потоками на расстоянии 10 см от среза катода

Развитие гидродинамических неустойчивостей на границе плазма-расплав обуславливает изменение шероховатости и волнистости поверхности (Таблица). В частности плазменное воздействие, в результате плавления ведет к уменьшению параметров шероховатости, по сравнению с исходным образцом, но в то же время – к увеличению волнистости поверхности, что характерно для воздействия высокотемпературных плазменных потоков на металлы [5]. Однако, в отличие от металлических материалов [5], где с увеличением поглощенной энергии наблюдается уменьшение параметров шероховатости, и рост волнистости, в данном случае при увеличении поглощенной энергии наблюдается рост как параметров шероховатости, так и волнистости. Вместе с тем, образование пор и раковин (рисунок 2) также может оказывать влияние на результирующее значение параметров морфологии поверхности.

Анализ фазового состава исходного образца показал, что основной фазой после спекания является корунд α-Al_2O_3 (рисунок 3). Кроме того, на дифрактограмме присутствовали пики малой интенсивности, которые соответствовали полиморфным модификациям β- Al_2O_3, σ- Al_2O_3, δ- Al_2O_3 и к- Al_2O_3. Присутствие оксидов кремния, кальция и магния обнаружено не было.

Таблица

Параметры шероховатости (R_a, R_{max}) и волнистости (W_a) поверхности исходного образца и образцов, обработанных компрессионными плазменными потоками на различном расстоянии от среза катода

Параметр	Исходный	12 см	10 см	8 см
R_a, мкм	2,05	1,88	1,94	1,97
R_{max}, мкм	28,99	16,22	21,40	23,31
W_a, мкм	1,87	1,94	1,91	3,78

После плазменного воздействия наблюдается уменьшение интенсивности дифракционных линий, соответствующих β, σ, δ и к полиморфным модификациям Al_2O_3. Кроме того, обнаружено появление дифракционной линии, которая может быть идентифицирована как γ- Al_2O_3. Следует отметить, что аналогичный эффект наблюдался и при воздействии компрессионных плазменных потоков на анодный оксид алюминия [6]. Известно, что γ- Al_2O_3 является первой кристаллической фазой, формирующейся при отжиге аморфного оксида алюминия [7]. Таким образом, при кристаллизации расплава поверхностного слоя в условиях быстрого охлаждения наиболее стабильной оказывается низкотемпературная фаза γ-Al_2O_3, которая согласно данным, представленным в [6] формируется на поверхности кристаллизовавшегося слоя. В свою очередь, это приводит к уменьшению объемной доли других полиморфных модификаций в анализируемом рентгеновским пучком слое.

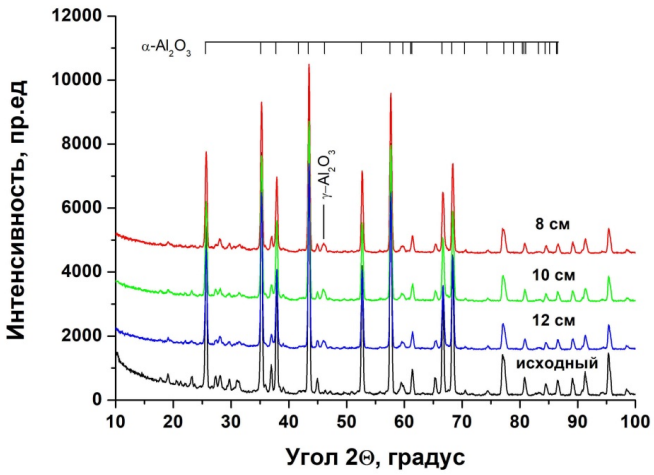


Рисунок 3. – Дифрактограммы образцов до и после воздействия компрессионными плазменными потоками на различном расстоянии от среза катода

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, воздействие компрессионных плазменных потоков на оксид алюминия, полученный прессованием и спеканием, приводит к формированию перекристаллизованного слоя, характеризующегося присутствием трещин и пор на поверхности, а также уменьшением параметров шероховатости и увеличением параметра волнистости поверхности. α-Al_2O_3 является основной фазовой составляющей до и после воздействия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Использование установок “Плазменный Фокус” в испытаниях керамических материалов, перспективных для элементов внутренних стенок камер токамаков / В. А. Грибков, Е. В. Дёмина, В. Н. Пименов // Перспективные материалы.– 2011.– № S13.– С.263–272.
2. Повреждаемость оксида алюминия мощными импульсными потоками ионов, плазмы и лазерного излучения / С.А. Масляев, Е.В. Морозов, П.А. Ромахин // Физика и химия обработки материалов.– 2015.– №3.– С.5–17.
3. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками / В.В. Углов [и др.].- Минск: БГУ, 2013.– 248 с.
4. Damages on pure tungsten irradiated by compression plasma flows / M.Qu, F.Kong, S.Yan // Nuclear Inst. and Meth. Phys. Res. B.– 2019.– Vol. 444.– P. 33–37.
5. Формирование рельефа поверхности металлической мишени при воздействии компрессионных плазменных потоков / В. М. Асташинский, А. Я. Лейви, В. В. Углов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.– 2014.– № 6.– С. 12–17.
6. Модификация структуры и фазового состава поверхностного слоя анодного оксида алюминия под действием компрессионных плазменных потоков / Н.Н. Черенда, В.В. Углов, С.В. Гусакова // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 13-й Междунар. конф. (Минск, Беларусь, 30 сент. – 3 окт. 2019 г.) / БГУ; редкол.: В. В. Углов (отв. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2019. – С. 501–504.
7. Исследование полиморфных превращений в оксиде алюминия / В.В. Сторож, Г.Я. Якимов, И.В. Горелик // Журнал технической физики.– 1996.– Т.66, № 9.– С. 86–97.

АЛЛОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ, ВХОДЯЩИХ В КЛАСТЕР ПОВЕХНОСТИ КРЕМНИЯ

Ю. Шмермбекк

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. Петруся Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: julia.schmermbeck@mail.ru

С помощью разработанной модели формирования молекулярных и кластерных структур с учетом ковалентной, ионной, наведенной, электрон-дипольной и диполь-дипольной связи удалось расчетным методом получить результаты, которые согласуются с экспериментальными. В конденсированном состоянии кластеры кремния формируются трехатомными молекулами (или тримерами). Теоретически и экспериментально обоснована конструкция поверхности кристаллического кремния и осажденного на него индия. Благодаря такой модели стало возможным объяснение динамики осаждения индия на кремний и отличные друг от друга свойства отдельных структурных ячеек на поверхности кристаллического кремния.

Ключевые слова: кремний; поверхность кремния; кластеры; взаимодействие частиц в кластере; межкластерное взаимодействие; индий; кластеры индия; аллотропия молекул.

ALLOTROPY OF MOLECULES INCLUDED IN THE SILICON SURFACE CLUSTER

J. Shmermbekk

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, st. Petrusya Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus,
Corresponding author: J. Shmermbekk (julia.schmermbeck@mail.ru)

Using the developed model of the formation of molecular and cluster structures, taking into account the covalent, ionic, induced, electron-dipole and dipole-dipole bonds, it was possible to obtain by the calculation method, which agree with the experimental ones. In the condensed state, silicon clusters are formed by triatomic molecules (or trimmers). Theoretically and experimentally based on the design of crystalline silicon and indium deposited on it. Thanks to such models, it became possible to explain the dynamics of the deposition of indium on silicon and the different properties of individual surfaces on the surface of crystalline silicon.

Key words: silicon; silicon surface; clusters; interaction of particles in a cluster; intercluster interaction; indium; indium clusters; molecular allotropy.

ВВЕДЕНИЕ

Поверхности кристаллических тел являются одной из интересных областей исследования. Такие материалы как индий и кремний используются для разных электронных устройств. При исследовании поверхности кремния, а также кремния с напылением индия, используемые методы расчета не дали согласованный результат с экспериментом, что явилось причиной поиска нового метода расчета и обоснования теоретической модели. Целью данной работы является обоснование экспериментальных результатов, полученных на туннельном сканирующем микроскопе, а также уточнение выбранного метода расчета для исследуемых материалов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При выполнении экспериментальной работы на сканирующем туннельном микроскопе ставилась задача объяснить полученные результаты и представить их теоретическую модель. Так как с помощью рентгеновского анализа можно получить только расположение атомов в кристалле, но не кластеров или молекул, а расчет с помощью приближения Терсоффа- Хамана [1] для исследуемой поверхности кремния не приводит к соответствию с экспериментом, был выбран метод расчета по Гайтлеру-Лондону [2, 3].

В ходе эксперимента были получены изображения поверхности кремния и осажденной на нее поверхности индия. Изображения снимали при разных напряжениях, что позволило установить условия применимости сканирующего туннельного микроскопа для анализа эмиссионного портрета исследуемой поверхности, а также объяснить различия в полученных изображениях. Для этого разработана теория автоэлектронной эмиссии с одного эмиссионного центра, применимая для сканирующего туннельного микроскопа. Для решения поставленных задач использовался уточненный для исследуемого кристалла метод расчета Гайтлера-Лондона, как было уже сказано выше. При этом следовало определить энергию связи при образовании ди-

меров или двухатомных молекул и тримеров (трехатомных молекул) для кремния и индия, энергию связи частиц в кластерных образованиях, в частности для кремния и индия и определить энергию межкластерных связей. При бинарном взаимодействии учитывались следующие типы связей: ковалентная, ионная, наведенная, электрон-дипольная, диполь-дипольная как показано в работе [4]. На основании сделанных расчетов был проведен анализ, какими связями формируются кластеры исследуемых кристаллов и из каких частиц состоят эти кластеры. Оказалось, кластеры кристалла кремния формируются трехатомными молекулами, а кластеры индия – двухатомными [4, 5]. Полученные расчеты соответствуют полностью с представленными экспериментальными результатами.

На рис.1 представлены расчетные результаты конфигурации сил взаимодействия атомов в молекулах кремния. В данном случае встроенные дипольные моменты атомов [6] внутри молекулы кремния имеют два наиболее энергетически выгодных расположения. Оба вида представленных молекул на рисунке *а* и *б* имеют разный результирующий вектор встроенного дипольного момента, а значит в кластере, при взаимодействии с молекулами других кластеров, в определенных локациях поверхности проявляют себя по-разному. Для этого необходимо рассматривать основной кластер кремния и его взаимодействия с соседними кластерами.

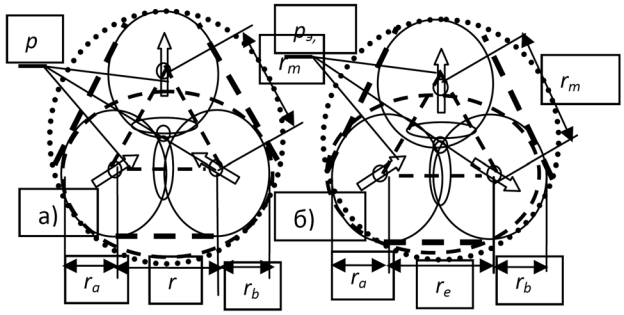
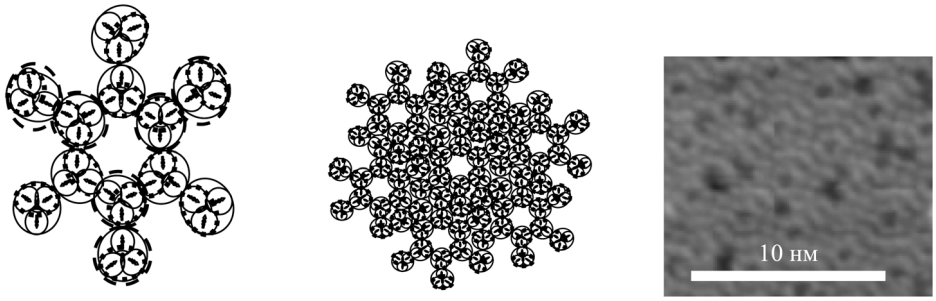


Рисунок 1. – Общий вид трехатомной молекулы [5]: *а* – нормальное расположение встроенных дипольных электрических моментов в молекуле; *б* – последовательное расположение встроенных дипольных электрических моментов в двухатомной молекуле

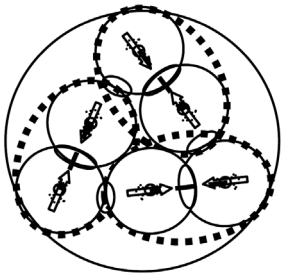
Кластеры кремния в кристаллическом состоянии взаимодействуют таким образом, что они сцепляются друг с другом, и в результате этого между центральной частью кластеров образуется прослойка из трехатомных молекул, как показано на рис. 2.



а *б* *в*

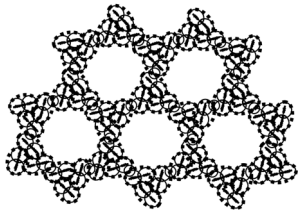
Рисунок 2. – Расчетные и экспериментальные изображения поверхности кремния [4]

Расчетные рисунки полностью совпадают с экспериментальными изображениями поверхности, полученными на туннельном сканирующем микроскопе. Данное расчетное приближение использовалось также для обоснования экспериментальных данных для осажденного индия на кристалл кремния. На рис. 3 представлено изображение кластера индия на поверхности кремния и экспериментальные данные.



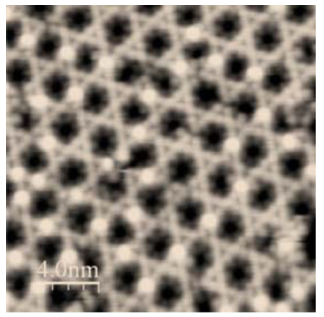
а

Кластер индия на поверхности кремния [5]



б

Кластерная решеточная структура индия на поверхности кремния [5]



в

Кластерная решеточная структура индия на поверхности кремния (эксперимент)

Рисунок 3. – Кластеры индия, полученные методом расчета и экспериментально на туннельном микроскопе

Как видно из рисунка 3, расчетная модель кластеров индия на поверхности кремния соответствует полученному изображению на сканирующем туннельном микроскопе. С помощью данного метода расчета приведены также объяснения оседания кластеров индия в процессе напыления вначале на одной из половинок ромба кремния, а потом на другой. Расчетные данные также согласуются с тем, что две половинки ромба одной ячейки имеют разные результирующие дипольные моменты, что можно в подтверждении увидеть на полученных изображениях, представленных на рисунках 4 и 5.

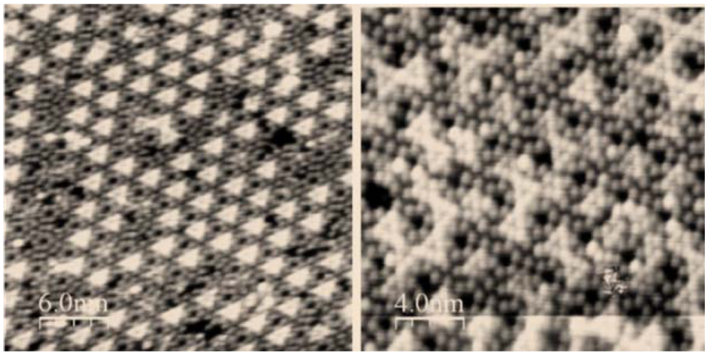


Рисунок 4. – Образование кластеров индия на поверхности Si (111) в процессе напыления

На рисунке 4 показано, что кластеры индия осаждаются вначале на одну половинку такого ромба, а потом уже на другую. Также из представленного ниже рисунка 5 видно, что условные части ромба поверхности кремния отличаются по контрасту, если снимать изображение при отрицательном напряжении, что подтверждает аллотропию тримеров, входящих в кластеры поверхности кремния.

О разных свойствах двух ячеек кремния свидетельствует также нижеприведенное изображение двух кластеров индия, осажденных на две разные структурные ячейки поверхности кремния. Из рисунка 6 видно, что кластеры индия на поверхности кремния имеют разный контраст, что также подтверждает разные по величине и направлению силы взаимодействия между разными ячейками поверхности кремния с осажденными на них кластерами индия.

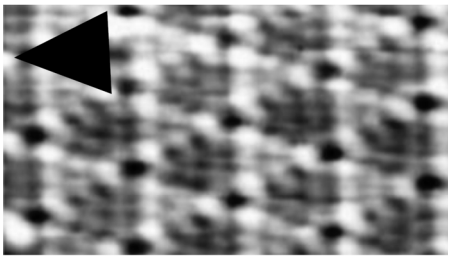


Рисунок 5. – Поверхность кремния, полученная на туннельном микроскопе при напряжении −2В

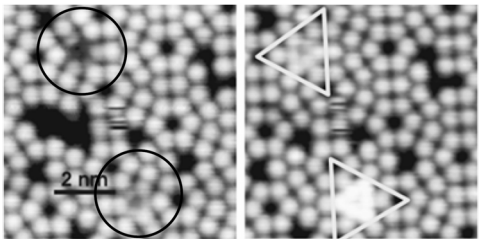


Рисунок 6. – Кластеры индия на поверхности индия, полученные на туннельном сканирующем микроскопе при напряжениях +0,3 В и 0,5 В соответственно

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований установлено:

– поверхности исследуемых кристаллов кремния и индия формируют кластеры;

– в конденсированном состоянии кластеры кремния формируются трехатомными молекулами (тримерами), образуя сложную разветвленную структуру, а кластеры индия треугольники, состоящие из двухатомных молекул (димеров);

– молекулы кластеров кремния обладают аллотропией, благодаря чему условные половинки одной ячейки поверхности кристалла кремния при напылении заполняются кластерами индия с разницей во времени;

– аллотропия молекул, входящих в кластер кремния, соответственно также проявляется во взаимодействии их с осажденными кластерами индия на поверхность кремния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. C.J. Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Oxford University Press, New York, 1993.
2. Walter Heitler – Key participants in the development of Linus Pauling's. The Nature of the Chemical Bond.
3. Valence Bond Theory and the Chemical Bond Valerio Magnasco, in Elementary Methods of Molecular Quantum Mechanics, 2007, 3.
4. Гречихин Л.И., Латушкина С. Д., Комаровская В. М., Шмермбекк Ю. Кластерная структура кремния и конструкция его поверхности. //Упрочняющие технологии и покрытия. 2015. № 9. С. 9–16.
5. Гречихин Л.И., Латушкина С. Д., Комаровская В. М., Шмермбекк Ю. Образование плотноупакованной и кластерной решеточной структуры индия на поверхности кремния. //Упрочняющие технологии и покрытия. № 6, 2015. С. 3–12.
6. Гречихин Л. И. Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства. – Мн.: УП «Технопринт». 2003. 399 с.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ВОДЯНЫХ ПАРОВ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИМИ КООРДИНАЦИОННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ОБОЛОЧКОЙ

Т. Г. Шутова[1], К. С. Ливонович[1], В. В. Паньков[2]

[1)] ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», ул. Ф. Скорины, 36, 220141 Минск, Беларусь, e-mail: shutova@ichnm.by
[2)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: pankov@bsu.by

Мультислойные полиэлектролитные оболочки (полистиролсульфонат / полидиаллилдиметил аммоний хлорид)$_3$ и (декстран сульфат / хитозан)$_3$ увеличивают водопоглощение слоев фумарата алюминия, иммобилизованных на поверхности кварцевого резонатора, по сравнению с немодифицированным порошком. Процесс сорбции воды при температурах 25–35 °С является обратимым как для модифицированных, так и для немодифицированных металлорганических координационных полимеров (МОКП). Состояние насыщения композитов водой достигается менее чем за 15 мин. С увеличением температуры константы скорости псевдовторого порядка сорбции и десорбции воды композитными частицами увеличиваются; рассчитанные температурные коэффициенты скорости водопоглощения и десорбции находятся в пределах 1,8–2,5 и 0,5–1,7 соответственно.

Ключевые слова: металлорганический координационный полимер; алюминия фумарат; мультислойная полиэлектролитная оболочка; метод кварцевого микровзвешивания; сорбция водяных паров.

KINETICS OF WATER VAPOR SORPTION BY METAL-ORGANIC FRAMEWORKS MODIFIED WITH POLYELECTROLYTE SHELL

T. G. Shutava[1], K. S. Livanovich[1], V. V. Pankov[2]

[1)] SSI «Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus», F.Skaryny St., 36, 220141 Minsk, Belarus,
[2)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: T. G. Shutava (shutova@ichnm.by)

Layer-by-layer polyelectrolyte shells of (polystyrene sulfonate / polydiallyldimethyl ammonium chloride)$_3$ and (dextran sulfate / chitosan)$_3$ increase the water uptake by aluminum fumarate layers immobilized on the quartz resonator surface as compared to unmodified powder. The process of water sorption in the temperature range of 25–35 °C is reversible for both modified and unmodified metal-organic frameworks (MOF). The composites are saturated with water in less than 15 min. With increasing temperature the pseudo-second order rate constants of water absorption and desorption by composite particles increase; the calculated temperature coefficients are in the range of 1.8–2.5 and 0.5–1.7, respectively.

Key words: metal-organic framework; aluminum fumarate; layer-by-layer polyelectrolyte shell; quartz crystal microbalance technique; water vapor sorption.

ВВЕДЕНИЕ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП, англ. metal-organic frameworks) представляют собой материалы с трехмерной пространственной структурой, построенной из ионов металлов или металлических кластеров (узлы), связанных жесткими полидентантными органическими лигандами [1]. Мелкие и легкие микрокристаллические порошки МОКП модифицируют различными органическими полимерами [2]. Композиты с высоким содержанием МОКП исследуются как новые перспективные материалы для адсорбционных преобразователей тепла, в том числе в электронике, хранения и разделения газов, катализаторов, сорбентов для генераторов атмосферной воды. Тепловые эффекты, ассоциированные с МОКП, вызваны сорбцией и десорбцией рабочей жидкости (например, воды или спирта) [2], поэтому исследование закономерностей протекания этих процессов во времени позволит оценить интенсивность тепловыделения и теплопоглощения композитами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Алюминия фумарат (АФ), полистиролсульфонат (ПСС, 70 кДа), полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДДА, 200 кДа), декстран сульфат (ДекС, 500 кДа) и хитозан (ХН, 460 кДа) использовали без дополнительной очистки.

Полиэлектролитные оболочки, состоящие из трех бислоев ПСС/ПДДА или ДекС/ХН, на микрочастицах АФ формировали методом послойной сборки противоположно заряженных полиэлектролитов из их растворов в 0,2 М NaCl [3]. Суспензию АФ (4 мг/мл) в 0,2 М растворе хлорида натрия смешивали с равным объемом 2 мг/мл раствора полиэлектролита (ДекС или ПСС), обрабатывали ультразвуком в течение 1–2 мин и оставляли при комнатной температуре на 30 мин. Полученные частицы с адсорбированным на них слоем полимера, отделяли центрифугированием (1000 g, 10 мин, ZH36 Hermle), промывали 2 раза и диспергировали в 0,5 мл раствора соли. Слой хитозана или ПДДА формировали аналогично.

Параметры водопоглощения МОКП определяли методом кварцевого микровзвешивания (QCM200 Stanford Research System, 5 МГц). МОКП (10 мкг) в виде разбавленной суспензии, предварительно обработанной ультразвуком 2 мин, наносили на рабочую поверхность резонатора с известными значениями резонансной частоты (F_0) и динамического сопротивления (R_0) и сушили над КОН при комнатной температуре в течение 1 ч. Ячейку с резонатором помещали в камеру с контролем влажности и температуры и выдерживали над КОН до установления постоянного значения частоты (F). Относительная влажность воздуха (RH) при постоянной температуре не оказывает влияния на частоту немодифицированного резонатора ($\Delta F < 1$ Гц), а сопротивление (R) изменяется не более чем на 1,5 Ом. Значение RH вблизи поверхности резонатора определяли с помощью термогигрометра (ТКА-ПКМ, Россия).

Массу сухого вещества на поверхности резонатора (m) рассчитывали с помощью уравнения Сауэрбрея (1):

$$m = -\Delta F/C, \quad (1)$$

где $\Delta F = F - F_0$ изменение частоты, Гц; C - фактор чувствительности для кристалла, равный 56,6 Гц·см^2/мкг. Масса образца на поверхности резонатора составляла 2,4–5,2 мкг/см^2.

При расчетах предельного насыщения порошка МОКП водой при различной влажности (q_e) резонатор с пленкой последовательно помещали над сухим КОН (F_0^{RH}) и насыщенными растворами солей и после установления постоянного значе-

ния определяли частоту колебаний резонатора со слоем МОКП при заданной относительной влажности (F_e^{RH}).

Кинетику адсорбции воды слоями МОКП исследовали быстро перемещая резонатор из атмосферы над сухим КОН (RH =10 %), которой соответствуют начальные значения частоты и сопротивления F_{to} и R_{to} в камеру, насыщенную парами воды (RH=90%), и регистрируя F_t и R_t резонатора во времени. Десорбцию водяных паров исследовали аналогично.

Содержание воды в порошке $q_{e,t}$ (в мкг/мкг) рассчитывали по формуле:

$$q_{e,t} = -\Delta F_{e,t} / (C \cdot m), \qquad (2)$$

где $\Delta F_e = \mathrm{F}_e^{\mathrm{RH}} - \mathrm{F}_0^{RH}$, $\Delta F_t = F_t - F_{to}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость поглощения водяных паров порошком АФ от относительной влажности воздуха (рис. 1), рассчитанная по данным кварцевого микровзвешивания, хорошо согласуется с изотермой адсорбции, полученной ранее для порошка МОКП [4]. Предельное насыщение порошка АФ водой достигает 0,419 мкг/мкг (26,4 °С, 84 %) и 0,453 мкг/мкг (25 °С, 90 %), соответственно. При расчетах на основе данных метода кварцевого микровзвешивания в величине q_e не учитывается вода, адсорбированная при RH равной или меньшей 10 %.

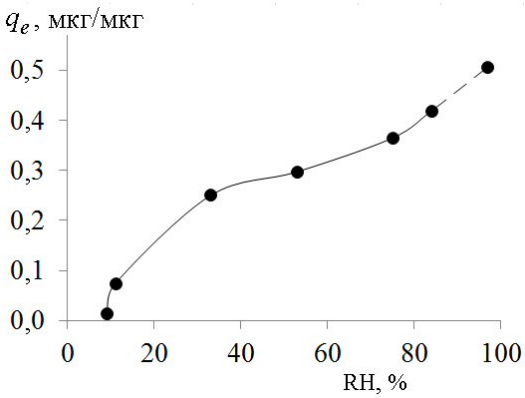
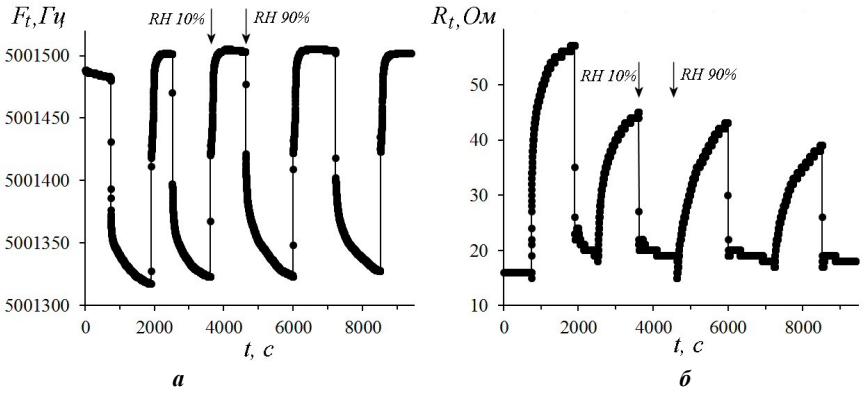


Рисунок 1. – Изотерма адсорбции паров воды фумаратом алюминия при 26,4 °С

На рис. 2 представлены типичные изменения F_t и R_t резонатора, на поверхности которого находится МОКП, при изменении относительной влажности в камере. Уменьшение F_t и увеличение R_t резонатора в атмосфере с $RH = 90$ % свидетельствует об адсорбции водяных паров частицами МОКП. При влажности 10 % наблюдается увеличение F_t и уменьшение R_t, соответствующее десорбции воды. Процесс абсорбции воды при температурах 25–35 °С является обратимым как модифицированных, так и для немодифицированных МОКП, а уменьшение амплитуды изменений динамического сопротивления с увеличением числа циклов адсорбции (рис. 2, *б*) может быть связано с формированием упорядоченного плотноупакованного слоя частиц на поверхности резонатора. Состояние насыщения композитов водой достигается менее чем за 15 мин.



а *б*

Рисунок 2. – Изменения *F* (*а*) и *R* (*б*) резонатора с АФ/(ПСС/ПДДА)$_3$ в процессе циклического изменения относительной влажности. *T* = 25,4 °С

Кинетические кривые сорбции и десорбции паров воды хорошо аппроксимируются линейной зависимостью в координатах $t/q_t - t$, где q_t – водопоглощение в момент времени t. Коэффициенты корреляции прямых превышают 0,997 для всех изученных образцов. Таким образом, количественные закономерности абсорбции воды порошками МОКП и МОКП/оболочка подчиняется уравнению реакции псевдовторого порядка:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q'^2_e} + \frac{t}{q'_e}. \qquad (3)$$

Значения предельного насыщения адсорбции q'_e и константы псевдовторого порядка k, рассчитанные по тангенсу угла наклона и свободному члену линейных зависимостей в координатах $t/q_t - t$, представлены в таблице.

Таблица

Параметры сорбции паров воды порошком АФ, модифицированным полиэлектролитной оболочкой

Оболочка	T, ^{0}C	q'_e, мкг/мкг		k, (мкг/мкг)$^{-1}\cdot$с$^{-1}$		K*
		сорбция	десорбция	сорбция	десорбция	
–	25,4	0,28±0,02	0,29±0,02	0,04±0,01	0,31±0,09	0,14
	38,3	0,17±0,01	0,17±0,01	0,09±0,05	0,22±0,06	0,42
	47,0	0,16±0,02	0,13±0,01	0,14±0,04	0,20±0,01	0,72
(ПСС/ПДДА)$_3$	25,4	0,54±0,02	0,55±0,02	0,04±0,01	0,23±0,08	0,17
	34,5	0,51±0,01	0,50±0,01	0,11±0,01	0,29±0,06	0,40
(ДекС/ХН)$_3$	25,4	1,01±0,03	1,03±0,03	0,04±0,01	0,07±0,01	0,53
	34,5	0,99±0,04	0,99±0,02	0,09±0,02	0,05±0,01	2,00

*$K=k_{\text{сорбция}}/k_{\text{десорбция}}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мультислойные оболочки (ПСС/ПДДА)$_3$ или (ДекС/ХН)$_3$ увеличивают водопоглощение иммобилизованных на поверхности кварцевого резонатора слоев фумарата алюминия по сравнению с немодифицированным АФ. Процесс сорбции воды при

температурах 25-35 ^{0}C является обратимым как модифицированных, так и для немодифицированных МОКП. С увеличением температуры константы скорости адсорбции и десорбции воды возрастают; температурные коэффициенты скорости водопоглощения и десорбции составляют 1,8–2,5 и 0,5–1,7, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х19МС-028).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Stock, N. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites / N. Stock, S. Biswas // Chem. Rev. – 2012. – V. 112, № 2. – P. 933–969.
2. Janiak, C. Porous coordination polymers as novel sorption materials for heat transformation processes / C. Janiak, S.K. Henninger // Chimia – 2013. – V. 67, № 6 – P. 419–424.
3. Shutava, T.G. Cooperative effect of polyethylene glycol-grafted chitosan and albumin on layer-by-layer nanocapsules stability / T. G. Shutava, K. S. Livanovich, V. V. Pankov // Colloids Surf. A. – 2018. – V. 539. – P.69–79.
4. Новые сорбенты для систем сбора атмосферной воды на основе модифицированных полиэлектролитами MOF/ Т.Г. Шутова, В.В. Паньков, C. Jansen, C. Janiak // Биотехнология: достижения и перспективы развития: матер. IV Междунар. науч.-практ. конф., Пинск: ПолесГУ, 2019 . – С. 141–144.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ГИБРИДНЫХ ПЛЕНКАХ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК

В. К. Ксеневич[1], Н. И. Горбачук[1], А. Н. Смехович[1], М. В. Шуба[2], Но Viet[3], A. D. Wieck[4]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: Ksenevich@bsu.by
[2)] НИИ Ядерных проблем, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[3)] Hue Industrial College, Hue, Vietnam
[4)] Bochum Ruhr-University, Bochum, Germany

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и электрические свойства полученных методом фильтрации через пористые мембраны гибридных пленок из диэлектрических нанотрубок дисульфида вольфрама и характеризующихся высокой электропроводностью однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Установлено, что для всех пленок с различным соотношением в них между ОУНТ и нанотрубками WS_2 механизмами электропроводности являются прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка при низких температурах и флуктуационно-индуцированное туннелирование в области высоких температур.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; неорганические нанотрубки; дисульфид вольфрама; комбинационное рассеяние света; электропроводность.

RAMAN SCATTERING AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY MECHANISMS IN CARBON NANOTUBES/INORGANIC NANOTUBES HYBRID FILMS

V. K. Ksenevich[1], N. I. Gorbachuk[1], A. N. Smekhovich[1], M. V. Shuba[2], Ho Viet[3], A. D. Wieck[4]

[1)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus, e-mail: Ksenevich@bsu.by
[2)] Hue Industrial College, Hue, Vietnam
[3)] Research Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus

The Raman spectra and electrical properties of hybrid films consisting of dielectric tungsten disulfide nanotubes and highly electrically conductive single-walled carbon nanotubes (SWCNT) obtained by means of filtration through porous membranes method were studied. It was found that electrical conductivity of all hybrid films with different ratios between SWCNTs and WS_2 nanotubes can be described within frame of variable range hopping conductivity mechanism at low temperatures and fluctuation-induced tunneling model at high temperatures.

Key words: carbon nanotubes; inorganic nanotubes; tungsten disulfide; Raman scattering; electrical conductivity.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных применений углеродных нанотрубок (УНТ) является создание на их основе нанокомпозиционных материалов [1, 2]. Добавление в матрицу, в качестве которой используются керамика [3], полимеры [4], цементы [5] и.т.д., небольшого количества УНТ приводит к возможности изменения механических, оптических, электрических, тепловых свойств синтезируемых нанокомпозитов. В последние годы наблюдается возросший интерес к исследованию свойств гибридных нанокомпозитов и изучению потенциальных возможностей их практического использования. В отличие от обычных нанокомпозиционных материалов, в которых объемная и массовая доля наполнителя существенно ниже доли матрицы, в гибридных структурах содержание обеих компонент может быть близким по порядку величины объема либо массы [6]. Например, показана возможность использования гибридных композитов на основе однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с осажденными на их поверхности наночастицами TiO_2 и ZnO в качестве элементов фотовольтаики [7, 8]. Нами ранее разработан метод получения гибридных пленок из УНТ и неорганических нанотрубок или наночастиц дисульфида вольфрама, исследованы их электрические свойства [9, 10]. Установлено, что проводимость гибридных пленок определяется электрическими свойствами УНТ и контактными барьерами между ними.

Целью этой работы являлось исследование влияния соотношения между углеродной и неорганической компонентами в гибридных пленках на их электропроводность, а также установление механизмов электропроводности в пленках.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Гибридные пленки из ОУНТ и нанотрубок WS_2 были получены посредством фильтрации смешанных в фильтровальной ячейке суспензий из углеродных и неор-

ганических нанотрубок WS_2 сквозь целлюлозный мембранный фильтр Millipore (размер пор 0,22 мкм) [9, 10]. В используемой методике 0,2 мг каждого типа нанотрубок диспергировали в водном растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ) додецилсульфата натрия (с содержанием ПАВ 1 масс. %) в ультразвуковом диспергаторе в течение 1 ч. при частоте ультразвука 44 кГц. Использование ПАВ способствует равномерному распределению нанотрубок в суспензиях. Диаметр ОУНТ составлял 0,8–1,2 нм, длина варьировлась в диапазоне 100 нм – 1 мкм. Нанотрубки WS_2 имели диаметр 20-180 нм, а длину в диапазоне 1–30 мкм. Соотношение между ОУНТ и нанотрубками WS_2 варьировалось путем изменения смешиваемых в фильтровальной ячейке объемов суспензий. Были получены три типа гибридных пленок: при смешивании 1 мл ОУНТ и 10 мл WS_2-нанотрубок, 2 мл ОУНТ и 10 мл WS_2-нанотрубок, 5 мл ОУНТ и 10 мл WS_2-нанотрубок. Нами полученные гибридные пленки были обозначены как ГП1-10, ГП2-10 и ГП5-10 соответственно. Для отделения от мембран (удаления промежуточного полимерного слоя) пленки помещались в ацетон и переносились на диэлектрические подложки поликристалличческого Al_2O_3. Также методом фильтрации через пористые мембраны нами были получены пленки из ОУНТ (без добавления в них неорганических нанотрубок).

Для характеризации пленок из ОУНТ и гибридных пленок с различным соотношением между ОУНТ и WS_2-нанотрубок в них использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС пленок регистрировались с помощью спектрально-аналитического комплекса *Nanofinder HighEnd*. В качестве источника возбуждения использовался лазер с длиной волны генерации 473 нм. Мощность излучения лазера составляла 80 мкВт.

Для измерения электропроводности на пленки были нанесены контакты при помощи электропроводящей серебряной пасты. Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) и зависимостей сопротивления пленок от температуры $R(T)$ проводились в гелиевом криостате с замкнутым циклом охлаждения *Cryogenics Ltd*. в интервале температур 4–300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные спектры КРС пленок из ОУНТ и гибридных пленок показаны на рис. 1.

Было обнаружено, что в спектрах гибридных пленок обнаружены основные пики, характерные как для ОУНТ, так и для WS_2-нанотрубок. В частности, пики вблизи 1563 $см^{-1}$ и 1591,5 $см^{-1}$ соответствуют *G*-полосе и характеризуют тангенциальные колебания атомов углерода [11]. Наличие пика вблизи 1339 $см^{-1}$ свидетельствует о присутствии дефектов в ОУНТ, которые могут быть вызваны как несовершенствами решетки нанотрубки, так и наличием примесей [11]. Пик вблизи 2674 $см^{-1}$ называется *G'*-пиком и является обертоном *D*-пика. Другая группа линий, сосредоточенная в области частот, соответствующих 150–250 $см^{-1}$, относится к так называемым радиальным «дышащим» модам [11]. При увеличении содержания ОУНТ в гибридных пленках наблюдалось увеличение интенсивности характерных для них линий.

Для всех гибридных пленок обнаружены также пики, характерные для WS_2-нанотрубок. В частности, пики вблизи 230 $см^{-1}$ и 265 $см^{-1}$ соответствуют колебательной моде $A_g^1(M)$, пик вблизи 350 $см^{-1}$ – колебательной моде E_{2g}^1, а пик вблизи 420 $см^{-1}$ – колебательной моде $A_g^1(G)$ [12].

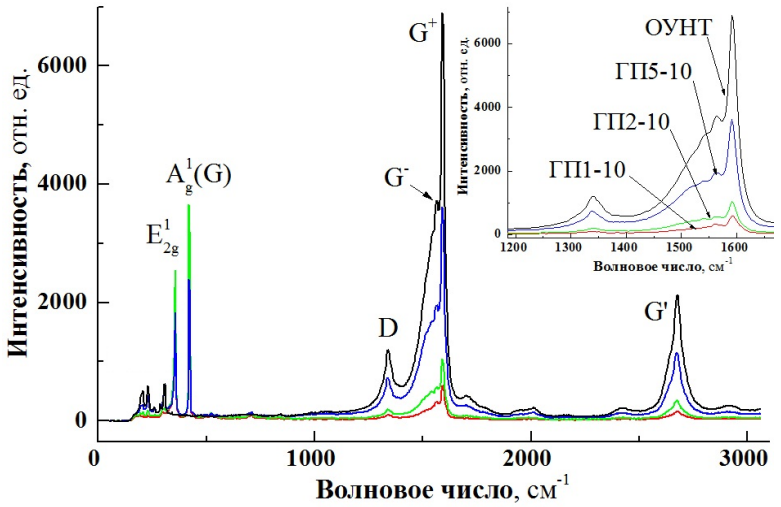


Рисунок 1. – Спектры КРС гибридных пленок с различным соотношением между ОУНТ и нанотрубок WS_2

Для установления влияния соотношения между содержанием в гибридных пленках обладающих высокой электропроводностью ОУНТ и высокоомных нанотрубок WS_2 нами были измерены температурные зависимости сопротивления $R(T)$ полученных методом фильтрации пленок из ОУНТ и гибридных пленок ГП1-10, ГП2-10 и ГП5-10, которые показаны на рисунке 2.

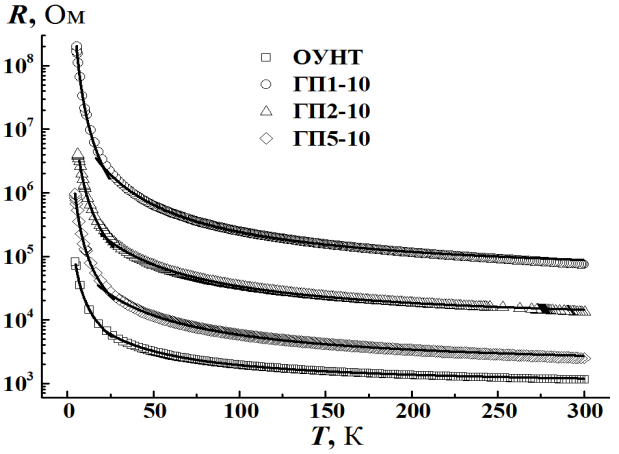


Рисунок 2. – Температурные зависимости сопротивления $R(T)$ (в логарифмическом масштабе) пленок ОУНТ и гибридных пленок ОУНТ/WS_2 нанотрубки с различным соотношением между ОУНТ и WS_2-НТ

Было установлено, что в области низких температур зависимости $R(T)$ как для пленок из ОУНТ, так для и гибридных пленок хорошо аппроксимируются законом Мотта $R(T) = R_0 \exp(T_M/T)^{1/n}$, характерным для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, где T_M – постоянная, зависящая от радиуса локализации и плотности локализованных состояний в системе, $n = 1+d$, d – размерность системы [13]. Наилучшая аппроксимация экспериментальных результатов была получена для $d = 3$.

Возможность прыжкового механизма проводимости в области низких температур подтверждается анализом спектров КРС пленок ОУНТ и гибридных пленок, которые показали наличие дефектов в углеродных нанотрубках. В области высоких температур зависимости $R(T)$ как для пленок ОУНТ, так и для всех гибридных пленок могут быть описаны характерным для модели флуктуационно-индуцированного туннелирования законом $R = R_0\, exp(T_1/(T+T_0))$, который характеризует транспорт заряда в разупорядоченных гетерогенных системах, в которых большие в атомарном масштабе участки с высокой электропроводностью разделены туннельными барьерами [14]. В данном законе T_1 – температура, ниже которой доминирует проводимость посредством туннелирования электронов через барьер, T_0 – температура, выше которой флуктуации напряжения вблизи потенциального барьера становятся достаточно большими, чтобы повысить энергию электронов до высоты барьера [14].

Существенное влияние контактных барьеров между проводящими ОУНТ на электропроводность как гибридных пленок, так и пленок из ОУНТ была подтверждена результатами измерений ВАХ, которые в области низких температур имели нелинейный вид и могли быть аппроксимированы в рамках модели флуктуационно-индуцированного туннелирования в соответствии с выражением, предложенным Кайзером с соавторами [15]: $I = G_0 U\, exp(U/U_0)$, где G_0 – зависящая от температуры проводимость в слабом электрическом поле, U_0 – масштабный коэффициент напряжения, который зависит от величины энергетического барьера. Было обнаружено, что при увеличении температуры ВАХ проявляют тенденцию к более линейному поведению. Для оценки коэффициента нелинейности ВАХ использовалась хорошо известная формула: $\alpha = d(\mathrm{Ln}I)/d(\mathrm{Ln}U)$ [16]. Было обнаружено, что коэффициенты нелинейности ВАХ α для пленок из ОУНТ и гибридных пленок с различным содержанием в них проводящих углеродных нанотрубок при одних и тех же температурах отличаются несущественно и варьируются от величины, близкой к 2 при $T = 4$ К до величины, близкой к 1 при $T = 300$ К.

Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение содержания проводящих ОУНТ по сравнению с характеризующихся диэлектрическими свойствами неорганическими нанотрубами WS_2 в гибридных пленках приводит к уменьшению их сопротивления в силу появления дополнительных перколяционных путей. Механизмы электропроводности в пленках при этом не изменяются. Ток, протекающий по пленкам, ограничен контактными барьерами между УНТ. Поэтому температурные зависимости сопротивления и нелинейные ВАХ аппроксимируются одними и теми же выражениями как для пленок из ОУНТ, так и для всех гибридных пленок, в которых содержание проводящих УНТ существенно отличается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате измерений температурных зависимостей сопротивления и ВАХ пленок из ОУНТ и гибридных пленок установлено, что основной вклад в сопротивление образцов дают контактные барьеры между проводящими углеродными нанотрубками. Гибридные пленки, состоящие из характеризующихся высокой электропроводностью ОУНТ и высокоомных неорганических нанотрубок WS_2, обладают более высоким сопротивлением по сравнению с пленками из ОУНТ в силу уменьшения числа проводящих перколяционных путей в образцах. Установлено, что в области низких температур доминирующим механизмом электропроводности является прыжковая

проводимость с переменной длиной прыжка, а в области высоких температур – флуктуационно-индуцированное туннелирование.

Работа поддержана государственной программой научных исследований ««Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии», задание 2.31).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Baibarac, M. Nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes: from fancy materials to functional applications / M. Baibarac, P. Gómez-Romero // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2006. – Vol. 6, № 2. – P. 289–302.
2. Du, J.-H. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites / J.-H. Du, J. Bai, H.-M. Cheng // Express Polym. Lett. – 2007. – Vol. 1, № 5. – P. 253–273.
3. Samal, S.S. Carbon nanotube reinforced ceramic matrix composites — a review / S.S. Samal, S. Bal // J. Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2008. – Vol. 7, № 4. – P. 355–370.
4. Impedance study of polymethyl methacrylate composites/multi-walled carbon nanotubes (PMMA/MWCNTs) / Z. Khattari [et al.] // Physica B. – 2012. – Vol. 407. – P. 759–764.
5. Yoo, D.-Y. Electrical properties of cement-based composites with carbon nanotubes, graphene, and graphite nanofibers / D. Y. Yoo, I. You, S.-J. Lee // Sensors. – 2017. – Vol. 17. – P. 1064 (13 pp.).
6. Eder, D. Carbon nanotube-inorganic hybrids / D. Eder // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110, № 3. – P. 1348–1385.
7. Kongkanand, A. Single wall carbon nanotube scaffolds for photoelectrochemical solar. Capture and transport of photogenerated electrons cells / A. Kongkanand, R.M. Dominguez, P.V. Kamat // Nano Lett. – 2007. – Vol. 7, № 3. – P. 676–680.
8. Vietmeyer, F. Anchoring ZnO particles on functionalized single wall carbon nanotubes. Excited state interactions and charge collection / F. Vietmeyer, B. Seger, P.V. Kamat // Adv. Mater. – 2007. – Vol. 19, № 19. – P. 2935–2940.
9. Electrical properties of carbon nanotubes/WS_2 nanotubes (nanoparticles) hybrid films / V.K. Ksenevich [et al.] // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 37–43.
10. Non-linear electrical conductivity of carbon nanotubes/WS_2 nanotubes (nanoparticles) hybrid films / V.K. Ksenevich [et al.] // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. – 2017. – Vol. 20, № 4. – P. 360–367.
11. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy / S. Costa [et al.] // Materials Science-Poland. – 2008. – Vol. 26, № 2. – P. 433–441.
12. Diameter dependent Raman scattering of WS_2 nanotubes / M. Krause [et al.] // Phys. Status Solidi B. – 2009. – Vol. 246, № 11-12. – P. 2786–2789.
13. Шкловский, Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. – М. : Наука, 1979. – 416 с.
14. Sheng, P. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials / P. Sheng // Phys. Rev. B. – 1980. – Vol. 21, № 6. – P. 2180–2195.
15. Comparison of current-voltage characteristics of nanofibres and nanotubes / A. Kaiser [et al.] // AIP Conf. Proc. – 2004. – Vol. 723, № 1. – P. 99–102.
16. Хейванг, В. Аморфные и поликристаллические полупроводники / В. Хейванг. – М. : Мир, 1987. – 160 с.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Д. В. Адамчук[1], В. К. Ксеневич[1], Н. А. Поклонский[1], A. Lyubchyk[2], J. Macutkevic[3], J. Banys[4]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: AdamchukDV@bsu.by
[2)] i3N/CENIMAT, Department of Materials Science, Faculty of Science and Technology, New University of Lisbon and CEMOP/UNINOVA, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal
[3)] Center for Physical Science and Technology, Sauletekio av. 3, 01100 Vilnius, Lithuania
[4)] Faculty of Physics, Vilnius University, Sauletekio av. 9, 10222 Vilnius, Lithuania

Методом широкополосной диэлектрической спектроскопии исследованы диэлектрические свойства нанокристаллической керамики из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (содержание Y_2O_3 8 мол.%) в диапазоне частот 100–10^9 Гц и температурном интервале 150–500 K. Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости описаны с использованием модели универсального диэлектрического отклика и уравнения Коула – Коула. В результате моделирования получена имеющая активационный характер температурная зависимость проводимости керамики ZrO_2:Y_2O_3 на постоянном токе с энергией активации, равной 0,97 эВ.

Ключевые слова: стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония; диэлектрическая спектроскопия; поляризация; кислородно-ионная проводимость.

DIELECTRIC PROPERTIES YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA DIOXIDE

D. V. Adamchuk[1], V. K. Ksenevich[1], N. A. Poklonski[1], A. Lyubchyk[2], J. Macutkevic[3], J. Banys[4]

[1)] Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,
[2)] i3N/CENIMAT, Department of Materials Science, Faculty of Science and Technology, New University of Lisbon and CEMOP/UNINOVA, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal,
[3)] Center for Physical Science and Technology, Sauletekio av. 3, 01100 Vilnius, Lithuania,
[4)] Faculty of Physics, Vilnius University, Sauletekio av. 9, 10222 Vilnius, Lithuania,
Corresponding author: D. V. Adamchuk (AdamchukDV@bsu.by)

Dielectric properties of the yttria-stabilized zirconia nanocrystalline ceramics (with 8 mol.% Y_2O_3 content) were studied using broadband dielectric spectroscopy over a wide range of frequency (from 100 Hz to 1 GHz) and temperature (from 150 to 500 K). The frequency dependences of the complex dielectric constant were described using the universal dielectric response model and Cole-Cole equation. As a result of modeling the temperature dependence of the DC conductivity of the ZrO_2: Y_2O_3 ceramics was obtained. It was found that this dependence has an activation character with activation energy 0.97 eV.

Key words: yttria-stabilized zirconia; dielectric spectroscopy; polarization; oxygen ion conductivity.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из самых известных и наиболее используемых твердых электролитов являются материалы на основе диоксида циркония [1]. Диоксид циркония кубической

фазы характеризуется ионной проводимостью, в которой носителями заряда являются ионы кислорода, благодаря высокой концентрации кислородных вакансий, увеличивающейся при повышении температуры [2]. Кислородные вакансии в кристаллической структуре кристаллов на основе диоксида циркония определяют многие физические свойства этих материалов [1]. Стабилизация кубической фазы диоксида циркония в широком диапазоне температур достигается за счет замещения части ионов Zr^{4+} (ионный радиус которых, равный 0,82 Å, слишком мал для идеальной решетки флюорита, характерной для тетрагонального диоксида циркония) ионами немного большего размера, например, Y^{3+} (ионный радиус которых составляет 0,96 Å) [3]. Стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ) является одной из наиболее перспективных керамических систем [2], что обусловлено его высокой ионной проводимостью при повышенных температурах, высокой химической инертностью и термической стабильностью [4]. Кислородно-ионная проводимость в таком материале вызвана наличием кислородных вакансий в анионной подрешетке, которые образуются из-за необходимости компенсации заряда при гетеровалентном замещении ионов Zr^{4+} стабилизирующими катионами Y^{3+}. В области малых концентраций легирующих примесей ионная проводимость диоксида циркония увеличивается с увеличением содержания Y_2O_3. Максимум ионной проводимости достигается при содержании Y_2O_3 8–9 мол.% в диапазоне температур 800–1200 °C [5]. В диапазоне содержания Y_2O_3 от 8 мол.% до 20 мол.% кристаллы стабилизированного диоксида циркония образуют однофазные твердые растворы.

Целью данной работы является установление особенностей электрического транспорта в керамических материалах стабилизированного иттрием диоксида циркония (с содержанием Y_2O_3 8 мол.%, при котором наблюдается максимальная ионная проводимость керамики YSZ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Керамические образцы ZrO_2:Y_2O_3 получены прессованием смеси нанокристаллических порошков гидроксидов циркония и иттрия, синтезированных методом соосаждения, с последующим прокаливанием при 1400 °C в течение 6 дней в печи конвекционного нагрева.

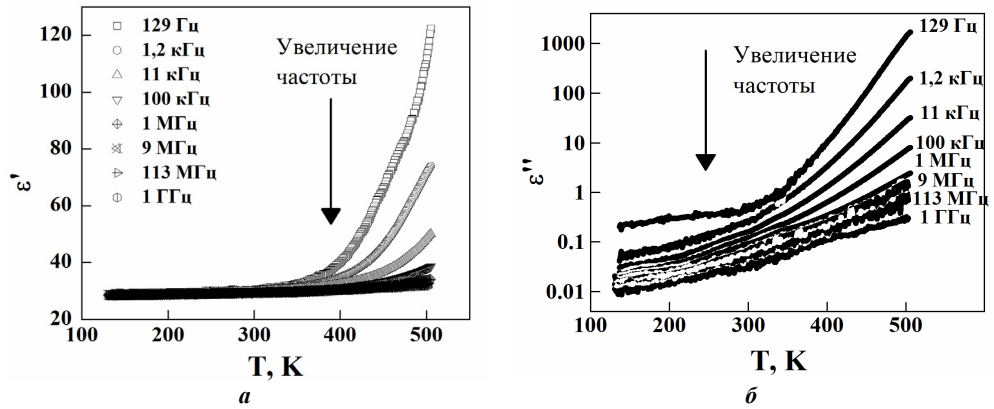
Фазовый состав керамики определялся на рентгеновском дифрактометре Ultima IV RIGAKU в конфигурации параллельного пучка с использованием монохроматического медного излучения CuKα (0,154178 нм) и высокоскоростного детектора рентгеновского излучения D/teX. Установлено, что образцы имеют кубическую структуру с параметрми ячейки a = b = c = 5,1390 нм.

Диэлектрические измерения проводились в диапазоне температур 120–500 К и частотном диапазоне 10^2–10^{11} Гц. В диапазоне частот от 100 до 10^6 Гц комплексная диэлектрическая проницаемость измерялась с использованием прецизионного измерителя LCR HP 4284A. Амплитуда синусоидального сигнала составляла 1 В. Измерения в более высокочастотной области (10^6–10^9 Гц) проводились с использованием ВЧ-анализатора цепей Agilent 8714ET.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости нанокристаллического стабилизированного иттрием диоксида циркония показаны на рис. 1. Установлено, что наиболее высокими значениями как

мнимой, так и действительной частей диэлектрической проницаемости керамика характеризуется при низких частотах и высоких температурах. Диэлектрическая дисперсия наблюдается только при высоких температурах.



а *б*

Рисунок 1. – Температурные зависимости действительной ε' (*а*) и мнимой ε'' (*б*) частей диэлектрической проницаемости керамических образцов стабилизированного иттрием диоксида циркония

Диэлектрическая проницаемость легированной металлооксидной керамики определяется поляризацией дебаевского типа, обусловленной взаимодействием примесь-вакансия, и поляризацией зависящими от частоты токами проводимости. Вклад от различных типов поляризации изменяется при увеличении частоты. В области низких частот диэлектрическая проницаемость определяется всеми типами поляризации, а в области высоких частот основной вклад в величину ε(ω) дает только электронная поляризация [6]. Наблюдаемые в керамике ZrO_2:Y_2O_3 (с содержанием Y_2O_3 8 мол.%) поляризация дебаевского типа связана с кислородно-ионной проводимостью[7]. Для описания времени релаксации поляризации этой керамики использовано уравнение Коула – Коула [8]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} + \frac{A}{\omega^s} \qquad (1)$$

где ε_∞ – диэлектрическая проницаемость в высокочастотном пределе, $\Delta\varepsilon$ - разница между статической (низкочастотной) диэлектрической проницаемостью и величиной ε_∞, τ - время релаксации поляризации. Константа A представляет собой диэлектрическую проницаемость, обусловленную током проводимости.

Показатель степени s в формуле (1) зависит от преобладающих в системе типов поляризации. В результате моделирования получено, что данный параметр близок к 1. На рисунке 2 показаны частотные зависимости действительной ε' и мнимой ε" частей диэлектрической проницаемости нанокристаллической керамики стабилизированного иттрием диоксида циркония, сплошные линии – результат моделирования формулой (1).

Температурная зависимость постоянной А, определяющей проводимость керамики, представлена на рис. 3 в координатах Аррениуса. Сплошная линия – линейная аппроксимация экспериментальных результатов. Оцененная из этого графика энергия активации проводимости на постоянном токе составила 0,97 эВ.

В области низких температур в полной проводимости преобладает электронный вклад (прыжки через барьеры между соседними локализованными состояниями). В области высоких температур проводимость является преимущественно ионной. Энергия активации, определенная из рис. 3, характеризует ионную проводимость. Известно, что природа ионной проводимости кристаллов ZrO_2:Y_2O_3 обусловлена взаимодействием вакансий с ионами стабилизирующей примеси [9]. Согласно квантово-механическим расчетам энергия системы ZrO_2:Y_2O_3 уменьшается при движении вакансии вблизи иона иттрия [10]. Механизм переноса заряда в таком случае включает два процесса: образование активной вакансии около иона циркония и миграцию иона кислорода.

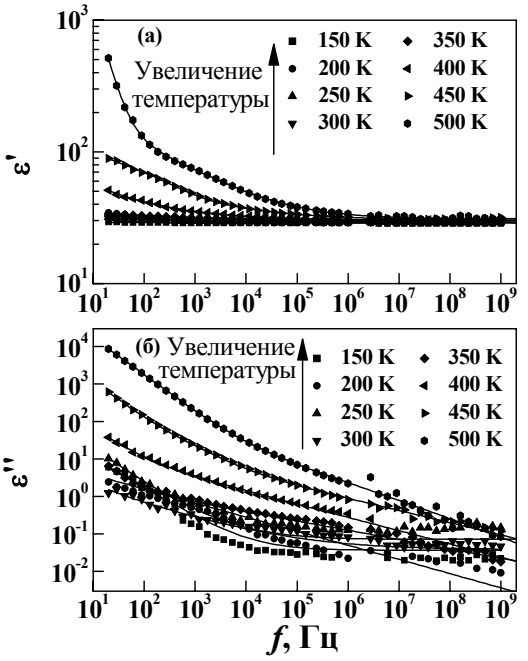


Рисунок 2. – Частотные зависимости действительной ε' (*а*) и мнимой ε'' (*б*) частей диэлектрической проницаемости керамических образцов стабилизированного иттрием диоксида циркония. Сплошные линии – результат моделирования формулой (1)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы частотные и температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости керамических образцов стабилизированного иттрием диоксида олова. Проведено моделирование полученных зависимостей с использованием модели универсального диэлектрического отклика и уравнения Коула – Коула. Рассчитана энергия активации проводимости, которая составляет 0,97 эВ. Высокая диэлектрическая проницаемость, наблюдаемая при низких частотах и высоких температурах, связана с наличием кислородных вакансий.

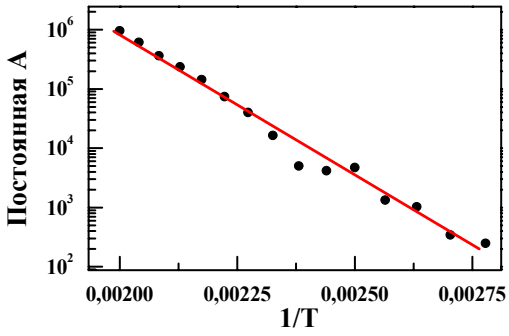


Рисунок 3. – Температурная зависимость постоянной *A*, определяющей проводимость керамики

Работа выполнена в рамках задания 3.3.1 (ГПНИ “Конвергенция-2020”), белорусско-литовского совместного проекта (договор с БРФФИ №Ф19ЛИТГ-001) и международного проекта SSHARE (грант 871284 программы ЕС HORIZON-2020).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ding, H. Defect configuration and phase stability of cubic versus tetragonal yttria-stabilized zirconia / H. Ding, A.V. Virkar, F. Liu // Solid State Ionics. – 2012. – Vol. 215 – P. 16–23.
2. Phase diagram for a nano-yttria-stabilized zirconia system / M. Asadikiya [et al.] // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6, № 21. – P. 17438–17445.
3. Yanagida, H. The Chemistry of Ceramics / H. Yanagida, K. Koumoto, M. Miyayama. – Chichester ; New York: Wiley, 1996. – 276 p.
4. From zirconia to yttria: Sampling the YSZ phase diagram using sputter-deposited thin films / T. Götsch [et al.] // AIP Advances. – 2016. – Vol. 6, № 2. – P. 025119.
5. Chiang, Y.-M. Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering. Physical Ceramics / Y. M. Chiang, D.P. Birnie, W.D. Kingery. – New York: Wiley, 1996. – 544 p.
6. Oksuz, K.E. Influence of ZrO2 Addition on the Structure and Dielectric Properties of $BaTiO_3$ Ceramics / K.E. Oksuz, S. Sen, U. Sen // Acta Physica Polonica A. – 2017. – Vol. 131, № 1. – P. 197–199.
7. Yagi, Y. Dielectric Properties and Oxide-Ion Conduction for Y_2O_3 Stabilized ZrO_2 and Bi_2O_3 / Y. Yagi, M. Saito, H. Yamamura // Jpn. J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 50, № 7R. – P. 071501.
8. Kremer, F. Broadband Dielectric Spectroscopy / F. Kremer, A. Schönhals. – Springer Science & Business Media, 2012. – 740 p.
9. Relationship between local structures and ionic conductivity in ZrO_2-Y_2O_3 studied by site-selective spectroscopy / H. Yugami [et al.] // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 44, № 17. – P. 9214–9222.
10. Electrical conductivity of the ZrO_2–Ln_2O_3 (Ln=lanthanides) system / Y. Arachi [et al.] // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 121, № 1. – P. 133–139.

ВОПРОСЫ ПРЕПОДАВАНИЯ И ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ. СОЦИАЛЬНО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

АСИМПТОТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ИНДИКАТРИСЫ РАССЕЯНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ С ПРЕДЕЛЬНО КРУПНЫМИ НЕРОВНОСТЯМИ

В. В. Серженту

Национальный Центр Исследования и Тестирования Материалов, Технический Университет, 2004, Кишинев, Молдова
e-mail: vsergentu@yahoo.com

Рассмотрен метод вычисления индикатрисы рассеяния на поверхности сверхпроводника с предельно крупными неровностями. Неровности описываются гауссовской функцией распределения для наклонов поверхности. Показано, что при увеличении средней квадратичной величины наклонов индикатриса рассеяния изменяется от диффузного к распределению Ламперта. Переход носит пороговый характер. Вблизи порога наблюдается небольшое обратное рассеяние.

Ключевые слова: обратное рассеяние; индикатриса рассеяния; поверхностные неровности; асимптотический метод.

ASYMPTOTIC METHOD FOR CALCULATING THE SCATTERING INDICATRIX ON EXTREMELY LARGE SURFACE ROUGHNESS

V. V. Sergentu

National Centre for Materials Study and Testing, Technical University, 2004, Kishinev, Moldova
Corresponding author: V. V. Sergentu (vsergentu@yahoo.com)

A method of evaluation the scattering indicatrix on the superconductor surface with extremely large surface roughness is considered. Roughness are described by a Gaussian distribution function for surface slopes. It is shown that with an increase in the root mean square value of the slopes the scattering indicatrix changes from diffuse to Lampert distribution. The transition is of a threshold nature. There is little retroreflection near the threshold.

Key words: retroreflection; scattering indicatrix; surface roughness; asymptotic method.

ВВЕДЕНИЕ

Среды, ограниченные поверхностью с неровностями, продолжают оставаться объектом постоянного внимания [1, 2]. Они могут проявлять необычные физические свойства при взаимодействии с падающим электромагнитным излучением [3, 4, 5].

Использование излучений для зондирования различных пространственно неоднородных материалов является распространенным методом их исследования. Далее будем считать, что падающие волны преобразуются в рассеянное излучение, которое удовлетворительно описывается индикатрисой рассеяния I (φ φi). Используем для простоты двумерную модель, φi/φ угловые координаты для углов падения/рассеяния в цилиндрических координатах (r, φ). Плоская поверхность раздела между пористой средой и вакуумом задается уравнением для угла |φ|=π/2 (∞>r>0).

Рассмотрен асимптотический метод [6, 7] для определения индикатрисы рассеяния на поверхности материала с предельно крупными неровностями. Для примера рассмотрен более простой случай для сверхпроводника.

Учет влияния среды и границы раздела в сильно поглощающем пористом материале чисто формально осуществляется путем объединения законов Ламперта и Френеля:

$$I\left(\varphi,\varphi_i\right)=EI_L\left(\varphi,\varphi_i\right)+\left(1-E\right)\Delta I\left(\varphi,\varphi_i\right), \tag{1}$$

где рассеяние в приповерхностном слое разделено на две составляющие: $I_L\left(\varphi,\varphi_i\right)$ – закон Лампера в двумерной модели и $\Delta I\left(\varphi,\varphi_i\right)$ – функция рассеяния включающее однократное рассеяние на поверхности подчиняющееся законам Френеля, величина E это доля вклада чисто многократных столкновений с поверхностными неровностями(E≤1). Мы полагаем, что в отличие от законов Френеля закон Ламперта

$$I_L\left(\varphi,\varphi_i\right)=2I_0\cos\left(\varphi\right)\cos\left(\varphi_i\right) \tag{2}$$

учитывает только многократные столкновения с поверхностными неровностями, где $I_L\left(\varphi,\varphi_i\right)$ – интенсивность рассеянного излучения (далее полагаем для падающего излучения $I_0\equiv1$).

Для получения правильного выражения для функции ΔI (φ φi) мы используем два типа разложений по малому параметру:

1 – в области малых углов падения/рассеяния φi/φ<<1 разлагаем ΔI (φ φi) по малым величинам $\varphi^{(\pm)}=(\varphi\pm\varphi_i)/2$;

2 – в области затенений φi/φ≈ ±π/2 разлагаем ΔI (φ φi) по малой величине cos(φ) cos(φi), но при этом |sin(φ)sin(φi)| →1 и выбираем ΔI (φ φi) так, чтобы разложение по малой величине начиналось с ненулевого первого члена (ΔI (φ φi)~ cos(φ) cos(φi)).

МЕТОД И МАТЕРИАЛ

Учет влияния параметров среды и характеристик границы раздела чисто формально осуществляется путем использования в (1) функции

$$\Delta I\left(\varphi,\varphi_i\right)=C\left\{\left[\sum_{\pm}\sinh\left(K^{(\pm)}\cos\left(2\varphi^{(\pm)}\right)\right)\right]+I_{\text{corect}}\left(\varphi,\varphi_i\right)\right\}, \tag{3}$$

которая описывает вклад в рассеянное излучение однократных столкновений подчиняющихся законам Френеля, $K^{(\pm)}$–две безразмерные величины, которые полностью описывают форму индикатрисы рассеяния. Величины C, $K^{(\pm)}$ должны быть найдены как функции параметров среды и геометрических характеристик неровностей.

Учет однократных столкновений на плоских поверхностых площадках различного наклона приводит к изменению индикатрисы рассеяния по сравнению с законом Ламперта (2). Формула (3) подобрана так, что она правильно описывает поведение экспериментальных кривых в широком интервале углов φi/φ, включая и область пре-

дельно больших углов (±π/2). При $K^{(+)}>>1$ (либо $K^{(-)}>>1$) функция $\Delta I(\varphi,\varphi_i)$ правильно описывает явления диффузного отражения (либо обратного рассеяния (retroreflection)). При $1>>K^{(+)}=K^{(-)}>0$ функция $\Delta I(\varphi,\varphi_i)$ практически совпадает с $I_L(\varphi,\varphi_i)$. Вклад $\Delta I(\varphi,\varphi_i)$ в общее рассеянное излучение равен $(1-E)$. Функция

$$I_{\text{corect}}(\varphi,\varphi_i)=\sin h\left(K^{(+)}\Phi\right)-\sin h\left(K^{(-)}\Phi\right) \tag{4}$$

корректирует поведение ΔI в области предельно больших углов $\varphi_i/\varphi, \approx (\pm\pi/2)$ в которых существенную роль играют явления затенения и в указанном нами выше смысле понятие об однократных столкновениях не применимы. Величина из (4)

$$\Phi=\left(\cos\left(2\varphi^{(-)}\right)-\cos\left(2\varphi^{(+)}\right)\right)/2\,.$$

Функция $I_{\text{corect}}(\varphi,\varphi_i)$ из (4) удовлетворяет принципу обратимости, но не вносит вклада в общий поток излучения через поверхность раздела и потому не нарушает и закон сохранения.

Функция $\Delta I(\varphi,\varphi_i)$ удовлетворяет общему условию обратимости для распространения излучения (взаимная замена $\phi \Leftrightarrow \phi_i$ ничего не меняет). Она же подобно законам Френеля и Ламперта не должна нарушать закон сохранения для потока энергии

$$W=\int_{-\pi/2}^{\pi/2}\cos(\varphi)I(\varphi,\varphi_i)d\varphi/\pi \tag{5}$$

для рассеянного излучения через поверхность раздела вещества и вакуума. Из всего разложения

$$\Delta I(\varphi,\varphi_i)=2C\sum_{\pm}I_1(K^{(\pm)})\cos\left(2\varphi^{(\pm)}\right)+4C\sum_{\pm}I_3(K^{(\pm)})\cos\left(6\varphi^{(\pm)}\right)+\ldots \tag{6}$$

в ряд Фурье по переменным величинам $\varphi^{(\pm)}$ после подстановки (6) в (5) можно убедиться, что только величина

$$2C\left(I_1(K^{(+)}\right)+I_1(K^{(-)}))\cos(\varphi)\cos(\varphi_i) \tag{7}$$

вносит ненулевой вклад в общий поток излучения через поверхность раздела шероховатой поверхности и при этом имеет точно такую же угловую зависимость, как (2).

Учитывая это обстоятельство из (7) получаем долю вклада в рассеянное излучение для многократных столкновений с поверхностными неровностями в виде

$$E=\left[1+C\left(I_1(K^{(+)}\right)+I_1(K^{(-)}))\right]^{-1}. \tag{8}$$

Численное значение безразмерных величин $C,K^{(+)},K^{(-)}$ для нашей задачи оцениваются путем сопоставления чисто формального подхода (3) с точной математической моделью в задаче рассеяния пористой среды для распределения интенсивности $I(\varphi,\varphi_i)$ при $|\varphi,\varphi_i|<<1$.

Процесс рассеяния только на поверхности в случае предельно крупных неровностей определяется двумя факторами и при учете только однократных столкновений с поверхностью имеет вид:

$$I_{\text{Surf}}\left(\varphi,\varphi_i\right)=\rho(\ \varphi_n)\left|R\left(\varphi^{(-)}\right)\right|^2, \tag{9}$$

где $\varphi_n \equiv \varphi^{(+)}$ – угол между осью Y и нормалью к площадке на поверхности раздела, на которой происходит рассеяние. Функция для ρ в нашем случае имеет гауссовский вид [8]

$$\rho\left(\varphi^{(+)}\right)=(\mathrm{D}\sqrt{\pi})^{-1}\exp\left[-\left(\frac{T}{D}\right)^2\right]\frac{dT}{d\varphi^{(+)}}=(\mathrm{D}\sqrt{\pi})^{-1}\left[1+\varphi^{(+)2}\left(1-D^{-2}\right)+\ldots\right]. \tag{10}$$

Величина D равна среднему квадратичному уклонению для величины наклонаT = tg(φ). Величина коэффициента отражения имеет вид [5]

$$\left|R\left(\varphi^{(-)}\right)\right|^2=\left|R_0\right|^2\left[1+\varphi^{(-)2}R_1+\ldots\right]. \tag{11}$$

Выпишем выражение (9) используя (10) и (11) как разложение в нулевом и первом неисчезающем порядке по величинам $\varphi^{(\pm)2}$

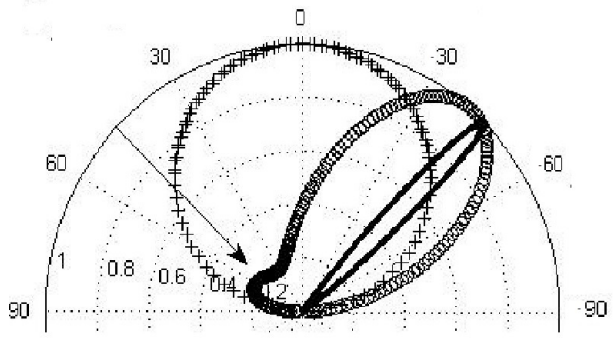
$$I_{\text{Surf}}\left(\varphi,\varphi_i\right)=\left|R_0\right|^2(\mathrm{D}\sqrt{\pi})^{-1}\left[1+\varphi^{(-)2}R_1+\varphi^{(+)2}\left(1-D^{-2}\right)+\ldots\right]. \tag{12}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Найдем индикатрису рассеяния для простого, но важного случая сверхпроводящего материала. Для этого необходимо найти значения трех величин C, $K^{(\pm)}$. Тогда, чтобы при разложении по малым φ_i/φ первые три неисчезающих члена для функций $\Delta I\left(\varphi,\varphi_i\right)$ (3)

$$\Delta I\left(\varphi,\varphi_i\right)=C\left\{\begin{array}{c}\left[\sum_{\pm}\sinh\left(K^{(\pm)}\right)\right]-\left[2K^{(+)}\cosh\left(K^{(+)}\right)-\left(K^{(+)}-K^{(-)}\right)\right]\varphi^{(+)2}-\\ -\left[2K^{(-)}\cosh\left(K^{(-)}\right)+\left(K^{(+)}-K^{(-)}\right)\right]\varphi^{(-)2}+\ldots\end{array}\right\}$$

и $I_{\text{Surf}}\left(\varphi,\varphi_i\right)$ (12) были бы тождественны между собой, должны соблюдаться три уравнения одновременно, решение которых дает нам значение трех величин C, $K^{(\pm)}$ как функции параметров среды (R_0 ,R_1) и геометрических характеристик неровностей (D) из (9). Для случая сверхпроводника в окончательных формулах полагаем $R_0 \to 1$, $R_1 \to 0$.



Индикатрисы рассеяния при D = 0,05 (·), D = 0,33(o), D = 0,57(+)

Показано, что при увеличении средней величины наклонов от D << 1 до D = 0,57 происходит переход от диффузного к распределению Лампера для рассеянного света. Переход носит пороговый характер так, что ниже перехода появляется небольшой вклад обратного рассеяния. Выше перехода D > 0,57 вклад в индикатрису рассеяния однократно рассеянных фотонов равен нулю. Для пологих неровностей(D << 1) общий угловой размер индикатрисы рассеяния $\Delta\varphi \sim D$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен асимптотический метод для определения индикатрисы рассеяния $I(\varphi,\varphi_i)$ на поверхности материала с предельно крупными неровностями. Для примера рассмотрен более простой случай для сверхпроводника. При этом соблюдаются фундаментальные законы:

1. сохранения энергии и
2. обратимости электромагнитных процессов
3. известные закономерности для случая рассеяния на пологих неровностях (D<<1)
4. величина $I(\varphi,\varphi_i) \geq 0$ при любых углах рассеяния φ и падения φ_i.

Хотя при всем этом форма индикатрисы $I(\varphi,\varphi_i)$ описывается всего двумя параметрами $K^{(\pm)}$.

Неровности описываются гауссовской функцией распределения для наклонов на границе поверхности. Показано, что при увеличении средней величины наклонов от D << 1 до D~1 происходит переход от диффузного к распределению Лампера для рассеянного света. Переход носит пороговый характер (D = 0.577) так, что ниже перехода появляется небольшой пик обратного рассеяния.

Работа выполнена при поддержке совместного Молдавско-Белорусского проекта № 19.80013.50.07.03A/BL.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Басс Ф. Г., Фукс И. М. Рассеяние волн на статистически неровной поверхности/ Басс Ф. Г. –М. : Наука 1972 г. – 424 с.
2. Рогаткин Д.А. Рассеяние электромагнитных волн на случайно-шероховатой поверхности как граничная задача взаимодействия лазерного излучения со светорассеивающими материалами и средами / Рогаткин Д.А. // Оптика и спектроскопия . – 2004. – Т. 97, № 3– С. 484–493
3. Anomalous retroreflection from strongly absorbing nanoporous semiconductors / S.Ya. Prislopski [et al.] //Opticals letters –2011 –V. 36, No. 16 –p. 3227–3229.
4. Retroreflection of light from nanoporous InP: correlation with high absorption / S.Ya. Prislopski [et al.] // Applied Physics A– 2014–V. 117, No. 2 – p. 467–470.
5. Scattering Indicatrix for Absorbing Porous Medium with Dark Modes / V. V. Sergentu, E. V. Monaico, V. V. Ursaki, I. Tiginyanu et al. (eds.) //, 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, IFMBE Proceedings 77.– Chisinau, 2019.– p. 775–778.
6. Олвер Ф. Введение в асимптотические методы и специальные функции / Олвер Ф. – М. : Мир, 1986 . – 381 с.
7. Андрианов И. В., Маневич Л.И. Асимптотические методы и физические теории / Андрианов И. В., Маневич Л. И. – М. : Знание, 1989. – 64 с.
8. Bhushan, B. Modern tribology handbook / Bhushan, B. –1 edn. CRC Press, 2001.– 1760 с.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПТИМИЗАЦИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Т. Л. Цареградская[1], И. В. Плющай[1], О. В. Турков[1], А. А. Каленик[1], А. И. Плющай[2]

[1)] Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул.Владимирская 64/13, 01601, Киев, Украина
[2)] Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, б. Акад. Вернадского, 36, 03142, Киев, Украина
e-mail: inna.plyushchay@gmail.com

Предложена методика повышения термической стабильности аморфных металлических сплавов, которая расширяет возможности их применения в современной электронике, а также создает перспективы развития экологически безопасных технологий. Экспериментально показано, что обработка аморфных сплавов внешним давлением $P = 5$ ГПа приводит к повышению температуры начала интенсивной кристаллизации бинарных сплавов на (60–80) К, а многокомпонентных – на (20–25) К. Увеличение интервала термической стабильности аморфных сплавов объясняется тем, что механическая обработка приводит к существенному смещению фазового равновесия в гетерогенной системе: аморфная матрица – вмороженные центры кристаллизации; при этом происходит растворение вмороженных центров кристаллизации, присутствующих в исходных образцах. Более значительное увеличение температуры начала интенсивной кристаллизации после обработки давлением для бинарных сплавов связано с тем, что многокомпонентные аморфные сплавы являются более стабильными по сравнению с бинарными, поскольку добавление кремния и высокотемпературных легирующих примесей к базовым бинарным сплавам системы Fe-B тормозят диффузию бора в сплавах, а следовательно и процесс кристаллизации.

Ключевые слова: аморфный сплав; вмороженные центры кристаллизации; термическая стабильность; экологически безопасные технологии.

ECOLOGICAL ASPECTS OF OPTIMIZATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF AMORPHIC ALLOYS FOR THEIR APPLICATION IN MODERN ELECTRONICS

T. L. Tsaregradskaya[1], I. V. Plyushchay[1], O. V. Turkov[1], A. A, Kalenyk[1], O. I. Plyushchay[2]

[1)] Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska 64/13, 01601, Kyiv, Ukraine
[2)] G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142, Kyiv, Ukraine
Corresponding author: I.V. Plyushchay (inna.plyushchay@gmail.com)

A technique is proposed for increasing the thermal stability of amorphous metal alloys, which expands the possibilities of their use in modern electronics, and also creates prospects for the development of environmentally friendly technologies. It was experimentally shown that treatment of amorphous alloys with an external pressure of $P = 5$ GPa leads to

an increase in the temperature of the onset of intense crystallization of binary alloys by (60–80) K, and of multicomponental alloys by (20–25) K. The increase in the thermal stability interval of amorphous alloys is explained by that mechanical processing leads to a significant shift in phase equilibrium in a heterogeneous system: an amorphous matrix – frozen-in crystallization centers; in this case, the frozen-in crystallization centers present in the initial samples are dissolved. A more significant increase in the temperature of the onset of intense crystallization after pressure treatment for binary alloys is due to the fact that multicomponental amorphous alloys are more stable than binary alloys, since the addition of silicon and high-temperature alloying impurities to the basic binary alloys of the Fe-B system inhibit boron diffusion in alloys, and therefore the crystallization process.

Key words: amorphous alloy; frozen-in crystallization centers; thermal stability; environmentally friendly technologies.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений развития экологически безопасных технологий является использование аморфных металлических сплавов. Аморфные металлические сплавы востребованы в современных технологиях и имеют большие перспективы применения в электронике и радиотехнике. Благодаря своим свойствам, аморфные металлические сплавы получили широкое распространение в современной радиоэлектронной аппаратуре, прежде всего, в трансформаторах вторичных источниках питания, широкополосных трансформаторах устройств связи, импульсных трансформаторах с мощностью импульса до десятков МВт на частотах от 0,5 МГц и выше, измерительных трансформаторах тока и напряжения, согласующих трансформаторах, магнитных модуляторах, высокочувствительных датчиках переменного и постоянного тока, в качестве магнитных ключей, в магнитных экранах, дросселях фильтров и т.д. Достаточно высокое для металлов удельное электрическое сопротивление аморфных сплавов ($1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Ом·м) и толщина ленты 25 мкм определяют частотную область применения. В силовых устройствах электротехники и электроники аморфные сплавы можно эффективно использовать до частоты 100 кГц, учитывая допустимую температуру перегрева устройства [1].

Аморфные металлические сплавы демонстрируют намного большую изотропию физических свойств по сравнению с поликристаллическими образцами, в том числе меньшую магнитную анизотропию, меньшую коэрцитивную силу. Соответственно, например, использование аморфных металлических сплавов в качестве сердечников трансформаторов приводит к значительному уменьшению потерь энергии на перемагничивание, а также при этом наблюдается уменьшение нагрева сердечников [2]. Последнее имеет большое экономическое и экологическое значение поскольку принято считать, что величина потерь в электросетях на 20–30 % приходится на потери в трансформаторах.

Безусловным экологическим и эксплуатационным преимуществом аморфных металлических сплавов является их высокая коррозионная стойкость [3]. Изотропия структуры, отсутствие границ зерен и дислокаций, а следовательно, и мест их выхода на поверхность, делают аморфные металлические сплавы намного более химически инертными как при обычных условиях эксплуатации, так и в агрессивных средах. Также аморфные металлические сплавы являются более устойчивыми к радиационным воздействиям, так как изначально имеют неупорядоченную атомную структуру.

Поэтому, например, аморфные металлические сплавы используются в качестве припоя узлов ядерных реакторов.

Таким образом, аморфные сплавы имеют большой потенциал практического применения в электронике, а их использование может стать предпосылкой к созданию новых экологически безопасных технологий. Известно, что физико-химические свойства аморфных сплавов зависят от условий их получения и последующей обработки. Внешние воздействия, такие как термическая, механическая, ультразвуковая обработка, облучение частицами различной природы, приводят к изменению физических свойств. В связи с этим актуальны исследования изменения свойств аморфных сплавов под влиянием внешних воздействий.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

Аморфные сплавы являются гетерогенными системами аморфная матрица - вмороженные центры кристаллизации, которые находятся в метастабильном состоянии, поэтому их свойства существенно зависят от влияния внешних условий, таких как температура, давление, время изотермической выдержки, особенно в области фазовых превращений. Это обусловливает необходимость предусматривать как склонность сплавов к аморфизации, так и их температурно-временную стабильность в аморфном состоянии. Из теории термодинамической стабильности аморфных сплавов следует, что внешние воздействия (изотермический отжиг, длительная выдержка при комнатной температуре или интенсивная пластическая деформация) могут приводить к существенному сдвигу фазового равновесия в гетерогенной системе: аморфная матрица – вмороженные центры кристаллизации [4]. Равновесие в такой системе определяется разницей химических потенциалов компонентов сплава в аморфной и кристаллической фазах. На процесс зарождения центров кристаллизации значительно влияет разница химических потенциалов между аморфной и кристаллической фазами, при этом уменьшение способствует повышению термической стабильности сплавов.

Пластическая деформация исследованных образцов аморфных сплавов создавалась с помощью обработки квазигидростатическим давлением. Образец аморфного сплава (с известной площадью) размещался между пластинами металла и осуществлялось прессования. Величина силы, которая создавалась при прессовании, рассчитывалась таким образом, чтобы результирующее давление на данный образец был равен требуемому значению.

С помощью высокочувствительной дилатометрические методики [5] с целью определения влияния интенсивной пластической деформации на термическую стабильность для ряда аморфных сплавов были получены температурные зависимости относительного изменения объема для выходных сплавов и после обработки давлением $P = 5$ ГПа. На рисунке представлена температурная зависимость относительного изменения объема $\Delta V / V$ при непрерывном нагревании и охлаждении аморфного сплава $Fe_{80}B_{20}$ в исходном состоянии и после обработки давлением $P = 5$ ГПа.

Из рисунка видно, что температура начала интенсивной кристаллизации до пластической обработки составляла 380 °С, после обработки давлением $P = 5$ ГПа достигает 440 °С, то есть увеличивается на 60 °С.

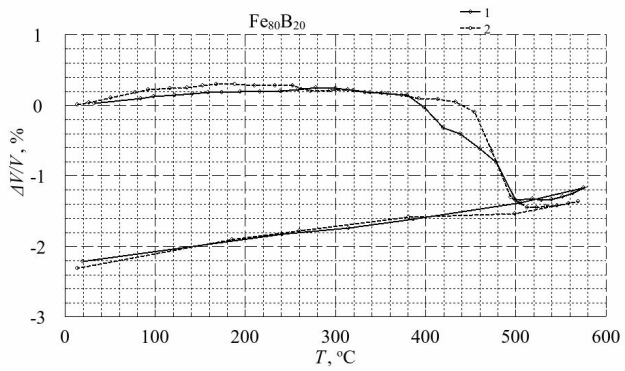


Рисунок – Температурная зависимость относительного изменения объема $\Delta V / V$ при непрерывном нагревании и охлаждении аморфного сплава $Fe_{80}B_{20}$ в исходном состоянии (*1*) и после обработки давлением *P* = 5 Гпа (*2*)

В таблице представлены температуры начала интенсивной кристаллизации для исходных образцов и после обработки давлением *P* = 5 ГПА

Таблица

Температуры начала интенсивной кристаллизации для исходных образцов и после обработки давлением *P* = 5 ГПа

Состав аморфного сплава	T_k, °C для исходного аморфного сплава	T_k^1, °C после обработки давлением *P* = 5 ГПА	$\Delta T = T_k^0 - T_k^1$, °C
$Fe_{80}B_{20}$	380	440	60
$Fe_{83}B_{17}$	400	480	80
$Fe_{76}Ni_4Si_6B_{14}$	475	500	25
$Fe_{78}Mo_2Si_6B_{14}$	500	525	25
$Ni_{78}Si_4B_{18}$	460	480	20

Анализ представленных в таблице результатов, показал, что обработка внешним давлением приводит к расширению интервала температурно-временной стабильности аморфных сплавов на (20–60) °С, о чем свидетельствует увеличение температуры начала интенсивной кристаллизации. Проанализируем полученные экспериментальные результаты. В исходных образцах аморфных сплавов всегда присутствуют вмороженные центры кристаллизации, при этом объемная доля кристаллической фазы в образце не может превышать 10^{-6}, что является условием аморфности материала. Вмороженные центры кристаллизации имеют разные размеры – как правило, их радиус не превышает (20–100) нм. После длительной изотермической выдержки, после термообработки или механической обработки их размеры меняются. Вмороженные центры кристаллизации могут увеличиваться со временем до размеров (200–500) нм; при этом будет снижаться температурно-временная стабильность сплава. Такой процесс характерен для большинства бинарных сплавов, многокомпонентные сплавы значительно стабильнее. Под действием внешних воздействий размер вмороженных центров кристаллизации может уменьшаться, а также происходить их растворение в аморфной матрице; при этом будет увеличиваться интервал термической стабильности сплава.

В работе [6] получены термодинамические условия существования вмороженных центров кристаллизации в аморфной матрице с учетом дополнительного давления, возникающего за счет упругих напряжений на границе раздела кристаллический зародыш - аморфная матрица. Для функции $\Delta\mu$, определяющей разницу химических потенциалов между аморфной α- и кристаллической β-фазами, при отклонении системы от состояния термодинамического равновесия справедлива формула:

$$\Delta\mu = -(P_\beta V_\beta - P_\alpha^0 V_\alpha) + \Delta\mu_0$$

где $\Delta\mu_0 = \mu_0^\alpha - \mu_0^\beta$; $\mu_0^\alpha, \mu_0^\beta$ – химические потенциалы недеформированных α- и β-фаз соответственно, P_α- давление в α-фазе на границе с поверхностью раздела α- и β-фаз; P_β- давление в β-фазе, V_α, V_β – молярные объемы α- и β-фаз соответственно.

Если величина $\Delta\mu < 0$, то происходит переход от β- к α-фазе, то есть стабильные зародыши растворяются в метастабильной -фазе. Если величина $\Delta\mu > 0$, то происходит обычная кристаллизация – переход от α- к β-фазе.

Таким образом, под влиянием внешнего воздействия, такого как создание дополнительного давления, можно влиять на значение функции $\Delta\mu$ и создавать условия, при которых растворяются вмороженные центры кристаллизации и, вследствие этого, повышается термическая стабильность аморфных сплавов. Обработка давлением может привести к существенному смещению фазового равновесия в гетерогенной системе: аморфная матрица – вмороженные центры кристаллизации. Кроме этого, при обработке аморфных сплавов внешним давлением может происходить механическое разрушение и дробление центров вмороженных кристаллизации, присутствующих в начальных образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что обработка аморфных сплавов давлением $P = 5$ ГПа приводит к повышению температуры начала интенсивной кристаллизации бинарных сплавов на (60–80) °С, многокомпонентных –на (20–5) °С. Увеличение интервала термической стабильности аморфных сплавов объясняется тем, что механическая обработка приводит к существенному смещению фазового равновесия в гетерогенной системе: аморфная матрица – вмороженные центры кристаллизации; при этом происходит растворение вмороженных центров кристаллизации, присутствующих в исходных образцах. Более значительное увеличение температуры начала интенсивной кристаллизации после обработки давлением для бинарных сплавов связано с тем, что многокомпонентные аморфные сплавы являются более стабильными по сравнению с бинарными, поскольку добавление кремния и высокотемпературных легирующих примесей к базовым бинарным сплавам системы Fe-B тормозят диффузию бора в сплавах, а следовательно, и процесс кристаллизации.

Таким образом, предложенная методика повышения термической стабильности аморфных сплавов расширяет возможности применения аморфных металлических сплавов в современной электронике, а также создает перспективы развития экологически безопасных технологий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Стародубцев, .Н. Аморфные металлические материалы. / Ю.Н. Стародубцев, В. Я. Белозеров / Силовая электроника. – 2009. – № 9. – с.86–89.
2. Electric properties and crystallization behavior of Al-TM-REM amorphous alloys. / Rusanov, B. [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – № 787.– pp. 448–451.
3. Behaviour of $Al_{86\text{-}0}Co_{7.6}Ce_{6.4}$ Glass Forming Alloy With Different Microstructures. / Li, C.L. [et al.] // Corrosion Applied Surface Science. – 2016. – V.384. – pp. 116–124.
4. Кристаллизация и аморфизация металлических систем. / А.П. Шпак и др. – Киев: Академперіодика, 2002. – 207 с.
5. Новиков, В.Н. Методика дилатометрических исследований металлических стекол. / В.Н. Новиков, Б.Е. Рябчиков // Заводская лаборатория. – 1989. – Т.55. – с. 49–53.
6. Термодинамический анализ и практическая реализация очистки аморфной фазы от вмороженных центров кристаллизации. / Лысов, В.И. и др. // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91, № 12. – с. 28–32.

ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ СПИН-ЗАВИСИМЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ПРОЦЕССОВ В КУРСЕ ЛЕКЦИЙ «СПИНТРОНИКА» И ПРОВЕДЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

В. И. Головчук, М. Г. Лукашевич

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: Lukashevich@bsu.by

Рассмотрены основные вопросы построения программы специального курса лекций «Спинтроника», а также увязки и оптимизации проведения спецпрактикума по изучению спин-зависимых состояний и процессов переноса носителей заряда в конденсированных средах. Обсуждается последовательность изложения материала по изучению основных гальваномагнитных явлений в магнитоупорядоченных средах в классических и квантующих магнитных полях.

Ключевые слова: спинтроника; гальваномагнитные явления; эффект Холла; эффект Кондо.

PECULIARITIES OF STUDYING SPIN-DEPENDENT ELECTRONIC STATES AND PROCESSES IN THE COURSE OF LECTURES "SPINTRONICS" AND CONDUCTING LABORATORY WORKS

V. I. Golovchuk, M. G. Lukashevich

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: M. G. Lukashevich (Lukashevich@bsu.by)

The main issues of designing a program for a special course of lectures “Spintronics”, as well as linking and optimizing a special workshop on studying spin-dependent states and processes of charge carrier transfer in condensed media are considered. The sequence of presentation of material on the study of the main galvanomagnetic phenomena in magnetically ordered media in classical and quantizing magnetic fields is discussed.

Key words: spintronics; galvanomagnetic phenomena; Hall effect; Kondo effect.

ВВЕДЕНИЕ

Не секрет, что наиболее эффективное усвоение знаний по физике электронных состояний и процессов в конденсированных средах происходит при согласовании лекционных курсов с выполнением лабораторных работ. Открытие таких явлений как квантовый эффект Холла и гигантский магниторезистивный эффект определило огромный интерес как исследователей, так и разработчиков магнитоэлектронных приборов, к изучению и использованию спиновой зависимости электронных процессов как в объемных твердых телах так и в тонко- и многослойных структурах на основе диэлектриков, полупроводников и металлов с разным типом магнитного упорядочения. Надо отметить, что необычность гальваномагнитных явлений в магнитоупорядоченных средах было отмечено еще американским аспирантом Холлом, открывшим одноименный эффект, при изучении этого эффекта. Однако прошло еще не одно десятилетие прежде чем эффект получил ясное физическое трактование.

Наличие собственного магнитного момента у электрона наиболее отчетливо проявляется при сравнении температурных зависимостей сопротивления диамагнитных и магнитоупорядоченных твердых тел в виде немонотонной зависимости сопротивления при магнитном фазовом переходе. Первое теоретическое объяснение спиновой зависимости электронных процессов переноса было дано Моттом в начале 30-х годов [1]. Однако на протяжении достаточно длительного периода развития твердотельной электроники, включая период микроэлектроники, влияние спина на процессы переноса практически не учитывалось, несмотря на открытие таких эффектов как эффект Кондо и отрицательный магниторезитсивный эффект [2, 3], при интерпретация которых использовались представления о спиновой зависимости процессов рассеяния носителей заряда.

В период интенсивного развития физики полупроводников и полупроводниковых приборов основные механизмы рассеяния электронов были достаточно хорошо изучены без учета наличия у электрона собственного магнитного момента [4]. Ситуация кардинально изменилась при переходе размеров изделий твердотельной электроники в нанометровую область и, в частности, после открытия гигантского магниторезистивного эффекта [5] и стремительно выросшему интересу к открытому ранее туннельному магниторезистивному эффекту [6]. Эти эффекты стали отправной точкой зарождения нового научно-технического направления, получившего название спиндинамика или спинтроника, как одного из направлений наноэлектроники. Фактически, это означало переход от классической магнитоэлектроники, использующей гальваномагнитные явления для решения чисто практических задач, на следующий уровень с учетом влияния собственного магнитного момента электрона на физические процессы в твердом теле, т.е. спинтронике, в частности на проявление его в таких гальваномагнитных явлениях как спиновый эффект Холла, гигантский и туннельный магниторезистивные эффекты. Понятно, что учет спиновой зависимости электронных процессов переноса не ограничивается только изучением спиновой зависимости процессов рассеяния или туннелирования, а требует осмысления спиновой зависимости прыжкового транспорта в режиме сильной локализации и на металлической стороне перехода диэлектрик-металл в режиме слабой локализации.

Отмеченное выше потребовало смещения акцентов изучения электронных процессов в область более глубокого изучения именно их спиновой зависимости и, в особенности в магнитоупорядоченных средах и многослойных структурах с их ис-

пользованием, при наложении внешнего магнитного поля. Анализ учебной и монографической литературы показал, что основные сведения по этим вопросам в основном сосредоточены в монографиях и обзорных статьях, значительная часть которых рассматривает конкретные материалы и условия [7]. Более того, если магнетизму твердых тел посвящено огромное число монографий и учебников, то изучение гальваномагнитных явлений в них даже в классическом представлении испытывает огромный дефицит, не говоря уже о спиновом эффекте Холла или механизмах возникновения магниторезитивного эффекта и эффекта Холла в магнитоупорядоченных средах с разным типом доменных стенок. Так к настоящему времени нет устоявшихся представлений о характере влияния стенок на величину сопротивления и его изменения при перемагничивании магнитоупорядоченных сред конечных размеров.

В настоящее время единственным хорошим пособием по вышеотмеченным вопросам спиновой зависимости электронных процессов переноса является методическое пособие [8], дающее прекрасное представление об основных гальваномагнитных явлениях как в диамагнитных, так и магнитоупроядоченных средах с учетом спиновой зависимости электронных процессов переноса на базе оригинальных статей, которое иллюстрируется низкотемпературными экспериментальными данными на основе гетероструктур, полученных современными технологическими приемами. На наш взгляд, такая логика построения программы изучения должна быть дополнена изучением современных представлений об основных механизмах переноса носителей заряда в конденсированных средах по обе стороны перехода диэлектрик-металл. При этом особое внимание следует уделить процессам сильной [9] и слабой локализации [10], и особенностям гальваномагнитных явлений в этих случаях с учетом их спиновой зависимости. Вторым принципиальным моментом является теоретическое изучение изменения энергетического спектра носителей заряда в магнитном, рассмотрение деления магнитного поля на область классических и квантующих магнитных полей, которые можно рассматривать как классически слабые и сильные, а область квантующих полей как квантовый и ультраквантовый пределы [11].

Предложенное в [8] программа несомненно продуктивна и особенно эффективна в научных центрах, обладающих высокими технологиями и возможностями низкотемпературных измерений в сильном магнитном поле. Однако при выполнении лабораторных работ один эксперимент замыкается на целую группу, что не может не сказаться на качестве подготовки физика-экспериментатора, экспериментальные навыки которого оттачиваются при непосредственном проведении измерений. Поэтому разумной альтернативой дополнения программы изучения теории спинзависимых процессов в твердом теле и структурах на основе магнитоупорядоченных сред может быть постановка лабораторной работы на основе тонких магнитоупорядоченных пленок разной геометрии и размеров, в которой предполагается измерение при комнатной температуре в интервале слабых и сильных магнитных полей (поле меньше и больше поля технической намагничнности) обычного, экстраординарного и планарного эффектов Холла, а также магнитополевых зависимостей анизотропного и лоренцевского магниторезистивного эффекта при варьировании геометрии образа от диска Корбино, до длинного и тонкого стержня с измерением эффектов в магнитном поле при разных углах между плоскостью пленки и направлением магнитного поля. В таких образцах стандартными методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии легко изучить морфологию поверхности и магнитную микроструктуру, а

измерение гальваномагнитных эффектов провести с изменение направления магнитного поля (изучение гистерезиса). Это позволяет выделить влияние спин-зависимого рассеяния, рассеяния на доменных стенках, которые отчетливо проявляется при перемагничивании в обратном направлении. Использование набора образцов с разной геометрией, расположенных на многоконтакном чипе, согласованном с держателем образца, позволяет быстро провести цикл магнитополевых и угловых зависимостей эффектов Холла и магниторезитсивного эффекта [12]. В тоже время самостоятельное проведение вышеуказанных измерений позволяет не только лучше освоить методику измерения гальваномагнитных эффектов, но и глубже понять особенности теоретического описания из-за необходимости осмысленного проведения измерений на тонкопленочных образцах разных размеров и формы при разных углах между направлением магнитного поля и плоскостью образца, а также направлением тока в образце.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение спиновой зависимости электронных состояний и процессов в твердых телах и структурах на их основе должно начинаться с изучения основных механизмов переноса зарядов в них, влияния магнитного поля на энергетический спектр и процессы переноса носителей заряда. Особое внимание следует обратить на процессы сильной и слабой электронной локализации и влияние внешнего магнитного поля на эти процессы без учета и с учетом наличия у носителя заряда собственного магнитного момента. Следующим шагом в изучении следует рассматривать изучение особенностей переноса носителей зарядов во внешнем магнитном поле в магнитоупорядоченных средах, обратив внимание на такие эффекты как эффект Кондо и отрицательный магниторезистивный эффект, а также гигантский туннельный магниторезистивный эффекты, спиновый эффект Холла. Лабораторное сопровождение курса должно подтверждаться изучением гальваномагнитных явлений в тонких магнитоупорядоченных пленках в образцах, с изменяющейся геометрией от диска Корбино до длинного тонкого стержня при разных углах между направлением магнитного поля и плоскостью пленки, а также магнитного поля и тока образца при комнатной температуре. Это позволит проследить влияние разных компонент гальваномагнитных явлений (включая спин-зависимую) на знак, величину и вид магнитополевой зависимости изучаемого гальваномагнитного явления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Mott, N. F. The electrical conductivity of transition metals / N. F. Mott // Pros. Roy. Sos. – 1936. – Vol. A 156. – P. 669–726.
2. Kondo, J. Anomalous Hall Effect and Magnetoresistance of Ferromagnetic Metals / J. Kondo // Progress of Theoretical Physics. –1962. – Vol. 27. – P. 772–792
3. Toyozawa, Y. Theory of localized spins and negative magnitoresistance in metallic impyrity condaction / Y. Toyozawa // J. Phys. Soc. Japan. – 1962. – Vol. 17 – P. 986–1024.
4. Киреев, П. С. Физика полупроводников / П. С. Киреев. – М.: Высшая школа, 1975.– 583 с.
5. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001)Cr magnetic superlattices / M. N. Baibich [et. al.] // Phys. Rev. Lett. – 1988. – Vol. 61, № 21. – P. 2472–2475.
6. Jullire, M. Tunneling between ferromagnetic films / M. Jullire // Physics Letters. – 1975. – Vol. 54 A, № 3. – P. 225–226.
7. . Zutic, I. Spintronics: Fundamentals and applications / I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma // Rev. Mod. Phys. – 2004. – V.76. – P. 323–410.
8. Кудрин, А.В. Гальваномагнитные свойства ферромагнитных наноструктур. / А.В. Кудрин // Учебно-методическое пособие. - Нижний Новгород, ННГУ, 2010. – 77 с.

9. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – 2-е изд., перераб. и доп. в 2 – х томах. – М.: Мир, 1982. – 664 с.
10. Bergman, G. Weak localization in thin films / G. Bergman // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol.107, № 1. – P. 1 – 58.
11. Adams, E. N. Quantum theory of transverse galvanomagnetic phenomena / E. N. Adams, T. D. Holstein // J. Phys. Chem. Sol. – 1959. – Vol. 10, № 4. – P. 254–276.
12. Изучение спин-зависимых процессов переноса электронов в магнитоупорядоченных средах / Головчук В.И., Лукашевич М.Г., Дятел А.Ю. // Акт о практическом использовании результатов исследования №2.4/130 от 27.05.2020.

ПРЕПОДАВАНИЕ СТУДЕНТАМ ВОПРОСОВ ПЕРСПЕКТИВ РАЗВИТИЯ КОМПЬЮТЕРОВ

В. И. Попечиц

НИИ прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко Белорусского государственного университета, ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Беларусь,
e-mail: Papechyts@bsu.by

Рассмотрены вопросы преподавания студентам современных перспективных направлений развития компьютеров и систем искусственного интеллекта. Проанализированы достоинства и ожидаемые сложности создания оптических компьютеров, перспективы развития нанофотоники; нейрокомпьютеров, состоящих из большого числа параллельно работающих вычислительных элементов (нейронов) и перерабатывающих информацию на основе принципов работы естественных нейронных сетей; квантовых компьютеров, работающих на квантовом принципе суперпозиции отдельных квантовых состояний; молекулярных компьютеров, функционирующих на основе, так называемых «интеллектуальных» молекул и молекулярных систем; биокомпьютеров (ДНК-компьютеры и клеточные компьютеры), работающих на основе биологических компонентов как живой организм. Показаны возможности и недостатки разрабатываемых компьютеров нового типа по сравнению с существующими компьютерами, созданными на основе полупроводниковых, микро- и наноэлектронных элементов.

Ключевые слова: современные компьютеры; оптические компьютеры; нейрокомпьютеры; квантовые компьютеры; молекулярные компьютеры; биокомпьютеры.

TEACHING STUDENTS QUESTIONS PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF COMPUTERS

V. I. Popechits

A. N. Sevchenko Research Institute of applied physical problems of the Belarusian state University, Kurchatov street, 7, 220045, Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. I. Papechyts (Papechyts@bsu.by)

The article deals with the issues of teaching students modern promising directions for the development of computers and artificial intelligence systems. The advantages and ex-

pected difficulties of creating optical computers, the prospects for the development of nanophotonics are analyzed; neurocomputers, consisting of a large number of parallel computing elements (neurons) and processing information based on the principles of natural neural networks; quantum computers, operating on the quantum principle of superposition of individual quantum states; molecular computers, operating on the basis of the so-called "intelligent" molecules and molecular systems; biocomputers (DNA computers and cell computers), working on the basis of biological components like a living organism. The possibilities and disadvantages of the developed computers of a new type are shown in comparison with existing computers, based on semiconductor, micro- and nanoelectronic elements.

Key words: modern computers; optical computers; neurocomputers; quantum computers; molecular computers; biocomputers.

Развитие науки, техники, производства происходит при постоянно увеличивающемся росте потока информации. Создание компьютеров на основе полупроводниковых, микро- и наноэлектронных элементов обеспечило значительный прогресс в области получения, хранения, обработки и передачи информации. Однако современные компьютеры по своим возможностям не всегда позволяют решать многие сложные задачи, требующие переработки огромных объемов исходной информации в масштабе реального времени. В настоящее время электронные технологии приближаются к теоретическому пределу своих возможностей, что вызывается квантово-механическими эффектами (размер транзистора не может быть меньше нескольких нанометров), физическими пределами скорости распространения электрических сигналов по чипу, термодинамическими эффектами и др.

Для решения данной проблемы необходимо привлекать новые технологии, например, создавать оптические компьютеры – функционирование которых основано на использовании оптических элементов (узлов, устройств) и волоконной оптики, что позволяет получить ряд преимуществ по сравнению с электронными компьютерами: частота оптического излучения (ближний инфракрасный диапазон, видимый, ближний ультрафиолетовый) составляет 10^{12}–10^{16} Гц (это дает возможность создать до ста тысяч информационных каналов со спектральной шириной 100 ГГц); передача оптических сигналов происходит со скоростью света ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с), что в 20–30 раз больше скорости распространения электрического импульса по чипу, определяемой временем перезарядки цепи; так как у фотонов в отличие от электронов нет электрического заряда большое число световых пучков может проходить по одной области пространства и не влиять друг на друга; использование двумерного и трехмерного (голограммы) характера световых полей позволяет значительно увеличить плотность и скорость передачи информации; два состояния поляризации света вдвое увеличивают объем передаваемой информации; оптическая система не чувствительна к электромагнитным и электростатическим помехам, не излучает во внешнюю среду, что обеспечивает защиту от искажения и перехвата информации.

Вместе с тем, современные цифровые компьютеры имеют ряд преимуществ по сравнению с оптическими, например, более высокая точность выполнения операций; возможность программирования решаемых задач, гибкость в работе. Поэтому целесообразно совместно применять в вычислительной технике микроэлектронные и оптические технологии, т.е. оптоэлектронные системы обработки информации, в которых с

помощью оптоэлектронных элементов оптическая информация может преобразовываться в цифровую и наоборот.

В последние годы проводятся работы по созданию оптических процессоров нечеткой логики, которым придается большое значение при разработке систем искусственного интеллекта, а также для решения задач контроля и управления. Рассматривается проблема интеграции в одной модели двух форм мышления: логического и образного. В этом плане наиболее перспективными являются голографические технологии, так как обработка изображений это и есть обработка образов, а в реализации логических операций оптическими методами уже имеется большой прогресс. Представляет интерес также квантовая голография, которая позволит реализовать идею квантовых вычислений.

Весьма перспективным направлением оптики наноразмерных структур представляется нанофотоника – область оптики, основной задачей которой является создание фотонных чипов размеров не более нескольких микрон, т.е. оптических аналогов электронных микрочипов. Оптические микрочипы будут иметь размеры на 2–3 порядка меньше электронных, а быстродействие, соответственно, на 2 порядка выше. Нанофотоника требует решения ряда теоретических вопросов и позволит в перспективе развить элементную базу оптических компьютеров (оптические ключи, оптические транзисторы, устройства для сбора, хранения и распределения информации).

В последние годы наблюдается определенный прогресс в создании компонентов для оптических компьютеров, например, рассматривается возможность применения так называемых метаматериалов, обладающих рядом необычных свойств. Таким образом, новые оптические технологии с учетом достижений нанофотоники являются весьма перспективными для создания элементной базы будущих оптических компьютеров и компьютерных систем.

Интерес к разработке и созданию нейрокомпьютеров связан с возникновением потребности в более мощных и гибких вычислительных системах, необходимых для решения многих сложных практически важных проблем, например, для моделирования процессов в глобальных экосистемах, что нужно для составления прогнозов погоды и предсказания стихийных бедствий; для решения задач нейрофизиологии и других областей медицины; для решения проблем искусственного интеллекта; для моделирования космологических процессов и т.п. Эти проблемы сегодня довольно сложны для современных компьютеров и даже суперкомпьютеров. Нейрокомпьютер – это компьютер, предназначенный для проведения нейровычислений путем воспроизведения информационных процессов, подобно протекающим в нейронных сетях мозга, т.е. компьютер, состоящий из большого числа параллельно работающих вычислительных элементов (нейронов) и перерабатывающий информацию на основе принципов работы естественных нейронных сетей.

Главной структурной единицей нейрокомпьютера является специфический процессор (нейропроцессор), имитирующий информационное функционирование отдельных нервных клеток – нейронов. Нейрон способен воспринимать, преобразовывать и передавать на другие нейроны нервное возбуждение в виде нервных импульсов. Нервная система человека и животных состоит из клеток-нейронов, сгруппированных в нейронные ансамбли и сети, т.е. представляет информационно-управляющую систему, которая с помощью рецепторов воспринимает информацию о внешней и внутренней среде, обрабатывает ее с помощью генетической программы и индивидуального опыта и формирует управляющие воздействия на исполнительные системы организма. Ней-

роны бывают трех видов: сенсорные (рецепторные) нейроны, которые воспринимают энергетические воздействия (световые, акустические, тактильные и т.п.), преобразуют их в импульсные сигналы и передают интернейронам; вставочные (интернейроны) осуществляют обработку поступившей информации с передачей результатов обработки информации мотонейронам; исполнительные (мотонейроны) передают команды на исполнительные системы организма (мышцы, сосуды и т.п.). Следует обратить внимание на грандиозную сложность нейронных сетей у высокоразвитых животных и человека. Мозг человека содержит примерно 10^{11} нейронов, количество связей между которыми 10^{14}.

В нейрокомпьютерах нейропроцессоры соединяются друг с другом, образуя имитирующие нейронные сети мозга нейроподобные структуры. Конфигурации искусственных нейронных сетей позволяют воспроизвести в компьютере самообучение, самопрограммирование и другие свойства, присущие живым организмам.

В настоящее время в нейробиологии широко применяется метод биологического моделирования, в котором сложный для изучения объект заменяется более простым, но эквивалентным исходному по сути исследуемых явлений. Затем результаты экспериментов на простых организмах (черви, моллюски, кальмары и т.п.) используются в качестве гипотез для построения адекватных кибернетических моделей мозга. Такой метод моделирования позволяет строить кибернетические модели информационных процессов в мозге животных и человека и получать экспериментальные данные о структуре и функциях мозга, механизмах его саморегуляции, самоорганизации и самопрограммирования, которые необходимы для построения нейрокомпьютеров.

Для построения цифровых динамических нейронов применяются методы синтеза цифровых моделей на базе интегрирующих структур, состоящих из параллельно функционирующих решающих блоков, реализующих операции суммирования, численного интегрирования, экстраполяции выходных приращений и снабженных коммутационными элементами. Цифровая модель нейрона, построенная на основе цифровых интеграторов и реализующая разностный алгоритм с переменными параметрами, представляет собой процессорный элемент, пригодный для использования в нейрофизиологических исследованиях и для решения сложных задач вычислительной математики, робототехники и искусственного интеллекта.

В настоящее время разработка нейрокомпьютеров ведется в большинстве промышленно развитых стран на основе различных подходов к проектированию искусственных нейронов и нейронных сетей и на новой технологической базе, оптической, оптоэлектронной и молекулярной.

Идея о возможности проведения квантовых вычислений была высказана российским математиком Ю. И. Маниным в 1980 г. Первая модель квантового компьютера, т.е. компьютера, работающего на основе законов квантовой механики и квантовой логики была предложена американским физиком Р. Фейнманом в 1981 г. Концепция квантового процессора и квантовых логических вентилей была представлена британским физиком Д. Дойчем в 1989 г.

Основная ячейка квантового компьютера – квантовый бит или кубит имеет два базовых состояния: 0 и 1. Двум состояниям кубита могут соответствовать, например, основное и возбужденное состояние атома, направления, условно, вверх и вниз спина (собственный момент импульса) атомного ядра, направления тока в сверхпроводящем кольце, направления спина электрона и т.п. Квантовая природа кубита заключается в принципе

суперпозиции, согласно которому кубит находится одновременно в обоих своих состояниях. Система из n кубитов будет иметь 2^n классических состояний, каждое из которых может быть измерено с вероятностью 0–100%. Одна операция над группой кубитов затрагивает все значения, которые она может принимать и отличие от классического бита, что обеспечивает параллелизм вычислений. Если обычный бит – это классическая система, у которой есть только два состояния (0 и 1), то кубит – это квантовая система с двумя возможными основными базовыми состояниями и состоянием суперпозиции. Математически кубит – это двумерное комплексное пространство, в котором можно выполнять унитарные преобразования состояний системы, т.е. согласно принципу суперпозиции можно складывать, вычитать состояния и умножать их на комплексные числа. Эти состояния образуют фазовые пространства, эволюция системы в которых описывается унитарными преобразованиями фазового пространства.

Квантовый компьютер с памятью, измеряемой в килобитах, в некоторых задачах будет работать значительно быстрее, чем классический суперкомпьютер с терабайтами памяти. Квантовые компьютеры – это новый решающий этап в развитии вычислительных систем.

Работу квантового компьютера в общем виде можно представить как последовательность трех операций: запись (подготовка) начального состояния; вычисление (унитарное преобразование начального состояния); вывод результатов (измерение конечного состояния).

Для создания квантового компьютера необходимо создать масштабируемые физические системы с определенным числом кубитов (по проведенным оценкам считается, что квантовый компьютер, содержащий один квантовый килобит, обеспечит вычисления, недоступные никакому современному классическому компьютеру); необходимо обеспечить возможность установки начальных условий и изменения их в зависимости от решаемой задачи, т.е. возможность инициализации регистра кубитов в виде простого квантового состояния; необходим универсальный набор квантовых вентилей; должна быть возможность измерения состояний отдельных кубитов на выходе квантового алгоритма с высокой точностью и надежностью. Степень изоляции квантовой системы от внешней среды должна быть очень высокой.

Квантовый компьютер оперирует состояниями, роль соединений и ячеек памяти играют кубиты, а роль логических вентилей, на которые разбивается весь процесс вычислений, – унитарные преобразования. Кубиты представляются когерентными волновыми функциями. Унитарные преобразования, воздействуя на квантовую систему, не нарушают записанную в кубит информацию и когерентность волновых функций кубитов.

Кроме описанной стандартной концепции квантовых вычислений на основе универсального набора квантовых логических вентилей существуют и другие подходы (квантовые компьютеры на ядерном магнитном резонансе, на ионах в ловушках и др.).

В настоящее время построены только весьма ограниченные варианты квантовых компьютеров (в пределах 512 кубитов).

Молекулярный компьютер – это компьютер, работающий на основе молекул и молекулярных ансамблей. В молекулярных компьютерах вместо кремниевых чипов, используемых в современных компьютерах, применяются так называемые интеллектуальные молекулы, которые могут существовать в двух термодинамических устойчивых состояниях, каждому из которых присущи свои физические и химические свойства. При этом можно переключать молекулу из одного состояния в другое при помощи све-

та, тепла, электрического и магнитного полей, химических агентов и т.д. Такие переключаемые бистабильные молекулы представляют собой двухбитовую систему, воспроизводящую на молекулярном уровне функцию классического транзистора. Например, после изомеризации в бистабильной молекуле образуется единая электронная система, способная проводить электрический ток. Могут изменяться и другие свойства молекулы.

Архитектура классического компьютера включает три основных элемента: переключатели, память, соединяющие провода. В молекулярных компьютерах роль переключателей играют бистабильные молекулы, управляемые световыми и электрическими импульсами или электрохимическими реакциями. Память молекулярного компьютера основана на бистабильных молекулярных структурах и их превращениях. Для обеспечения длительного хранения записанной информации требуются системы с большим временем жизни изомера. В настоящее время информация записывается на поверхности активной среды, но уже разрабатываются способы записи оптической информации в полном объеме среды (трехмерная память), что позволит увеличить плотность записи информации на четыре порядка. Для записи информации в объеме активной среды используется двухфотонное поглощение света, а для считывания – флуоресценция. Уже созданы трехмерные (многослойные) флуоресцентные диски FMD-ROM, которые вмещают на десяти слоях 12-сантиметрового диска до 140 гигабайт информации. Связь между молекулярными переключателями и молекулярной памятью в молекулярных компьютерах обеспечивают молекулярные проводники: проводящие полимеры (допированный полиацетилен, политиофен, полианилин и др.); органические проводники, представляющие собой длинные сопряженные молекулы, в которых электрон переносится по цепи π-связей; нанотрубки с однослойными или многослойными стенками, при заполнении которых металлами получаются проводники, состоящие из цепочек атомов металлов.

Собрать молекулярные транзисторы, память и проводники в единый работающий молекулярный компьютер сложная и пока не решенная задача, но путь ее решения понятен – это принцип молекулярного распознавания, лежащий в основе происхождения жизни (его использует природа для создания таких сложных молекулярных структур, как двойная спираль ДНК, мембраны и глобулярные протеины). В настоящее время уже предложены молекулярные устройства, в которых все функции компонентов компьютера обеспечиваются фотонами вместо передвижения электронов в сложных молекулах. По оценкам специалистов молекулярные компьютеры могут быть созданы в ближайшие годы.

Компьютер, функционирующий на основе биологических компонентов как живой организм, называется биокомпьютером, т.е. это гибрид информационных и молекулярных технологий и биохимии. Вычислительными элементами биокомпьютера являются белки и нуклеиновые кислоты. Разрабатываются два типа биокомпьютеров: ДНК-компьютеры и клеточные компьютеры.

Предпринимаются попытки использовать молекулы ДНК для хранения и обработки информации в биокомпьютерах. ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) это биополимер, состоящий из четырех элементарных единиц, так называемых нуклеотидов, которые включают в себя азотистые основания: *A* (аденин), *G* (гуанин), *C* (цитозин), *T* (тимин); сахара (дезоксирибозы) и фосфаты.

В живых клетках генетическая информация закодирована в образующей двойную спираль молекуле ДНК. Зная строение одной из цепей ДНК, всегда можно восстановить строение другой цепи, так как азотистое основание *A* может соединяться водородными связями только с основанием *T* другой цепи, а азотистое основание *G* – только с основанием *C*. Это свойство молекулы ДНК называется комплементарным, благодаря которому генетическая информация может копироваться и передаваться от материнских клеток к дочерним. Геном человека насчитывает примерно 3 миллиарда нуклеотидов, кодирующих 35–40 тысяч генов. В живой клетке наряду с молекулами ДНК существуют также молекулы рибонуклеиновой кислоты (РНК), которые создаются специальным ферментом на основе одной из цепей ДНК. Молекулы РНК участвуют в синтезе белков – полимеров, состоящих из аминокислот.

Первая (пластмассовая) модель биокомпьютера была создана группой ученых из Вейцмановского института естественных наук (Израиль) в 1999 г. В 2001 г. эта группа ученых реализовала данную модель в реальном биокомпьютере, состоящем из молекул ДНК, РНК и молекул специальных ферментов, которые играли роль аппаратурного обеспечения. Молекулы ДНК выполняли функцию программного обеспечения. Пока этот биокомпьютер способен решать лишь самые простые задачи. В 2002 г. фирма Olympus Optical разработала имеющую молекулярную и электронную составляющие коммерческую версию ДНК-компьютера, которая предназначалась для генетического анализа. Технология генетического анализа на основе ДНК-компьютера может найти применение в биологии и медицине, в частности для мониторинга состояния здоровья человека и синтеза нужных лекарств.

В 2001 г. американские биологи создали трансгенные микроорганизмы, т.е. микроорганизмы с искусственно измененными генами. Клетки трансгенных микроорганизмов способны выполнять логические операции И и ИЛИ. В настоящее время на базе этих клеток ученые пытаются создать более сложные логические элементы, а также структуры, выполняющие параллельно несколько логических операций.

В 1995 г. была определена последовательность нуклеотидов в геноме бактерии, в 1997 г. был секвенирован геном дрожжей. В 2001 г. было практически завершено секвенирование генома человека. Биоинформатика позволяет выполнять статистический анализ последовательностей ДНК, распознавать геном в последовательности ДНК, находить регуляторные сигналы, предсказывать функции белков, анализировать пространственную структуру белков и нуклеиновых кислот и т.д.

Прогресс в области компьютерной индустрии позволил создать технологии получения экспериментальной информации о работе большого числа генов в клетке и развить методы обработки этой биоинформации, т.е. возникла индустриальная молекулярная биология, в которой применение новейших вычислительных устройств играет определяющую роль.

В 1990-х гг. начала развиваться технология создания биочипов. Приготовление биочипов осуществляется с помощью роботов, которые применяются для создания микросхем. Робот наносит на подложку фрагменты ДНК. Многие фирмы делают биочипы на заказ.

В настоящее время в большинстве промышленно развитых стран активно ведутся основанные на различных биологических, биофизических и биохимических процессах разработки ДНК- и клеточных компьютеров.

Co-funded by the Erasmus+ Programme of the European Union

РАЗВИТИЕ В БЕЛАРУСИ ПРАКТИКО-ОРИЕНТИРОВАННОГО ОБРАЗОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СИСТЕМ

А. К. Федотов

Институт ядерных проблем Белорусского государственого университета,
ул. Бобруйская 11, Минск 220060, Беларусь,
e-mail: fedotov@bsu.by

Описана система подготовки бакалавров и магистрантов в Беларуси в области моделирования кибер-физических систем, разрабатываемой в рамках проекта 609557-EPP-1-2019-1-LV-EPPKA2-CBHE-JP “Развитие направленного на студентов практико-ориентированного образования в области моделирования кибер-физических систем” международной образовательной программы ERASMUS+ Европейского Союза.

Ключевые слова: образовательные технологии; кибер-физические системы.

DEVELOPMENT IN BELARUS OF PRACTICE-ORIENTED EDUCATION IN THE FIELD OF MODELING COMPLEX PHYSICAL SYSTEMS

A. K. Fedotov

Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, Bobrujskaya str. 11,
Minsk 220006, Belarus
Corresponding author: A. K. Fedotov (fedotov@bsu.by)

Description of the educational system for training bachelors and master-level students of Belarus in the field of modeling cyber-physical systems, developed within the framework of the project 609557-EPP-1-2019-1-LV-EPPKA2-CBHE-JP “Development of practice-oriented education aimed at students in the field of cyber-physical physical systems ”of the international educational program ERASMUS + of the European Union.

Key words: Educational technologies; cyber-physical systems.

В 2019 году БГУ вместе с двумя белорусскими университетами выиграл грант 609557-EPP-1-2019-1-LV-EPPKA2-CBHE-JP “Развитие направленного на студентов практико-ориентированного образования в области моделирования кибер-физических систем (КФС)” международной образовательной программы ERASMUS+ Европейского Союза. Всего в проекте принимают участие девять вузов Беларуси, Украины, Латвии, Бельгии и Кипра. От ЕС в проекте участвуют Рижский технический университет (Латвия), Лювенский католический университет (Бельгия) и Кипрский университет (Кипр). В число партнеров кроме БГУ вошли Гомельский государственный университет (ГГУ) им. Ф. Скорины, Мозырский государственный педагогический университет (МГПУ) им. И.П. Шамякина, Институт ядерных проблем (НИИ ЯП) БГУ, а также три университета Украины – Харьковский националь-

ный автомобильно-дорожный институт, Криворожский национальный университет, Черниговский национальный технический университет (Украина). Кроме того, в проекте принимают участие ряд ассоциированных членов: Белорусское физическое общество (БФО), Республиканская ассоциация наноиндустрии (РАНИ), АО ИНТЕГРАЛ (Беларусь), Государственная акционерная компания харьковских автовокзалов и Институт кибернетики им. В.М. Глушкова НАНУ (Украина).

Основная цель проекта состоит в совершенствовании в белорусских и украинских университетах типовых и учебных программ для бакалавров/магистров в соответствии с практикой Болонского процесса в области моделирования КФС. Разрабатываемые/модернизируемые программы будут направлены на инновационные области физики, математики и техники. Их ориентация на использование ИКТ через сетевой характер удовлетворения потребностей рынка труда и организацию учебного процесса позволит повысить качество и релевантность образования для наукоемких отраслей промышленности в области сложных КФС. Для реализации этой цели в трех университетах Беларуси начата разработка образовательной системы, направленной на подготовку студентов уровня бакалавров, специалистов и магистров методам и технологиям компьютерного моделирования КФС в рамках специальностей 1-31 80 03 – Математика и компьютерная наука, 1-31 80 02 – Механика и численное моделирование, 1-31 80 20 – Прикладная физика и 1-31 04 08 – Компьютерная физика.

В БГУ разработка данной системы осуществляется преподавателями и сотрудниками кафедр физического факультета и механико-математического факультета с участием НИИ ЯП БГУ. выполнения нового проекта в рамках углубления перехода высшего образования Беларуси к Болонской системе. Проект также включает исследование и анализ взаимодействия между реформированием типовых и учебных программ и требованиями рынка труда Беларуси.

Основная деятельность по проекту направлен на:

1. Разработку новых и модернизацию уже существующих типовых и учебных программ, лекционных курсов, лабораторных практикумов и электронных учебных пособий для подготовки кадров в области инженерно-ориентированного компьютерного моделирования и управления КФС, которые будут обеспечивать деятельность высокотехнологичных отраслей экономики и различных систем безопасности в Беларуси;

2. Использование современных информационно-коммуникационных технологий (ИКТ) в образовании для инновационных и прикладных физико-математических и инженерных областей с учетом потребностей рынка труда;

3. Создание на базе платформы Moodle БГУ совместно используемой среды моделирования (СИСМ) КФС для обучения студентов университетов стран-партнеров;

4. Укрепление связей между индустрией, НИИ и университетами.

Решения этих задач будут использованы финансовые средства ЕС, выделенные на разработку новых курсов и 9-ти учебных пособий, на участие в тренингах преподавателей и студентов в европейских партнерских университетах и закупку оборудования для новых учебных практикумов, а также на создание на базе БГУ единой образовательной сети для дистанционного обучения студентов и магистрантов партнерских университетов Беларуси и Украины методам компьютерного моделирования КФС. Всего на весь консорциум выделено более 800 тыс. евро, в том числе белорусскому консорциуму (БГУ, ГГУ и МГПУ) – более 270 тыс. евро, из которых на закупку оборудования запланировано 120 тыс. евро.

Реализация целей проекта требует широкого междисциплинарного подхода и создания особого инструментария для проектирования, создания и управления КФС, связанных с компьютерной безопасностью, транспортом, логистикой, физически взаимодействующими системами и сетями (системы управления станциями, электрические умные сети, перерабатывающие предприятия, распределительные сети, интеллектуальные здания, интернет вещей), а также сложными физико-химическими процессами. В таких специалистах должны быть заинтересованы собственники-операторы высокотехнологичных компаний и руководители транспортных и производственных систем, поставщики решений и разработчики программного обеспечения, а также ведущие исследователи в области физико-математических и компьютерных наук и системного проектирования (логистика, системы и контроль). В ходе выполнения проекта будут разработаны и использованы новые педагогические подходы и методики обучения/преподавания, в том числе основанные на ИКТ (в частности, включающие гибкость обучения, наличие смешанных курсов, виртуальную и реальную мобильность, практико-ориентированный подход на основе дистанционного образования и др.). Созданная в БГУ СИСМ будет включать также виртуальные лабораторные работы для обучения студентов и магистрантов партнерских университетов методам и технологиям современного компьютерного моделирования КФС. СИСМ также позволит вести подготовку студентов и магистрантов в области инженерно-ориентированного компьютерного моделирования КФС не только в БГУ, ГГУ и МГПУ, но и в других университетах Беларуси после завершения проекта.

В процессе разработки, аккредитации (утверждения) и тестирования новых типовых и учебных программ будут учтены потребности рынка труда Беларуси. Разработанные и модернизированные образовательные программы для бакалавров с 4-хлетним циклом обучения, специалистов с 5-летним циклом обучения и магистрантов с двух- и однолетним циклами обучения будут протестированы в течение двух лет: в ходе третьего года реализации проекта и на следующий год после его завершения.

В рамках выполнения проекта начата подготовка двух новых типовых учебных программ, которые пройдут аккредитацию Министерства образования Беларуси: «Механика и математическое моделирование» (для бакалавров) и «Веб-программирование и Интернет-технологии» (для бакалавров).

В рамках новых и модернизируемых типовых программ разрабатывается 11 новых курсов и лабораторных практикумов для бакалавров и магистров, таких как: Интернет вещей; Уравнения математической физики; Принципы математического моделирования; Математическая физика; Математическое моделирование физических процессов; Быстродействующая вычислительная техника для численного моделирования и анализа данных; Глубинный анализ (майнинг) и сбор данных; Разработка приложений для быстродействующей вычислительной техники (лабораторный практикум); Современные подходы к анализу больших массивов данных (лабораторный практикум).

Кроме того, модернизируются курсы по информационным технологиям и по программированию для суперкомпьютеров. Для обеспечения новых курсов и лабораторных практикумов с участием всех партнеров идет разработка 9-ти электронных учебников: Доставка инноваций на рынок; Математическое моделирование мехатронных систем; Модельно-ориентированный контроль в системах умного производства; Современная математическая физика: основы и применение (ответственный – БГУ); Высокопроизводительные научные расчеты и анализ данных (от-

ветственный – БГУ); Моделирование кибер-физических систем; Кибер-физические системы для экологически чистого транспорта; Методы контроля для критических инфраструктур и анализ взаимосвязей Интернета вещей; Компьютерное моделирование физических процессов. На основе этих электронных учебников после завершения проекта будет также построены курсы повышенной сложности для магистров и аспирантов БГУ.

Выбор проблематики, затрагиваемой в разрабатываемых курсах лекций, лабораторных практикумах и электронных учебниках осуществлялся с учетом результатов опроса, проведенного БГУ среди представителей рынка труда, связанных с ассоциированными членами белорусского консорциума и неправительственными организациями. По результатам этого опроса сделаны доклады на международных конференциях и направлены в печать две статья [1, 2].

Перед аккредитацией и тестированием разработанных типовых программ и учебных программ курсов и лабораторных практикумов НИИ ЯП организует их рецензирование экспертами из сотрудников БГУ и других ВУЗов, членов БФО и РАНИ, а также специалистов ОАО ИНТЕГРАЛ. Анализ результатов рецензирования позволит уже на предварительном этапе апробации этих программ повысить их эффективность путем учета замечаний и предложений представителей рынка труда высокотехнологичных и инновационных отраслей производства, технологий и науки. Тестирование программ, курсов и лабораторных практикумов на третий год проекта (2021–2022 год) с учетом результатов опросов студентов позволит учесть мнение о проведенной работе не только преподавателей БГУ и других университетов-партнеров, но и студентов и магистрантов как потребителей новых разработок. Это позволит доработать/уточнить программы, содержание лекционных курсов и лабораторных практикумов с целью их дальнейшего совершенствования.

Часть полученного от ЕС финансирования и средства самого БГУ будут направлены на преобретение трех специализированных компьютерных классов с аппаратно-программными средствами, включающими 18 мощных компьютеров, интерактивные доски, компьютерные проекторы и другое специализированное оборудование, а также лицензионное программное обеспечение необходимое для эффективной подготовки кадров в области моделирования КФС.

В ходе выполнения проекта преподаватели, студенты и магистранты БГУ примут участие в 12-ти семинарах в 9-ти университетах-партнерах, а также пройдут 6 специальных двухнедельных тренингов в 3-х университетах-партнерах из ЕС по тематике разрабатываемых программ, лекционных курсов, лабораторных практикумов и электронных учебников.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. И. В. Семченко, А. Ф. Забашта, А. С. Федотов, Д. Л. Коваленко, А. Л. Самофалов, А. К. Федотов. Перспективы участия университетов беларуси в программе ERASMUS+ (АКРОНИМ CybPhys). Материалы XII Международной научно-практической конференции Мозырь, 5–6 марта 2020 г. Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам. В двух частях. Часть 1, с. 82.
2. A. Zabasta, J. Peuteman, A. Hnatov, N. Kunicina, A.S. Fedotov, O. Nikiforova, A. K. Fedotov. Development of Industry Oriented Cross-Domain Study Programs for teaching/learning of Cyber-Physical Systems in Belarusian and Ukrainian Universities. IEEE Journal, 2020 (in print).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Banys J. 458
Borisenko V. E. 249
Cherenda N. N. 139
Chernyakova K. V.8
Chubenko E. B. 249
Dinh H. T. 8
Ermachikhin A. V. 249
Ernazarov F. N. 139
Gaponenko N. V. 249
Gusakov V. 234
Gusakova J. 234
Kazuchits N. M. 142
Khanko A. V. 253
Kurmashev V. I. 253
Lähderanta E. 333
Landgrebe-Christiansen A. 5
Levchuk E. A. 238
Litvinov V. G. 249
Lushpa N. V. 8
Lyubchyk A. 458
Macutkevic J. 458
Makarenko L. F. 238
Makhmudov Sh. Y. 139
Moe K. S. 142
Monaico E. V 12, 249
Mukhin N. V. 249
Nguyen T. L. 8
Nodirmatov E. Z. 139
Nurmatov F. 139
Payzullakhanov M. S. 139
Pham G. V. 8
Poklonski N. A. 243
Popok V. N. 5
Rajamatov O. T. 139
Rudenko M. V. 249
Rusu E. V. 12
Samuilov V. A. 243
Schunc J. N. , 5
Shermatov Zh. Z. 139
Sulaimanov M. T. 139
Syrbu N. N. 12
Tay B. 234
Timoshkov Y. V. 253
Tiron A. V. 12
Tran D. L. 8
Viet Ho 452
Vrublevsky I. A. 8
Wendler E. 374
Wieck A. D. 452
Zaitsev A. M. 142
Zalamai V. V. 12
Żuk J. 374
Абрамов И. И. 256
Адамчук Д. В. 458
Азарко И. И. 146
Акулич В. А. 107
Алексеев А. Ю. 260
Алексеенко Н. А. 265, 273, 279
Алексеенко А. А. 269
Аль-Камали М. Ф. С. Х. 269
Аникеев И. И. 406
Араслы Д. Г. 21
Арипова М. Х. 438
Асташинский В. М. 438
Ацецкая Е. С. 111
Баев В. Г. 420
Баззал Х. 273, 279
Байова Я. 284
Балохонов Д. В. 16
Барайшук С. М. 21
Бачериков Ю. Ю. 284, 341
Белько В. И. 288
Белько Н. В. 293
Богатырев Ю. В. 26, 189
Бондаренко В. П. 45, 206, 315, 320, 328
Борздов А. В. 30
Борздов В. М. 30
Борисов В. А. 337
Бородавченко О. М. 149
Бринкевич Д. И. 155, 161
Бринкевич С. Д. 155
Бублик В. Т. 34
Буй Д. К. 81
Бурмаков А. П. 296
Вабищевич Н. В. 161
Вабищевич С. А. 161
Василенко Т. А. 341

Васильев С. В. 220, 225
Верезуб Н. А. 34
Власов А. Т. 231
Власовец Р. И. 348
Власукова Л. А. 374
Вовченко Л. Л. 366
Воробей Р. И. 125, 129
Воронин А. И. 34
Воропай Е. С. 273,279
Вырко С. А. 231
Гайда Л. С. 300
Гайдук П. И. 166, 362, 378
Гайдук Ю. С. 134, 233
Галимский И. А. 231
Гапоненко Н. В. 232
Гильчук А. В. 284
Гиро А. В. 171
Головчук В. И. 305, 473
Гончаров В. К. 311
Горбань О. А. 284, 341
Горбацевич А. А. 311
Горбачук Н. И. 452
Горкавенко Т. В. 174
Горонескуль В. Ю. 284
Гревцов Н. Л. 315, 320
Гридина Е. А. 341
Гуменник В. Э. 420
Гурский А. Л. 39
Гусаков Г. А. 293, 324
Гусев О. К. 129
Даниленко И. А. 284, 341
Данилюк А. Л. 356, 411, 424
Денисов В. А. 398
Деркач А. В. 398
Долгий А. Л. 45, 328
Долгий В. К. 21
Долматов В. Ю. 381
Дорошинец В. А. 333, 337
Дорошкевич А. С. 341
Драпезо А. П. 65
Жарин А. Л. 125, 129
Жевняк О. Г. 345
Жевняк Я. О. 345
Живулько В. Д. 149
Жигулин Д. В. 111
Зажогин А. П. 107, 265, 273, 279
Заламай В. В. 232
Захарова А. С. 341
Заяц Г. М 184
Зырянова А. С. 51
Иванов А. Ю. 220, 225
Ивашенко Д. В. 348
Игнатенко О. В. 146
Измайлович А. С. 398
Казаркин Б. А. 352
Казючиц В. Н. 179
Казючиц Н. М. 179
Каленик А. А. 468
Калманович В. В. 116
Карнилова Ю. И. 232
Карпович И. А. 146
Кетько А. В. 26, 189
Кирилкин Н. С. 179
Кириллов А. К. 341
Клунникова Ю. В. 55
Клындюк А. И. 59
Коваленко М. Н. 265, 273, 279
Ковальчук Н. С. 193
Козлова Е. И. 311
Колесникова А. В. 146
Колесникова Е. А. 65
Коломейцева Н. В. 256
Комаров А. Ф. 184
Комаров Ф. Ф. 184, 374
Коновалова А. В. 146
Константинова Т. Е. 341
Коробко Е. В. 70
Королев Д. С. 374
Королик О. В. 171, 179
Корсакова А. С. 233
Котиков Д. А. 233
Ксеневич В. К. 452, 458
Кузьмицкий А. М. 438
Кулешов А. К. 65
Кулешов В. Н. 296
Курапцова А. А. 74
Курмашев В. И. 92
Кухарев А. В. 356
Кушнеров В. А. 406
Лабунов В. А. 256
Лагунович Н. Л. 77
Ланин В. Л. 81, 320

Лапчук Н. М. 134, 381
Лапчук Т. М. 381
Ластовский С. Б. 26, 189
Латыпов Р. С. 59
Лашковская Е. И. 232
Лемешевская А. М. 189
Ливонович К. С. 233, 448
Литвин П. М. 284
Лобановский Л. С. 311
Лобанок М. В. 362
Лозицкий Е. Г. 26
Лукашевич М. Г. 305, 473
Лукьяница В. В. 85
Любчик А. И. 284, 341
Макоед И. И. 88
Малец М. А. 107
Малинкович В. Д. 420
Малюков С. П. 55
Малюта С. В. 284
Мамыкин С. В. 284
Маркевич В. П. 209
Маркова Л. В. 265
Матук Е. В. 300
Махмудов Ш. Й. 202, 216
Мацуй Л. Ю. 366
Машедо Н. В. 39
Меледина М. В. 416
Мигас Д. Б. 260, 428, 433
Мильчанин О. В. 374
Мискевич С. А. 184
Михалкович О. М. 21
Мищенко В. Н. 371
Могильников И. А. 149
Монайко Э. В. 232
Москальков К. М. 92
Моховиков М. А. 362, 374
Мудрый А. В. 149, 374
Мунгцецег С. 381
Муравьев В. В. 371
Мурин Л. И. 209
Мухаммад А. И. 378
Нгуен Тхи Тхань Бинь 381
Новик Р. Л. 328
Новикова З. А. 70
Нодирматов Э. З. 202, 216
Нурматов Ф. 202, 216
Образцова Е. Д. 420
Овсиенко И. В. 366
Огородников Д. А. 26, 189
Оджаев В. Б. 97, 193, 198
Одринский А. П. 103
Оксенгендлер Б. Л. 341
Олешкевич А. Н. 198, 381
Охрименко О. Б. 284
Пайзуллаханов М. С. 202, 216
Пантелеев К. В. 125
Панфиленко А. К. 193
Паньков В. В. 134, 233, 348, 402, 448
Парафинюк Д. А. 232
Пархоменко И. Н. 296, 374
Патапович М. П. 107, 273
Петлицкий А. Н. 97, 125, 129, 193
Петрова Е. Г. 348
Петрович В. А. 206
Петух А. Н. 171
Пилипенко В. А. 97, 111, 125, 129
Пиловец С. А. 26
Писаренко Н. С. 45
Плющай А. И. 174, 468
Плющай И. В. 174, 468
Подрябинкин Д. А. 386
Поклонский Н. А 231, 406, 458
Покотило Ю. М. 171
Попечиц В. И. 477
Прищепа С. Л. 356
Прокопеня Д. П. 311
Прокопьев С. Л. 362
Просолович В. С. 97, 155, 161, 193
Простомолотов А. И. 34
Пузырёв М. В. 311
Рагимов Р. Н. 21
Ражаматов О. Т. 202, 216
Райченок Т. Ф. 232
Редько С. В. 206
Римский Г. С. 88
Родин Е. А. 406
Родионова Е. В. 406
Романова И. А. 256
Русальский Д. П. 65
Русецкий М. С. 179
Рыбин М. Г. 420
Савицкий А. А. 134

Саенко Г. В. 366
Самцов М. П. 293
Сарычев О. Э. 111
Сафронов И. В. 428, 433
Свистун А. И. 125, 129,
Свистун А. Ч. 300
Семенчук Е. О. 225
Серегина Е. В. 116
Серженту В. В. 463
Сернов С. П. 16
Сидорова Т. Н. 390
Ситкевич А. Л. 220, 225
Скуратов В. А. 179
Смехович А. Н. 452
Смирнов А. Г. 352
Соловьёв Я. А. 111, 193
Солодуха В. А. 111
Степанов А. А. 352
Степович М. А. 116
Столяр И. А. 398
Столяр Н. Ф. 394
Сулайманов М. Т. 202, 216
Сулимов М. А. 149
Табачкова Н. Ю. 34
Тарасов Д. С. 293
Ташлыкова-Бушкевич И. И. 398
Телеш Е. В. 51, 122
Тимоненкова А. С. 402
Тимошков Ю. В. 92
Титенков О. А. 269
Тихонова Н. С. 341
Толкачева Е. А. 209
Томилин О. Б. 406
Трафименко А. Г. 411
Туравец А. И. 21
Тураева Н. Н. 341
Турков О. В. 468
Тявловский А. К 125, 129
Тявловский К. Л. 125, 129
Углов В. В. 65, 438
Урбанович А. И. 210
Усенко А. Е. 134
Уткина Е. А. 416
Федотов А. К. 420, 484
Федотова Ю. А. 420
Фельшерук А. В. 424
Филимонов А. В. 55
Филипеня В. А. 97, 193
Филонов А. Б. 260
Халилова А. А. 21
Харченко А. А. 420
Хлудеев И. И. 293
Ходин А. А. 416
Холяво И. И. 428, 433
Хомец А. Л. 428, 433
Хорт А. А. 134
Цареградская Т. Л. 366, 468
Цымбал В. С. 189
Чвек М. А. 333
Чепурная Ю. И. 210
Черенда Н. Н. 202, 216, 438
Черных А. Г. 260
Чижова Е. А. 59
Чинь Н. Х. 279
Читалов А. С. 406
Чичков М. В. 420
Шаронов Г. В. 324
Шевченко С. В .59
Шерматов Ж. З. 202, 216, 438
Шестовский Д. В.
Шестовский Д. В. 97, 193
Шилагарди Г. 381
Шило А. В. 341
Шмермбекк Ю. 443
Шпаковский С. В 26
Шуба М. В. 452
Шульган Н. И. 311
Шутова Т. Г. 233, 402, 448
Щербакова И. Ю. 256
Эрназаров Ф. Н. 202, 216
Ювченко В. Н. 184
Явид В. Ю. 97
Якушев М. В. 149
Янковский Ю. Н. 97, 155, 161
Янушкевич К. И. 88

СОДЕРЖАНИЕ

СВОЙСТВА, ДИАГНОСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

A. Landgrebe-Christiansen, J. N. Schunck, V. N. Popok Grating-gate high electron mobility transistors for terahertz modulation …… 5

I. A. Vrublevsky, K. V. Chernyakova, N. V. Lushpa G. V. Pham, D. L. Tran, H. T. Dinh, T. L. Nguyen, Investigation of the parameters of localized electronic states in porous anodic aluminum oxide formed in phosphoric acid …….. 8

V. V. Zalamai, A. V. Tiron, E. V. Rusu, E. V. Monaico N. N. Syrbu Near-edge optical anisotropy in SnSe single crystals ……..… 12

Д. В. Балохонов, С. П. Сернов Первичная и вторичная оптика полупроводниковых светодиодов для светотехнического оборудования транспортных средств ……. 16

С. М. Барайшук, А. И. Туравец, О. М. Михалкович, Р. Н. Рагимов, В. К. Долгий, Д. Г. Араслы, А. А. Халилова Свойства поверхности тонких пленок эвтектического композита InSb-FeSb……..…… 21

Ю. В. Богатырев, А. В. Кетько, С. Б. Ластовский, Е. Г. Лозицкий, Д. А. Огородников, С. А. Пиловец, С. В. Шпаковский Радиационностойкие электронные компоненты для космической техники ……..… 26

А. В. Борздов, В. М. Борздов Моделирование воздействия импульсов лазерного излучения пикосекундной длительности на ток стока глубокосубмикронного КНИ-МОП-транзистора ……..…… 30

В. Т. Бублик, Н. А. Верезуб, А. И. Воронин, А. И. Простомолотов, Н. Ю. Табачкова Кассетная кристаллизация пластин халькогенидов для термоэлектрических применений……...… 34

А. Л. Гурский, Н. В. Машедо Роль эффекта перегрева активной области в процессах старения светодиодов белого свечения ……..…… 39

А. Л. Долгий, Н. С. Писаренко, В. П. Бондаренко Гетероэпитаксиальные пленки нитрида галлия на пористом кремнии……...…… 45

А. С. Зырянова, Е. В. Телеш Исследование электрофизических параметров тонкопленочных структур GfO_2/Si, полученных реактивным ионно-лучевым распылением… 51

Ю. В. Клунникова, С. П. Малюков, А. В. Филимонов Исследование влияния приповерхностного дефектного слоя сапфировых подложек на устройства микроэлектроники…… 55

А. И. Клындюк, Е. А. Чижова, Р. С. Латыпов, С. В. Шевченко Композиционные термоэлектрики на базе слоистого кобальтита кальция …….…… 59

Е. А. Колесникова, В. В. Углов, А. П. Драпезо, А. К. Кулешов, Д. П. Русальский Структура и терморезистивные свойства плёнок антимонида индия, полученных методом взрывного термического испарения ……..……. 65

Е. В. Коробко, З. А. Новикова Доминирующие механизмы токов утечки электрореологической жидкости с нанокристаллическим ортофосфатом алюминия…….. 70

А. А. Курапцова Перенос заряда в структуре оксид титана/кремний при облучении солнечным светом …… 74

Н. Л. Лагунович Моделирование структуры *p–n*+- перехода в декартовой и цилиндрической системах координат ……...… 77

В. Л. Ланин, Д. К. Буй Ультразвуковая пайка бессвинцовыми припоями при монтаже солнечных батарей ……..… 81

В. В. Лукьяница Влияние ультразвука на водородный показатель воды, используемой в технологии микро – и наноэлектроники ……..…. 85

И. И. Макоед, Г. С. Римский, К. И. Янушкевич Оптические свойства мультиферроиков $Bi_{0.80}Gd_{0.20-x}La_xFeO_3$……..… 88

К. М. Москальков, Ю. В. Тимошков, В. И. Курмашев Повышение эффективности солнечного элемента за счет комбинации нескольких типов преобразования энергии……...… 92

В. Б. Оджаев, А. Н. Петлицкий, В. А. Пилипенко, В. С. Просолович, В. А. Филипеня, Д. В. Шестовский, В. Ю. Явид, Ю. Н. Янковский Влияние ширины запрещенной зоны на температурную зависимость коэффициента усиления биполярного *n–p–n*-транзистора…… 97

А. П. Одринский О механизме формирования электрической неоднородности кристалла сегнетоэлектрика-полупроводника …… 103

М. П. Патапович, А. П. Зажогин, В. А. Акулич, М. А. Малец Динамика образования оксида алюминия воздействием на алюминиевую поверхность лазерными импульсами……..…… 107

Я. А. Соловьёв, В. А. Солодуха, В. А. Пилипенко, Д. В. Жигулин, Е. С. Ацецкая, О. Э. Сарычев Формирование полупроводниковых приборов с диодами Шоттки с использованием быстрой термообработки …… 111

М. А. Степович, В. В. Калманович, Е. В. Серегина О некоторых аспектах математического моделирования взаимодействия киловольтных электронов с многослойной полупроводниковой мишенью ……...… 116

Е. В. Телеш Формирование тонкопленочных структур SiOF / Si прямым осаждением из ионных пучков……...… 122

А. К. Тявловский, А. Л. Жарин, К. Л. Тявловский, К. В. Пантелеев, Р. И. Воробей, А. И. Свистун, В. А. Пилипенко, А. Н. Петлицкий Бесконтактное картирование примеси железа в кремнии зондовым зарядочувствительным методом…..…… 125

К. Л. Тявловский, А. К. Тявловский, О. К. Гусев, Р. И. Воробей, А. Л. Жарин, А. И. Свистун, В. А. Пилипенко, А. Н. Петлицкий Зондовые зарядочувствительные методы в технологическом контроле производства больших интегральных схем…… 129

А. А. Хорт, А. А. Савицкий, Ю. С. Гайдук, Н. М. Лапчук, А. Е. Усенко, В. В. Паньков Структура и свойства газочувствительной композиции оксида вольфрама с графеном…… 134

ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ. РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

M. S. Payzullakhanov, Zh. Z. Shermatov, E. Z. Nodirmatov, O. T. Rajamatov, F. N. Ernazarov, M. T. Sulaimanov, F. Nurmatov, Sh. Y. Makhmudov, N. N. Cherenda Approaches to simulation of interaction of concentrated solar radiation with materials ….. 139

A. M. Zaitsev, N. M. Kazuchits, K. S. Moe The luminescence center with ZPL at 468 nm in CVD diamonds…….. 142

И. И. Азарко, И. А. Карпович, О. В. Игнатенко, А. В. Коновалова, А. В. Колесникова Парамагнитные свойства HPHT алмазов после облучения ускоренными электронами и отжига ……..…… 146

О. М. Бородавченко, В. Д. Живулько, А. В. Мудрый, М. А. Сулимов, И. А. Могильников, М. В. Якушев Структурные и оптические характеристики тонких пленок твердых растворов $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ в солнечных элементах…… 149

Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, В. С. Просолович, Ю. Н. Янковский Спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста, имплантированных ионами сурьмы…… 155

С. А. Вабищевич, Д. И. Бринкевич, Н. В. Вабищевич, В. С. Просолович, Ю. Н. Янковский Адгезионные и прочностные свойства пленок диазохинон-новолачного фоторезиста на кремнии, облученных гамма-квантами ……..… 161

П. И. Гайдук Сегрегация углерода и преципитация SiC в упруго-деформированых слоях Si/SiGe(SiSn)/Si ……..…. 166

А. В. Гиро, А. Н. Петух, Ю. М. Покотило, О. В. Королик Сдвиг полос комбинационного рассеяния света в твердых растворах SiGe, обработанных в водородной плазме……..… 171

Т. В. Горкавенко, И. В. Плющай, А. И. Плющай Первопринципное исследование взаимодействия краевой дислокации с примесными атомами меди в кремнии…… 174

Н. М. Казючиц, В. Н. Казючиц, О. В. Королик, М. С. Русецкий, Н. С. Кирилкин, В. А. Скуратов Оптически активные дефекты в облученных ионами ксенона алмазах и их распределение до и после отжига……... 179

С. А. Мискевич, В. Н. Ювченко, Ф. Ф. Комаров, А. Ф. Комаров, Г. М. Заяц Моделирование радиационных эффектов в полевых и биполярных структурах… 184

Д. А. Огородников, Ю. В. Богатырев, А. В. Кетько, С. Б. Ластовский, А. М. Лемешевская, В. С. Цымбал Радиационные эффекты в кремниевых фотоэлектронных умножителях…….. 189

В. Б. Оджаев, А. К. Панфиленко, А. Н. Петлицкий, В. С. Просолович, Н. С. Ковальчук, Я. А. Соловьев, В. А. Филипеня, Д. В. Шестовский Влияние ионной имплантации азота на электрофизические параметры силовых МОП-транзисторов ……. 193

А. Н. Олешкевич, В. Б. Оджаев Нелинейные сигналы ЭПР в имплантированных ионами фосфора пленках полиэтилентерефталата……... 198

М.С.Пайзуллаханов, Ж.З.Шерматов, Э.З.Нодирматов, О.Т.Ражаматов, Ф.Н.Эрназаров, М.Т.Сулайманов, Ф.Нурматов, Ш.Й.Махмудов, Н.Н.Черенда Особенности синтеза материалов в потоке концентрированного солнечного излучения ……..… 202

С. В. Редько, В. А. Петрович, В. П. Бондаренко Экспресс-методика оценки стойкости сверхбольших интегральных схем к воздействию импульсного ионизирующего излучения ……..… 206

Е. А. Толкачева, В. П. Маркевич, Л. И. Мурин Влияние изотопного состава кремния на локальные колебательные моды комплекса вакансия-кислород при комнатной температуре…… 209

А. И. Урбанович, Ю. И. Чепурная Генерация акустических колебаний вблизи ионных треков……..… 210

Ж. З. Шерматов, М. С. Пайзуллаханов, Э. З. Нодирматов, О. Т. Ражаматов, Ф. Н. Эрназаров, М. Т. Сулайманов, Ф. Нурматов, Ш. Й. Махмудов, Н. Н. Черенда Взаимодействие концентрированного солнечного излучения с материалами…….. 216

С. В. Васильев, А. Ю. Иванов, А. Л. Ситкевич Модификация кристаллической структуры меди при ее неразрушающей лазерной обработке……..… 220

С. В. Васильев, А. Ю. Иванов, Е. О. Семенчук, А. Л. Ситкевич Акустическая эмиссия двух очагов лазерного разрушения в прозрачном диэлектрике……...… 225

НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОСТРУКТУРЫ, КВАНТОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ. НАНОЭЛЕКТРОНИКА. ПРИБОРЫ НА КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТАХ

Н. А. Поклонский, И. А. Галимский, С. А. Вырко, А. Т. Власов Релятивистский электростатический потенциал вблизи углеродной нанотрубки со стационарным током ……...… 231

Д. А. Парафинюк, Е. И. Лашковская, В. В. Заламай, Ю. И. Карнилова, Т. Ф. Райченок, Э. В. Монайко, Н. В. Гапоненко Люминесценция тетраподов ZnO и пористого GaP, содержащих в порах ксерогель $BaTiO_3$:Eu ……..… 232

А. С. Корсакова, Д. А. Котиков, К. С. Ливонович, Т. Г. Шутова, Ю. С. Гайдук, В. В. Паньков Магнитные наночастицы для компонентов МРТ-диагностики и электронных устройств…… 233

V. Gusakov, J. Gusakova, B. Tay Structure and electronic properties of $MoS_{1.5}Se_{0.5}$ alloy from first-principals calculations…….…… 234

E. A. Levchuk, L. F. Makarenko Numerical modeling of geometrical effects on manipulation of exchange interaction for two-electron states in nanogates-donors system…. 238

N. A. Poklonski, V. A. Samuilov Linear magnetoresistance in graphene formed on silicon carbide: two dimensional magnetotransport ……..… 243

M. V. Rudenko, N. V. Gaponenko, E. B. Chubenko, V. E. Borisenko, V. G. Litvinov, A. V. Ermachikhin, N. V. Mukhin, E. V. Monaico Sol-gel synthesis and roperties of heterostructures containing nanostructured porous layer……..……. 249

Y. V. Timoshkov, A. V. Khanko, V. I. Kurmashev Technologies of electrochemical deposition of metals on a semiconductor wafer of various mems microforms …… 253

И. И. Абрамов, В. А. Лабунов, Н. В. Коломейцева, И. А. Романова, И. Ю. Щербакова Моделирование приборных структур на графене с применением системы NANODEV……..… 256

А. Ю. Алексеев, А. Г. Черных, А. Б. Филонов, Д. Б. Мигас Фазовый переход в нанотрубках силицида магния…… 260

Н. А. Алексеенко, М. Н. Коваленко, Л. В. Маркова, А. П. Зажогин Процессы образования нанодисперсных порошков Al_2O_3 с углеродом в электрической дуге постоянного тока……..…… 265

М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко, О. А. Титенков Микро- и наночастицы восстановленных металлов, локализованные в порошковых силикатных матрицах…. 269

Х. Баззал, Н. А. Алексеенко, Е. С. Воропай, М. Н. Коваленко, М. П. Патапович, А. П. Зажогин Спектральные исследования процессов образования нанопорошков Al_2O_3 и AlN при воздействии на алюминий сериями сдвоенных лазерных импульсов в атмосфере воздуха……...… 273

Х. Баззал, Н. А. Алексеенко, Е. С. Воропай, М. Н. Коваленко, Чинь Н. Х., А. П. Зажогин Спектральные исследования процессов образования оксидинированных нанопорошков алюминия при воздействии на алюминий короткими сериями сдвоенных лазерных импульсов в атмосфере воздуха..…… 279

Ю. Ю. Бачериков, П. М. Литвин, С. В. Мамыкин, О. Б. Охрименко, В. Ю. Горонескуль, С. В. Малюта, И. А. Даниленко, О. А. Горбань, А. В. Гильчук, А. Любчик, Я. Байова Потенциальный барьер в двухслойных структурах на основе нанопорошков оксида циркония при насыщении их адсорбированной водой...……... 284

В. И. Белько Оптимизация параметров функции трехчастичных взаимодействий потенциала EDIP для германия…… 288

Н. В. Белько, М. П. Самцов, Д. С. Тарасов, Г. А. Гусаков, И. И. Хлудеев Комплексы детонационных наноалмазов с индотрикарбоцианиновым красителем в качестве флуоресцентного зонда..…… 293

А. П. Бурмаков, В. Н. Кулешов, И. Н. Пархоменко Магнетронно-лазерное формирование пленочных структур с наноразмерными металлическими частицами…… 296

Л. С. Гайда, Е. В. Матук, А. Ч. Свистун Перемещение сферических нанообъектов в биологическом материале силами светового давления…… 300

В. И. Головчук, М. Г. Лукашевич Особенности низкотемпературного магнитосопротивления диска Корбино с магнитным упорядочением..…… 305

В. К. Гончаров, А. А. Горбацевич, Е. И. Козлова, Л. С. Лобановский, Д. П. Прокопеня, М. В. Пузырёв, Н. И. Шульган Формирование потока ионов на подложку для нанесения нанопокрытий при различных интенсивностях лазерного излучения и ускоряющих потенциалах электрического поля…… 311

Н. Л. Гревцов, В. П. Бондаренко Особенности электрохимического осаждения индия в окисленный пористый кремний…… 315

Н. Л. Гревцов, В. П. Бондаренко, В. Л. Ланин Нанокомпозитные материалы на основе пористого кремния и легкоплавких металлов..…… 320

Г. А. Гусаков, Г. В. Шаронов Повышение качества поверхности металлических зеркал-отражателей для транспортировки мощных лазерных энергетических потоков…...…… 324

А. Л. Долгий, Р. Л. Новик, В. П. Бондаренко Нанокомпозиты кремний-никель, полученные электрохимическим осаждением никеля в пористый кремний…… 328

В. А. Дороcинец, М. А. Чвек, E. Lähderanta Зависимость соотношения механизмов электропроводности от магнитного поля в области низких температур тонких пленок $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$…… 333

В. А. Дороcинец, В. А. Борисов Температурная зависимость параметров слабой локализации в кобальто-углеродных композитах ……..… 337

А. С. Дорошкевич, А. И. Любчик, Н. С. Тихонова, А. С. Захарова, Е. А. Гридина, А. К. Кириллов, Т. А. Василенко, Т. Е. Константинова, А. В. Шило, Б. Л. Оксенгендлер, Н. Н. Тураева, Ю. Ю. Бачериков, И. А. Даниленко, О. А. Горбань Импедансная спектроскопия контакта гидратированных нанопорошковых оксид циркониевых компактов с различным размером наночастиц …… 341

О. Г. Жевняк, Я. О. Жевняк Моделирование двумерных распределений подвижности электронов в элементах флеш-памяти ..…….. 345

Д. В. Ивашенко, Е. Г. Петрова, Р. И. Власовец, В. В. Паньков Магнитные свойства наночастиц магний-цинкового феррита, полученных методами аэрозольного пиролиза ионов ……..…… 348

Б. А. Казаркин, А. А. Степанов, А. Г. Смирнов Свойства полупроводниковых структур на основе оксида индия-галлия-цинка, полученных из раствора ……... 352

А. В. Кухарев, А. Л. Данилюк, С. Л. Прищепа Влияние механических напряжений и внешнего магнитного поля на намагниченность и магнитосопротивление CoFe нанопроводов…… 356

М. В. Лобанок, С. Л. Прокопьев, М. А. Моховиков, П. И. Гайдук Выращивание гетероструктур 3C-SiC / (100) Si при быстрой термической обработке…… 362

Л. Ю. Мацуй, И. В. Овсиенко, Л. Л. Вовченко, Т. Л. Цареградская, Г. В. Саенко Формирование наноструктурного металла на поверхности графитового носителя…… 366

В. В. Муравьев, В. Н. Мищенко Моделирование выходных характеристик полевых транзисторов с использованием графена и гексогонального нитрида бора…… 371

М. А. Моховиков, Ф. Ф. Комаров, О. В. Мильчанин, И. Н. Пархоменко, Л. А. Власукова, J. Żuk, E. Wendler, А. В. Мудрый, Д. С. Королев Структурно-фазовый состав и люминесценция слоев SiO_2, имплантированных ионами Zn и (Zn+O): влияние режимов имплантации и термообработки …… 374

А. И. Мухаммад, П. И. Гайдук Плазмонное поглощение инфракрасного излучения в структуре $Si/SiO_2/Si$: анализ особенностей спектра поглощения ……. 378

А. Н. Олешкевич, В. Ю. Долматов, Нгуен Тхи Тхань Бинь, С. Мунгцецег, Г. Шилагарди, Т. М. Лапчук, Н. М. Лапчук Влияние мощности СВЧ излучения на параметры спектров ЭПР образцов спеченных порошков наноалмаза детонационного синтеза …… 381

Д. А. Подрябинкин Синхронизация переключения бистабильных состояний в элементе резистивной памяти на основе оксида гафния …… 386

Т. Н. Сидорова Спин-зависимое туннелирование на поверхностные состояния диоксида титана в углеродных материалах…… 390

Н. Ф. Столяр Вольт-амперные характеристики нанотриода с катодом Спиндта…... 394

И. И. Ташлыкова-Бушкевич, А. С .Измайлович, И. А. Столяр, В. А. Денисов, А. В. Деркач Исследование наноструктуры поверхности тонких пленок сплавов Al–Mn и Al–Ni на стеклянных подложках …… 398

А. С. Тимоненкова, Т. Г. Шутова, В. В. Паньков Композиционные материалы на основе каркасных металлорганических полимеров для устройств электроники…… 402

О. Б. Томилин, Н. А. Поклонский, Е. В. Родионова, Е. А. Родин, И. И. Аникеев, В. А. Кушнеров, А. С. Читалов Перераспределение электронов по углеродной нанотрубке во внешнем постоянном электрическом поле…… 406

А. Г. Трафименко, А. Л. Данилюк Электрофизические параметры графена на кремнии при облучении солнечным светом…… 411

Е. А. Уткина, М. В. Мелединa, А. А. Ходин Последовательное химическое осаждение сульфида олова на нанотекстурированную подложку алюминия для фотопреобразователей солнечного излучения …… 416

А. К. Федотов, А. А. Харченко, В. Э. Гуменник, Ю. А. Федотова, М. В. Чичков, В. Д. Малинкович, М. Г. Рыбин, Е. Д. Образцова, В. Г. Баев Влияние синтеза и подложки на электросопротивление в однсослойном графене …..…… 420

А. В. Фельшерук, А. Л. Данилюк Плазмонные эффекты в графеновой наноструктуре в магнитном поле ..……..…… 424

И. И. Холяво, А. Л. Хомец, И. В. Сафронов, Д. Б. Мигас Исследование влияния границы раздела на теплопроводность <011>-ориентированных наношнуров Si/Ge со структурами типа ядро-оболочка и сегментного типа…….. 428

А. Л. Хомец, И. И. Холяво, Д. Б. Мигас, И. В. Сафронов Влияние ориентации поверхности на теплопроводность тонких пленок Si/Ge…… 433

Н. Н. Черенда, В. В. Углов, В. М. Асташинский, А. М. Кузьмицкий, Ж .З. Шерматов, М .Х.Арипова Динамические явления при воздействии высокотемпературных плазменных потоков на оксид алюминия…… 438

Ю. Шмермбекк Аллотропия молекул, входящих в кластер повехности кремния … 443

Т. Г. Шутова, К. С. Ливонович, В. В. Паньков Кинетика сорбции водяных паров металлорганическими координационными полимерами, модифицированными полиэлектролитной оболочкой …… 448

В. К. Ксеневич, Н. И. Горбачук, А. Н. Смехович, М. В. Шуба, Ho Viet, A. D. Wieck. Комбинационное рассеяние света и механизмы электропроводности в гибридных пленках из углеродных и неорганических нанотрубок …… 452

Д. В. Адамчук, В К. Ксеневич, Н. А. Поклонский, A. Lyubchyk, J. Macutkevic, J. Banys Диэлектрические свойства стабилизированного иттрием диоксида циркония…… 458

ВОПРОСЫ ПРЕПОДАВАНИЯ И ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ. СОЦИАЛЬНО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

В. В. Сержанту Асимптотический метод расчета индикатрисы рассеяния на поверхности с предельно крупными неровностями…….. 463

Т. Л. Цареградская, И. В. Плющай, О. В. Турков, А.А. Каленик, А.И. Плющай Экологические аспекты оптимизации физических свойств аморфных сплавов для их применения в современной электронике …….. 468

В. И. Головчук, М. Г. Лукашевич Особенности изучения спин-зависимых электронных состояний и процессов в курсе лекций «спинтроника» и проведении лабораторных работ …..……..…. 473

В. И. Попечиц Преподавание студентам вопросов перспектив развития компьютеров……..…. 477

А. К. Федотов Развитие в Беларуси практико-ориентированного образования в области моделирования сложных физических систем…….. 484

Научное издание

Вузовская наука, промышленность,
международное сотрудничество

МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Материалы
IX Международной научной конференции

Минск, 14–16 октября 2020 г.

На русском и английском языках

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *А. Н. Олешкевич*
Дизайн обложки *С. Н. Егоровой*
Компьютерная верстка *Т. М. Лапчук, А. Н. Олешкевич*

Подписано в печать 21.12.2020. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 40,31. Уч.-изд. л. 36,92.
Тираж 60 экз. Заказ

Белорусский государственный университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Отпечатано с оригинал-макета заказчика