

ВУЗОВСКАЯ НАУКА, ПРОМЫШЛЕННОСТЬ,
МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО



МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Материалы
X Международной научной конференции

Минск, 12–14 октября 2022 г.



БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ



ВУЗОВСКАЯ НАУКА, ПРОМЫШЛЕННОСТЬ,
МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Материалы
X Международной научной конференции

Минск, 12–14 октября 2022 г.

МИНСК
БГУ
2022

УДК 621.38(063)
ББК 32.85я431
М34

Серия основана в 2006 году

Редакционная коллегия:

доктор физико-математических наук, профессор *В. Б. Оджаев* (гл. ред.);
член-корреспондент НАН Беларуси, иностранный член РАН,
доктор физико-математических наук, профессор *Н. А. Поклонский*;
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 *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*

Рецензенты:

член-корреспондент НАН Беларуси,
доктор технических наук, профессор *В. А. Пилипенко*;
доктор технических наук, профессор *О. К. Гусев*

Материалы и структуры современной электроники : материалы X Международн. науч. конф., Минск, 12–14 окт. 2022 г. / Беларус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2022. – 638 с. – (Вузовская наука, промышленность, международное сотрудничество).
ISBN 978-985-881-440-3.

Приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований в области физики полупроводниковых материалов, нанотехнологий и приборных структур.

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

УДК 621.38(063)
ББК 32.85я431

ISBN 978-985-881-440-3

© БГУ, 2022

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

SURFACE MORPHOLOGY AND CRYSTAL STRUCTURE OF INDIUM ANTIMONIDE FILMS

E. V. Teterukov, E. A. Kolesnikova, V. V. Uglov

Belarusian State University, Nezavisimosti ave., 4, 220030 Minsk, Belarus

Corresponding author: E. A. Kolesnikova (kolesnikova.ar@gmail.com)

Thin films of indium antimonide deposited in vacuum on a single-crystal gallium arsenide substrate by explosive thermal evaporation at a temperature of 375 °C and by molecular beam epitaxy at a temperature of 420 °C were studied. The morphology and crystal structure of the obtained films were studied by atomic force microscopy and high-resolution X-ray diffractometry. Features of the surface of films formed by molecular beam epitaxy are revealed. It is shown that the structural properties of indium antimonide films obtained by two methods on single-crystal gallium arsenide substrates are similar.

Key words: indium antimonide; films; vacuum deposition; surface morphology; crystal structure.

INTRODUCTION

In the last decade, as a result of the development of modern microelectronics, magnetic sensitive elements (various magnetic field sensors, including Hall elements), precision engineering and microtechnologies, a new scientific and technical direction has arisen - micromagneto-electronics. Micromagnetic devices are highly energy efficient, allowing you to significantly reduce energy, material, and operating costs for the reliable operation of vehicles, aviation, and space techniques.

Indium antimonide is a narrow-gap direct-gap $A^{III}B^V$ semiconductor with a band gap of 0.18 eV at 300 K, which has a record high electron mobility. For a wide class of microelectronic products based on indium antimonide, it is necessary to obtain epitaxial film structures. Miniature Hall elements based on heteroepitaxial films of indium antimonide on gallium arsenide can be used to fabricate a wide range of sensors. For example, for sensors of the angle of rotation, precise pointing of digital cameras, control of the movement of moving elements of scanners, including in space equipment [1]. There are many ways to deposit films of indium antimonide, such as electron beam evaporation, thermal deposition, molecular beam deposition, and others [2–6]. For the deposition of epitaxial films of high quality indium antimonide, the most widely used method is molecular beam epitaxy. However, this method is implemented at a very low film growth rate, is difficult to deposit films with a thickness of several microns, and requires high-cost equipment. Explosive thermal evaporation is a more technologically advanced method that uses inexpensive vacuum equipment that makes it possible to obtain indium antimonide films, including epitaxial ones, in a wide range of thicknesses from fractions to tens of microns in a short time.

The aim of this work is to study the surface morphology and structure of indium antimonide epitaxial films on a gallium arsenide substrate obtained by explosive thermal evaporation and molecular beam epitaxy.

MATERIALS AND METHODS

To deposit films of indium antimonide on single-crystal gallium arsenide substrates, explosive thermal evaporation and molecular beam epitaxy were used. The method of explosive thermal evaporation is based on vacuum evaporation of powders supplied to an evaporator heated to a temperature that makes it possible to transfer crystalline particles into vapor in milliseconds [7]. In this work, heteroepitaxial films of indium antimonide were deposited by explosive thermal evaporation on single-crystal gallium arsenide substrates at a substrate temperature of $(375.0 \pm 2.5)^\circ\text{C}$, corresponding to epitaxial film growth [8]. In the molecular beam epitaxy method, the substrate temperature was $(420.0 \pm 2.5)^\circ\text{C}$. The film thickness was $(2.20 \pm 0.05) \mu\text{m}$.

The surface morphology and roughness of indium antimonide films obtained on single-crystal gallium arsenide substrates were studied by atomic force microscopy (AFM) using a Solver P47 PRO scanning probe microscope. The surface morphology was studied by the constant force method in the amplitude modulation mode using contactless silicon cantilevers with a tip curvature radius of 10 nm [9]. To find the main roughness parameters, the samples were scanned at three different points and the average value of the determined value was calculated using the AFM image processing software package. The size of the scanning area for all points was $50 \times 50 \mu\text{m}$.

To study the structure and deformation of the crystal lattice of the antimonide film, high-resolution X-ray diffractometry was used: ω -scanning or the method of rocking curves. The method is based on a comparative analysis of rocking curves and can be used as an integral technique for assessing the crystalline perfection of the structure of indium antimonide films. By comparing the values of the full width at half maximum (FWHM) of the rocking curves, one can qualitatively estimate the effect of the method of obtaining films on their crystalline state [10]. The value of residual stresses (σ) and dislocation density (δ) were estimated according to [10–11].

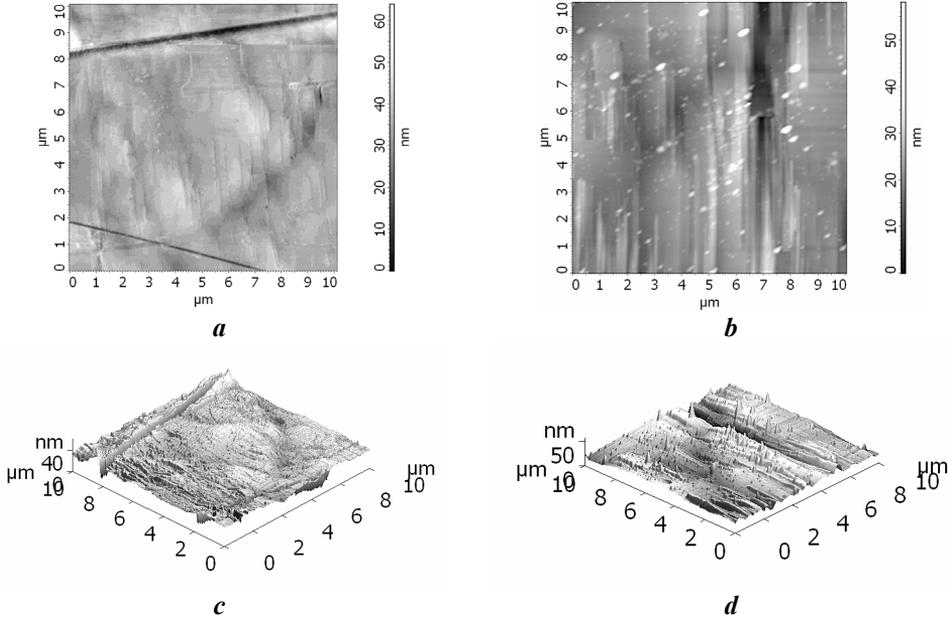
RESULTS AND DISCUSSION

In the general case, the surface morphology of the resulting films is affected by both the deposition conditions and the substrate temperature. In particular, the conditions and method of deposition are one of the factors that determine the stoichiometric composition of films. On the other hand, the substrate temperature affects the rate of surface diffusion, which determines the film growth mechanism (island, layer-by-layer, or mixed) and the intensity of over evaporation, which contributes to the final elemental composition of the film [6].

Figure 1, *a–b* shows the surface morphology of indium antimonide films on gallium arsenide substrates obtained by various vacuum deposition methods.

The surface of the film formed by explosive thermal evaporation has a uniform morphology without structural features (Fig. 1, *a, c*). On Fig. 1, *b, d*, on the surface of the film formed by molecular beam epitaxy, one can notice the presence of individual formations with a lateral size of 0.1–0.5 μm and a height of about several tens of nanometers. This is due to the fact that when the $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ compounds are heated to temperatures slightly below the melting point, the surface decomposes, which begins in arbitrary areas of the surface

and is accompanied by the formation of thermal etch pits and protrusions. As the temperature increases, the amplitude of atomic oscillations increases and some of the atoms acquire sufficient energy to become free. As a result, they migrate over the surface and coalesce [12]. Indium antimonide films deposited at a low substrate temperature are characterized by the presence of similar formations on the surface (Fig. 1, *b, d*). Table 1 shows the values of the average roughness (S_a), the skewness factor (S_{sk}) and the kurtosis factor (S_{ka}).



AFM-images of the surface of films of indium antimonide, formed by the following methods: *a, c* – method of explosive thermal evaporation; *b, d* – molecular beam epitaxy method

Table 1

The average roughness (S_a), the skewness factor (S_{sk}) and the kurtosis factor (S_{ka}) for various film deposition method

Deposition method	S_a , nm	S_{sk}	S_{ka}
Explosive thermal evaporation	4.98	1.47	13.56
Molecular beam epitaxy	4.38	0.88	7.05

According to Table 1 the difference in the values of the average surface roughness of indium antimonide films formed by explosive thermal deposition and molecular beam epitaxy is 15 %. It can be seen that the value of the asymmetry coefficient is greater than zero, which indicates a shift in the average value of the height of the surface irregularities below the average plane. Consequently, the surface topography is primarily formed by depressions. Further Table 2 presents the data on peak position, FWHM, lattice constant, stresses in the crystal lattice, and dislocation density for the studied indium antimonide films on a gallium arsenide substrate based on experimental high-resolution X-ray diffractometry

data. Including the Table shows the results of modern studies on the deposition of films of indium antimonide by vacuum thermal evaporation on gallium arsenide substrates.

Table 2

High-resolution X-ray diffractometry data for different methods of film formation: peak position (ω), FWHM, lattice constant (a), residual stresses in the lattice (σ) and dislocation density (δ)

Deposition method	ω , deg.	FWHM, deg.	a , Å	σ , 10^8 Pa	δ , 10^{10} cm ⁻²
Explosive thermal evaporation	28.3639	0.1648	6.4854	-0.96	3.70
Molecular beam epitaxy	28.3434	0.1808	6.4897	-1.70	4.38
Thermal evaporation*	–	–	6.48	–	8.90

* – Research results from [5]

Based on the data on the dislocation density (Table 2), we can conclude that the films formed by explosive thermal evaporation and molecular beam epitaxy in this work are more structurally perfect than the results of thermal evaporation deposition [5].

Thus, it was established that indium antimonide films grown in this work by explosive thermal evaporation are superior in their structural properties to the results of modern studies, and are not inferior in crystalline perfection to films formed by molecular beam epitaxy.

CONCLUSIONS

Indium antimonide films on gallium arsenide substrates formed by explosive thermal evaporation at a temperature of $(375.0 \pm 2.5)^\circ\text{C}$ and by molecular beam epitaxy at a temperature of $(420.0 \pm 2.5)^\circ\text{C}$ were studied by atomic force microscopy and high-resolution X-ray diffractometry. The surface of the films formed by explosive thermal evaporation is homogeneous and without structural features. An increase in the substrate temperature during the preparation of films by molecular beam epitaxy leads to the formation on the surface of randomly located formations with an average lateral size of 0.1–0.5 μm and a height of several tens of nanometers. It is shown that the structural properties of the films obtained by both methods differ little from each other.

ACKNOWLEDGMENT

The work was financial supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research and Ministry of Education of the Republic of Belarus under the Grant № T22MV-008.

REFERENCES

1. Bolvanovich, E. I. Semiconductor films and miniature measuring converters / E. I. Bolvanovich. – Minsk: Science and technology, 1981. – 214 p. (in Russian)
2. Study of structural property of n-type indium antimonide thin films / S. R. Vishwakarma [et al.] // Indian Journal of Pure & Applied Physics. – 2011. – V. 50. – P. 339–346.
3. Vishwakarma, S. R. Structural Characterization of Electron Beam Evaporated Indium Antimonide Thin Films / S. R. Vishwakarma, R. N. S. Tripathi, A. K. Verma // The African Review of Physics. – 2011. – V. 6. – P. 103–110.
4. Taher, Md. Abu. Effect of substrate temperature on the properties of vacuum evaporated thin InSb films / Md. Abu Taher // DIU Journal of science and technology. – 2018. – V. 13 (1). – P. 39–43.

5. Kanisawa, K. Two-dimensional growth of InSb thin films on GaAs (111)A substrates / K. Kanisawa, H. Yamaguchi, Y. Hirayama // Applied Physics Letters. – 2000. – V. 76. – P. 589.
6. High-mobility thin InSb films grown by molecular beam epitaxy / T. Zhang [et al.] // Applied Physics Letters. – 2004. – V. 22 (84). – P. 4463–4465.
7. Maissel, L. I. Handbook of Thin Film Technology / L. I. Maissel, R. Glang. – New York: McGraw–Hill, 1970. – 800 p.
8. Effect of explosive thermal evaporation conditions on the phase composition, crystallite orientation, electrical and magnetic properties of heteroepitaxial InSb films on semi-insulating GaAs (100) / V. V. Uglov [et al.] // High Temperature Material Processes. – 2021. – V. 25, no. 1. – P. 71–80.
9. Mironov, V. L. Fundamentals of scanning probe microscopy: a textbook for senior students of higher educational institutions / V. L. Mironov. – Nizhny Novgorod: Russian Academy of Sciences, Institute of Physics of Microstructures, 2004. – 110 p. (in Russian)
10. Bowen, D. K. High-resolution X-ray diffractometry and topography: monograph / D. K. Bowen, B. K. Tanner. – Moscow: Nauka, 2002. – 256 p. (in Russian)
11. Devices and methods of X-ray and electron diffraction / P. Chizhov [et al.]. – Moscow: MIPT, 2011. – 152 p. (in Russian)
12. Baransky, P. I. Semiconductor electronics. Directory / P. I. Baransky, V. P. Klochkov, I. V. Potykevich. – Kyiv: Naukova Dumka, 1975. – 704 p. (in Russian)

INTERFERENCE OF ADDITIONAL WAVES OF EXCITONIC POLARITONS IN SnSe SINGLE CRYSTALS

V. V. Zalamai¹, A. V. Tiron¹, E. Cristea¹, E. V. Rusu²

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*

Corresponding author: V.V. Zalamai (victor.zalamai@cncstm.utm.md)

Absorption, reflection, photoluminescence, wavelength modulation reflection and transmission spectra at temperatures 300–10 K in energy range 1.1–1.5 eV were investigated. Contours of excitonic reflection spectra were calculated and the binding energy (Rydberg constant), translation (M) and reduced (μ^*) effective masses of excitons were determined. Effective masses of electrons and holes were estimated. In the region of A and B excitonic series sparse and thick interference fringes were observed in measured spectra. The sparse fringes are due to Fabry-Perot interference of excitonic polaritons of lower polaritonic branch (ω_T). The thick interference is caused by the mutual interference of excitonic polaritons of lower (ω_T) and upper (ω_L) polaritonic branches.

Key words: tinmonoselenide; optical spectroscopy; excitonic polaritons; electron transitions; direct transitions.

INTRODUCTION

Tin selenides (SnSe) attract an attention because of possible application. SnSe crystals are used in holographic record systems, optical and optoelectronic devices, infrared electronic and switching memory devices and photoelectrical structures [1]. The SnSe compound, with orthorhombic lattice structure, are of interest due to their low thermal conductivity and high power factor, which have potential advantages in increasing the thermoelectric conversion efficiency [2]. The crystal lattice structure of SnSe prevents the phonons

propagation and temperature vibrations along axis b , therefore high thermoelectric efficiency is observed in these crystals. A significant Seebeck coefficient was found in tin selenide, which provides a high power factor and low thermal conductivity.

High-performance devices development and advantages and properties of the material using, a necessary condition (prerequisite) is a thorough study of the optical, optoelectronic properties and band structure of SnSe crystals and nanostructures. A number of works are devoted to the investigation of material properties, Raman and infrared reflection and absorption spectra [3], edge absorption spectra [4], electroreflectance [5] and temperature dependences of optical properties of thin films of SnS [6] were investigated. The band gaps associated with indirect transitions vary from 0.58 eV [7] to 1.076 eV [8]. A scatter of direct band gap is larger 1.02 eV [9], 1.24–1.74 eV [10], 1.60 eV [11], and 1.9–2.3 eV [12]. The theoretical calculations of SnSe band structure effectuated by different authors give contradictory results [11].

EXPERIMENTAL METHODS

SnSe single crystals were grown by the zone melting method in sealed ampoules. The received ingots had sized around $1 \times 1 \times 1.5$ cm and cleaved easy. This fact allows to receive the mirror surfaces of samples with different thicknesses (100 μm –3 mm). The thinner samples (7–10 μm) were exfoliated by an adhesive scotch type. The crystals quality and their space groups were controlled by x-ray methods. The presence of structural phases, for example, SnSe₂ in the SnSe crystalline ingot was monitored under a microscope and by Raman spectra measured in various regions of ingot.

Optical transmission and reflection spectra were measured on the double grating high-aperture spectrometer SDL-1 with aperture 1:2 and linear dispersion 7 $\text{\AA}/\text{mm}$. The low temperature spectra were recorded from samples deposited in closed helium optical cryogenic system LTS-22 C 330. All optical measurements were performed when entrance and exit spectrometer slits not exceeding 70 μm , i.e. with a resolution of ~ 0.5 meV. Surfaces of investigated samples were perpendicular to b axis and had a high reflectivity. Some room temperature reflection and transmission spectra measurements were carried out at spectrophotometers Specord-M40 and Jasco V-670. Wavelength modulation spectra of reflection and transmission were measured by help of spectrometer MDR-2 (aperture 1:2 and linear dispersion $\text{\AA}/\text{mm}$).

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

SnSe crystals attracted much attention of researchers due to the ultra-low lattice thermal conductivity and pronounced thermoelectric effect [1]. Recently it was established that thin films of metastable SnSe with cubic structure of NaCl type grown by epitaxy have the properties of crystalline topological insulator [13]. Under conditions of quasi-hydrostatic compression higher than 27 GPa the superconductivity was observed in SnSe [4]. At this pressure, SnSe undergoes a structural transition to a phase of CsCl type (space group $Pm\bar{3}m$). Tin monoselenide crystalized in layered structure of orthorhombic syngony with space group $Pnma$ (lattice parameters $a = 0.447$ nm, $b = 0.419$ nm, $c = 1.148$ nm and $Z = 4$). Thus this orthorhombic crystal structure can be considered as a deformed structure of rock salt NaCl. In the wavelength modulation reflection ($\Delta R/\Delta\lambda$) spectrum shown in Fig. 1 the both $n^A = 1$ and $n^A = 2$ maximums are more clear. The maximum $n^A = 2$ is situated at the same energies (1.195 eV) like in the case of reflection spectrum. Taking into

account the positions of ground and excited states the binding energy of excitonic state A is equal to 94 meV.

Figure 2 illustrates the wavelength modulation reflection spectrum ($\Delta R/\Delta\lambda$) of thin ($d = 67 \mu\text{m}$) SnSe crystals in energy range 1.05–1.2 eV at temperature of 10 K. The spectrum possesses the clear interference fringes. In the long-wavelength part from the frequency of transversal exciton (ω_T) and the short-wavelength part from the longitudinal exciton (ω_L) the series of big interference bands, corresponding to Fabry-Perot case, is clearly recognized. Light waves in the through crystal passing process reflect from front and back surfaces of sample and interfere. Taking into account energy positions of maxima and minima and using

relation $n = \frac{1}{2d} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)$ (where d – thickness,

λ_1 and λ_2 – positions of neighbor maxima or minima) refractive index n spectral dependence were calculated. In the interval between energies of transversal and longitudinal excitons the dense interference fringes can be recognized in the interference spectrum, Fig. 2.

In wavelength modulation transmission spectra of SnSe crystals with thicknesses of $4.5 \mu\text{m}$ recorded at temperature 10 K the dense and rare interference bands were observed (Fig. 3). The dense fringes are observed just in the region of polaritonic mods of excitons A and B. At energies $E < 1.385 \text{ eV}$ (energy of transversal mode ω_T of exciton B) the rare fringes are more intensive and in region $E > 1.433 \text{ eV}$. At energy range 1.385–1.433 eV the series of narrow interference fringes which also thicken as energies rise is observed, Fig. 3. These dense interference lines are recognized in energy range $E(\omega_T) < E < E(\omega_L)$. In the over energy intervals except the abovementioned the rare interference is found out.

Positions of maxima of large interference bands N corresponds to Fabry-Perot conditions

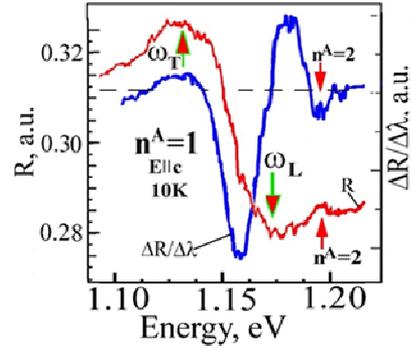


Figure 1. Reflection (R) and wavelength modulation reflection spectra ($\Delta R/\Delta\lambda$) of SnSe crystals measured at 10 K in $E||c$ polarization

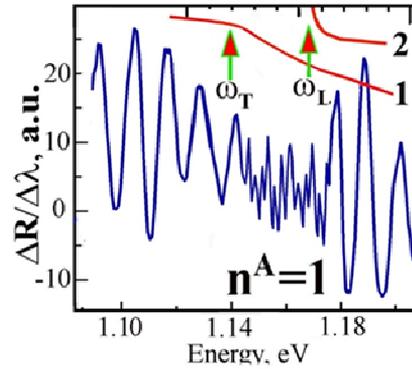


Figure 2. Wavelength modulation reflectivity ($\Delta R/\Delta\lambda$) of SnSe single crystal with thickness of $67 \mu\text{m}$ measured at temperature 10 K in polarization $E||c$

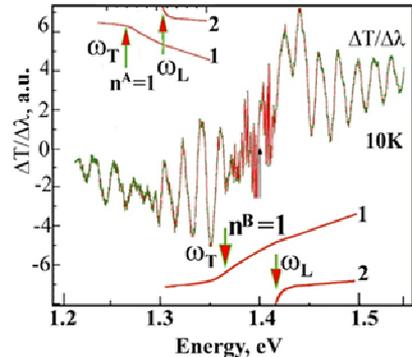


Figure 3. Wavelength modulation transmission ($\Delta T/\Delta\lambda$) spectrum of SnSe crystals with $4.5 \mu\text{m}$ thickness measured at temperature 10 K and polaritonic branches of A and B excitons

$2n_r^*d = \lambda_0 N$ where n_r^* ($r = 1, 2$, $\lambda_0 = 2\pi c/\omega$ – light wavelength in vacuum). The misrepresentation of interference is due to influence of branch 2 of exciton polaritons (when $\omega < \omega_L$ decaying deep into the crystal) and exciton decay. As the crystal thickness d increases, the interference fringes become frequent, and the amplitude of additional oscillations decreases. For of these oscillations observing the condition $d \leq L_1$ ($L_1 = (n_1^* k_0)^{-1}$ – mean free path of exciton polariton branch) is necessary.

CONCLUSIONS

By investigation of different optical spectra (absorption, reflection, photoluminescence and wavelength modulation reflection and transition) measured at different temperatures in energy range 1.1–1.5 eV the main parameters of SnSe crystals were determined. In the region of A and B excitonic series two type of interference fringes (rare and dense) were found out. The dense interference fringes are due to interference of additional waves of exciton polaritons. The rare interference is caused by Fabry-Perot interference of exciton polaritons of branch ω_T . In interval $\omega_T - \omega_L$ the rare oscillations superimposed on the dense fringes resulting from the mutual interference of exciton polaritons branches ω_T and ω_L .

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge financial support from the Ministry of Education, Culture and Research of Moldova under the Grants #20.80009.5007.20 and # 22.80013.5007.4BL.

ACKNOWLEDGMENT

The authors declare that they have no conflict of interest.

REFERENCES

1. Baxter C.R., Mclennan W.D., J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 110–113.
2. Mathews N. R., Solar Energy, 86(4) (2012) 1010.
3. Chung K.M., Wamwangi D., Woda M., Wuttig M., Bensch W., J. Appl. Phys. 103 (2008) 083523.
4. Zainal Z., Saravanan N., Anuar K., Hussein M. Z., Yunus W. M. M. Mater. Sci. Eng. B 107 (2004) 181.
5. Zhao L.-D., Lo S.-H., Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanadzidis, Nature 508 (2014) 373.
6. Carrete J., Mingo N., Curtarolo S., Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 101907.
7. Nariya B.B., Dasadia A.K. and Jani A.R., PRAJ J. Pure Appl. Sci. 19 (2011) 79.
8. Valiukoni G., Gashimzade F. M., Guseinova D.A., Krivait G., Mamedov M.M., and Sileika A. Phys. Stat. Sol. (b) 122 (1984) 623.
9. Maria Sahayaraj C.A.R., Mohan A., Arivazhagan V., Rajesh S., Chalcogenide Letters, 11(2) (2014) 47.
10. Manonmani Parvathi M., Mohan A., Arivazhagan V. and Rajesh S., Indian Vacuum Society Symposium on Thin Films: Science and Technology AIP Conf. Proc. 1451 (2012) 206.
11. Chung K. M., Wamwang D., Wod M., Wutti M., Bensch W., J. Appl. Phys. 103 (2008) 083523.
12. Kumar N., Parihar U., Kumar R., Patel K. J., Panchal C. J., Padha N. Am. J. Mater. Sci. 2(1) (2012) 41.
13. Franzman M.A., Schlenker C.W., Thompson M.E., Brutchey R.L., J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 4060.

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ В КВАЗИЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

А. Т. Акобирова¹, В. И. Головчук², М. Г. Лукашевич², А. В. Мудрый³,
В. Д. Живулько³, Н. С. Султонов¹

¹⁾ *Таджикский национальный университет, пр. Рудаки, 17, 734025, г. Душанбе, Таджикистан*

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030,
г. Минск, Беларусь, e-mail: Lukashevich@bsu.by*

³⁾ *Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Б, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19*

Методами оптической спектроскопии (отражение, пропускание и фотолюминесценция) проведена характеристика пленок теллурида кадмия, полученных на разных подложках методом термического испарения в квазизамкнутом объеме. Показано, что наилучшее структурное совершенство имеют пленки, выращенные на подложках из того же материала. Установлено, что экситонные полосы фотолюминесценции смещаются в длинноволновую область в зависимости от структурного совершенства подложки. Область прозрачности сколотых пленок вследствие рассеяния света из-за шероховатости поверхности и «хвостов» плотности состояний смещается в длинноволновую область.

Ключевые слова: пленка; подложка; теллурид кадмия; отражение; пропускание; фотолюминесценция.

OPTICAL CHARACTERISTICS OF CADMIUM TELLURIDE FILMS PRODUCED BY THERMAL EVAPORATION IN A QUASI-CLOSED VOLUME

A. T. Akobirova¹, V. I. Golovchuk², M. G. Lukashevich², A. V. Mudryy³,
V. D. Zhivul'ko³, N. S. Sultonov¹

¹⁾ *Tajik National University, Rudaki Ave., 17, 734025, Dushanbe, Tajikistan*

²⁾ *Belarusian State University, Independence Ave., 4, 220030, Minsk, Belarus*

³⁾ *Institute of Solid State Physics and Semiconductors of the National Academy of Sciences of
Belarus, 220072, Minsk, st. P. Brovki, 19*

Corresponding author: M. G. Lukashevich (Lukashevich@bsu.by)

Optical spectroscopy (reflection, transmission, and photoluminescence) is used to characterize cadmium telluride films obtained on different substrates by thermal evaporation in a quasi-closed volume. It is shown that films grown on substrates of the same material have the best structural perfection. It has been established that the exciton photoluminescence bands are shifted to the long wavelength region, depending on the structural perfection of the substrate. The transparency region of cleaved films shifts to the long wavelength region due to light scattering because of surface roughness and “tails” of the density of states.

Key words: film; substrate; cadmium telluride; reflection; transmission; photoluminescence.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки теллурида кадмия в настоящее время рассматриваются как перспективные материалы для создания широкого класса электронных приборов, и особенно востребованы при производстве фотопреобразователей солнечной энергии и радиационных сенсоров [1–3]. Однако структурное совершенство получаемых разными методами пленок существенно зависит от технологических режимов получения, вида и качества поверхности используемой подложки, что не может не сказаться на работе изготовленных на их основе приборов [4–8]. Контроль качества пленок измерением электрических характеристик затруднен вследствие большого удельного сопротивления. В связи с этим, основной целью исследований явилось определение качества пленок теллурида кадмия, синтезированных на разных подложках методом термического испарения в квазизамкнутом объеме, бесконтактной оптической спектроскопией, а именно: изменением пропускания, отражения и фотолюминесценции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки синтезировались методом термического испарения монокристаллического CdTe с удельным сопротивлением $(1-5) \cdot 10^9$ Ом·см в квазизамкнутом объеме. При синтезе в камере поддерживался вакуум не ниже 10^{-5} мм. рт. ст. В качестве подложек использовался монокристаллический CdTe, кремний и стекло. Температура подложки при синтезе не превышала $220^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$. Толщина полученных пленок варьировалась в диапазоне от 150 до 200 мкм. Спектральные зависимости пропускания и отражения измерялись при комнатной температуре спектрометром PhotonRT в интервале длин волн $\lambda = 200-3000$ нм с разрешением не хуже 1 нм. Отражение регистрировалось при угле падения 8° . Фотолюминесценции (ФЛ) при $T = 300$ К измерялась спектрометром NanofinderHighEnd в интервале длин волн 600–900 нм. Для возбуждения ФЛ использовался твердотельный лазер с длиной волны $\lambda = 532$ нм и мощностью 200 мВт. Спектры ФЛ при температуре $T = 78$ К регистрировались при погружении образцов в жидкий азот. Спектральное разрешение монохроматора МДР-23У было не хуже $\sim 1-2$ нм. Возбуждение также осуществлялось лазером, работающим в непрерывном режиме с длиной волны 532 нм и мощностью ~ 120 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выращенные на стекле пленки имели низкую адгезию к стеклу, что позволяло получать достаточно большие по площади пленки без подложки. Сколотая поверхность имеет металлический блеск и значительно больший коэффициент отражения. На рис. 1, *a*, *b* приведены спектральные зависимости отражения (*a*) и пропускания (*b*) сколотой пленки при падении света на сторону зарождения (сколотая со стекла) (1) и сторону роста пленки (2). Можно видеть, что в интервале энергий 0,5–0,75 эВ коэффициент отражения сколотой стороны увеличивается и достигает максимальной величины, в то время как сторона роста имеет минимум, а вблизи края фундаментального поглощения обе стороны показывают незначительное увеличение.

Зафиксировать край фундаментального поглощения в области ширины запрещенной зоны CdTe ($E_g(300\text{ K}) = 1,5$ эВ) независимо от стороны падения света не удалось, что может быть связано сильным рассеянием света поверхностями пленки (рис. 1, *b*). В сколотых пленках наблюдался плавный край пропускания при

$\lambda > 1800$ нм [1.45 эВ]. Сдвиг в длинноволновую область в первую очередь может быть связан с превышением длины волны падающего света характерного размера шероховатости поверхности пленки, а также с наличием хвостов плотности электронных состояний в запрещенной зоне из-за структурного несовершенства синтезированных пленок.

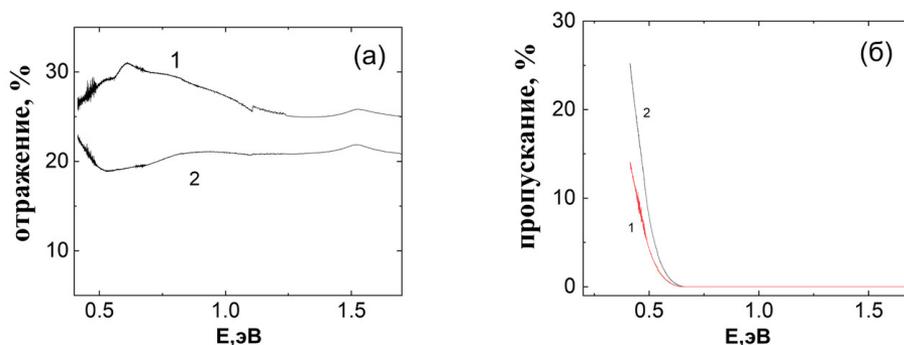


Рисунок 1. Спектральная зависимость отражения (а) и пропускания (б) сколотой со стекла пленки при падении света на сколотую сторону (1) и сторону роста (2)

Спектры ФЛ при $T = 300$ К и мощности возбуждения 200 мВт, выращенных на разных подложках пленок, показаны на рис. 2. Максимальная интенсивность ФЛ при $T = 300$ К (кривая 1) наблюдается в пленках, выращенных на теллуриде кадмия, вблизи фундаментальных зона-зонных электронных переходов теллурида кадмия а, следовательно, и наилучшее качество характерно для пленок, выращенных на подложке из того же материала. Проведенные ранее структурные исследования показали [9], что такие пленки имеют значительно меньшие размеры зерен и шероховатость поверхности. Выращенные на кремнии пленки имели почти в три раза меньшую интенсивность ФЛ и ее максимум наблюдался при несколько больших энергиях.

Кривые 3 и 4 относятся к спектрам ФЛ сколотой пленки при возбуждении ФЛ со стороны роста (кривая 3) и зарождения пленки (кривая 4). Видно, что интенсивность ФЛ со стороны роста больше, однако существенно меньше, чем у пленок на кремнии. Качество приповерхностной сколотой стороны хуже по сравнению с лицевой стороной роста пленки. Отметим, что обнаружить ФЛ подложек теллурида кадмия на которых выращивались пленки при $T = 300$ К не удалось.

Спектры ФЛ пленок, показывающие зависимость интенсивности и спектрального положения линий от типа подложки, измеренные при $T = 78$ К, показаны на рис. 3а, б. Линия с максимумом 1.58 ± 0.01 эВ, харак-

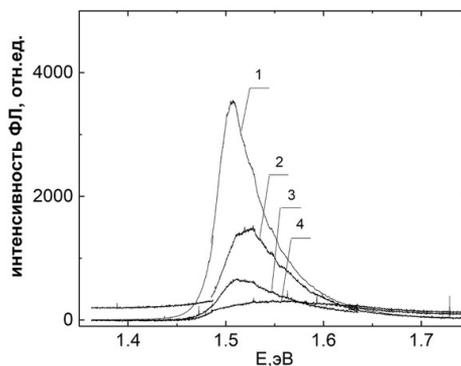


Рисунок 2. Спектры фотолюминесценции пленок теллурида кадмия на разных подложках при $T = 300$ К. Подложка: 1 – CdTe (интенсивность разделена на 20); 2 – кремний; 3 – стекло (сторона роста); 4 – сколотая со стекла сторона

терна для рекомбинации свободных экситонов в монокристаллах CdTe [10–13].

Как видно, спектральное положение этой линии изменяется в зависимости от типа подложки. В частности, для пленки, выращенной на подложке монокристаллического CdTe, максимум линии соответствовал энергии ~ 1.577 эВ и её интенсивность оказалась наиболее высокой по сравнению с интенсивностью экситонной люминесценции для образцов, выращенных на других подложках.

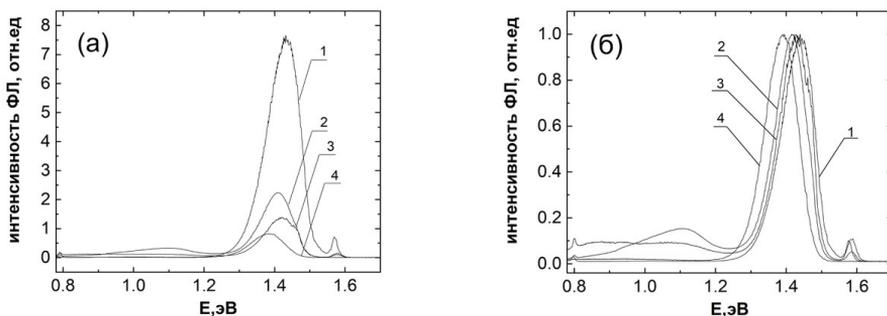


Рисунок 3. Спектры фотолюминесценции пленок теллурида кадмия на разных подложках при $T = 78$ К: зависимость интенсивности (а) и положения линий (б) 1 – CdTe; 2 – кремний; 3 и 4 – стекло (сторона роста 3) и сторона зарождения пленки 4

Энергетическое положение линии свободных экситонов для пленок, выращенных на кремнии и стекле со стороны роста оказалось одинаковым и составило ~ 1.587 эВ, что на 10 мэВ больше, чем для пленки на CdTe. Увеличение энергии оптических переходов на 10 мэВ в этих пленках можно отнести к наличию внутренних напряжений в пленках из-за несоответствия параметров элементарных ячеек кремния и стекла. Эксперименты показали, что пленка на стекле (образец 4) при регистрации ФЛ со стороны её зарождения не содержит линии, обусловленной излучательной рекомбинацией свободных экситонов. Этот свидетельствует о худшем качестве электронных свойств пленки и сильном искажении зонной структуры при зарождения из-за ростовых дефектов, являющихся эффективными центрами безызлучательной рекомбинации в этой области.

Интенсивность линий излучательной рекомбинации свободных экситонов с энергией $\sim 1.58 \pm 0.01$ эВ в образцах, выращенных на разных подложках, коррелирует с интенсивностью зона-зонной ФЛ при $T = 300$ К. Это также подтверждает более высокое качество структуры и электронных характеристик пленок, выращенных на подложках из того же материала. В дополнение к этому в области энергий ~ 1.3 – 1.5 эВ наблюдается широкая полоса с максимумами 1.44, 1.42, 1.43 и 1.39 эВ (рис. 3) для пленок, сформированных на подложках CdTe, кремния и стекла со стороны роста и зарождения пленки. При этом характерна такая же закономерность уменьшения интенсивности этих полос, наблюдавшейся при комнатной температуре, см. рис. 2. Полуширина полос ФЛ исследованных пленок при $T = 78$ К составляла $\sim 110 \pm 5$ мэВ и не зависела от типа подложки.

Близкие по энергетическому положению широкие полосы наблюдались ранее в спектрах ФЛ кристаллов CdTe при 78 К различного типа проводимости (*n*- и *p*-типа) и их интенсивность прямо зависела от концентрации избыточного кадмия [14].

Можно предположить, что в синтезированных пленках CdTe, также, как и в монокристаллах, эта полоса ФЛ обусловлена оптическими переходами электронов с мелкого донора кадмия с энергией ионизации $E_d \sim 15$ мэВ на акцепторы, имеющие большую глубину залегания энергетического уровня в запрещенной зоне. Использование различных подложек способствует образованию дополнительных дефектов акцепторного типа с разной концентрацией в зависимости от типа подложек, что приводит к изменению энергетического положения уровней акцепторов и соответствующему смещению полос в области энергий ~ 1.44 – 1.39 эВ.

В спектрах ФЛ при $T = 78$ К также отчетливо проявляются две широкие полосы с максимумами ~ 1.017 эВ, 1.107 эВ и 1.097 эВ для образцов, выращенных на подложках CdTe, Si и стекла (сторона роста 3), соответственно. Более того, для пленки, выращенной на стекле со стороны роста (кривая 3) наблюдалась дополнительная широкая полоса с максимумом ~ 0.88 эВ. Наибольшая интенсивность этих полос характерна для пленок, выращенных на кремниевых и стеклянных подложках (сторона роста 3). Широкие полосы подобного типа были обнаружены ранее в поликристаллическом CdTe, образующемся при быстрой кристаллизации [9]. Полоса в области энергий ~ 1.1 эВ для образцов на подложках CdTe, Si и стекло может быть отнесена к излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда на протяженных дефектах (дислокации, двойники, скопления междоузельных атомов, стержневые дефекты), полоса с 0.85 эВ – к дефектам акцепторного типа с глубокими уровнями из-за избытка теллура.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом по данным исследования спектров ФЛ при $T = 300$ и 78 К, обусловленных зона-зонной рекомбинаций и рекомбинацией свободных экситонов, а также спектральных зависимостей пропускания и отражения пленок теллурида кадмия, синтезированных на разных подложках методом термического испарения в квазизамкнутом объеме можно заключить, что наилучшее структурное совершенство имеют пленки, выращенные на подложках из того же материала. Показано, что экситонные полосы ФЛ смещаются в длинноволновую область в зависимости от структурного совершенства используемой для роста подложки. Область прозрачности сколотых со стекла пленок вследствие рассеяния света из-за большой шероховатости поверхности и наличия «хвостов» плотности состояний в запрещенной зоне смещается в длинноволновую область.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Green, M.A. Solar cell efficiency tables (version 56) / M.A. Green [et al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. –2020. –Vol. 28. – P. 627–638.
2. Romeo, A. CdTe - based thin film solar cells: Past, Present and Future / A. Romeo, E. Artagiani. //Energies. – 2021. –Vol. 14. –P. 24.
3. Kartopu G., Effects G of windows layer composition in $Cd_{1-x}Zn_xS/CdTe$ solar cells. / G. Kartopu [et al.] //Prog. Photovolt. Res. Appl. –2014.–Vol.22. – P. 18–23.
4. CdTe/CdS solar cells on flexible substrates. / X. Mathew[et al.] //Solar Energy. –2004. –Vol.77. – P. 831-838.
5. CdTe/CdS thin solar cells grown in substrate configuration./ C. Gretener[et al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl.–2013. –Vol.21. – P. 1580–1586.
6. Improved stability of CdTe solar cells by absorber etching./ L. Rimmando [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. –2017. –Vol. 162. –P.127–133.

7. The CdTe thin film solar cells – An Overview/ D. Baunet [et al.] // Intern. J. Sol. Energy.–1992.– Vol. 12.–P. 11–14.
8. Achievements and Challenges CdS/CdTe solar cells /Z. Fong[et al.] // Intern. J. of Photoenergy. – 2011. –Article ID 297350.
9. Морфология поверхности пленок теллурида кадмия, полученных методом вакуумного напыления на подложках из кремния и теллурида кадмия / Акобирова А. Т.[и др.] // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. –2017. –№ 2. – С. 69–75.
10. Фотолюминесценция CdTe, выращенного при значительном отклонении от термодинамического равновесия. / В.С. Багаев[и др.] //Физика и техника полупроводников. – 2012.–№45 – С. 908–925.
11. Photoluminescence studies of CdTe polycrystalline films/ V.V. Tetyorkin // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. –2012. – Vol.15.– P. 340–344.
12. Temperature dependence of the band gap energy of crystalline CdTe / G.Fouthal [et al.] //J. Phys. Chem. Solids, 2000. – №61.– С.579–583.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЮМИНИЯ

А. И. Альхименок, Г. С. Римский, О. В. Игнатенко, А. Л. Желудкевич

*ГО “Научно-практический центр по материаловедению НАН Беларуси”,
220072, г.Минск, ул. П.Бровки 19, Беларусь
e-mail: alkhimenak@gmail.com*

Работа представляет из себя один из этапов изучения алюминия как в качестве связки кубического нитрида бора так и в качестве основного компонента катализатора реакции перехода $BN_r - BN_k$, в композиционном материале на его основе при высоких давлениях (5,0 ГПа) и температурах (до 2500 °С). Была подготовлена смесь BN_k и алюминия марки АСД-1, в соотношении 99 : 1 масс.%. Из которой синтезированы образцы при давлении 5,0 ГПа и при температуре 500, 1000, 1500, 2000, 2500 °С. Фазовый состав образцов исследовали с помощью дифракции рентгеновских лучей на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в $CuK\alpha$ – излучении. Анализ показал, что образование фазы Al_2O_3 начинается при температурах от 2000 °С, а недостаточное количество алюминия в смеси приводит к невозможности образования нитрида алюминия.

Ключевые слова: кубический нитрид бора (BN_k); гексагональный нитрид бора (BN_r); алюминий.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SINTERING PROCESSES OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON CUBIC BORON NITRIDE USING ALUMINUM

A. I. Alkhimenak, G. S. Rimskiy, O. V. Ignatenko, A. L. Zhaludkevich

*SSPA “Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus”, Minsk, Belarus
Corresponding author: A. I. Alkhimenak (alkhimenak@gmail.com)*

The work is one of the stages of studying aluminum both as a binder of cubic boron nitride and as the main component of the catalyst for the hBN – cBN transition reaction, in a composite material based on it at high pressures (5 GPa) and temperatures (up to 2500 °C). A mixture of cBN and ASD-1 grade aluminum was prepared in a ratio of 99 : 1 wt.%. From which samples were synthesized at a pressure of 5.0 GPa and at a temperature of 500, 1000, 1500, 2000, 2500 °C. The phase composition of the samples was studied using X-ray diffraction on a DRON-3M X-ray diffractometer in CuK α radiation. The analysis showed that the formation of the Al₂O₃ phase begins at temperatures from 2000 °C, and an insufficient amount of aluminum in the mixture leads to the impossibility of the formation of aluminum nitride.

Key words: cubic boron nitride; hexagonal boron nitride; aluminum.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологий и областей применения электроники, всё большее повышение требований к приборам приводит к непрерывному поиску новых материалов для создания высокотехнологичных передовых устройств. Одним из таких материалов, который вызывает интерес у ученых, является кубический нитрид бора и материалы на его основе. Кубический нитрид бора – гетероатомный аналог алмаза, имеет высокую твёрдость, износостойкость, высокое электросопротивление, а термостойкость и химическая инертность у BN_к выше, чем у алмаза. Но несмотря на это кубический нитрид бора остается малоизученным материалом.

Материалы, полученные на основе нитрида бора с добавлением В4С обладают очень высокой термостойкостью и могут использоваться при температурах до 1700 °C, на длительном промежутке времени [1]. При добавлении к нитриду бора значительного количества нитрида алюминия повышаются электроизоляционные свойства материала [2]. По стойкости в парах лития, при температурах 2000 – 2500 °C, материалы из нитрида бора значительно превосходят прочие огнеупорные материалы, такие как оксиды алюминия и циркония [3]. Композиционные материалы на основе нитрида бора используются в качестве сопел эксгаустеров, для термоизоляции плазменные горелок в камерах сгорания реактивных двигателей и в качестве ионных зажигателей, в установках для термоокислительного пиролиза метана [4, 5].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

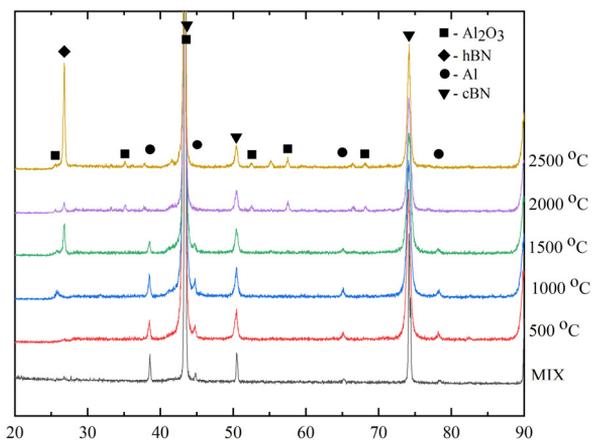
Образцы спекались методом высоких давлений и температур, при котором давление создается в процессе растекания контейнера высокого давления. Высокое давление образуется в процессе сжатия контейнера с образцом в аппарате высокого давления за счет затормаживания растекания запирающими кромками аппарата; температура создается путем пропускания электрического тока через систему нагревательных элементов контейнера, изготовленных из графитсодержащих смесей с большим сопротивлением, позволяющим получить высокую температуру в небольшом объеме за короткий период времени.

Для проведения эксперимента подготавливалась смесь BN_к и алюминия марки АСД-1, в соотношении 99:1 масс.%. Для получения равномерного распределения компонентов в образце, смесь перемешивалась в шаровой планетарной мельнице с добавлением спирта в течение часа. Далее формировались образцы в виде таблеток высотой 5 мм и диаметром 10 мм. Синтез вели при давлении 5,0 ГПа и при температуре 500, 1000, 1500, 2000, 2500 °C.

После синтеза фазовый состав образцов исследовали с помощью дифракции рентгеновских лучей на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ – излучении в диапазоне углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перспективность изучения системы Al-BN_k обусловлена возможностью применения алюминия одновременно и как в качестве связки зерен кубического нитрида бора в создании композиционных материалов, так и в качестве элемента катализатора реакции перехода $\text{BN}_r - \text{BN}_k$.



Рентгенограммы образцов состава 1 % Al и 99 % BN_k спеченных при давлении 5 ГПа и температурах 500, 1000, 1500, 2000, 2500 °C (рентгенограмма с обозначением MIX – исследование исходной смеси)

Образовывающихся оксидов алюминия, особенно это ярко выражено при температурах выше 2000 °C, отсутствие образования нитрида алюминия обусловлено низким содержанием алюминия в смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования полученных образцов, можно сделать следующие выводы:

1. Образование оксидов алюминия начинается в образцах, спеченных при 2000 °C и выше.
2. Отсутствует агломерация алюминия на краях реакционной зоны.
3. Недостаточное количество алюминия в смеси приводит к невозможности образования нитрида алюминия – катализатора реакции перехода $\text{BN}_r - \text{BN}_k$.
4. Исследование указывает на вероятное получение композиционного материала на основе кубического нитрида бора используя алюминий как в качестве катализатора для получения кубического нитрида бора, так и в качестве связующего компонента синтезированных зерен кубического нитрида бора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Болгар, А.С. Исследование высокотемпературных свойств материалов на основе карбида и нитрида бора. / В.Ф. Литвиненко, Б.В. Шаровский и др. // Карбиды и сплавы на их основе. – 1976. – С.185–189.

2. Полубояринов, Д.Н. Исследование некоторых вопросов технологии керамики на основе VN и AlN. / И. Г. Кузнецова, Е. П. Садковский и др. // Методы получения, свойства и применения нитридов. – 1972. – С. 135–141.
3. Полубояринов, Д.Н. Испытание высокоогнеупорных изоляционных материалов в парах лития при высоких температурах в вакууме. / В.А. Башкатов, Г.А. Серова и др. // Огнеупоры. – 1964.– № 2. – С.82–89.
4. Дубовик, Т. В. Материалы на основе нитридов для поджигателей игнитронов. / Т. Г. Куценко, Т. И. Серебрякова. // Методы получения, свойства и применения нитридов. – 1972. – С.182–186.
5. Самсонов, Г. В. Получение и методы анализа нитридов. / О. П. Кулик, В. С. Полищук. // Киев: Наук думка. – 1978. – С. 320.

ДИАГНОСТИКА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ Ti И V ДЛЯ СЕНСОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**С. М. Барайшук¹, Г. Б. Мельникова², Д. А. Голосов³,
А. А. Шевченко¹, В. К. Долгий¹**

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: galachkax@gmail.com*

³⁾ *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь, e-mail: dmgolosov@mail.ru*

Проведены исследования топографии пленок оксида ванадия осажденных на Si₃N₄/Si с предварительным осаждением Ti тыльного электрода и без него. Показано, что процессы формирования зеренной структуры наблюдаются при температурах более 300 °С. В результате отжига пленок в атмосфере кислорода при температурах 400 °С формируются покрытия идентичные по структуре с шероховатостью 0,2 нм по площадке 100 мкм², которая практически не зависит от состава подложки. Это указывает на возможность, использовать Ti покрытия для формирования тыльных контактов сенсорных элементов, а всю структуру VO/Ti/Si₃N₄/Si в качестве термочувствительного элемента.

Ключевые слова: сенсоры, тонкие пленки, топография поверхности, магнетронное распыление, тыльные контакты.

DIAGNOSTICS OF THE SURFACE OF FILMS BASED ON Ti AND V FOR SENSOR ELEMENTS

S. M. Baraishuk¹, G. B. Melnikova², D. A. Golosov³, A. A. Shevchenok¹, V. K. Dolgiy¹

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⁾ *Belarusian state university of informatics and radioelectronics, 220013, P. Brovki 6, Minsk, Belarus
Corresponding author: S. M. Baraishuk (baraishuksm@gmail.com)*

The topography of vanadium oxide films deposited on $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ with and without preliminary Ti deposition of the rear electrode was studied. It is shown that the processes of grain structure formation are observed at temperatures above 300°C . As a result of film annealing in an oxygen atmosphere at temperatures of 400°C , coatings are formed that are identical in structure with a roughness of 0.2 nm over an area of $100\ \mu\text{m}^2$, which is practically independent of the composition of the substrate. This indicates the possibility of using Ti coatings to form the back contacts of sensor elements, and the entire $\text{VO}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ structure as a temperature-sensitive element.

Key words: sensors; thin films; surface topography; magnetron sputtering; rear contact.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно проводится разработка интегральных неохлаждаемых инфракрасных микроболометрических сенсоров, работа которых основана на терморезистивных свойствах тонкопленочных сенсоров [1]. Такие сенсоры станут основой компактных инфракрасных сенсоров и приборов на их основе не требующих охлаждения. Сенсорный слой микроболометра должен обладать высоким значением температурного коэффициента электрического сопротивления, малыми значениями удельного сопротивления, теплопроводности и шумов, быть доступным для формирования в стандартных технологических процессах изготовления полупроводниковых интегральных микросхем. Одним из таких материалов является оксид ванадия VOx . Пленки оксида ванадия обладают сравнительно высоким коэффициентом температурного электрического сопротивления, низким удельным сопротивлением и низкой способностью к созданию помех [1–2]. В таких условиях наиболее перспективным методом формирования пленок оксида ванадия является реактивное магнетронное распыление [3–4]. Такой метод обеспечивает достаточную скорость нанесения и химическую чистоту наносимых слоев, позволяет управлять составом пленок. Однако несмотря на большое внимание уделяемое электрофизическим свойствам таких пленок работ изучающих оптические свойства и свойств топографии поверхности, которые так же влияют на эффективность поглощения инфракрасного излучения, недостаточно [4].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки оксида ванадия наносились методом импульсного реактивного магнетронного распыления V мишени (чистота 99,96 %) в среде Ar/O_2 рабочих газов. Схема установки магнетронного нанесения и методика проведения экспериментов по нанесению пленок описана в работе [2]. Пленки наносились на структуры $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, Ti/Si и $\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ при следующих условиях: ток разряда $I_t = 1,5\text{ A}$, потоки аргона и кислорода $Q_{\text{Ar}} = 50\text{ мл/мин}$, $Q_{\text{O}_2} = 10\text{ мл/мин}$, время нанесения 6 мин 40 с. При этом напряжение разряда составляло $U_t = 525\text{ В}$. Толщина нанесенных пленок составляла порядка 150 нм . Ранее было проведено исследование электрофизических характеристик пленок оксида ванадия, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления ванадиевой мишени, показано, что при концентрации кислорода в Ar/O_2 смеси рабочих газов 17–25 % без нагрева подложек получены пленки оксида ванадия характеристиками, которые позволяют использовать данные пленки в качестве термочувствительных слоев микроболометров. В данной работе исследовалась поверхность пленок, которые подвергались отжигу в атмосфере кислорода на установке инфракрасного нагрева. Температура отжига изменялась от 100 до 450°C . Время от-

жиги варьировалось от 10 до 120 мин. Атомно-силовые изображения поверхности и данные по топографии получены методом атомно-силовой микроскопии (NT 206 (Microtestmachines Co., Беларусь).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сканирующая электронная микроскопия показывает, что внешне поверхность полученных пленок зависит от времени и температуры отжига, в частности наиболее наглядно меняется поверхность пленок VO. На рисунке 1 представлены СЭМ изображения поверхности исходных и отожженных при температуре 300 и 400 °С пленок. Без отжига (рисунок 1, *а*) на поверхности пленки визуальнo определяются пятна, что, по видимому связано с формированием областей, в которых оксид ванадия находится в различных оксидных состояниях.

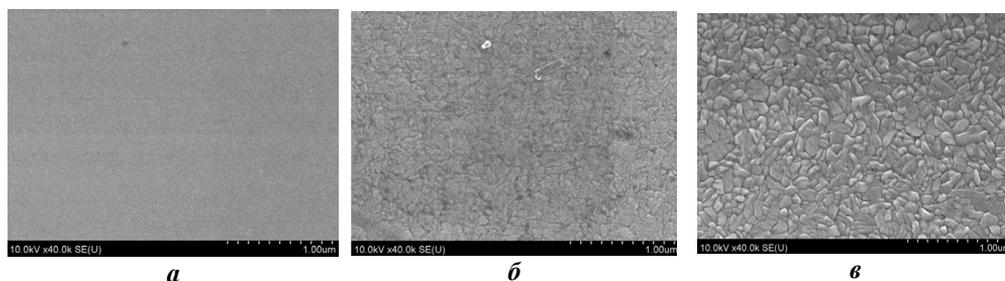


Рисунок 1. СЭМ изображения поверхности пленок оксида ванадия без отжига – *а* и отожженных при температуре 300 °С –*б*; 400 °С – *в*

При отжиге при температуре 300 °С, на поверхности пленки формируются округлые кристаллиты, которые визуальнo имеют выпуклую форму. Эти кристаллиты при продолжении отжига более длительное время становятся центрами кристаллизации. При увеличении времени отжига начинается рост кристаллов в виде ветвей из центров кристаллизации. При времени отжига более 60 минут при температуре 400 °С на поверхности образовывается сплошная поликристаллическая структура (рисунок 1, *в*).

Изображения поверхности структур VO/Ti/Si₃N₄/Si полученные методом атомно-силовой микроскопии представлены на рисунке 2. Для данных образцов перед получением сенсорного слоя оксида ванадия на поверхность структуры Si₃N₄/Si, предварительнo, методом магнетронного распыления, наносился тыльный проводящий контакт Ti. После чего, формировалось покрытие VO_x из ванадиевой мишени (чистота 99,96 %) методом импульсного реактивного магнетронного распыления в среде Ar/O₂.

Атомно-силовые изображения поверхности пленок оксида ванадия, отожженных при различной температуре (время отжига $t = 10$ мин) хорошо согласуются с представленными в работе [4] оптическим изображением пленок. Непосредственнo после нанесения пленки оксида ванадия обладали высокой сплошностью и низкой шероховатостью (0,6 нм по площадке 100 мкм²) поверхности (рисунок 2, *а*).

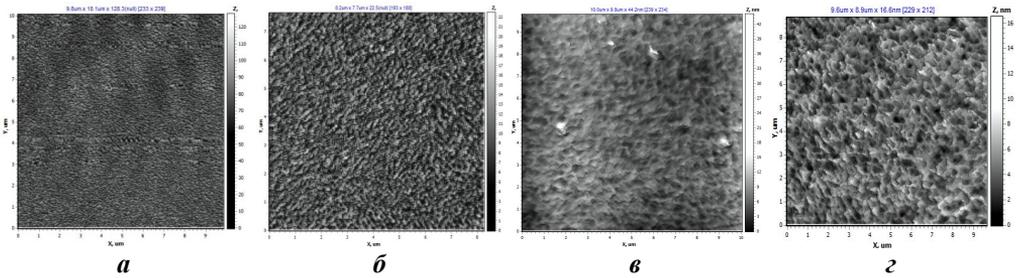


Рисунок 2. АСМ изображения поверхности структур V/Ti/Si₃N₄/Si без отжига – (а), с отжигом при температуре 200 °С – (б), 300 °С – (в), 400 °С – (з)

При отжиге с температурой 200 °С поверхность становилась более однородной, и шероховатость снижалась (табл.), однако отжиг при такой температуре по-видимому не приводит к формированию на поверхности зернистой структуры. Процессы кристаллизации отмечались при температурах 300 и 400 °С (рисунок 2, в, з). При этом структура пленок становилась зернистой в виде ячеек кристаллитов размером до 60–90 нм, что так же хорошо согласуется с данными приведенными в работе [4].

Шероховатость поверхности получаемых структур

Температура отжига, °С	Поверхность структуры			
	Ti/Si ₃ N ₄ /Si	V/Ti/Si ₃ N ₄ /Si	V/Si ₃ N ₄ /Si	Si ₃ N ₄ /Si
200	0,5	0,4	0,5	0,8
300	0,4	0,2	0,2	0,8
400	0,3	0,2	0,2	0,9
Без отжига	0,6	0,6	0,5	1,2

При увеличении температуры отжига размеры зерен увеличивались, что приводило к формированию на поверхности сплошной зернистой структуры с поперечным размером зерен 50–90 нм и длиной 140–180 нм (рис. 2, в, з), однако шероховатость такой поверхности остается низкой, что связано с «деградацией» поверхностных структур. При этом на поверхности начинает идентифицироваться упорядоченное ориентирование таких зерен в масштабные кристаллиты, что, соответствует СЭМ изображениям представленным на рисунке 1, б, в.

Отдельно были исследованы области в которых покрытие VO_x осаждалось непосредственно на Si₃N₄/Si, без подслоя Ti. Атомно-силовые изображения таких областей представлены на рис. 3.

Аналогично тому, как показано в работе [5] видно (рис. 3, а), что на поверхности формируется аналогичное покрытие с визуально более мелкими структурными элементами имеющее сопоставимые параметры шероховатости. Это означает, что при предварительном нанесении подслоя Ti скорость формирования покрытия можно увеличить, снизив дефекты поверхности исходной подложки. А в случае проведения отжига (рис. 3, б–з) структура поверхности становится качественно схожа с покрытиями осажденными на титановом подслое. Сколь либо значительная разница видна при температурах отжига 200 °С, при повышении температуры на поверхности обра-

зовываются зерна с меньшим разбросом размеров; ширина в поперечнике 70–90 нм и длиной 160–200 нм (рис. 3, *з*). Так же, как и на рисунке 2, *з* просматривается формирование упорядоченного расположения зерен по поверхности.

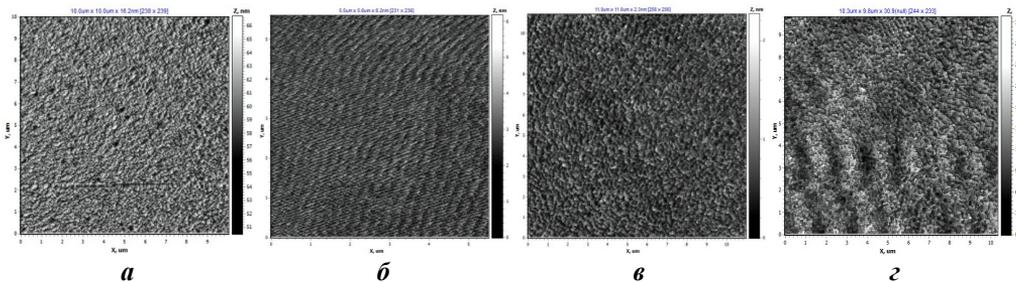


Рисунок 3. АСМ изображения поверхности структур V/Si₃N₄/Si; без отжига – (*а*), с отжигом при температуре 2000 °С – (*б*), 3000 °С – (*в*), 4000 °С – (*з*)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом структура поверхности VO_x осажденных на Si₃N₄/Si с предварительным осаждением Ti тыльного электрода и без него оказались схожи, шероховатость таких покрытий при температуре отжига более 300 °С, крайне низка и составляет 0,2 нм по площадке 100 мкм², что позволяет говорить о их идентичных свойствах и указывает на возможность, аналогичную показанной в работе [6] использовать Ti покрытия для формирования тыльных контактов сенсорных элементов, а всю структуру VO/Ti/Si₃N₄/Si в качестве термочувствительного элемента микроболометров.

Проведены исследования состава подложки и влияния температуры отжига в атмосфере кислорода на структуру и характеристики топографии пленок оксида ванадия. Показано, что процессы формирования зеренной структуры наблюдаются при температурах более 300 °С. В результате отжига пленок в атмосфере кислорода при температурах 400 °С формируются покрытия по структуре и шероховатости идентичные и не зависящие от состава подложки, что показывает принципиальную возможность получения пленок с управляемыми сенсорными свойствами и представляет направление использования данных пленок в качестве термочувствительных слоев микроболометров. Разработанные при этом системы могут найти применение при создании сенсорных микро-наносистем.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь № ГР 20211250.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Breen Th. B., Kohin M., Marshall Ch. A., Murphy R., White T. E., Leary A. R., Parker T. W. Even more applications of uncooled microbolometer sensors. Proc. SPIE. 1999; 3698:308–319.
2. Нгуен Т. Д., Занько А. И., Голосов Д. А., Завадский С. М., Мельников С. Н., Колос В. В. Электрофизические свойства пленок оксида ванадия, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления. Доклады БГУИР. 2020; 18(6): 94–102.
3. Chen S., Jianjun L., Jun D., Hong M., Hongchen W., Xinjian Y. Characterization of nanostructured VO₂ thin films grown by magnetron controlled sputtering deposition and post annealing method. Optics Express. 2009;17(26):24153–24161.
4. Влияние отжига на кристаллизацию и оптические характеристики пленок оксида ванадия / Т. Д. Нгуен, А. И. Занько, Т. К. То, Д. А. Голосов, С. Н. Мельников, В. В. Колос //

- Международная юбилейная научно-практическая конференция, посвященная 90-летию Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины (Гомель, 19–20 ноября 2020 г.) : материалы : в 3 ч. Ч. 3 / Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины ; редкол. : С. А. Хахомов (гл. ред.) [и др.]. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2020. – С. 147–151.
5. Барайшук, С. М., В. Ф. Гременок, В. В. Тульев, И. С. Ташлыков. Изучение поверхности структур металлы/кремний, приготовленных ионно-ассистированным нанесением покрытий. ФХОМ 1 (2011): 66.
6. Нгуен Т. Д., Занько А. И., Голосов Д. А. и др. Влияние отжига на структурно-фазовые и электрофизические свойства пленок оксида ванадия. Доклады БГУИР. 2021; 19(3):22–30.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТКЛИКА ТОКА КРЕМНИЕВОГО ФОТОДИОДА С *p-n*-ПЕРЕХОДОМ НА ВОЗДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А. В. Борздов¹, В. М. Борздов¹, Д. Н. Буйновский¹, А. Н. Петлицкий²

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

²⁾ ОАО «Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл», ул. Казинца, 121А, 220108 Минск

Многочастичным методом Монте-Карло проведено моделирование тока кремниевого фотодиода с *p-n*-переходом при воздействии импульсов излучения видимого диапазона пикосекундной длительности. Исследован отклик тока диода на импульсы лазерного излучения с длиной волны 532 нм и интенсивностью 5×10^{10} Вт/м².

Ключевые слова: кремниевый фотодиод; метод Монте-Карло; фототок.

SIMULATION OF CURRENT RESPONSE OF SILICON PHOTODIODE WITH *p-n*-JUNCTION ON THE EFFECT OF PULSED LASER IRRADIATION

A. V. Borzdov¹, V. M. Borzdov¹, D. N. Buinouski¹, A. N. Petlitsky²

¹⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

²⁾ JSC “Integral” – Holding Management Company, Kazintsa str. 121A, 220108 Minsk, Belarus
Corresponding author: V. M. Borzdov (borzdov@bsu.by)

Ensemble Monte Carlo simulation of current in silicon photodiode with *p-n*-junction under the effect of picosecond pulses of irradiation of visible spectrum has been performed. The diode current response on the pulses of laser radiation with 532 nm wavelength and $5 \cdot 10^{10}$ W/m² intensity has been studied.

Key words: silicon photodiode; Monte Carlo method; photocurrent.

ВВЕДЕНИЕ

Кремниевые фотодиоды, в том числе и лавинные, к настоящему времени нашли широкое применение в качестве преобразователей оптических сигналов в электрические. Полупроводниковые фотодиоды могут использоваться в качестве детекторов излучения видимого и инфракрасного диапазонов и работать как в обычном токовом режиме, так и в режиме счета фотонов [1, 2]. Большой интерес к кремниевым фото-

диодам обусловлен, в частности, широким развитием кремниевой технологии в современной микро- и нанoeлектронике, и, соответственно, возможностью интеграции таких элементов в различные микроэлектронные системы в рамках этой технологии производства интегральных микросхем.

Численное моделирование работы фотодиодов является на сегодняшний день актуальной задачей в связи с необходимостью прогнозирования электрических характеристик приборов с заданными конструктивно-технологическими параметрами, а также для оптимизации этих параметров с целью получения желаемых характеристик. Для исследования рабочих характеристик фотодиодов весьма эффективным методом является численное самосогласованное моделирование на основе многочастичного метода Монте-Карло [3–5]. 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 всех значимых процессов рассеяния носителей заряда, а также механизмов их генерации и рекомбинации. Для адекватного моделирования работы диодов при обратном смещении необходим учет физических процессов, приводящих к генерации носителей заряда в области пространственного заряда р-п-перехода. Для субмикронных приборных структур и значительных уровней легирования их рабочих областей существенным является учет процессов генерации носителей заряда, обусловленных межзонным туннелированием и лавинным умножением вследствие ударной ионизации. Также вследствие наличия дефектов в реальной кристаллической структуре кремния значительное влияние на рабочие характеристики диода может оказывать процесс генерации-рекомбинации носителей заряда через ловушки [6, 7].

В настоящей работе представлены результаты численного моделирования отклика тока кремниевого фотодиода с р-п-переходом при обратном смещении на пикосекундные импульсы лазерного излучения видимого диапазона.

МОДЕЛЬ ДИОДА С р-п-ПЕРЕХОДОМ

Схематически структура исследуемого диода представлена на рисунке 1. Размеры моделируемых областей приборной структуры следующие: расстояние между электродами $L_c = 0.35$ мкм, толщина структуры – $W_s = 0.5$ мкм. Размеры электродов полагались равными 0.1 мкм. Уровни легирования *p*- и *n*- областей акцепторной и донорной примесью соответственно, приняты равными 10^{24} м⁻³. Температура кристаллической решетки кремния при моделировании – 300 К.

Рассматриваемая диодная структура моделируется самосогласованно в рамках двумерного моделирования методом частиц, общие принципы которого изложены в [8]. Топология диода такова, что лазерное излучение направлено вдоль плоскости р-п-перехода и охватывает только область между электродами. Длительность лазерного импульса равна 1 пс. Также предполагается, что интенсив-

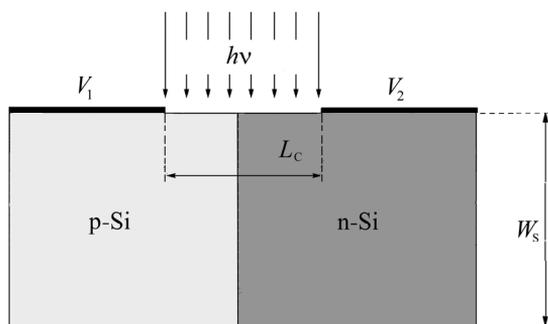


Рисунок 1. Схематическое поперечное сечение моделируемого диода

ность импульса излучения постоянна во времени и однородна в пространстве. Перенос электронов и дырок моделировался с учетом процессов рассеяния на оптических и акустических фонах, ионизированной примеси, плазмонах, а также процессов оптической генерации и ударной ионизации. Также в численную модель переноса были включены процессы генерации-рекомбинации в соответствии с моделями, описанными в [6, 7, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены зависимости плотности тока диода от времени при облучении одиночным пикосекундным импульсом лазерного излучения для нескольких значений обратного напряжения между электродами, а именно 5, 7 и 10 В. Длина волны излучения составляет 532 нм. Интенсивность излучения – $5 \cdot 10^{10}$ Вт/м². Предполагается, что лазерное излучение включается в момент времени $t = 1$ пс. До начала воздействия излучения устанавливался стационарный режим переноса носителей заряда в диоде при заданном обратном смещении на электродах с величиной обратного тока, равной значению темнового тока.

Из рисунка 2 следует, что для рассматриваемой структуры время затухания фототока после окончания воздействия излучения, за которое устанавливается темновое значение тока, составляет порядка 3 пс. С ростом обратного смещения в рассматриваемом диапазоне напряжений время затухания тока незначительно уменьшается, что связано с увеличением напряженности поля и скорейшей экстракцией носителей заряда из области пространственного заряда. Как показали проведенные расчеты, скорость затухания тока после воздействия излучения в диодах с *p-n*-переходом при обратном смещении выше, чем в кремниевых диодных структурах металл-полупроводник-металл, рассмотренных нами ранее в [10], и существенно выше, чем в детекторах на основе субмикронных КНИ-МОП-транзисторов, рассмотренных в [11].

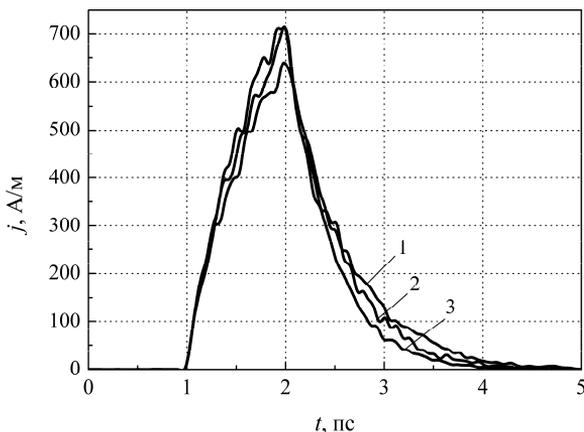


Рисунок 2. Зависимость плотности тока диода от времени при обратном смещении и облучении пикосекундным импульсом с длиной волны 532 нм.

Кривая 1 соответствует величине обратного смещения 5 В, кривая 2 – 7 В, кривая 3 – 10 В.

Объяснить это можно тем, что в области пространственного заряда *p-n*-перехода, при заданном расстоянии между электродами и для рассмотренного диапазона напряжений устанавливается достаточно высокая напряженность электрического поля, способствующая скорейшей экстракции сгенерированных носителей заряда из рабочей области прибора. При этом следует отметить, что для рассмотренных уровней легирования и напряжений на электродах не наблюдается значительного лавинного умножения носителей заряда вследствие ударной ионизации, что в других условиях могло бы привести к пробоем *p-n*-перехода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью численного моделирования на основе многочастичного метода Монте-Карло исследован отклик тока кремниевого фотодиода с p - n -переходом при воздействии пикосекундного импульса лазерного излучения интенсивностью $5 \cdot 10^{10}$ Вт/м² с длиной волны 532 нм. Результаты расчетов позволяют заключить, что меньшее время затухания тока по сравнению с такими фоточувствительными структурами, как фотодетекторы на основе кремниевых структур металл-полупроводник-металл и КНИ-МОП-транзисторов, обусловлено наличием достаточно сильного электрического поля в области пространственного заряда p - n -перехода и невысоким уровнем лавинного умножения электронов и дырок при заданных уровнях легирования рабочих областей и величинах обратного смещения на электродах диода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Филачев, А. М. Твердотельная фотоэлектроника. Фотодиоды / А. М. Филачев, И. И. Таубкин, М. А. Трищенко. – М.: Физматкнига, 2011. – 448 с.
2. Capasso, F. Physics of avalanche photodiodes / F. Capasso: In «Semiconductors and semimetals (Lightwave communication technology, vol 22, Part D. Photodetectors)» / ed. by R. K. Willardson and A. C. Beer. – Orlando, Academic Press, 1985. – Ch. 1. – P. 2–168.
3. Moglestue, C. Monte Carlo simulation of semiconductor devices / C. Moglestue. – Springer, 1993. – 334 p.
4. Full-band Monte Carlo simulations of photo excitation in silicon diode structures / S. Aboud [et al.] // *Semicond. Sci. Technol.* — 2004. — V. 19. — P. S301–S303.
5. 2D Monte Carlo simulation of silicon waveguide-based single-photon avalanche diode for visible wavelengths / S. Yanikgonul [et al.] // *Optics Express.* — 2018. — V. 26, № 12. — P. 15232–15246.
6. A new analytical diode model including tunneling and avalanche breakdown / G.A.M. Hurkx [et al.] // *IEEE Trans. Electron Devices.* — 1992. — V. 39, № 9. — P. 2090–2098.
7. Hurkx, G. A. M. A new recombination model for device simulation including tunneling / G. A. M. Hurkx, D. B. M. Klaassen, M. P. G. Knuvers // *IEEE Trans. Electron Devices.* — 1992. — V. 39, № 2. — P. 331–338.
8. Hockney, R. W. Computer simulations using particles / R. W. Hockney, J. W. Eastwood — McGraw-Hill, New York, 1981. — 640 p.
9. Jiao, Y. Comparison of band-to-band tunneling models in Si and Si-Ge junctions / Y. Jiao [et al.] // *Journal of Semiconductors.* — 2013. – V. 34, № 9. — P. 092002-1–092002-5.
10. Моделирование методом Монте-Карло кремниевого фотодетектора со структурой металл-полупроводник-металл / А.В. Борздов, В.М. Борздов // *Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ-2021): матер. 14-й Междунар. конф., посвящ. 100-летию Белорус. гос. ун-та, Минск, Беларусь, 21—24 сент. 2021 г. / редкол.: В.В. Углов (гл. ред.) [и др.]. — Минск: БГУ, 2021. — С. 23–25.*
11. Borzdov, A.V. Monte Carlo simulation of picosecond laser irradiation photoresponse of deep submicron SOI MOSFET / A.V. Borzdov, V.M. Borzdov, V.V. Vyurkov // *Proc. SPIE.* — 2022. — V. 12157. — P. 121570Y-1–121570Y-6.

СПЕКТРЫ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ПЛЕНОК НЕГАТИВНОГО ФОТОРЕЗИСТА NFR 016 D4

Д. И. Бринкевич¹, В. С. Просолович¹, В. В. Колос², О. А. Зубова²

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

²⁾ *ОАО «Интеграл» - управляющая компания холдинга «Интеграл», ул. Казинца, 121А, 220108 Минск, Беларусь*

Исследованы спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок негативного новолачного фоторезиста NFR 016 D4 нанесенных на пластины монокристаллического кремния методом центрифугирования. При волновых числах ниже 1600 см^{-1} наблюдалось возрастание фонового поглощения структур фоторезист/Si, обусловленное проникновением зондирующего поля в кремниевую подложку и процессами рассеяния/отражения на границе раздела фоторезист/Si. Наиболее интенсивной является полоса при 812 см^{-1} , обусловленная внеплоскостными колебаниями C-H связей паразамещенного кольца. Установлена асимметричность силового поля ароматического кольца в фоторезистивной пленке. Показано, что концентрация OH-групп возрастает по мере приближения к границе раздела ФР/Si. При увеличении толщины пленки фоторезиста NFR 016 D4 наблюдалось перераспределение интенсивностей полос, обусловленных валентными колебаниями ароматического кольца. Проведено сравнение спектров нарушенного полного внутреннего отражения новолачных фоторезистов ФП9120 и NFR 016 D4.

Ключевые слова: негативный новолачный фоторезист; нарушенное полное внутреннее отражение; позитивный фоторезист; колебания углеродного скелета ароматического кольца.

ATTENUATED TOTAL REFLECTION SPECTRA OF NFR 016 D4 NEGATIVE PHOTORESIST FILMS

D. I. Brinkevich¹, V. S. Prosolovich¹, V. V. Kolos², O. A. Zubova²

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

²⁾ *JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» holding managing company, 121A Kazintsya st., 220108 Minsk, Belarus*

Corresponding author: V. S. Prosolovich (prosolovich@bsu.by)

The spectra of the attenuated total reflection (ATR) of films of negative novolach photoresist NFR 016 D4 deposited on single-crystal silicon wafers by centrifugation have been studied. At wave numbers below 1600 cm^{-1} , an increase in the background absorption of photoresist/Si structures was observed due to the penetration of the probing field into the silicon substrate and scattering/reflection processes at the photoresist/Si interface. The band at 812 cm^{-1} is the most intense, due to out-of-plane oscillations of the C-H bonds of the parasubstituted ring. The asymmetry of the aromatic ring force field in a photoresistive film has been established. It is shown that the concentration of OH groups increases as it approaches the FR/Si interface. With an increase in the thickness of the NFR 016 D4 photore-

sist film, a redistribution of the band intensities due to valence vibrations of the aromatic ring was observed. A comparison of the ATR spectra of novolach photoresists FP9120 and NFR 016 D4 was carried.

Key words: negative photoresist; attenuated total reflection; positive photoresist; vibrations of the carbon skeleton of the aromatic ring.

ВВЕДЕНИЕ

Фоторезисты (ФР) серии NFR (производитель JSR, Токуо, Япония) являются химически усиленными негативными резистами на основе новолачной смолы. Они применяются в процессах взрывной (lift off-технология) литографии, поскольку способны обеспечивать изображения с отрицательным наклоном боковых стенок резиста. ФР этой серии оптимизированы для экспонирования I -линией. Взрывная литография широко применяется при формировании металлических токопроводящих дорожек на полупроводниковых подложках, где использование химического или плазменного травления является нежелательным или несовместимым с технологией или материалами (например, арсенидом галлия).

Целью настоящей работы являлось исследование спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) пленок фоторезиста NFR 016 D4, нанесенных на пластины монокристаллического кремния методом центрифугирования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки негативного фоторезиста NFR 016 D4 толщиной 3,5 и 5,2 мкм наносились на поверхность Si методом центрифугирования. В качестве подложек использовались пластины (диаметром 100 мм) монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111). После формирования пленки фоторезиста (ФР) на рабочей стороне пластины проводилась её сушка при температуре 90 °С. Толщина пленок ФР контролировалась с помощью конфокального микроскопа MicroProof 200 по 5 фиксированным точкам, расположенным на двух взаимно перпендикулярных диаметрах на каждой пластине. Спектры НПВО структур фоторезист-кремний в диапазоне $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ регистрировались при комнатной температуре ИК-Фурье спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH). Разрешение составляло 2 см^{-1} , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры НПВО пленок негативного новолачного фоторезиста марки NFR 016 D4 разной толщины представлены на рис. 1. Экспериментальные значения частот полос ИК-поглощения функциональных групп NFR 016 D4 и особенности их поведения при увеличении толщины пленки приведены в таблице.

Наиболее интенсивной в спектре НПВО негативного новолачного ФР NFR 016 D4 является полоса с максимумом при 812 см^{-1} , обусловленная внеплоскостными колебаниями C-H связей паразамещенного кольца [2]. С другой стороны, полоса 774 см^{-1} , связанная с такими же колебаниями ортозамещенного кольца, едва заметна на фоне шумов, что отличает спектры НПВО негативного новолачного фоторезиста NFR 016 D4 от аналогичных спектров позитивного новолачного фоторезиста ФП9120 (рис. 2). В позитивном ФР интенсивности полос орто- и паразамещенного кольца сравнимы. Кроме того, в отличие от позитивного фоторезиста ФП9120 в спектре негативного фоторезиста NFR 016 D4 отсутствуют полосы, обусловленные

валентными колебаниями CH_3 -группы. Это указывает на отсутствие в NFR 016 D4 метильных групп в качестве заместителей. С другой стороны, полоса 2920 см^{-1} , обусловленная асимметричными валентными колебаниями мостиковых CH_2 -групп, в NFR 016 D4 более интенсивна, чем в ФП9120. В NFR 016 D4 кроме того наблюдались интенсивные полосы в диапазоне $\nu = 890\text{--}1070 \text{ см}^{-1}$, которые слабо выражены в спектрах позитивного ФР.

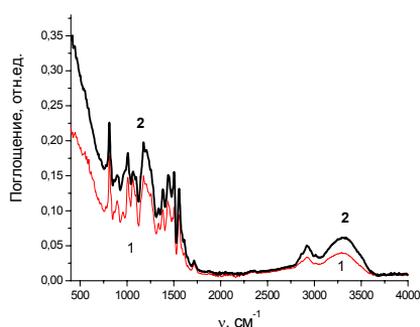


Рисунок 1. Спектры НПВО пленок фоторезиста NFR 016 D4 толщиной 5,2 (1) и 3,5 мкм (2)

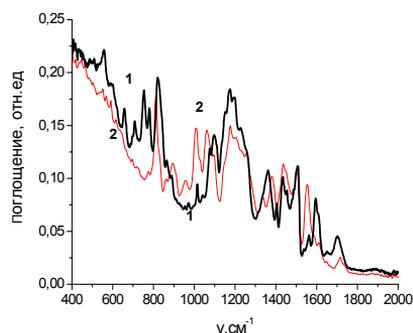


Рисунок 2. Спектры НПВО пленок фоторезистов NFR 016 D4 (1) и ФП9120 (2) толщиной 5 мкм

Следует обратить внимание на различие спектров НПВО фоторезистов ФП9120 и NFR 016 D4 в области пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца – полосы 1556 и 1607 см^{-1} (рис. 2). В негативном фоторезисте NFR 016 D4 доминирует полоса 1556 см^{-1} , а 1607 см^{-1} едва заметна на фоне шумов. Такое соотношение полос имеет место при резко асимметричном силовом поле ароматического кольца. В спектрах ФП9120 наблюдается противоположная картина – интенсивность полосы 1607 см^{-1} существенно выше интенсивности 1556 см^{-1} , т.е. силовое поле в ароматическом кольце позитивного фоторезиста симметрично.

При волновых числах ниже 1600 см^{-1} наблюдается возрастание фонового поглощения структур ФР/Si, которое более выражено в тонкой пленке. В спектрах НПВО пленок ФР, отделенных от кремния, существенного роста фонового поглощения не наблюдалось. Этот эффект обусловлен проникновением зондирующего поля в кремниевую подложку и рассеянием/отражением на границе раздела ФР/Si. Как известно [3], при измерении НПВО эффективная глубина проникновения зондирующего излучения в фоторезистивную пленку ($d_{\text{эф}}$) составляет порядка половины длины волны λ . При волновых числах $\nu < 1600 \text{ см}^{-1}$ $d_{\text{эф}}$ становится сравнимой с толщиной тонкой пленки, зондирующее излучение достигает границы раздела ФР/Si и частично проникает в подложку. В этом случае необходимо учитывать поглощение в кремниевой подложке и эффекты на границе раздела.

В спектрах фоторезиста NFR 016 D4 интенсивность полос в диапазоне $\nu = 2800\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$, обусловленных связанными валентными колебаниями групп OH и CH_2 , снижалась при увеличении толщины пленки (рис. 1). Это свидетельствует о том, что концентрация OH-групп по толщине пленки фоторезиста неоднородна и возрастает по мере приближения к границе раздела ФР/Si. В позитивном фоторезисте ФП9120 такого эффекта не наблюдалось [8].

**Экспериментальные значения частот ИК-поглощения функциональных групп
в негативном фоторезисте NFR 016 D4**

Энергетическое положение	Интенсивность	Функциональная группа, тип колебаний	Примечание
551 см ⁻¹ 569 см ⁻¹ 591 см ⁻¹ 615 см ⁻¹	Очень слабые	Нет данных	Проявляются только в толстых пленках
774 см ⁻¹	слабая	Внеплоскостные колебания С-Н связей орто- и пара-замещенного кольца [4]	
812 см ⁻¹	сильная		
862 см ⁻¹	слабая		
895 см ⁻¹	средняя	Нет данных	Широкая, усиливается при увеличении толщины слоя
958 см ⁻¹	слабая	Нет данных	Усиливается при увеличении толщины слоя
1009 см ⁻¹	сильная	Колебания С-С связей [2]	
1064 см ⁻¹	сильная	Нет данных	Интенсивность растет ~ в 2 раза при увеличении толщины слоя
1097 см ⁻¹	слабая	валентные колебания Si-O связей в кремнии [5]	
1176 см ⁻¹	сильная	валентные колебания С-О и Si-O связей в кислородных преципитатах в кремнии [5]	Широкая полоса с тремя максимумами
1204 см ⁻¹			
1256 см ⁻¹			
1338 см ⁻¹	слабая	Нет данных	
1381 см ⁻¹	средняя	Деформационные плоскостные колебания ОН связей [6]	
1436 см ⁻¹	средняя	валентные колебания ароматического кольца, связанные с мостиком [6]	
1503 см ⁻¹	сильная	валентные колебания ароматического кольца [6]	
1556 см ⁻¹	сильная	Пульсационные колебания углеродного скелета ароматического кольца [7]	
1607 см ⁻¹	слабая		
1717 см ⁻¹	слабая	С=О валентные колебания в сложных ароматических эфирах [7, 8]	
~2875 см ⁻¹	слабая	симметричные валентные колебания СН ₂ -групп [7,9]	
2920 см ⁻¹	средняя	асимметричные валентные колебания СН ₂ -групп [7,9]	2 максимума
~3012 см ⁻¹	слабая	валентные колебания СН групп [1]	
3291 см ⁻¹	средняя	О-Н валентные колебания, водородная связь [1]	Широкая, в тонком ФР интенсивность выше ~ в 2 раза

При увеличении толщины пленки фоторезиста NFR 016 D4 наблюдалось перераспределение интенсивностей ряда полос. Так в толстой пленке интенсивность полосы 1439 см^{-1} выше интенсивности полосы 1503 см^{-1} , а в тонкой пленке имело место обратное соотношение (рис. 1). Отметим, что полоса 1503 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями ароматического кольца, а 1439 см^{-1} – с такими же колебаниями, связанными с CH_2 мостиком между ароматическими кольцами [2]. Это позволяет заключить, что с увеличением толщины пленки возрастает количество ароматических колец в молекулах новолачной смолы. При увеличении толщины фоторезистивной пленки NFR 016 D4 наблюдалось смещение максимума полосы 1439 см^{-1} в низкоэнергетичную область на 4 см^{-1} . Причина этого до конца не ясна и может быть связана с принципиально разными процессами. Во-первых, уменьшение частоты колебаний может быть обусловлено изменением угла мостиковой $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ связи между фенольными фрагментами, обусловленным деформацией пленки в процессе роста [10]. Изменение частоты колебаний $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ мостиковой группы может быть обусловлено и химической модификацией ее структуры. Например, в работе [11] авторы отмечали возможность сшивания новолачной смолы по $-\text{CH}_2-$ фрагментам.

Наиболее сильно при увеличении толщины пленки растет интенсивность полосы с максимумом при 1064 см^{-1} . В толстой пленке эта полоса сравнивается по интенсивности с полосой при 1009 см^{-1} , обусловленной колебаниями $\text{C}-\text{C}$ связей. Также существенно возросла интенсивность полос с максимумами при 895 и 958 см^{-1} . К сожалению, природа этих полос окончательно не установлена, что не позволяет провести полноценный анализ их поведения. Интенсивность остальных полос поглощения при увеличении толщины пленки практически не изменялась.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при волновых числах ниже 1600 см^{-1} наблюдается возрастание фонового поглощения структур фоторезист/Si, обусловленное проникновением зондирующего поля в кремниевую подложку и процессами рассеяния/отражения на границе раздела фоторезист/Si. Наиболее интенсивной является полоса при 812 см^{-1} , обусловленная внеплоскостными колебаниями $\text{C}-\text{H}$ связей паразамещенного кольца. Установлена асимметричность силового поля ароматического кольца в фоторезистивной пленке. Показано, что концентрация OH групп возрастает по мере приближения к границе раздела ФР/Si. При увеличении толщины пленки фоторезиста NFR 016 D4 наблюдалось перераспределение интенсивностей полос, обусловленных валентными колебаниями ароматического кольца и смещение максимума полосы 1439 см^{-1} , связанной с CH_2 мостиком, в низкоэнергетичную область на 4 см^{-1} , что может быть обусловлено сшиванием молекул новолачной смолы по CH_2 мостику.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Processes Induced in DLC/Polyimide Structures by Irradiation with 60Co γ -Rays / A. A. Kharchenko [et al.] // High Energy Chemistry. – 2022. – V. 56, № 5. – P. 354–362.
2. Modification of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films beyond the Region of Implantation of B^+ Ions / S. D. Brinkevich [et al.] // High energy chemistry. – 2020. – V.54, № 5. – P.342–351.
3. Brinkevich, S. D. Modification of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films by the Implantation of Antimony Ions / S. D. Brinkevich, D. I. Brinkevich, V. S. Prosolovich // Russian Microelectronics. – 2021. – V.50, №.1 – P. 33–38.
4. Poljansek, I. Characterization of Phenol–Urea–Formaldehyde Resin by Inline FTIR Spectroscopy / I. Poljansek, U. Sebenik, M. Krajnc // Journal of Applied Polymer Science. – 2006 – V. 99, – P. 2016–2028.

5. Спектры нарушенного полного внутреннего отражения азотированных структур SiO₂/Si / В. Б. Оджаяев [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022. – Т. 89, № 4. – С. 498–504.
6. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М: Мир, Бином; 2006. – 438 с.
7. Тарасевич, Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. / Б. Н. Тарасевич, – М: МГУ; 2012, – 54 с.
8. Brinkevich, S. D. Radiation-Induced Processes in Diazoquinone–Novolac Resist Films under Irradiation with ⁶⁰Co γ -Rays / S. D. Brinkevich [et al.] // High Energy Chemistry. – 2021. – V. 55, №. 1 – P. 65–74.
9. Спектры НПВО имплантированных ионами бора пленок диазохинонноволочного фоторезиста на кремнии / В. С. Просолович, Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, Е. В. Гринюк, Ю. Н. Янковский // «Взаимодействие излучений с твердым телом». Материалы 13 межд. конф. Минск. 30.09-3.10.2019. – Мн., Изд. Центр БГУ, 2019. – С.169–171.
10. Brinkevich, S. D. Modification of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films by the Implantation of Antimony Ions / S. D. Brinkevich, D. I. Brinkevich, V. S. Prosolovich // Russian Microelectronics. – 2021. – V. 50, N.1 – P. 33–38.
11. DNQ-novolac photoresist revisited: 1H and 13C NMR evidence for a novel photoreaction mechanism / Debmalaya Roy [et al.] // Magnetic resonance in chemistry. – 2003. – V. 41. – P. 84–90.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК НА КРЕМНИИ

**Д. И. Бринкевич¹, В. С. Просолович¹, Ю. Н. Янковский¹, В. Ф. Колос²,
О. А. Зубова², С. А. Вабищевич³, Н. В. Вабищевич³**

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

²⁾ *ОАО «Интеграл» - управляющая компания холдинга «Интеграл»,
ул. Казинца, 121А, 220108 Минск, Беларусь*

³⁾ *Полоцкий государственный университет, ул. Блохина, 29, 211440, Новополоцк, Беларусь,
e-mail: vabser@tut.by*

Исследованы оптические и прочностные свойства пленок полиимида PI-2610, нанесенных на поверхность пластин монокристаллического кремни методом центрифугирования. Установлено, что они ведут себя как упругопластические материалы. Микротвердость пленки, измеренная при нагрузке 2 г, составляла ~ 0,5 ГПа. В спектре нарушенного полного внутреннего отражения полиимида PI-2610 присутствуют полосы колебаний 5-членного кольца и валентных колебаний групп C-N_{st} и CO-C_{st}. Наиболее интенсивной полосой в спектре нарушенного полного внутреннего отражения является полоса деформационных колебаний C-H с максимумом при 734 см⁻¹. Полоса при ~ 1700 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями двойной связи C=O, имеет два близкорасположенных максимума при 1706 и 1692 см⁻¹, что свидетельствует о двух вариантах силового поля вокруг связи C=O. Обнаружено присутствие в спектрах полиимида PI-2610 гидроксильных O-H групп, обусловленных присутствием остаточной воды в структуре полиимида.

Ключевые слова: жертвенный слой; жидкие композиции; полиимид; микротвердость; нарушенное полное внутреннее отражение; адгезия.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF POLYIMIDE FILMS ON SILICON

D. I. Brinkevich¹, V. S. Prosolovich¹, Y. N. Yankovski¹, V. F. Kolos²,
O. A. Zubova², S. A. Vabishchvich³, N. V. Vabishchvich³

¹) *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

²) *JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company, 121A Kazintsa Street, 220108, Minsk, Belarus*

³) *Polotski State University, Blohina str. 29, 211440 Novopolotsk, Belarus*

Corresponding author: V. S. Prosolovich (prosolovich@bsu.by)

Optical and strength properties of polyimide PI-2610 films deposited on the surface of single-crystal silicon wafers by centrifugation are investigated. It has been established that they behave like elastoplastic materials. The microhardness of the film measured at a load of 2 g was ~ 0.5 GPa. In the spectrum of the polyimide PI-2610, there are bands of vibrations of the 5-membered ring and valence vibrations of the C-Th and CO-Sv groups. The most intense band in the spectrum of the ATR is the band of deformation vibrations C-H with a maximum at 734 cm^{-1} . The band at $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$, caused by valence vibrations of the C=O double bond, has two closely spaced maxima at 1706 and 1692 cm^{-1} , which indicates two variants of the force field around the C=O bond. The presence of hydroxyl O-H groups in the spectra of polyimide PI-2610 was detected due to the presence of residual water in the polyimide structure.

Key words: sacrificial layer; liquid compositions; polyimide; microhardness; disturbed total internal reflection; adhesion.

ВВЕДЕНИЕ

Полиимидные плёнки при производстве изделий микроэлектроники используются в качестве жертвенного слоя. В ней путём плазменного травления через жёсткую маску вскрываются контакты к слоям, которые находятся под полиимидом. Затем на пленку наносятся необходимые слои (например, диэлектрики, такие как нитрид или оксид кремния, металлы), создаётся топологический рисунок. Далее удаление полиимиды происходит в кислородной плазме, и сформированная на нём многослойная структура как бы повисает в воздухе, держась за подложку только в местах контактов к нижележащим слоям. Такая подвесная конструкция необходима для ряда изделий микроэлектроники, например, для неохлаждаемых фотоприёмных устройств (микроболометров), которые используются в тепловизионных системах. Целью настоящей работы являлось исследование оптических и прочностных свойств пленок на основе полиамида.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки полиимиды PI-2610 толщиной 2,5 мкм наносились на поверхность Si методом центрифугирования. В качестве подложек использовались пластины (диаметром 100 мм) монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111). Сушка пленки проводилась при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере N_2 . Имидизация выполнялась при $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Микроиндентирование осуществлялось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике [1]. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах 1–50 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. Погрешность измерений

микротвердости (H) составляла 2,5 % (с доверительной вероятностью 0,95). Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) регистрировались при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ИК-Фурье спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH). Разрешение составляло не хуже 2 см^{-1} , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При нагрузке 1 г до 60 % отпечатков после снятия нагрузки частично или полностью восстанавливались, уменьшаясь в размерах или полностью исчезали. Однако уже при нагрузке 5 г эффект восстановления отпечатка не столь выражен – имело место только искажение формы отпечатка. Форма отпечатков индентора в полиимидной пленке на кремнии была схожа с отпечатками, наблюдавшимися в других полимерных пленках на кремнии (полиметилметакрилат [3] и диазохинонноволачные фоторезисты [4]). После снятия нагрузки форма отпечатков бочковидная для всех нагрузок, что свидетельствует о наличии в пленке растягивающих напряжений, образующихся при сушке пленки. Параллельно сторонам отпечатка наблюдались навалы сферической формы, обусловленные выносом (выдавливанием) материала из-под индентора. На фоне навалов наблюдались темные замкнутые линии по форме близкие к концентрическим окружностям. Предположительно это складки на поверхности навалов. Трещин в углах отпечатков не наблюдалось. Полученные экспериментальные данные указывают на упругопластический характер деформации пленок полиимида PI-2610.

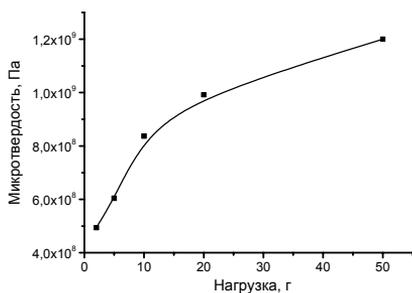


Рисунок 1. Зависимость микротвердости от нагрузки для пленок полиимида PI-2610/кремний

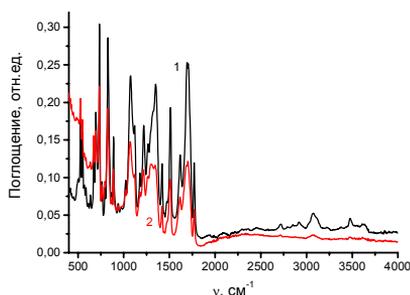


Рисунок 2. Спектры НПВО пленок полиимида PI-2610 (1) и структур PI/Si (2)

Зависимость восстановленной микротвердости от нагрузки для структур полиимид PI-2610/кремний представлена на рис. 1. Когда глубина проникновения индентора не превышает половины толщины пленки (нагрузка 2 г), значения микротвердости, соответствующие истинной микротвердости полиимида PI-2610, составляли $\sim 0,5$ ГПа. При увеличении нагрузки начинает сказываться влияние твердой кремниевой подложки и микротвердость возрастает. Особенно резкий рост микротвердости наблюдается при приближении и пересечении индентором границы раздела полиимид/кремний. В исследованной пленке индентор достигал границы раздела полиимид/кремний при нагрузке 5 г, при этой же нагрузке начинался существенный рост измеряемой микротвердости. Отметим, что адгезия полиимидной пленки

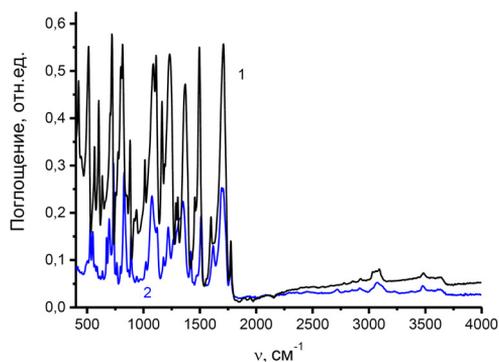


Рисунок 3. Спектры НПВО пленок полиимида PI-2610 (1) и полиимида марки каптон (2)

максимума при 1349 см^{-1} в PI/Si присутствует также широкий максимум при $\sim 1250\text{ см}^{-1}$. Вероятнее всего, он обусловлен влиянием кремниевой подложки. Известно [5], что в спектрах НПВО кремния наблюдается полоса с максимумом при $\sim 1240\text{ см}^{-1}$, связанная с образованием комплексов Si_xO_y у поверхности кремния. Как известно [2], эффективная глубина проникновения поля в исследуемый образец при НПВО ($d_{\text{эф}}$) составляет $\sim 0,5$ длины волны зондирующего излучения. При частоте $\sim 1200\text{ см}^{-1}$ $d_{\text{эф}} \sim 4,5\text{ мкм}$, что превышает толщину пленки полиимида PI-2610.

С эффектом проникновения зондирующего поля в кремниевую подложку связан также эффект подъема фона спектра НПВО структуры PI/Si при волновых числах менее 800 см^{-1} . Более низкая интенсивность спектра структуры PI/Si по сравнению со спектром пленки PI обусловлена условиями измерений – более слабым прижимом структуры PI/Si к источнику излучения. Это приводит к возникновению воздушного зазора между образцом и источником излучения и, соответственно, к увеличению рассеяния в этом зазоре.

Спектр НПВО фоторезистивной пленки PI-2610 близок к спектру пиррола, однако отличается от спектра полиимида марки каптон (рис. 3). Как и в пирроле, в спектре полиимида PI-2610 присутствуют полосы колебаний 5-членного кольца ($1511, 1474$ и 1419 см^{-1}) и валентных колебаний группы CO-C_{st} ($1014, 1048$ и 1074 см^{-1}) [6]. Наиболее интенсивной полосой в спектре НПВО (как и в пирроле) является полоса деформационных колебаний C-H с максимумом при 734 см^{-1} . Полосы в диапазоне $1200\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ ($1266, 1319$ и 1349 см^{-1}) связаны с валентными колебаниями связи C-N_{st} [7]. Валентными асимметричными колебаниями двойной связи C=O в имидном цикле обусловлена полоса при $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ [6, 8]. Она имеет два близкорасположенных максимума – 1706 и 1692 см^{-1} (рис. 3), что свидетельствует о двух вариантах силового поля вокруг связи C=O. Не исключено, что это обусловлено двумя разными (несимметричными) положениями этой связи в имидном кольце. Полос с максимумами при $\sim 3400\text{ см}^{-1}$, присущих валентным колебаниям N-H связей в пирроле и лактамах, в спектрах НПВО полиимидной композиции PI-2610 не наблюдалось.

В спектре НПВО PI-2610 присутствует полоса с максимумом при 3077 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями C-H связей имидного кольца. Отметим, что аналогичная полоса, наблюдавшаяся в спектрах каптона (рис. 3), обладала 3 максимумами, что указывает на 3 разных несимметричных положения этой связи в струк-

PI-2610 к кремнию низкая – пленка достаточно легко отделяется от поверхности пластины. На рис. 2 приведены спектры НПВО пленки полиимида PI-2610 на кремнии (PI/Si) и этой же пленки, отделенной от кремниевой пластины (пленка PI). Оба спектра в большинстве спектральных диапазонов совпадают.

Исключение составляет только полоса в диапазоне $1240\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, которая в пленках PI и PI/Si имеет заметные отличия. Так в пленке PI имеется ярко выраженный максимум при 1349 см^{-1} , в то время как в PI/Si наблюдается два максимума одинаковой интенсивности. Кроме

туре каптона [9]. Наблюдался также ряд слабых полос с максимумами при 2916, 2851, 2792 и 2720 см^{-1} , обусловленных асимметричными и симметричными валентными колебаниями CH_2 и CH_3 групп. Первые две полосы этой группы связаны с колебаниями С-Н связей в метоксигруппе. Следует также отметить наличие в спектре НПВО полос, обусловленных валентными колебаниями свободных (3630 см^{-1}) и связанных водородной связью (3490 см^{-1}) гидроксильных О-Н групп (рис. 3). Соотношение интенсивностей этих полос указывает на преобладание связанных гидроксильных групп в структуре полиимида. Аналогичные полосы в полиимиде марки каптон наблюдались в работе [9] и были обусловлены присутствием остаточной воды в структуре полиимида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что пленки полиимидной композиции (полиимида PI-2610) ведут себя как упругопластические материалы. Микротвердость пленки полиимида PI-2610 составляет $\sim 0,5$ ГПа. В спектре НПВО полиимида PI-2610 присутствуют полосы колебаний 5-членного кольца (1511, 1474 и 1419 см^{-1}) и валентных колебаний групп С- N_{st} (1266, 1319 и 1349 см^{-1}) и СО- C_{st} (1014, 1048 и 1074 см^{-1}). Наиболее интенсивной полосой в спектре НПВО (как и в пирроле) является полоса деформационных колебаний С-Н с максимумом при 734 см^{-1} . Полоса при ~ 1700 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями двойной связи С=О, имеет два близкорасположенных максимума при 1706 и 1692 см^{-1} , что свидетельствует о двух вариантах силового поля вокруг связи С=О. В спектрах полиимида PI-2610 наблюдались полосы колебаний свободных (3630 см^{-1}) и связанных водородной связью (3490 см^{-1}) гидроксильных О-Н групп, обусловленных присутствием остаточной воды в пленке полиимидной композиции. При волновых числах менее 800 см^{-1} наблюдается увеличение фонового поглощения структуры PI/Si, обусловленное проникновением зондирующего поля в кремниевую подложку. Проведено сравнение спектров НПВО полиимида PI-2610 со спектрами пиррола и полиимида марки каптон.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Бринкевич Д. И. Физико-механические свойства эпитаксиальных слоев GaP / Д. И. Бринкевич, Н. В. Вабищевич, С. А. Вабищевич // Вестник Полоцкого университета. Серия С. – 2010. – № 9. – С.92–97.
2. Modification of diazoquinone–novolac photoresist films beyond the region of implantation of B^+ ions / S. D. Brinkevich [et al.] // High energy chemistry. – 2020. – V.54, № 5. – P.342–351.
3. Микротвердость структур полимер–кремний / Н. В. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого университета. Серия С. – 2009. – № 9. – С.97–102.
4. Прочностные свойства структур фоторезист-кремний, γ -облученных и имплантированных ионами B^+ и P^7 / С. А. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С.–2016. – № 12. – С.30–36.
5. Growth oxygen-containing defects in silicon grown in a weak vertical magnetic field / D. I. Brinkevich [et al.] // Russian Microelectronics – 2011. – V.40, № 4. – P.290–293.
6. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
7. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер – М: Мир, Бином; 2006. 438 с.
8. Исследование молекулярной ориентации в поверхностных слоях полиимидных пленок методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения в области основных колебательных полос / И. В. Хейнонен [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1998. – Т.40, № 9. – С.1526–1530.
9. Processes Induced in DLC/Polyimide Structures by Irradiation with ^{60}Co γ -Rays / A. A. Kharchenko [et al.] // High Energy Chemistry. – 2022. – V. 56, N 5. – P. 354–362.

ДИНАМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА НЕСОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИК/СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК

С. Б. Вахрушев¹, Ю. А. Бронвальд¹, К. А. Петрухно¹,
А. В. Филимонов^{2,3}, И. П. Раевский⁴

¹⁾ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Политехническая ул., 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

²⁾ Академический университет им. Ж.И. Алферова РАН,
ул. Хлопина, 8, 194021 Санкт-Петербург, Россия

³⁾ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Политехническая ул., 29, 195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: filimonov@rphf.spbstu.ru

⁴⁾ Южный Федеральный Университет, ул. Б. Садовая, 105/42 344006 г Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: igorraevsky@gmail.com

Твердые растворы антисегнетоэлектрик/сегнетоэлектрик (АСЭ/СЭ) и релаксор/антисегнетоэлектрик характеризуются существованием большого числа модулированных, в частности несоизмерных фаз. Принципиальным является вопрос о природе таких состояний. В работе приведены результаты систематического изучения критической динамики $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) и $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3)_x$ (PMN-PSN) с использованием неупругого и диффузного рассеяния рентгеновского (синхротронного) излучения. Показано, что все многообразие возникающих структур может быть объяснено существованием двух мягких мод в центре и М-точке Зоны Бриллюэна с поперечной акустической модой.

Ключевые слова: антисегнетоэлектрик; мягкие моды; рассеяние синхротронного излучения.

DYNAMIC ORIGIN OF THE INCOMMENSURATE PHASES IN THE ANTIFERROELECTRIC/FERROELECTRIC SOLID SOLUTION

S. B. Vakhrushev¹, Yu. A. Bronwald¹, K. A. Petroukhno¹,
A. V. Filimonov^{2,3}, I. P. Raevsky⁴

¹⁾ Ioffe Institute Polytekhnicheskaya str. 26 194021 St. Petersburg, Russia

²⁾ Alferov University, Khlopina str. 8 194021 St. Petersburg, Russia

³⁾ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
Polytekhnicheskaya str. 29 195251 St. Petersburg, Russia

⁴⁾ Southern Federal university, Bolshaya Sadovaya Str., 105/42, 344006, Rostov-on-Don, Russia
Corresponding author: S. B. Vakhrushev (s.vakhrushev@mail.ioffe.ru)

Antiferroelectric/ferroelectric (AFE/FE) and relaxor/antiferroelectric solid solutions are characterized by the existence of a large number of modulated, in particular, incommensurate phases. The question of the nature of such states is fundamental. The paper presents the results of a systematic study of the critical dynamics of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) and $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3)_x$ (PMN-PSN) using inelastic and diffuse X-ray (syn-

chrotron) scattering. It is shown that the entire variety of emerging structures can be explained by the existence of two soft modes at the center and M-point of the Brillouin zone with a transverse acoustic mode.

Key words: antiferroelectric; relaxor; modulated structures; synchrotron radiation scattering.

ВВЕДЕНИЕ

Растущий интерес к антисегнетоэлектрическим материалам и их твердым растворам требует решения вопроса о микроскопической динамической природе фазовых превращений в этих соединениях. В предыдущем докладе [1] были подробно рассмотрены различные типы наноструктур, формируемых в твердых растворах АСЭ/СЭ. Для выявления микроскопической природы наблюдаемого многообразия фаз и переходов между ними требуется детальное исследование фоновой динамики во многих точках Зоны Бриллюэна (ЗБ). Такое исследование стало возможным лишь недавно, поскольку вследствие малых размеров монокристаллов их изучение методом неупругого рассеяния нейтронов оказывается невозможным. Нами был использован активно развивающийся в последние годы метод неупругого рассеяния синхротронного излучения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Монокристаллы PZT и PMN-PSN35 были выращены в Южном Федеральном Университете по методикам, описанным в [2, 3]. Образцы прямоугольной формы вырезались из монокристалла большего размера, шлифовались и протравливались в кипящей соляной кислоте. Измерения проводились на спектрометре, установленном на линии ID28 Европейского синхротронного источника (ESRF). Измерения неупругого рассеяния проводилась при энергии излучения 21.747 keV (монокроматор Si(11,11,11), разрешение по энергии ≈ 1.7 meV). Диффузное рассеяние в PMN-PSN35 измерялось при энергии 20.6 keV. Нагрев осуществлялся с струей азота, с использованием Cryostream 700 Plus. Точность поддержания температуры составляла ≈ 1 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные нами исследования выявили существование в исследованных кристаллах трех «основных» мягких мод: (1) - сегнетоактивная поперечная оптическая мода в центре ЗБ и антиферродисторсионные (АФД) мягкие моды на границе ЗБ. Нами было показано, что формирование антисегнетоэлектрической структуры в чистом цирконате свинца и твердых растворах и несоразмерных структур в цирконате свинца при высоком давлении может быть соотносено с существованием флексоэлектрического взаимодействия между поперечной оптической (ТО) и поперечной

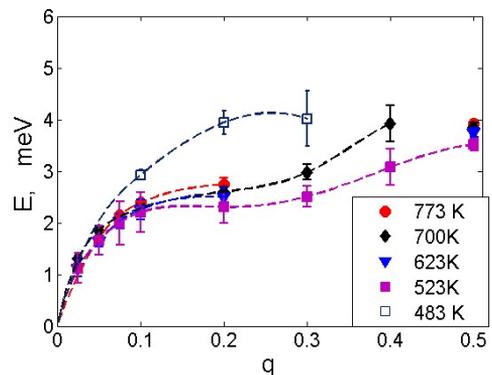


Рисунок 1. Дисперсионная кривая ТА фононов в $\text{PbZr}_{0.993}\text{Ti}_{0.007}\text{O}_3$ в направлении $(q \parallel q_0)$

акустической (ТА) модами. В результате такого взаимодействия формируется «прогиб» на дисперсионной кривой ТА моды (рис. 1). Положение прогиба определяет вектор модуляции. В случае антисегнетоэлектрического перехода вектор модуляции фиксируется на значении $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$, за счет «Umklapp» взаимодействия [4, 5].

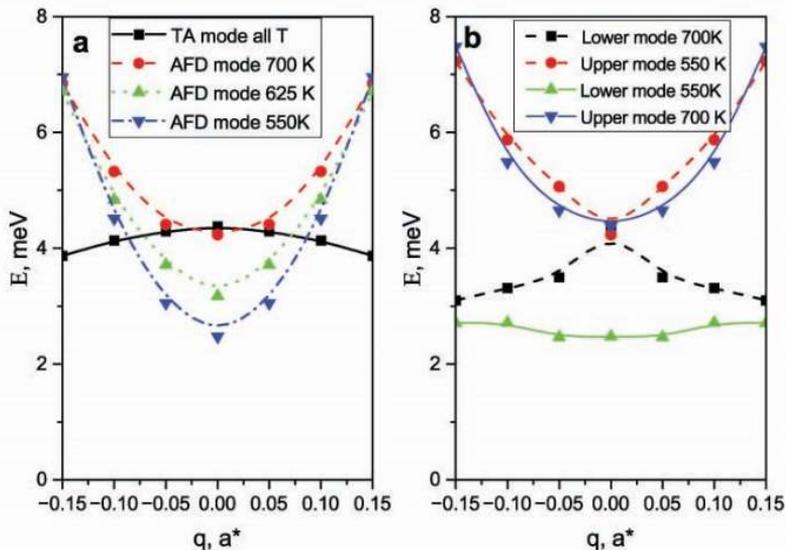


Рисунок 2. Дисперсионные кривые неперенормированных (а) и смешанных АФД и ТА фоннных мод в $\text{PbZr}_{0.763}\text{Ti}_{0.024}\text{O}_3$ (б) в окрестности М-ЗБ

Формирование структур с векторам модуляции в окрестности М-точки ЗБ объясняется взаимодействием АФД мягкой моды, связанной с разворотами кислородных октаэдров. На рис. 2, а показаны фоннные дисперсионные кривые неперенормированных АФД и ТА мод. Видно, что эти кривые должны пересекаться, однако, такое пересечение ветвей с одинаковой симметрией запрещено. В результате возникает неизбежное межмодовое взаимодействие, приводящее к перенормировке дисперсионных кривых (рис. 2, б) и возникновению смешанной моды с собственными векторами представляющими собой линейную комбинацию собственных векторов АФД и ТА мод [5]. По мере приближения к температуре перехода дисперсионная кривая нижней смешанной моды выполаживается, что приводит к возникновению неустойчивости в несоразмерной позиции и переходу в несоразмерную фазу, обнаруженному нами ранее в $\text{PbZr}_{0.993}\text{Ti}_{0.007}\text{O}_3$ [6].

На основании развитой модели межмодового взаимодействия нами были проведены расчеты распределения интенсивности диффузного рассеяния в обратном пространстве. Показано хорошее согласие с экспериментальными данными для ряда твердых растворов PZT. Было проанализировано поведение диффузного рассеяния в соединениях PMN-PSN и были обнаружены эффекты также объясняемые в рамках развитой модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были проведены исследования критической динамики в ряде твердых растворов антисегнетоэлектрик/сегнетоэлектрик и релаксор/антисегнетоэлектрик. Полученные экспериментальные результаты обработаны в рамках модели межмодового взаимодействия. Показано, что такое взаимодействие приводит к возникновению структурной неустойчивости при несоразмерных волновых векторах. На основании указанного подхода разработана модель, описывающая распределение диффузного рассеяния в обратном пространстве. Проанализировано диффузное рассеяние PMN-PSN и подтверждено существование смешанной неустойчивой моды в окрестности M-точки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00328, <https://rscf.ru/project/22-12-00328/>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Филимонов А. В. и др. Нанонеоднородные структуры в твердых растворах антисегнетоэлектриков и релаксоров // Доклад на этой конференции.
2. Леонтьев Н., Смотраков В. Г., Фесенко Е. Г. Фазовая диаграмма $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, при $x < 0,1$ // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы, 1982, т. 18, вып. 3, с. 449.
3. Раевский И. П., и др. Выращивание и исследование монокристаллов твердых растворов сегнетоэлектриков-релаксоров $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x(\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3)$ с различной степенью композиционного упорядочения // Кристаллография, 2003, том 48. № 3, б, с. 506.
4. Tagantsev A. K., Vaideeswaran K., Vakhrushev S. B., Filimonov A. V., Burkovsky R. G., Shaganov A., Andronikova D., Rudskoy A. I., Baron A. Q. R., Uchiyama H., Chernyshov D., Bosak A., Ujma Z., Roleder K., Majchrowski A., J.-H. Ko, Setter N. The origin of antiferroelectricity in PbZrO_3 // Nature Communications 2013 4, Article number: 2229.
5. Burkovsky R. G., Bronwald Yu., Andronikova D., Wehinger B., Krisch M., Jacobs J., Gambetti D., Roleder K., Majchrowski A., Filimonov A. V., Rudskoy A. I., Vakhrushev S. B., Tagantsev A. K. Critical scattering and incommensurate phase transition in antiferroelectric PbZrO_3 under pressure // Scientific Reports. 2017. 7, 41512.
6. Filimonov A. et al., Mode Coupling at around M-Point in PZT // Materials, 2022, vol 15 #79.
7. Andronikova D. A., Bronwald Iu. A., Leontiev I. N., Leontiev N. G., Chernyshov D. Yu., Filimonov A. V., Vakhrushev S. B. Incommensurate instability and diffuse scattering at Brillouin zone boundary in Zr-rich lead zirconate titanate // Ferroelectrics. 2019, Vol. 538, P. 65–73.

ФОРМИРОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФОТОПРИЕМНОЙ МАТРИЦЫ С КРЕМНИЕВЫМ МУЛЬТИПЛЕКСОРОМ

А. Э. Видрицкий¹, В. Л. Ланин²

¹⁾ ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», Корженевского 16, Минск, Беларусь, e-mail: AVidritskiy@integral.by

²⁾ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь, e-mail: Vlanin@bsuir.by

Рассмотрен процесс формирования контактных соединений фотоприемной матрицы (ФПМ) и кремниевого мультиплексора (КМ) методом перевернутого кристалла (Flip-chip), когда каждый фоточувствительный $p-n$ -переход ФПМ соединяется со своей входной ячейкой КМ через столбики связи – бампы. В качестве материала столбиков применен индий благодаря его хорошей адгезии к контактным площадкам

КМ и ФПМ, пластичности и механической прочности контактных соединений. Установлены оптимальные режимы процесса присоединения кристаллов оплавлением индиевых бампов на монтажной станции Fineplacer Sigma.

Ключевые слова: фотоприемная матрица; кремниевый мультиплексор; индиевые бампы; оплавление.

FORMATION OF CONTACT CONNECTIONS OF A PHOTORECEPTOR MATRIX WITH A SILICON MULTIPLEXER

A. E. Vidritsky¹, V. L. Lanin²

¹) «INTEGRAL» JSC- Managing Company of INTEGRAL Holding,
Korzhenevskogo 16, Minsk, Belarus

²) Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Brovki Str 6, Minsk, Belarus
Corresponding author: A. E. Vidritsky (AVidritskiv@integral.by)

The process of forming contact connections of a photodetector matrix (PPM) and a silicon multiplexer (CM) by the flip-chip method is considered, when each photosensitive $p-n$ -junction of the PPM is connected to its input cell of the CM through communication columns - bumps. Indium was used as the material of the columns due to its good adhesion to the contact pads of the KM and FPM, plasticity and mechanical strength of the contact joints. The optimal parameters for the process of joining crystals by reflowing indium bumps at the Fineplacer Sigma mounting station were established.

Key words: photodetector matrix; silicon multiplexer; indium bumps; melting.

ВВЕДЕНИЕ

Современные ИК фотоприемные устройства (ИК ФПУ) состоят из кремниевого мультиплексора (КМ) и фотоприемной матрицы (ФПМ). Сборка осуществляется методом перевернутого кристалла (Flip-chip), когда каждый фоточувствительный $p-n$ -переход ФПМ соединяется со своей входной ячейкой КМ через столбики связи – бампы [1]. В качестве материала столбиков чаще всего применяют различные припои, а также индий благодаря его хорошей адгезии к контактными площадкам КМ и ФПМ и пластичности как при рабочей температуре ФПУ (77–100)К так и комнатной температуре. Индиевые столбы обеспечивают также и механическую прочность гибридной сборки фотоприемников.

Естественный химический процесс окисления индия приводит к формированию на поверхности бампов окисной пленки. Поэтому необходимо при сдавливании бампов в процессе сборки, когда происходит их совместная деформация, добиться разрушения пленки. Сформированные методом фотолитографии бампы имеют плоскую контактируемую поверхность большой площади, и для начала процесса деформации таких столбиков необходимо гораздо большее давление, чем для бампов сферической и полусферической формы [2]. При деформации бампов эта пленка должна разрушаться и обеспечивать соприкосновение чистого индия. Но в случае с толстыми пленками их жесткость препятствует деформации бампа и соединению чистого индия. Одним из решений данной проблемы является оплавление бампов с удалением поверхностной окисной пленки. При оплавлении бампы приобретают сферическую

форму, что способствует более сильной деформации в процессе монтажа и разрушению окисной пленки.

Цель работы – разработать методику оплавления индиевых бампов при сборке фотоприемной матрицы с кремниевым мультиплексором.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Напыление бампов проводилось на установке электронно-лучевого напыления STE EB71M: высота бампа КМ составляет 5 мкм, ФПМ – 1 мкм. Фотография бампов КМ показана на рис. 1.

Отработка процесса присоединения кристаллов проводилась на монтажной станции Fineplacer Sigma, позволяющей осуществлять посадку кристаллов с высокой точностью. Максимальное усилие прижатия кристалла на станции в имеющейся конфигурации – 40 Н. Исходя из литературных источников такого усилия достаточно для присоединения методом flip-chip кристаллов с количеством контактов около 100 000. В используемых тестовых матрицах количество контактов составляет 107 226. Кроме совмещения и сжатия, монтажная станция Fineplacer Sigma позволяет в процессе посадки осуществлять нагрев кристаллов сверху и снизу до 400 °С.

Первая попытка соединения кристаллов проводилась при следующих режимах: усилие сжатия – 40 Н (время нарастания усилия 4 с), время сжатия 3 минуты, нагрев во время сжатия – 200 °С. Температура нагрева выбиралась с учетом того, что температура плавления индия равна 156,6 °С. После сборки в этих режимах трех образцов проводился контроль, результаты которого показали отсутствие электрического контакта. Вероятной причиной этого может быть разновысотность бампов, что при недостаточности усилия сжатия приведет к наличию зазоров между бампами и, следовательно, к отсутствию замыкания цепи. Также причиной может быть оксидная пленка на поверхности бампов.

Анализ разъединенных кристаллов показал, что в процессе соединения произошла деформация всех бампов верхнего кристалла (рис. 2). Следовательно, зазоров между бампами нет, разновысотность незначительная.

Образцы были подвергнуты испытанию на разрыв. Силы разрыва по нормали к поверхности кристалла составила 10 Н. При осмотре внешнего вида разорванных кристаллов установлено, что соединение произошло не по всей площади кристаллов. На отдельных участках кристалла произошло качественное соединение, на некоторых произошла только деформация бампов, без их сплавления.

Затем в малогабаритной вакуумной печи оплавления RSS-160-S в парах муравьиной кислоты проведено оплавление бампов КМ до приобретения ими полусферической формы (рис. 3), процесс проводился по следующей методике:

- продувка камеры азотом в течение 20 с;
- нагрев образца КМ до температуры 130 °С в парах муравьиной кислоты (4 л/мин);
- выдержка при температуре 130 °С в парах муравьиной кислоты в течение 5 минут;
- продув камеры азотом в течение 1 минуты;
- нагрев до температуры 162 °С и выдержка в течение 20 минут в вакууме ($\sim 10^{-1}$ мбар);
- охлаждение до комнатной температуры с продувкой камеры азотом.

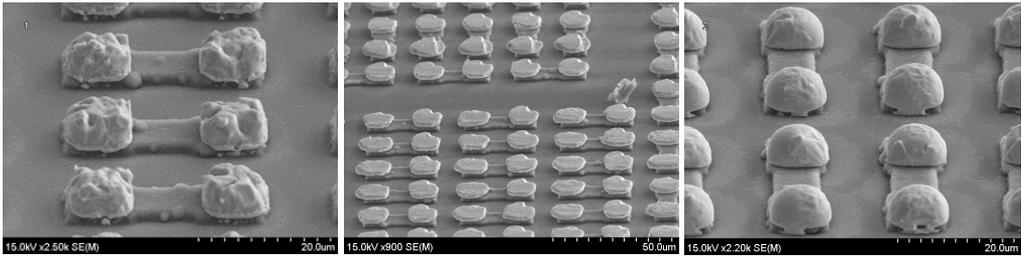


Рисунок 1. Внешний вид бампов КМ

Рисунок 2. Внешний вид бампов после монтажа

Рисунок 3. Бампы полусферической формы

Бампы ФПМ имеют плоскую форму и их оплавление не требуется. Однако, для уменьшения толщины оксидной пленки кристаллы ФПМ освежены в парах муравьиной кислоты при температуре 130 °С в течение 5 минут.

После оплавления и освежения кристаллов проведен ряд экспериментов для определения оптимальных режимов и методики оплавления бампов. Наиболее оптимальными параметрами являются следующие: усилие сжатия – 40 Н при скорости повышения нагрузки до 3 Н/с) подъем температуры кристаллов до 200 °С со скоростью 20°/с, время выдержки – 5 минут.

ВЫВОДЫ

В процессе отработки процесса соединения кристаллов методом Flip-chip проведены эксперименты с вариацией методик и режимов, а также методов обработки поверхностей, в том числе с оплавлением индиевых столбиков до полусферических форм для увеличения площади соединения при необходимом усилии сжатия. По результатам проведенных экспериментов получены следующие результаты:

- частичная деформация бампов, отсутствие сплавления и электрического контакта в результате образования оксидной пленки на индиевых бампах;
- полное оплавление бампов, образование электрического контакта при обработке поверхности бампов в парах муравьиной кислоты

Наиболее вероятными факторами, препятствующим надежному контактированию, являются:

- высокое сопротивление между слоями Al/Ti/Ni/In;
- разноразность индиевых столбиков по площади кристалла;
- образование на поверхности индиевых столбиковых контактов оксидной пленки.

Оптимальными параметрами процесса формирования контактных соединений являются:

- усилие прижатия – 40 Н при скорости повышения нагрузки около 3 Н/с,
- подъем температуры до 20 °С сверху и снизу со скоростью 20 К/с,
- время выдержки – 5 минут.

При этом необходима обработка поверхности бампов муравьиной кислотой, контроль толщины оксидной пленки методом «мягкого зонда». Необходимо также изготовить пластины с образцами матриц с увеличенной высотой бампов, чтобы исключить отсутствие физического и электрического контакта между соответствующими бампами из-за их разноразности и возможной не параллельности соединяемых кристаллов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ли, Н.-Ч. Технология пайки оплавлением, поиск и устранение дефектов: поверхностный монтаж, BGA, CSP и flip chip технологии / Н.Ч. Ли. – М.: Издательский дом «Техногино», 2006. – 392 с.
2. Оплавленные индиевые столбы в технологии сборки ИК ФПУ / А. Р. Новоселов [и др.] // Прикладная физика. – 2010. – № 5. – С. 77–80.

КОМБИНИРОВАННЫЙ ОПТИКО- МАГНИТОРЕКОМБИНАЦИОННЫЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ

Р. И. Воробей, О. К. Гусев, А. И. Свистун, К. Л. Тявловский, Л. И. Шадурская

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

Рассмотрена структура комбинированного оптико-магнитного преобразователя, который дополняет особенности магниторекомбинационных преобразователей свойствами фотоприёмников на основе полупроводников с глубокой многозарядной примесью. Использование таких структур позволяет получить новые функциональные свойства магниторекомбинационных одноэлементных преобразователей и измерительных преобразователей оптической диагностики на их основе.

Ключевые слова: фотоэлектрический преобразователь; магниторекомбинационный преобразователь; многозарядная примесь; оптическая диагностика.

THE MAGNETORECOMBINATIONAL COMBINED OPTICS CONVERTER

R. I. Vorobey, O. K. Gusev, A. I. Svistun, K. L. Tyavlovsky, L. I. Shadurskaya

*Belarusian National Technical University, Nezavisimosti av. 63, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: K. L. Tyavlovsky (ktyavlovsky@bntu.by)*

The structure of the combined optiko-magnetic converter which supplements features of magnetorecombinational converters with properties of photodetectors on the basis of semiconductors with deep multicharging impurity is considered. Use of such structures allows to receive new functional properties of magnetorecombinational single-element converters and measuring converters of optical diagnostics on their basis.

Key words: photoelectric converter; magneticorecombinational converter; multiply charge impurity; optical diagnostics.

ВВЕДЕНИЕ

Наибольший интерес, с точки зрения применения в измерительных преобразователях систем оптической диагностики, представляют фотоприемники, способные осуществлять одновременное измерение нескольких параметров как оптического излучения, так и воздействий с другой физической природой [1–3]. Оптический и магнитный способы измерений широко используются как основа при построении

измерительных преобразователей в методах неразрушающего контроля материалов и изделий. При этом возможности методов диагностики определяются, в основном, функциональными возможностями и параметрами измерительных преобразователей (ИП). Перспективным направлением является построение измерительных преобразователей систем неразрушающей диагностики на основе полупроводниковых приборов с возможностью преобразования нескольких разнородных физических величин, изменяемой функциональностью и переключением поддиапазонов преобразования [1, 2]. Для формирования многофункциональных ИП с переключаемыми или управляемыми характеристиками целесообразно применение комбинации нескольких базовых структур, использующих разные принципы формирования измерительного сигнала. Например, для построения сенсорных структур ИП, чувствительных к магнитному полю и оптическому излучению предлагается использование структуры магнитотранзистора, работающего на основе гальваномагниторекомбинационного (ГМР) эффекта [3], в котором область базы выполнена на основе полупроводника с низкой концентрацией глубокой примеси [2], формирующей в запрещённой зоне несколько энергетических уровней для разных зарядовых состояний.

БАЗОВЫЕ ПРИБОРНЫЕ СТРУКТУРЫ

Базовая структура сенсора на основе гальваномагниторекомбинационного эффекта [3] представлена на рисунке 1, *а*. Структура представляет собой плоский образец однородного полупроводника, вдоль которого протекает ток. Когда гальваномагниторекомбинационный преобразователь (ГМРП) находится в скрещённых электрическом и магнитном полях (рисунок 1, *а*), то под действием силы Лоренца произойдёт смещение носителей зарядов к одной из боковых поверхностей структуры, имеющих разные скорости рекомбинации (грань 1 – высокую, 2 – низкую). На рисунке 1, *б* изображена модифицированная структура ГМРП, где в области вблизи грани 2 скорость рекомбинации может быть изменена под воздействием внешнего фактора, например, оптического излучения. Относительное изменение проводимости вдоль оси x вызвано изменением средней по сечению структуры концентрации носителей заряда пропорционально величине индукции магнитного поля, и обращается в нуль при равенстве скоростей поверхностной рекомбинации на противоположных гранях 1 и 2. Если направление магнитного поля таково, что свободные носители заряда перемещаются к грани 1, то общая концентрация носителей зарядов уменьшается и, соответственно, возрастает сопротивление ГМРП. При обратном направлении вектора магнитной индукции изменяется направление силы Лоренца, что приводит к перемещению носителей заряда к поверхности 2, у которой малая скорость рекомбинации, и к общему увеличению концентрации зарядов, т.е. к уменьшению сопротивления ГМРП. Таким образом, эта структура оказывается чувствительна к величине и направлению магнитного поля, в отличие от магниторезисторов, у которых изменение сопротивления не зависит от полярности магнитной индукции [3]. В магнитном поле ГМРП характеризуется биполярными свойствами.

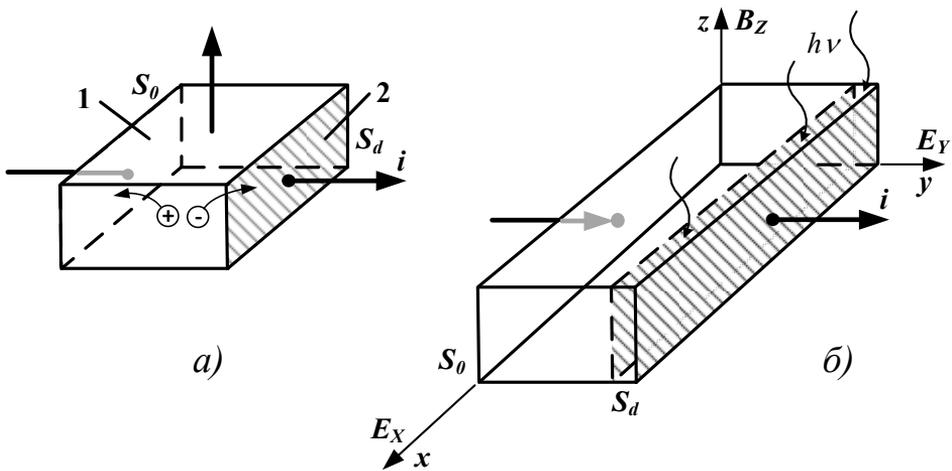


Рисунок 1. Гальваномагниторекомбинационный эффект (а) и область полупроводника с разными скоростями рекомбинации на боковых гранях (б) в скрещённых электрическом и магнитных полях

В [3] приведен пример структуры, в которой разные скорости рекомбинации на гранях 1, 2 реализуются на противоположных поверхностях полупроводниковой пластины с различными видами обработки и, следовательно, различающимися скоростями поверхностной рекомбинации. У такой структуры чувствительность к воздействию магнитного поля задается в процессе изготовления и в дальнейшем не изменяется.

В то же время у полупроводников с многозарядной примесью [4] при изменении зарядового состояния примеси (рисунок 2) время жизни и скорость рекомбинации в объеме может быть изменена на несколько десятичных порядков. Многозарядный примесный M -центр (МПЦ) может содержать от 0 до M электронов и соответственно, находиться в $(M + 1)$ различных зарядовых состояниях (рисунок 2, а). При пустом центре для электрона существует основное вакантное состояние, описываемое локальным уровнем энергии E_1 . При заполнении уровня E_1 для электронов «возникает» новое квантовое состояние с энергией E_2 , которое может быть занято вторым захваченным электроном [4]. Уровни возбуждения, при которых происходит изменение зарядовых состояний МПЦ обозначены на рисунке 2б как P_L и P_H .

Примечательно, что уровня энергии E_2 не существует, пока уровень E_1 не занят хотя бы одним электроном. Само существование активного уровня и энергетический спектр многозарядной примеси определяется занятостью уровней центра и не может быть представлено набором независимых уровней. Это обстоятельство составляет основное отличие энергетического спектра многозарядных центров от системы уровней, формируемых несколькими простыми центрами разных типов [4]. То есть в случае нескольких однозарядных центров разных типов вся совокупность локальных уровней всегда существует полностью, независимо от степени заполнения отдельных уровней. Для многозарядной примеси нейтральному состоянию примесного центра соответствует нижний уровень E_1 , занятый электроном и свободный уровень E_2 . При захвате электронов вышележащим уровнем, энергия нижележащего уровня уже не

может проявиться из-за сильного взаимодействия между двумя электронами центра и их неразличимости.

В зависимости от точного положения уровня Ферми в глубине запрещённой зоны в качестве активной выступает та или иная пара уровней. В свою очередь это позволяет, управляя заселённостью уровней путём электрической инжекции или оптическим излучением, изменять значения постоянной времени рекомбинации и величину энергии ионизации примесного центра. В фотоприёмниках, принцип работы которых основан на рекомбинационных процессах, дополнительное освещение приводит к изменению характеристик чувствительности преобразователей [5]. Переключение между состояниями преобразовательной характеристики происходит за время, равное времени жизни неравновесных носителей заряда.

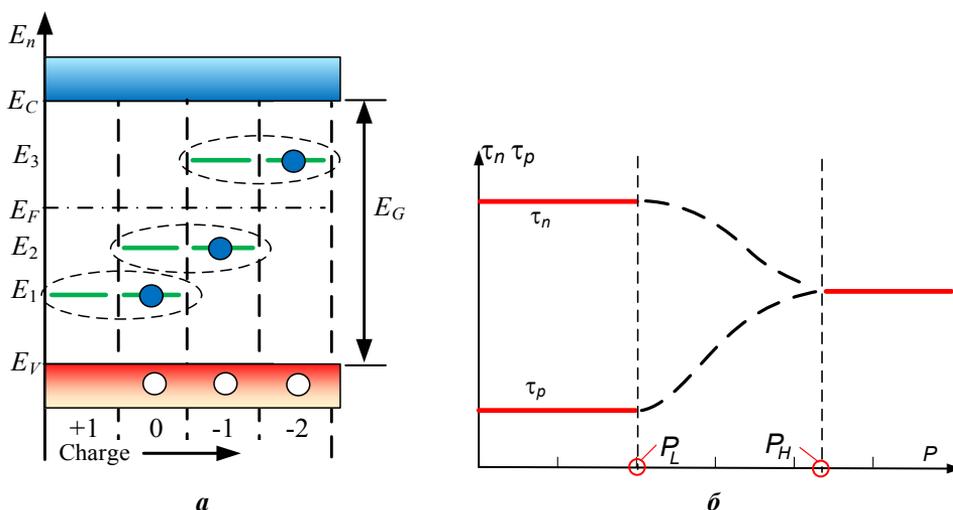


Рисунок 2. Энергетическая диаграмма примесного центра с четырьмя зарядовыми состояниями (а) и зависимости постоянной времени рекомбинации акцепторной примеси (б) от уровня оптического возбуждения

Для таких полупроводников, как германий и кремний, существует достаточно широкий набор примесей, образующих многозарядные центры [6], энергетические уровни которых и сечения захвата позволяют формировать комбинированные оптико магниторекомбинационные преобразователи с широким диапазоном заранее заданных свойств.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предлагаемый комбинированный оптико магниторекомбинационный преобразователь представляет собой структуры биполярного транзистора с длинной базой (рисунок 3, а) или полевого МДП транзисторов (рисунок 3, б), в которых базовая область или канал выполнены из полупроводника с примесью, формирующей в запрещённой зоне несколько энергетических уровней для разных зарядовых состояний. В традиционных структурах ГМР транзисторов [3] в активную область вводятся центры рекомбинации, обеспечивающие увеличение её скорости. В предлагаемой структуре активная область однородна, обе грани 1 и 2 имеют одинаковые свойства.

Для управления преобразовательной характеристикой магниточувствительности используется локальное освещение одной из боковых граней активной области [2, 5]. В зависимости от соотношения скоростей рекомбинации на гранях канала полевого транзистора и направления силы Лоренца происходит общее уменьшение или увеличение концентрации основных носителей в сечении канала, по сравнению с равновесной. Это, в свою очередь, приводит к изменению электрического сопротивления канала полевого транзистора. Так как конструктивно обе грани активной области выполнены в однородном полупроводнике, то управляющее оптическое излучение, вводимое только в область грани 1, изменяет коэффициент магнитной чувствительности от нуля до величины, пропорциональной отношению времён жизни носителей заряда на освещённой и неосвещённых гранях 1 и 2 τ_d / τ_0 .

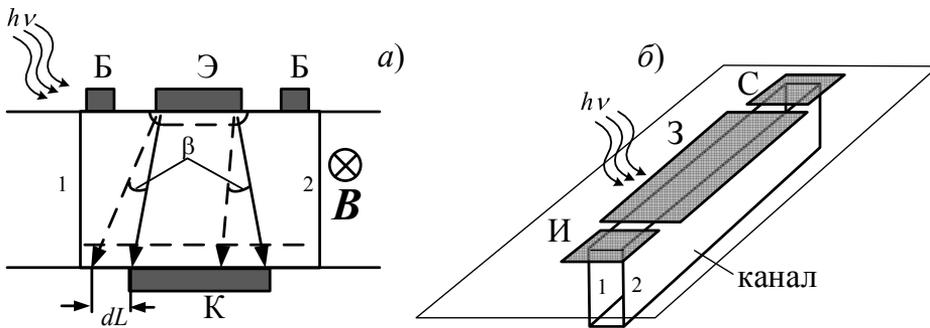


Рисунок 3. Базовые приборные структуры ГМР биполярного (а) и полевого (б) транзисторов

Таким образом ГМР транзисторы с активной областью на основе полупроводника с многозарядной примесью чувствительны к двум физическим параметрам: магнитному полю и оптическому излучению [3]. Необходимо также отметить, что в традиционных ГМР сенсорах с использованием различных скоростей поверхностной рекомбинации коэффициент магнитной чувствительности может снижаться вследствие большой ширины области пространственного заряда, что может послужить препятствием для рекомбинации [1, 3]. Причём этот эффект в большей степени проявляется на кремнии, чем на германии. Поэтому в ГМР с традиционной структурой максимальная чувствительность к изменениям магнитного поля реализуется для структур на основе германия [3].

Однако в предлагаемой структуре изменение скорости рекомбинации не связано с изменением потенциального барьера на границе раздела, так как поверхностная рекомбинация заменена на объёмную [3, 5]. Пространственно ограниченное воздействие оптического излучения на область полупроводника вблизи одной из граней активной области сенсора позволяет изменить отношение времён жизни носителей заряда на освещённой и неосвещённых гранях τ_d / τ_0 от единицы до нескольких десятичных порядков. Это позволяет регулировать чувствительность к магнитному полю от нуля до величины пропорциональной корню квадратному от отношения τ_d / τ_0 . Следовательно, во-первых, снимается ограничение на применяемые материалы, связанное с возможным большим значением потенциального барьера приповерхностной области полупроводника; во-вторых, как на германии или кремнии, так и на других полупроводниках, могут быть достигнуты значительно большие значения отноше-

ний скоростей рекомбинации [5] на противоположных гранях активной области ГМР сенсора. Это расширяет число типов, применяемых в ГМР структурах, материалов, что в свою очередь позволяет выбрать материал в соответствии требованиям к спектральной характеристике чувствительности оптико магнитного преобразователя.

Физическая основа работы комбинированного оптико магнитного преобразователя составляет интеграция процессов внутри объема чувствительной области, связанная с последовательной перезарядкой нескольких энергетических уровней различных зарядовых состояний глубокой примеси. Это позволяет реализовать чувствительный элемент функционального преобразователя в виде одноэлементного прибора. Такой преобразователь выполняется в одном объеме полупроводника с собственной фотопроводимостью, легированного глубокой примесью, образующей два и более энергетических уровня для разных зарядовых состояний. Изменение или расширение функциональности комбинированного оптико магнитного преобразователя возможно благодаря использованию механизма управления зарядовым состоянием многозарядных примесных центров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гальваномагниторекомбинационные преобразователи с активной областью на основе полупроводника с многозарядной примесью обладают одновременной чувствительностью к двум разнородным физическим параметрам. Это позволяет использовать их в качестве чувствительных элементов измерительных преобразователей магнитного поля или оптического излучения, когда другой физический параметр служит для управления преобразовательной характеристикой.

Применение эффектов, проявляющихся в объёме полупроводника, по сравнению с использованием разности поверхностной и объёмной скоростей рекомбинации, позволяет повысить повторяемость и стабильность характеристик ГРМП при одновременном увеличении чувствительности преобразователя.

Комбинированные оптико магниторекомбинационные преобразователи могут использоваться как функциональные множители воздействий различной физической природы, компараторы оптического излучения и т.д.

Конкретный диапазон параметров преобразовательных характеристик комбинированных оптико магниторекомбинационных преобразователей, их спектральный диапазон чувствительности, определяются их конструкцией, типом материалов полупроводника и многозарядной примеси.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Методология и средства измерений параметров объектов с неопределёнными состояниями / под общ ред. О. К. Гусева – Минск: Изд-во БНТУ, 2010. – 582 с.
2. Series of Photovoltaic Converters Based on Semiconductors with Intrinsic Photoconductivity / R. I. Vorobey [et al.] // Devices and Methods of Measurements – 2021, №2, – Pp. 108-116.
3. Информационно-измерительная техника и электроника. Преобразователи неэлектрических величин / под общ. ред. О. А. Агеева, В. В. Петрова. – 2-е изд. – М.: Изд-во Юрайт, 2018. – 158 с.
4. Никитина, А. Г. Бистабильные амфотерные центры в полупроводнике / А. Г. Никитина, В. В. Зуев // Физика и техника полупроводников. – 2008, т. 42, вып. 2, – С. 141-146.
5. Controlling the characteristics of photovoltaic cells based on their own semiconductors / R. I. Vorobey [et al.] // Przegląd Elektrotechniczny. – 2015, № 8 – pp. 81– 85.
6. Lauwaert, J. Majority carrier capture rates for transition metal impurities in germanium / J. Lauwaert, P. Clauws // Thin solid films. – 2010. – Vol. 518(9). – P. 2330-2333.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЗАРЯДА, НАКОПЛЕННОГО В СТРУКТУРАХ Al/Si₃N₄/SiO₂/Si

Н. И. Горбачук¹, Н. А. Поклонский¹, Е. А. Ермакова¹, С. В. Шпаковский²

¹Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4,
220030 Минск, Беларусь, e-mail: Gorbachuk@bsu.by

²ОАО «Интеграл», ул. Казинца 121А, 220108, Минск, Беларусь,
e-mail: shpaks@tut.by

Изучались МДП-структуры Al/Si₃N₄/n-Si и МДОП-структуры Al/Si₃N₄/SiO₂/n-Si. Установлено, что структуры Al/Si₃N₄/n-Si могут накапливать как положительный, так и отрицательный заряд, структуры Al/Si₃N₄/SiO₂/n-Si — только отрицательный. Наличие слоя оксида кремния приводит за счет дополнительного энергетического барьера к повышению температурной стабильности накопленного в Si₃N₄ заряда. В интервале температур 300–550 К величина захваченного на ловушки заряда уменьшается не более чем на 20%.

Ключевые слова: энергонезависимая память; МДП-структуры; МДОП-структуры; электрический заряд; ВФХ.

TEMPERATURE STABILITY OF THE CHARGE, ACCUMULATED IN Al/Si₃N₄/SiO₂/Si STRUCTURES

N. I. Gorbachuk¹, N. A. Poklonsky¹, K. A. Yermakova¹, S. V. Shpakovski²

¹Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030 Minsk, Belarus

²JSC "Integral", Kazinets St. 121A, 220108, Minsk, Belarus

Corresponding author: N. I. Gorbachuk (gorbachuk@bsu.by)

The MIS-structures Al/Si₃N₄/n-Si and MIOS-structures Al/Si₃N₄/SiO₂/n-Si were studied. It was found that Al/Si₃N₄/n-Si structures can accumulate both positive and negative charge, while Al/Si₃N₄/SiO₂/n-Si structures — only negative charge. The presence of silicon oxide layer leads, due to an additional energy barrier, to an increase in temperature stability of the charge accumulated in Si₃N₄. In the temperature range of 300–550 K the value of trapped charge decreases by no more than 20 %.

Key words: nonvolatile memory; MIS-structures; MIOS-structures; electric charge; C-V.

ВВЕДЕНИЕ

Основой ячеек энергонезависимой памяти являются приборные структуры, в которых реализуется процесс накопления заряда [1, 2]. В их качестве могут выступать структуры металл/оксид кремния/полупроводник (далее МОП-структуры) с плавающим затвором (на основе поликремния, силицидов металлов и т.п.), легированные МОП-структуры, структуры с массивами квантовых точек, либо структуры с многослойным диэлектриком. Простейшим примером структур с многослойным диэлектриком являются т.н. МДОП-структуры. В качестве диэлектрика в МДОП-структурах могут выступать оксид алюминия, гафния и т.п., или нитрид кремния [2–4].

Технологии формирования слоев нитрида кремния являются базовыми в производстве интегральных микросхем и хорошо отработаны. Поэтому использование нитрида кремния для создания элементов ячеек энергонезависимой памяти не должно встречать значительных технологических затруднений. Преимуществом нитридных структур перед памятью на транзисторах с плавающим затвором является меньшее требуемое напряжение для записи бита информации, меньшая деградация диэлектрика в процессе записи, большая радиационная стойкость [4–6]. Одним из важнейших параметров является температурная стабильность заряда, хранящегося в ячейках памяти.

Цель работы – исследовать возможность накопления заряда в МДП- и МДОП-структурах с нитридом кремния и его температурную стабильность.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе изучались МДП-структуры $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$ и МДОП-структуры $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$.

Структуры изготавливались на пластинах монокристаллического кремния КЭФ-4,5 с кристаллографической ориентацией (100), выращенного методом Чохральского. Толщина пластин – 380 мкм. Слой нитрида кремния Si_3N_4 толщиной 70 нм формировался методом химического осаждения из газовой фазы, содержащей смесь аммиака (NH_3) и моносилана (SiH_4), при пониженном давлении. Слой диоксида кремния SiO_2 толщиной 5 нм формировался термическим окислением кремния в сухом кислороде при температуре 800 °С.

Для создания омического контакта к непланарной стороне при температуре 1000 °С предварительно проводилась диффузия фосфора из газовой фазы PCl_3 в течение 6 мин. Удельное поверхностное сопротивление кремния после диффузии фосфора составляло 4,55 Ом/□. Металлизированные контакты формировались термическим напылением алюминия с последующим вжиганием при температуре 400 °С в атмосфере азота. Толщина слоя алюминия — 0,7 мкм. Площадь алюминиевой металлизации на планарной стороне структур составляла $1,85 \times 1,85 \text{ мм}^2$. Пластины кремния механическим скрайбированием разделялись на чипы площадью $2,5 \times 2,5 \text{ мм}^2$.

Регистрация вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилась на источнике-измерителе Keithley 2450 в режиме источника напряжения в диапазоне напряжений смещения от 0 до 60 В. Измерения модуля импеданса и угла сдвига фаз выполнялись с помощью прецизионного LCR измерителя Agilent 4980A. Амплитуда синусоидального измерительного сигнала составляла 40 мВ. Значение электрической емкости структур C рассчитывалось по стандартной методике [7]. Обзорные вольт-фарадные характеристики (ВФХ) измерялись в интервале от –40 до +40 В с шагом 0,1 В. Все измерения выполнялись при комнатной температуре, в темноте.

Для исследования термостимулированной релаксации накопленного заряда Q инжекция электронов осуществлялась подачей постоянного напряжения смещения $U = 40 \text{ В}$ в течение 10 минут. Кинетика релаксации заряда изучалась в изохронных условиях. Структуры выдерживались при определенной температуре T на воздухе в течение $\tau = 15$ минут. Температура варьировалась в интервале 175–400 °С. Время установления требуемой T составляло 3–7 минут. Релаксация заряда Q изучалась по изменению напряжения плоских зон, рассчитанному по стандартной методике из вольт-фарадных характеристик [8]. ВФХ регистрировались при комнатной темпера-

туре на частоте переменного тока $f = 1$ МГц в интервале U , обеспечивающем минимальную перезарядку центров захвата в диэлектрике в процессе измерения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Функционирование ячеек энергонезависимой памяти основано на изменении порогового напряжения МДП-транзистора под действием накопленного заряда. Зафиксировать накопление заряда в структурах с плавающим затвором, МОП- или МДОП-структурах можно по изменению напряжения плоских зон U_{fb} , что проявляется в «параллельном относительно оси напряжений» сдвиге вольтфарадных характеристик.

Регистрация ВФХ в диапазонах от -5 до $+5$ В и от $+5$ до -5 В не приводит к изменению напряжения плоских зон U_{fb} . Для исходных структур $Al/Si_3N_4/n-Si$ напряжение плоских зон составило $U_{fb} = -2,3$ В. На рисунке 1 представлены ВФХ структур $Al/Si_3N_4/n-Si$, зарегистрированные в диапазоне ± 40 В. Видно, что смена полярностей сканирования напряжения U при регистрации ВФХ, т.е. смена сканирования от отрицательных U (« \leftarrow ») к положительным (« \rightarrow ») на сканирование от « \rightarrow » к « \leftarrow », приводит к вышеупомянутому «сдвигу» ВФХ. Наблюдается то, что можно определить как гистерезис ВФХ вдоль оси напряжений U . Сдвиг ВФХ 1 в сторону отрицательных напряжений ($U_{fb} = -9,5$ В < 0) свидетельствует о накоплении положительного заряда, сдвиг ВФХ 2 в сторону положительных напряжений ($U_{fb} = 13,5$ В > 0) — отрицательного.

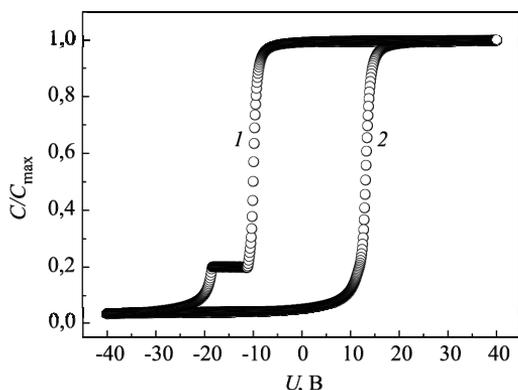


Рисунок 1. ВФХ структур $Al/Si_3N_4/n-Si$. Зависимость 1 получена при регистрации ВФХ в диапазоне от -40 В до $+40$ В; 2 — при регистрации в диапазоне от $+40$ В до -40 В

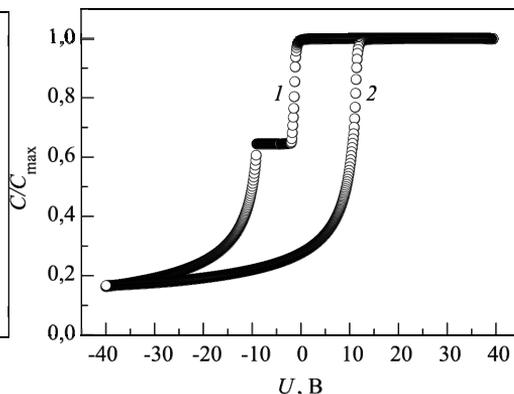


Рисунок 2. ВФХ структур $Al/Si_3N_4/SiO_2/n-Si$. Зависимость 1 получена при регистрации ВФХ исходной структуры в диапазоне от -40 В до $+40$ В; 2 — при регистрации в диапазоне от $+40$ В до -40 В

Отметим, что при многократном последовательном повторении циклов регистрации от « \leftarrow » к « \rightarrow » и наоборот наблюдается качественная воспроизводимость результатов. Таким образом, можно заключить, что структуры $Al/Si_3N_4/n-Si$ могут накапливать как положительный, так и отрицательный заряд. Однако эксперименты по определению времени удержания как положительного, так и отрицательного заряда в структурах $Al/Si_3N_4/n-Si$ показали неудовлетворительные результаты. Время, в течение которого накопленный заряд уменьшался в два раза, не превышало нескольких часов.

С точки зрения хранения накопленного в Si_3N_4 заряда структуры $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ представляются предпочтительными. Наличие слоя оксида кремния создает дополнительный энергетический барьер и способствует удержанию заряда. На рисунке 2 представлены ВФХ структур $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$. Видно, что в отличие от структур $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$ происходит накопление только отрицательного заряда ($U_{\text{fb}} = 12 \text{ В} > 0$). Вторым существенным отличием является то, что при многократных повторных регистрациях ВФХ «-» к «+» и наоборот воспроизводится кривая 2, т.е. величина накопленного заряда сохраняется. Для исходных структур $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ $U_{\text{fb}} = -1,1 \text{ В}$.

Для определения условий инжекции отрицательного заряда в структуры $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$ и $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ регистрировались ВАХ. Полученные зависимости представлены на рисунке 3 в координатах Пула-Френкеля ($\lg I - U^{1/2}$).

Как следует из представленных данных, начиная со значений напряжения $U_p = 36 \text{ В}$, что соответствует напряженности электрического поля $E_p = 5,1 \text{ МВ/см}$, ВАХ структур $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$ испытывает резкий рост. Согласно [8], это может быть связано с непосредственным участием ловушек Si_3N_4 в переносе заряда. Для структур $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ «граничное» напряжение больше — оно составляет 43 В , соответственно $E_p = 6,1 \text{ МВ/см}$. При меньших напряжениях смещения, согласно [8, 9], перенос заряда подчиняется закону Ома. Вид ВАХ при малых значениях разности потенциалов ($U < U_p$) вероятно определяется сочетанием омических токов и токов эмиссии Шоттки, развивающихся вдоль периметра металлического контакта.

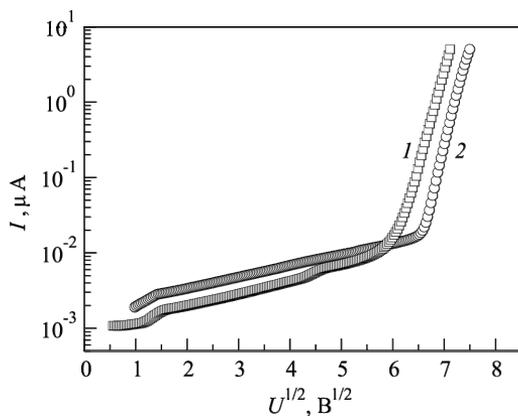


Рисунок 3. ВАХ структур:
1 — $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$;
2 — $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$

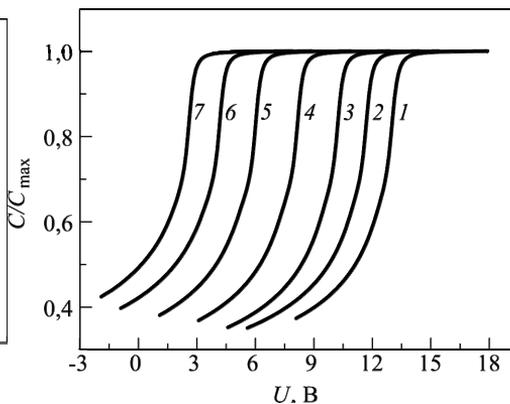


Рисунок 4. ВФХ структур $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$, зарегистрированные: после инжекции (1) и после выдержки при температурах $T = 270^\circ\text{C}$ (2); 315°C (3); 350°C (4); 375°C (5); 395°C (6); 400°C (7)

На рисунке 4 представлена серия ВФХ структур $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$. Прослеживается закономерный сдвиг ВФХ: напряжение плоских зон U_{fb} снижается от $U_{fb} = 13,2$ В (для структур сразу после инжекции) до $U_{fb} = 2,8$ В (для структур после выдержки при $T = 400$ °С). Это свидетельствует об уменьшении заряда, накопленного в диэлектрике. Зависимость относительного уменьшения заряда Q/Q_0 от температуры термообработки представлена на рисунке 5. Видно, что быстрое уменьшение заряда начинается при температурах $T \geq 550$ К. Это превышает верхний предел рабочих температур интегральных микросхем на кремнии и приближается к значениям температур, при которых начинается деградация полимеров. Таким образом, энергонезависимая память, разработанная на основе структур $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ будет способна хранить информацию в достаточно экстремальных условиях.

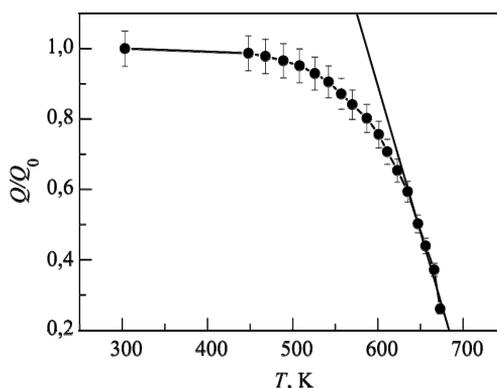


Рисунок 5. Зависимость относительного уменьшения заряда Q/Q_0 от температуры термообработки

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что структуры $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$ могут накапливать как положительный, так и отрицательный заряд, структуры $\text{Al}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ — только отрицательный. Показано, что наличие слоя оксида кремния приводит за счет дополнительного энергетического барьера к повышению температурной стабильности накопленного в Si_3N_4 заряда. Установлено, что в интервале температур 300–550 К величина заряда уменьшается не более чем на 20 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Brewer, J. E. Nonvolatile memory technologies with emphasis on flash / Ed. by J. E. Brewer, M. Gill. – Hoboken: Wiley, 2208. – 779 p.
2. Sharma, A.K. Semiconductor Memories: Technology, Testing, and Reliability / A.K. Sharma. – Hoboken: Wiley, 1997. – 473 p.
3. SONOS Memories: Advances in Materials and Devices / K. Ramkumar [et al.] // MRS Advances. – 2017. – Vol. 2, №4. – P. 209–221.
4. Gentil, P. Multilayer dielectrics for memory applications / P. Gentil // Instabilities in Silicon Devices / Ed. by B. Gerard, V. Andre. – The Netherlands: North Holland, 1999. – Ch. 5, Vol. 3. – P. 341–404.
5. A low voltage SONOS nonvolatile semiconductor memory technology / M.H. White [et al.] // Proceedings of Nonvolatile Memory Technology Conference, Albuquerque, June 24–26, 1996 / IEEE, 1996. – P. 52.
6. Memory characteristics of MNOS capacitors fabricated with PECVD silicon nitride / M.A. Khaliq [et al.] // Solid-State Electronics. – 1988. – Vol. 31, №8. – P. 1229–1233.
7. Impedance spectroscopy: Theory experiment and applications / Ed. by E. Barsoukov, J. R. Macdonald. – New York: Wiley, 2005. – 595 p.
8. Физика полупроводниковых приборов: в 2-х кн. / под ред. С. Зи. – М.: Мир, 1984. – Кн. 1. – 456 с.; Кн. 2. – 460 с.
9. Current Transport and Maximum Dielectric Strength of Silicon Nitride Films / S.M. Sze // J. Appl. Phys. – 1967. – Vol. 38. – P. 2951.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ СВЕТОДИОДНЫХ ЛАМП ПРИ ОПТИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

А. Л. Гурский¹, Н. В. Машедо², В. Н. Павловский³

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*

³) *Институт физики НАН Беларуси, пр. Независимости, 68, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: v.pavlovskii@ifanbel.bas-net.by*

При оптическом возбуждении излучателей светодиодных ламп в интервале температур от 25 °С до 150 °С с ростом температуры происходит линейный сдвиг максимума полосы излучения гетероструктур в длинноволновую область со скоростью 0,38 мэВ/К, а максимум полосы излучения люминофора сдвигается в сторону коротких волн со скоростью 0,27 мэВ/К. Оценка температуры электронной подсистемы по форме коротковолнового крыла спектра излучения гетероструктуры соответствует температуре образцов. Форма коротковолнового крыла спектра излучения гетероструктуры указывает на возможность замедления процессов релаксации фотовозбужденных электронов в гетероструктуре. Интенсивность излучения образцов стабильна во всем температурном интервале, в отличие от электрического возбуждения, что обусловлено прямым оптическим возбуждением люминофора излучением лазера.

Ключевые слова: спектр; люминесценция; светодиод белого свечения; оптическое возбуждение; температура.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF LUMINESCENCE SPECTRA OF EMITTERS OF LED LAMPS AT OPTICAL EXCITATION

A. L. Gurskii¹, M. V. Masheda², V. N. Pavlovskii³

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*

³) *Institute of Physics of NAS of Belarus, Nezavisimosti ave. 68, 220072 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. L. Gurskii (gurskii@bsuir.by)*

When the emitters of LED lamps are optically excited in the temperature range from 25 °С to 150 °С, with increasing temperature, the maximum of the emission band of heterostructures shifts linearly to the long-wave region at a rate of 0,38 meV/K, and the maximum of the phosphor emission band shifts to the short waves at a rate of 0,27 meV/K. The estimation of the temperature of the electronic subsystem by the shape of the short-wave wing of the radiation spectrum of the heterostructure corresponds to the temperature of the samples. The shape of the short-wave wing of the radiation spectrum of the heterostructure indicates the possibility of slowing down the relaxation processes of photoex-

cited electrons in the heterostructure. The radiation intensity of the samples is stable throughout the temperature range, in contrast to the electrical excitation, which is due to the direct optical excitation of the phosphor by laser radiation.

Key words: spectrum; luminescence; white LED; optical excitation; temperature.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы, связанные с процессами деградации излучателей светодиодных ламп белого свечения не теряют своей актуальности, что связано с широким распространением полупроводниковых источников освещения. Ранее нами было показано, что значительную роль в процессах деградации излучателей светодиодных ламп играют термические эффекты [1, 2]. Протекающие при этом процессы изучены недостаточно. Для их изучения целесообразно проведение исследований в условиях разделения вклада электрических и оптических процессов в излучателях. Цель данной работы – получение информации о зависимости спектров свечения светодиодов белого свечения от температуры при оптическом возбуждении, когда исключены эффекты, связанные с электровозбуждением (электрическое поле, джоулев нагрев, электромиграция и т.д.).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах использовались светодиодные излучатели белого свечения, смонтированные на алюминиевых теплоотводящих пластинах, извлеченные из коммерческих светодиодных ламп с заявленной цветовой температурой 3000 К. Образцы крепились прижимами к горизонтальной площадке нагревателя паяльной станции Weller WT1 с применением термопасты КПТ-8 между теплоотводящей пластиной и площадкой. Измерения проводились при фиксированных температурах 25 °С, 50 °С, 70 °С, 90 °С, 110 °С, 130 °С и 150 °С. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары и измерителя температуры НН309А, при этом точность установки температуры была не хуже $\pm 2^\circ\text{C}$. Оптическое возбуждение образцов осуществлялось с помощью лазера Sony SLD3134VL (длина волны $\lambda = 406$ нм, выходная оптическая мощность – 8 мВт). Питание лазера осуществлялось от источника Б5-71/2 МС ($U \sim 5$ В, $I = 0,03$ А). Оценочная интенсивность возбуждения составляла 4 Вт/см². Интенсивность излучения контролировалась с помощью измерителя мощности излучения Thorlabs PM100D с регистрирующей головкой Thorlabs S142C. Спектры излучения с поверхности образца регистрировались с использованием волоконного световода, из которого излучение передавалось на входную щель спектрометра SDH-IV производства компании Солар ЛС (г. Минск). После цикла измерений с нагревом образцов до 150 °С производилось их охлаждение до 25 °С и повторное измерение спектров и интенсивности излучения светодиодов для контроля обратимости происходящих изменений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, а представлены спектры фотолюминесценции светодиода с люминофором при лазерном возбуждении для различных температур. Спектры состоят из коротковолновой полосы в районе 2,7 эВ, соответствующей излучению полупроводниковой светодиодной гетероструктуры, и неэлементарной полосы с максимумом в районе 2,05 эВ, соответствующей излучению люминофора. Кроме полосы с максимумом в районе 2,05 эВ, видна также полоса с максимумом в районе 2,4 эВ.

На рис. 1, б приведена коротковолновая часть этих спектров, соответствующая полосе излучения гетероструктуры. На них, в частности, кроме основной полосы 2,7 эВ видна также полоса в районе 2,65 эВ (скорее всего, фоновое крыло основной полосы), исчезающая с ростом температуры и не разрешаемая в спектрах при электрическом возбуждении.

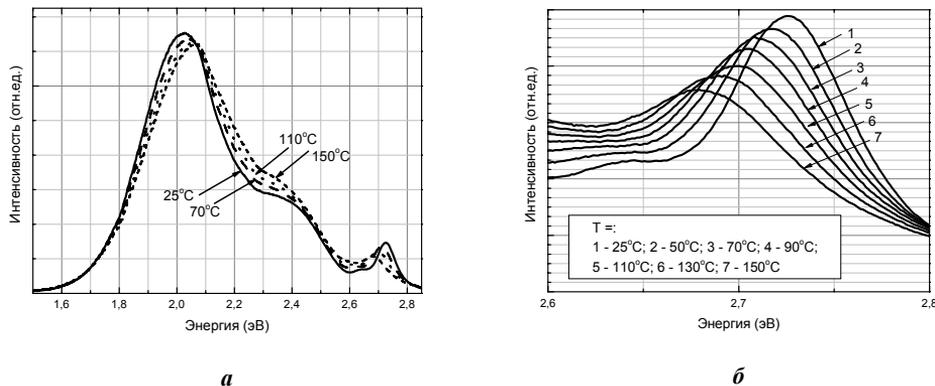


Рисунок 1. Спектры фотолюминесценции светодиодов при температурах 25°, 70°, 110° и 150°С (а) и их коротковолновая часть, соответствующая полосе излучения светодиодной гетероструктуры (б)

В отличие от электрического возбуждения, в данном случае интенсивность излучения в полосе 2,7 эВ относительно невелика, поскольку возбуждение гетероструктуры происходит через слой люминофора, в котором поглощается значительная часть возбуждающего излучения. К особенностям данного вида возбуждения относится и то, что люминофор при этом возбуждается в основном излучением лазера, а не исключительно излучением светодиодной гетероструктуры, как это имеет место при электрическом возбуждении. Из-за этой особенности общая интенсивность излучения образца существенно не изменяется в вышеуказанном температурном интервале (наблюдались небольшие изменения, сопоставимые с погрешностью измерений, см. таблицу).

В случае электрического возбуждения интегральная интенсивность свечения уменьшается с ростом температуры, так как люминофор возбуждается излучением диодной гетероструктуры, подверженным температурному тушению.

Показания измерителя мощности при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	25	50	70	90	110	130	150	25
$P, \text{мкВт}$	83,1	83,2	83,3	83,0	83,0	82,6	82,7	82,9

Как видно из рис. 1, а, при неизменной интегральной интенсивности свечения, свидетельствующей о термической стабильности люминофора в диапазоне температур измерений, происходит изменение формы спектров свечения. В отличие от полосы 2,7 эВ, которая, уширяясь, смещается с ростом температуры в длинноволновую область (типичное поведение для полупроводниковой гетероструктуры), максимум полосы излучения люминофора с ростом температуры смещается в коротковолно-

вую область. При этом происходит также небольшое изменение формы спектров. Сдвиг максимумов полос происходит линейно со скоростью $-0,38$ мэВ/К для полосы 2,7 эВ и $0,27$ мэВ/К для полосы 2,05 эВ (рисунок 2, а; 2, б).

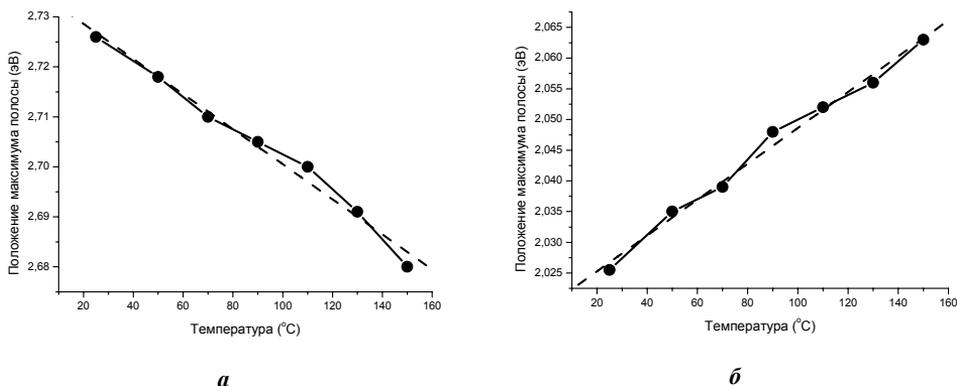
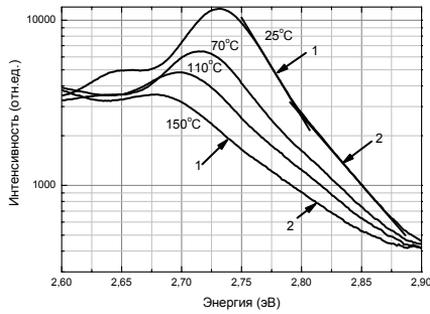


Рисунок 2. Зависимости положения максимума полосы 2,7 эВ (а) и 2,05 эВ (б) от температуры. Пунктиром показана аппроксимация линейной функцией с коэффициентом $-0,38$ мэВ/К (а) и $0,27$ мэВ/К (б)

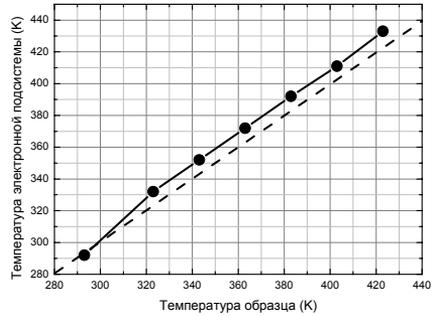
Скорость линейного коротковолнового сдвига менее интенсивной полосы 2,4 эВ, выделенной из спектров путем их деконволюции на полосы гауссовой формы, значительно ниже и составляет примерно $0,15$ мэВ/К. С ростом температуры наблюдается уширение полос 2,05 эВ и 2,7 эВ. Интегральная интенсивность полосы 2,05 эВ незначительно возрастает (за счет ее уширения), компенсируя этим небольшое снижение интенсивностей полос 2,4 эВ и 2,7 эВ.

Оценка температуры электронной подсистемы в гетероструктуре делалась по методике [3]. Отметим, что коротковолновое крыло спектров излучения гетероструктуры имеет два линейных участка в логарифмическом масштабе, условно обозначенные на рис. 3, а как 1 и 2. Оценка по участку 1 дает очень хорошее согласие с температурой образца, измеряемой с помощью термопары (рис. 3, б), тогда как оценка по участку 2 дает более высокие значения температуры.

Наличие в спектрах участка 2, соответствующего более высокой температуре электронной подсистемы, может свидетельствовать о наличии в структуре горячих электронов. Их появление может быть связано с процессами, приводящими к увеличению времени релаксации, часто наблюдаемыми в гетероструктурах с квантовым ограничением [4, 5] и имеющими различную природу, например, термические выбросы носителей заряда в области барьеров и обкладочных слоев и их диффузию [6], явления, связанные с неидентичностью множественных квантовых ям [7], особенностями взаимодействия носителей заряда с фононной подсистемой [8] и функции плотности состояний [5]. Свой вклад может внести также и неидеальность квантовых ям, которые в случае нитридных гетероструктур могут иметь довольно сложную пространственно-энергетическую структуру [9]. Для выяснения причин появления участка 2 в спектрах требуются дополнительные исследования.



a



б

Рисунок 3. Спектры излучения светодиодной гетероструктуры в логарифмическом масштабе (а) и зависимость температуры электронной подсистемы от температуры образца, оцененная по методике [3] (б). Пунктирная линия соответствует равенству температуры образца и электронной подсистемы

Полученные результаты позволяют довольно точно оценивать температуру активного слоя гетероструктуры в предположении термодинамического равновесия электронной подсистемы и решетки. Из формы спектров видно, что такое равновесие в основном достигается для большинства неравновесных носителей заряда, хотя возможно также наличие некоторого количества «горячих» носителей. Найденные зависимости позволяют также разработать методику контроля температуры люминофора по спектрам его излучения. В отличие от сходной методики [10], для повышения надежности контроля можно использовать как положение максимума полосы 2,05 эВ, так и соотношение интенсивностей полос 2,05 и 2,4 эВ. Комбинация обеих методик позволит также оценивать разницу температур активного слоя гетероструктуры и люминофора при электрическом (инжекционном) возбуждении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования спектров фотолюминесценции излучателей светодиодных ламп при лазерном возбуждении в интервале температур от 25 °С до 150 °С определены скорости сдвига максимумов полос излучения гетероструктуры и люминофора с ростом температуры, составившие – 0,38 мэВ/К и 0,27 мэВ/К соответственно. Оценка температуры электронной подсистемы по форме коротковолнового крыла спектра излучения гетероструктуры соответствует температуре образцов. В то же время форма коротковолнового крыла спектра излучения гетероструктуры указывает на появление горячих носителей заряда, например, из-за замедления процессов релаксации фотовозбужденных электронов в гетероструктуре. Интенсивность излучения образцов стабильна во всем температурном интервале, в отличие от электрического (инжекционного) возбуждения. Это, а также иное распределение интенсивностей полос в спектрах по сравнению с наблюдаемым при электрическом возбуждении, обусловлено прямым оптическим возбуждением люминофора излучением лазера, частично поглощаемым в толще люминофора. Установленные закономерности позволяют разработать неразрушающий метод мониторинга температуры гетероструктур и люминофора светодиодных ламп по спектрам их излучения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Гурский, А.Л. Взаимосвязь между колориметрическими и спектральными параметрами светодиодных ламп белого свечения / А.Л.Гурский, Н.В. Машедо // ЖПС. – 2020. – Т. 87, № 6. – С. 997–1004.
2. Гурский, А.Л. Роль эффекта перегрева активной области в процессах старения светодиодов белого свечения / А.Л.Гурский, Н.В. Машедо // Материалы и структуры современной электроники: матер. IX Междунар. науч. конф., Минск, 14-16 окт. 2020 г. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: В.Б. Оджаяев (гл. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2020. – С.39–45.
3. 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.
4. Asada, M. Intraband Relaxation Time in Quantum-Well Lasers // IEEE J. Quant. Electron. — 1989. — Vol.25, № 9. — P. 2019 – 2026.
5. Indirect Measurement of Electron Energy Relaxation Time at Room Temperature in Two-Dimensional Heterostructured Semiconductors / A. Sužiedelis [et al.] // Materials. – 2022. – Vol.15. – P. 3224 (16 pp).
6. Carrier relaxation and recombination in GaAs/AlGaAs quantum heterostructures and nanostructures probed with time-resolved cathodoluminescence / H. T. Lin [et al.] // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 81, № 7. – P. 3186–3195.
7. Cascade Electron Transfer Induces Slow Hot Carrier Relaxation in CsPbBr₃ Asymmetric Quantum Wells / P. Maity [et al.] // ACS Energy Lett. – 2021. – Vol. 6. – P. 2602–2609.
8. Enhanced hot electron lifetimes in quantum wells with inhibited phonon coupling / H. Esmailpour [et al.] // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8. – P. 12473 (9 pp).
9. Stimulated emission due to localized and delocalized carriers in Al_{0,35}Ga_{0,65}N/Al_{0,49}Ga_{0,51}N quantum wells / J. Mickevicius [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 101. – P. 041912 (4 pp).
10. Noncontact and instant detection of phosphor temperature in phosphor-converted white LEDs / T.-H. Yang [et al.] // Scientific Reports. — 2018. — Vol.8. — P. 296 (11 pp).

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА ПРИ РЕАКТИВНОМ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК ОКСИДА ТИТАНА-АЛЮМИНИЯ

Х. Т. Доан¹, Н. А. Кананович²

¹⁾ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: thehoang1979@gmail.com

²⁾ Физико-технический институт НАН Беларуси, ул. Академика Купревича, 10, 220084
Минск, Беларусь, e-mail: nikita.kananovich@gmail.com

Проведены исследования влияния газовой среды в процессе реактивного магнетронного распыления Ti-Al составной мишени на элементный состав наносимых пленок оксида титана-алюминия. Установлено, что при низких концентрациях кислорода в Ar/O₂ смеси газов в процессе нанесения (менее 15 %) состав пленок зависит от парциального давления кислорода, что приводит к изменению относительного содержания металлов в пленке. Для нанесения пленок оксида титана-алюминия стабильного состава предпочтительней использовать реактивный режим работы системы при концентрации кислорода более 15 %.

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление; составная мишень; тонкие пленки; оксид титана-алюминия; элементный состав.

EFFECT OF OXYGEN CONCENTRATION AT REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING ON THE ELEMENTAL COMPOSITION OF TITANIUM-ALUMINUM OXIDE FILMS

H. T. Doan¹, N. A. Kananovich²

¹) *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki st. 6, 220013 Minsk, Belarus,*

²) *Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Kuprevich st. 10, 220084 Minsk, Belarus,*

Corresponding author: H. T. Doan (thehoang1979@gmail.com)

The influence of the working gas mixture in the process of reactive magnetron sputtering of a Ti-Al compound target on the elemental composition of titanium-aluminum oxide deposited films has been studied. It has been found that at low oxygen concentrations in the Ar/O₂ gas mixture during deposition (less than 15 %), the composition of the films depends on the oxygen partial pressure, which leads to a change in the relative content of metals in the film. To deposit films of titanium-aluminum oxide with a stable composition, it is preferable to use the reactive mode of operation of the system at an oxygen concentration of more than 15 %.

Key words: reactive magnetron sputtering; composite target; thin films; titanium-aluminum oxide; elemental composition.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении нескольких десятилетий в микроэлектронике в качестве основного диэлектрика интегральных схем использовался оксид кремния SiO₂. Однако при масштабировании металл – оксид – полупроводник (МОП) транзисторов и технологических нормах менее 60 нм толщину используемого в качестве подзатворного диэлектрика SiO₂ необходимо уменьшать до 1.2 нм [1]. При дальнейшем уменьшении толщины слоя SiO₂ его изоляционные свойства значительно ухудшаются вследствие резкого увеличения туннельных токов утечки. Поэтому, для перехода к меньшим технологическим нормам необходимо использовать материалы с более высокой диэлектрической проницаемостью (так называемые «high-k» диэлектрики), которые позволяют увеличить толщину подзатворного диэлектрика без ухудшения характеристик транзистора [2]. В качестве основных материалов для замены SiO₂ в МОП приборах рассматривались простые оксиды металлов, такие как HfO₂, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, Ta₂O₅. Диэлектрическая проницаемость этой группы материалов обычно составляет $\epsilon = 8 - 50$. Среди этих материалов TiO₂ имеет наибольшие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 30-80$). Однако оксид титана имеет малую ширину запрещенной зоны ($E_g = 3.0-3.3$ эВ), обладает близким к нулю смещением зоны проводимости по отношению к Si, что приводит к высоким токам утечки. Кроме того, TiO₂ не обладает достаточной термической стабильностью, и кристаллизуется при низких температурах (~ 400 °C), что в свою очередь приводит к увеличению тока утечки по границам зерен. Это значительно ограничивает применимость TiO₂ в качестве подзатворного диэлектрика. С другой стороны, среди high-k диэлектриков Al₂O₃ обладает самой большой шириной запрещенной зоны ($E_g = 8.9$ эВ), и большим сме-

шением зоны проводимости по отношению к Si, высокой температурной стабильностью (кристаллизуется при температурах более 900 °С). Главным недостатком оксида алюминия является сравнительно низкое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 7-10$). Поэтому в последнее время с целью улучшения электрофизических свойств простых high-k диэлектриков стал актуален подход по их комбинированию в виде двойных оксидов [3]. Добавка оксида алюминия к оксиду титана, вероятно, может улучшить многие структурные и диэлектрические свойства пленок TiO₂, такие как температура кристаллизации, качество пограничного слоя на границе с Si, ширины запрещенной зоны, диэлектрические потери.

Одним из перспективных способов формирования пленок сложных оксидов является реактивное магнетронное распыление составных мишеней, т.е. мишеней, состоящих из матрицы одного металла со вставками других металлов [4]. Метод позволяет получать многокомпонентные пленки с произвольным количеством и содержанием элементов при использовании одного магнетрона. Однако практически отсутствуют публикации, в которых бы анализировались особенности процессов реактивного магнетронного распыления составных мишеней. Таким образом, целью работы было исследование влияния газовой среды на элементный состав пленок оксида титана-алюминия, наносимых методом реактивного магнетронного распыления Ti-Al составной мишени.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Нанесение пленок оксида титана-алюминия производилось на установке магнетронного нанесения FERO-001 (рис. 1).

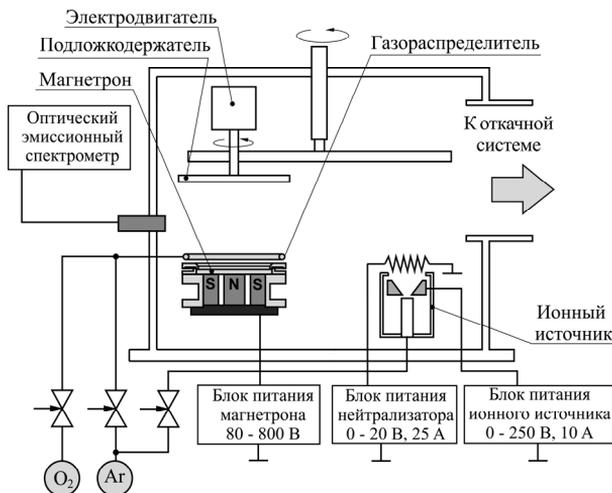


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки магнетронного нанесения тонких пленок

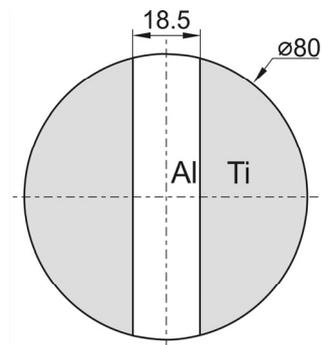


Рисунок 2. Схема составной Ti-Al мишени

Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-1Б. Камера вакуумной установки оборудована магнетронной распылительной системой MAPC.011-80 с мишенью \varnothing 80 мм, ионным источником на основе торцевого холловского ускорителя ЕНРМ.100.005 и вращаемым подложкодержателем. Подложкодержатель располагался на расстоянии 120 мм от поверхности мишени. Ось подложкодержателя была

смещена относительно оси магнетрона на 100 мм. Скорость вращения подложки составляла 24,5 об/мин. Для распыления использовалась Ti-Al составная мишень \varnothing 80 мм и толщиной 5 мм. Мишень состояла из трех частей: центральной Al вставки шириной 18.5 мм и двух боковых Ti сегментов (рис. 2).

Пленки оксида титана-алюминия наносились на подложки из высоколегированного монокристаллического кремния ЭКЭС 0.01 (100). В ходе экспериментов подложки устанавливались на подложкодержатель. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па и производилась ионная очистка подложек. Для этого подложка подводилась в зону очистки и в ионный источник подавался Ar. Поток аргона составлял $Q_{Ar} = 30$ мл/мин. Время очистки, напряжение и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли 6 мин, 80 В, 7.0 А соответственно. Затем подложка подводилась в зону нанесения и производилось нанесение пленок.

Распыление Ti-Al мишени осуществлялось методом импульсного реактивного магнетронного распыления в среде Ar/O₂ газов. Содержание кислорода в камере (G_{O_2}) изменялось от 0 до 25 % при общем расходе 60 мл/мин. При этом давление в камере составляло 0.08 Па. Расход рабочих газов контролировался с помощью автоматических регуляторов расхода газа РРГ-1. Питание магнетрона осуществлялось униполярным импульсным током (частота следования импульсов $F = 10$ кГц, коэффициент заполнения $D = 80$ %). Ток разряда магнетрона во всех экспериментах поддерживался постоянным и составлял $I_t = 1.5$ А. При этом напряжение разряда (U_t), в зависимости от концентрации кислорода и способа газоподачи, изменялось от 300 до 520 В. Толщина нанесенных пленок составляла около 100 нм и регулировалась временем нанесения.

Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Элементный состав нанесенных пленок анализировался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) с помощью высокоразрешающего автоэмиссионного растрового электронного микроскопа Hitachi S-4800 с EDX спектрометром Bruker Quantax 200. Исследования распределения элементного состава пленок по толщине проводились методом атомной эмиссионной спектроскопии (AES) на оптико-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GD Profiler 2 (HORIBA Jobin Yvon S.A.S.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены исследования элементного состава пленок титана-алюминия, нанесенных магнетронным распылением Ti-Al мишени в среде Ar. На рис. 3 представлен EDX спектр пленки титана-алюминия. На спектре были идентифицированы линии рентгеновского излучения титана, алюминия и кремниевой подложки. Анализ полученных спектров показал, что содержание алюминия в нанесенной пленке составляло около 33 %. Исследования методом AES распределения элементного состава по толщине пленки показали наличие в поверхностных слоях кислорода, что, по-видимому, связано с адсорбцией кислорода и окислением поверхности пленки после взаимодействия с атмосферой (рис. 4). Пленка имела равномерное распределение элементов по толщине пленки, и содержание алюминия также составляло около 33 %.

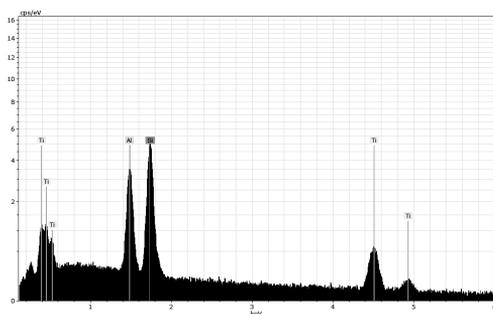


Рисунок 3. EDX спектр пленки $Ti_{1-x}Al_x$, нанесенной методом магнетронного распыления

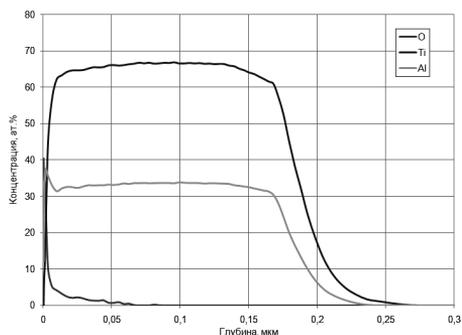


Рисунок 4. Распределение элементного состава пленки $Ti_{1-x}Al_x$ по толщине

При распылении Ti-Al мишени в среде Ag/O₂ рабочих газов в EDX спектрах нанесенных пленок кроме линий рентгеновского излучения титана, алюминия и кремниевой подложки была также идентифицирована линия кислорода (рис. 5). При увеличении концентрации кислорода в Ag/O₂ смеси газов в процессе нанесения отмечалось уменьшение интенсивности линий излучения Ti и Al, и увеличение интенсивности линии кислорода, что свидетельствовало об увеличении концентрации кислорода в наносимых пленках.

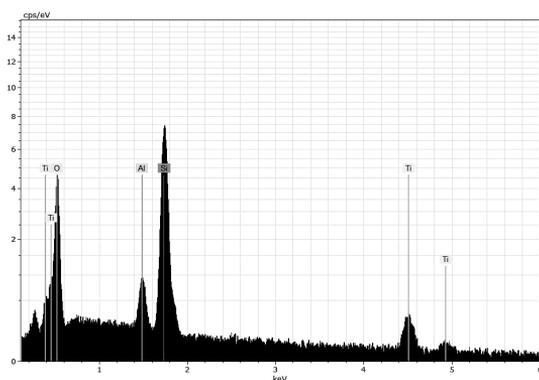


Рисунок 5. EDX спектр пленки $Ti_{1-x}Al_xO_y$ ($\Gamma_{O_2} = 8.33\%$)

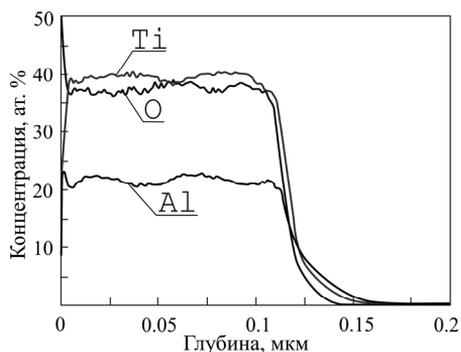


Рисунок 6. Распределение элементного состава пленки $Ti_{1-x}Al_xO_y$ по глубине ($\Gamma_{O_2} = 8.33\%$)

Анализ содержания элементов в нанесенных пленках $Ti_{1-x}Al_xO_y$ методом AES показал, что при реактивном распылении концентрация элементов по толщине также имеет равномерный характер. Однако поверхностные слои (порядка 10 нм) пленок имели повышенную концентрацию кислорода. Сравнение результатов исследования элементного состава нанесенных пленок $Ti_{1-x}Al_xO_y$ методами AES и EDX показало, что методы дают примерно одинаковые результаты относительной атомной концентрации Al/Ti в пленках. Однако метод EDX показывал более высокие концентрации кислорода. Это, по-видимому, связано с тем, что метод EDX дает общую интегральную концентрацию кислорода в пленке, и при анализе учитывается более окислен-

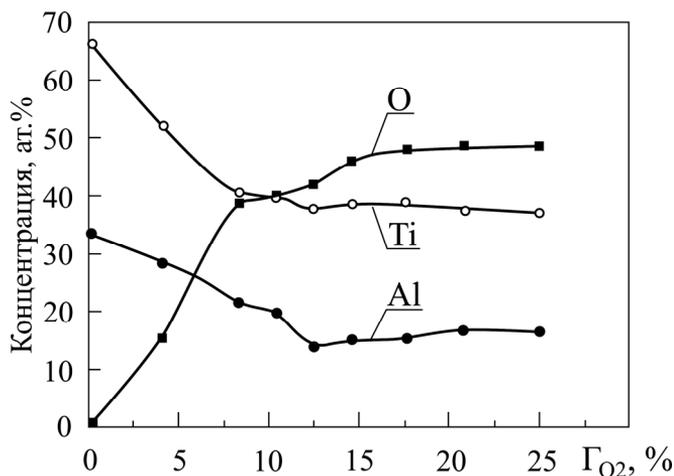


Рисунок 7. Зависимость атомной концентрации элементов в пленках $Ti_{1-x}Al_xO_2$ от концентрации кислорода в Ag/O_2 смеси газов в процессе нанесения

слорода около 8 %. При дальнейшем увеличении Γ_{O_2} содержание кислорода увеличивалось до 47 % при $\Gamma_{O_2} = 25$ %. На кривой содержания Ti от Γ_{O_2} можно было выделить два участка. На первом участке ($\Gamma_{O_2} = 0-8$ %) содержание титана уменьшалось с 67 до 40 %, а на втором участке ($\Gamma_{O_2} > 8$ %) содержание титана практически не зависело от концентрации кислорода в Ag/O_2 смеси газов и составляет около 37 %. В отличие от Ti, содержание Al в пленке при увеличении Γ_{O_2} уменьшалось и достигало минимума $C_{Al} = 12$ % при $\Gamma_{O_2} = 12.5$ % и далее увеличивалось до $C_{Al} = 14$ % при $\Gamma_{O_2} = 25$ %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что метод реактивного магнетронного распыления составной мишени может эффективно использоваться для нанесения тонких пленок оксида титана-алюминия. Нанесенные пленки имеют равномерное по толщине распределение элементов. Однако при низких концентрациях кислорода в Ag/O_2 смеси газов в процессе нанесения (менее 15 %) состав наносимых пленок сильно зависит от Γ_{O_2} , что приводит к изменению относительного содержания металлов в пленке. Для нанесения пленок оксида титана-алюминия стабильного состава предпочтительней использовать реактивный режим работы системы при Γ_{O_2} более 15 %. При таких концентрациях кислорода получены пленки оксида титана-алюминия состава $Ti_{0.66}Al_{0.34}O_{0.47}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Hall, S. Review and perspective of high-k dielectrics on silicon / S. Hall, O. Buii, I.Z. Mitrovic, Y. Lu, W.M. Davey // J. of Telecommunications and Information Technology. – 2007. – Vol. 2. – p. 33-43.
2. Robertson, J., High-K materials and metal gates for CMOS applications / J. Robertson, R.M. Wallace // Materials Science and Engineering R. – 2015. – Vol. 88. – p. 1-41.
3. Kim, Y.S. Nanolaminated $Al_2O_3-TiO_2$ thin films grown by atomic layer deposition / Kim Y.S., Yun S.J. // J. Cryst. Growth. – 2005. – Vol. 274. – P. 3-4.
4. Nakano, J. Thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia thin films prepared by magnetron sputtering / J. Nakano, H. Miyazaki, T. Kimura, T. Goto, S. Zhang // J. Ceram. Soc. of Jap. – 2004. – Vol. 112. – p. S908-S911.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК SnO_{2-δ}, ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ, НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ

В. А. Доросинец¹, В. К. Ксеневиц¹, Д. В. Адамчук¹,
М. А. Самарина¹, А. С. Дорошкевич²

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

²⁾ *Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980 Дубна,
Московская область, Российская Федерация, e-mail: doroh@jinr.ru*

Исследовались магнитные свойства пленок SnO_{2-δ}, легированных совместно ионами никеля, кобальта и железа. Для синтеза пленок использовался метод магнетронного распыления с последующим отжигом на воздухе. Введение магнитных ионов приводит к появлению ферромагнитных свойств в пленке SnO_{2-δ} во всем интервале температур 4–200 К. Для объяснения магнитных свойств пленок SnO_{2-δ} предложено использовать модель, согласно которой в легированных магнитными ионами пленках диоксида олова происходит формирование вакансий кислорода на поверхности зерен SnO_{2-δ}, стимулируя спиновое расщепление электронных состояний и образование магнитных поляронов.

Ключевые слова: диоксид олова; вакансия кислорода; магнетронное распыление; ферромагнетизм

MAGNETIC PROPERTIES OF SnO_{2-δ} FILMS DOPED WITH IRON, NICKEL, AND COBALT

V. A. Dorosinets¹, V. K. Ksenevich¹, D. V. Adamchuk¹,
M. A. Samarina¹, A. S. Doroshkevich²

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,*

²⁾ *Joint Institute for Nuclear Research, 141980, 6 Joliot-Curie str., Dubna,
Moscow region, Russian Federation*

Corresponding author: V. K. Ksenevich (ksenevich@bsu.by)

The magnetic properties of SnO_{2-δ} films doped simultaneously with nickel, cobalt, and iron ions were studied. The films were synthesized by magnetron sputtering followed by annealing in air. The introduction of magnetic ions leads to the appearance of ferromagnetic properties in the SnO_{2-δ} film over the entire temperature range of 4–200 K. To explain the magnetic properties of SnO_{2-δ} films, it is proposed to use a model according which in doped by magnetic tin dioxide films oxygen vacancies on the surface of SnO_{2-δ} grains are appeared stimulating the spin splitting of electronic states and the formation of magnetic polarons.

Key words: tin dioxide; oxygen vacancy; magnetron sputtering; ferromagnetism.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид олова является уникальным полупроводниковым материалом в силу сочетания в нем таких свойств, как хорошая электрическая (близкая к металлической)

проводимость, высокая оптическая прозрачность и высокая химическая стойкость. Поэтому пленки диоксида олова широко используются в качестве прозрачных электродов в светодиодах, жидкокристаллических дисплеях, солнечных элементах [1] и т.д. Обнаружение ферромагнитных свойств в наночастицах SnO_2 , как и в ряде других оксидов металлов представляет практический интерес в силу перспективы использования этих материалов для создания элементов спинтроники. Преимущество оксидов металлов по сравнению с полупроводниковыми материалами с различными атомами замещения (например, $(\text{Ga},\text{Mn})\text{N}$, $(\text{Zn},\text{Cr})\text{Te}$, $(\text{Zn},\text{Mn})\text{O}$), в которых также обнаружены ферромагнитные свойства, состоит в высокой температуре Кюри, дающей возможность их использования при комнатной температуре.

Механизм ферромагнетизма в оксидах металлов остается предметом дискуссий, хотя установлено, что важную роль в возможности проявления ферромагнитных свойств играет наличие в металлоксидных материалах высокой концентрации вакансий кислорода [2]. В частности, экспериментально показано и подтверждено квантово-химическими расчетами, что проявление ферромагнетизма в нанокластерах легированного нестехиометрического по кислороду диоксида олова ($\text{SnO}_{2-\delta}$) обусловлено высокой концентрацией вакансий кислорода на поверхности нанокристаллитов и большим аспектным соотношением поверхности к объему.

В настоящее время для получения наночастиц $\text{SnO}_{2-\delta}$ в основном используются химические методы синтеза. Однако для практического применения характеризующихся ферромагнитными свойствами пленок диоксида олова физические вакуумные методы их синтеза являются более технологичными. Полученные с использованием физических методов распыления тонкие поликристаллические пленки $\text{SnO}_{2-\delta}$ с невысокой концентрацией кислородных вакансий в основном проявляют диамагнитные свойства.

Для возможности проявления ферромагнетизма в $\text{SnO}_{2-\delta}$ используется легирование образцов магнитными ионами, при этом в ряде случаев совместное легирование ионами двух типов улучшает эффективность индуцирования ферромагнитных свойств [3]. Механизм взаимодействия магнитных ионов с вакансиями кислорода также до настоящего времени не полностью понятен, поэтому в литературе встречаются противоречивые выводы.

Целью данной работы является синтез легированных магнитными ионами трех типов пленок $\text{SnO}_{2-\delta}$ с использованием метода магнетронного напыления и исследование их магнитных свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез пленок $\text{SnO}_{2-\delta}$ проводился на установке ВУП-5М методом магнетронного распыления оловянной мишени (чистотой 99,99 %) со вставками кобальта (сплава, состоящего из 29 % никеля, 17 % кобальта и 54 % железа) в плазме аргона с последующим отжигом на воздухе. Диаметр мишени составлял ~ 10 см, при напылении в качестве ферромагнитных вставок к мишени использовались две полоски кобальта шириной 2 мм. Отжиг на воздухе после напыления проводился в две стадии: на первой стадии вначале пленки медленно нагревались до температуры порядка 200 °С (немного ниже температуры плавления олова) и выдерживались при этой температуре в течение 2 часов. Затем на второй стадии проводился медленный нагрев пленок до температуры 375 °С с последующим изотермическим отжигом в течение 1 часа. При

напылении ток мишени составлял $\sim 100\text{--}150$ мА, напряжение мишени ~ 250 В. Расстояние мишень-подложка составляло 4 см.

Метод синтеза пленок диоксида олова, включающий магнетронное распыление олова на постоянном токе с последующим двухстадийным отжигом на воздухе позволяет достаточно точно регулировать стехиометрическое содержание кислорода в образцах [4,5].

Для характеристики кристаллической структуры пленок использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры (КРС) регистрировались при комнатной температуре с помощью спектрально-аналитического комплекса на основе сканирующего конфокального микроскопа Nanofinder High End (Lotis III). Измерения намагниченности пленок были проведены с использованием вибрационного магнитометра, входящего в состав гелиевого криостата с замкнутым циклом охлаждения Cryogenics Ltd., в магнитных полях от 0 до 8 Тл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены измеренные при разных температурах зависимости намагниченности от магнитного поля для пленки $\text{SnO}_{2-\delta}$, легированной одновременно ионами никеля, кобальта и железа, входящих в состав ковара. Кривые представлены после вычитания диамагнитной компоненты стеклянной подложки.

Для всех кривых, измеренных при разных температурах и показанных на рис. 1, характерен скачок значения намагниченности для малых значений магнитного поля, величина которого слабо зависит от температуры. Вид участков кривых, превышающих некоторое значение, например, 0,13 и 0,23 Тл для 200 и 4 К соответственно, имеет сложный характер и зависит от температуры, при которой проводились измерения. Если для 200 К поведение чисто диамагнитное, то с понижением температуры относительный вклад диамагнитной компоненты уменьшается. Вместе с тем отсутствие гистерезиса на кривых намагничивания позволяет сделать вывод об отсутствии в пленках магнитных частиц с многодоменной структурой. Наблюдаемое на рис. 1 поведение кривых намагничивания характерно для разбавленных магнитных полупроводников [6].

На рис. 2 представлен спектр КРС пленки $\text{SnO}_{2-\delta}$, синтезированной распылением в плазме аргона мишени олова со вставкой ковара шириной 4 мм. Из анализа спектра можно сделать вывод, что наряду с фазой SnO_2 в состав пленок входит фаза монооксида олова SnO , а также нестехиометрические фазы Sn_2O_3 и Sn_3O_4 [1, 7, 8]. Наиболее интенсивные пики в области низких значений рамановского сдвига обнаружены при 77, 109 и 144 см^{-1} . Линия 109 см^{-1} соответствует моде B_{1g} (113 см^{-1}) монооксида олова SnO , а линия 77 см^{-1} наблюдается в спектрах Sn_2O_3 . Пик 144 см^{-1} соответствует фононной моде фазы Sn_3O_4 . К фазе SnO_2 можно отнести широкую полосу в области 500 см^{-1} . Интенсивные линии зарегистрированы также вблизи 660, 695 и 753 см^{-1} . Пики в диапазоне 600-800 см^{-1} связывают с нарушением стехиометрии SnO_x , проявляющейся преимущественно в повышении концентрации вакансий кислорода на поверхности и на границах зерен [9]. В частности, пик при 695 см^{-1} соотносят с S3 линией, связанной с нарушениями в кристаллической решетке SnO_2 и снятием запрета активности в КРС спектре для ИК линии $\text{A}_{2u}(\text{LO})$ 692 см^{-1} [8].

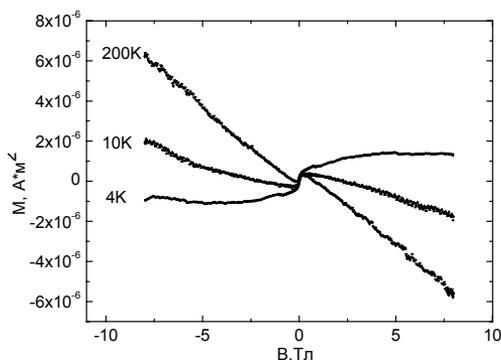


Рисунок 1. Зависимости намагниченности пленки $\text{SnO}_{2-\delta}$, легированной Ni, Co и Fe, от магнитного поля

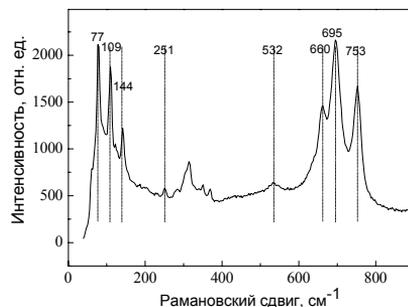


Рисунок 2. Спектр КРС пленки $\text{SnO}_{2-\delta}$, легированной Ni, Co и Fe

Таким образом, можно сделать вывод, что синтез с использованием магнетронного распыления пленок оксидов олова, в результате которого происходит совместное легирование образцов ионами никеля, кобальта и железа приводит к формированию нестехиометрических по содержанию в них кислорода пленок $\text{SnO}_{2-\delta}$. Кроме того, при синтезе в пленках формируются включения фаз SnO , Sn_2O_3 и Sn_3O_4 . Формирование вакансий кислорода в окрестности ионов магнитных элементов соответствует выводам других работ [10]. Предполагается, что образование вакансий кислорода является следствием требования сохранения электронейтральности при введении в кристаллическую решетку катионов магнитных ионов. Характерные для разбавленных магнитных полупроводников ферромагнитные свойства в исследованных легированных пленках являются следствием действия двух механизмов: индуцированного магнитными ионами образования вакансий кислорода и связанных магнитных поляронов. Возникновение ферромагнетизма в полупроводниках и оксидах металла возможно даже в нелегированных образцах при условии высокой концентрации дефектов кристаллической структуры, приводящей к образованию электронных состояний в запрещенной зоне, что характерно для наночастиц $\text{SnO}_{2-\delta}$ [11, 12]. При образовании примесной зоны этих состояний возможно спиновое расщепление, индуцирующее ферромагнетизм в таких образцах. Формирование связанных магнитных поляронов является результатом взаимодействия локализованных спинов магнитных ионов с электронами вакансий кислорода, что способствует образованию магнитной поляризации [6]. Ферромагнитные свойства для $\text{SnO}_{2-\delta}$ должны проявляться при высокой концентрации вакансий кислорода, при этом эффект значительно усиливается при образовании достаточного количества магнитных поляронов, обеспечивающего их перекрытие. Для исследованных легированных пленок концентрация вакансий кислорода и магнитных поляронов недостаточна для наблюдения гистерезиса на кривых намагниченности. Тем не менее, концентрация магнитных моментов и их скоплений в локальных областях легированных пленок $\text{SnO}_{2-\delta}$ достаточна для проявления характерного для разбавленных магнитных полупроводников скачка намагниченности в области слабых магнитных полей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод магнетронного напыления может быть использован для легирования пленок SnO_{2-x} одновременно несколькими типами магнитных ионов. В пленках обнаружены проявления характерного для разбавленных магнитных полупроводников ферромагнетизма во всем температурном интервале 4–200 К, что обусловлено стимулированием формирования вакансий кислорода с последующим спиновым расщеплением электронных состояний и формированием магнитных поляронов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Batzill, M. The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold // Prog. Surf. Sci. – 2005. – Vol. 79. – P. 47–154.
2. The role of Co impurities and oxygen vacancies in the ferromagnetism of Co-doped SnO_2 : GGA and GGA+U studies / H. Wang [et al.] // J. Magn. Magn. Mat. – 2009. – Vol. 321. – P. 3114–3119
3. Nomuira, K. Magnetic Properties and Oxygen Defects of Dilute Metal Doped Tin Oxide Based Semiconductor / K. Nomuira // Croat. Chem. Acta. – 2015. – Vol. 88, № 4. – P. 579–590.
4. Адамчук, Д.В. Управление электрическими и оптическими параметрами активных элементов датчиков влажности на основе пленок оксидов олова переменного состава / Д.В. Адамчук, В.К. Ксеневич // Приборы и методы измерений. – 2019. – Т. 10, № 2. – С. 138–150.
5. Nonstoichiometric tin oxide films: study by X-ray diffraction, Raman scattering and electron paramagnetic resonance / D.V. Adamchuk, V.K. Ksenovich, N.A. Poklonski, M. Navickas, J. Banys // Lithuanian Journal of Physics. – 2019. – Vol. 59, № 4. – P. 179–187.
6. Coey, J.M.D. Oxide Dilute Magnetic Semiconductors—Fact or Fiction? / J.M.D. Coey, S.A. Chambers // MRS Bull. – 2011. – Vol. 33. – P. 1053–1058
7. Raman studies of the intermediate tin-oxide phase / B. Eifert [et al.] // Phys. Rev. Mater. – 2017. – Vol. 1. – P. 014602-1–014602-6.
8. The complete Raman spectrum of nanometric SnO_2 particles / A. Diéguez [et al.] // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90. – 1550-1557.
9. Wang, B. Growth mechanisms of SnO_2/Sn nanocables / B. Wang, Y.H. Yang, G.W. Yang // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17, № 18. – P. 4682–4688.
10. Rajan, R. Effect of Co^{3+} substitution on the structural, optical, and room-temperature magnetic properties of SnO_2 nanoparticles / R. Rajan, R. E. Vizhi // J. Mat. Sci.: Mater. Electron. – 2021. – Vol. 32, № 9. – P. 1–9.
11. Coey, J.M.D. d^0 ferromagnetism / J.M.D. Coey // Solid State Sci. – 2005. – Vol. 7, № 6. – P. 660-667.
12. Coey, J.M.D. Magnetism in d^0 oxides // J.M.D. Coey // Nature Materials. – 2019. – Vol. 18, № 8. – P. 652–656.)

МНОГОУРОВНЕВЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕЖСОЕДИНЕНИЯ СУБМИКРОННЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ

В. В. Емельянов

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

Формирование поперечного профиля токоведущих дорожек в форме равнобокой трапеции с углами при нижнем основании, равными $75\text{--}85^\circ$. Это приводит к устранению эффекта экранирования при последующем осаждении диэлектрика, предотвращению его преимущественного роста в верхней части канавок между дорожками и

полному заполнению углублений топологического рельефа материалом диэлектрика и далее материалом последующего слоя.

Ключевые слова: сплав алюминия; интегральная схема; реактивно-ионное травление; плазмохимический окисел; микроэлектроника.

MULTI-LEVEL ELECTRICAL INTERCONNECTIONS OF SUBMICRONIC INTEGRAL CIRCUITS

V. V. Emelyanov

*Belarusian state university of informatics and radioelectronics, P. Brovka str. 6,
220013 Minsk, Belarus,*

Corresponding author: V. V. Emelyanov (emeljnov@bk.ru)

Formation of the transverse profile of current-carrying tracks in the form of an isosceles trapezoid with angles at the lower base equal to $75-85^\circ$. This leads to the elimination of the shielding effect during the subsequent deposition of the dielectric, the prevention of its predominant growth in the upper part of the grooves between the tracks, and the complete filling of the depressions of the topological relief with the dielectric material and then with the material of the next layer.

Key words: aluminum alloy; integrated circuit; reactive ion etching; plasma-chemical oxide; microelectronics.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с уменьшением размеров активных элементов изделий микроэлектроники и обусловленное этим повышение степени интеграции привело к тому, что все большая площадь кристалла (чипа) оказывается занятой электрическими межсоединениями. Увеличение длины межсоединений при одновременном уменьшении их поперечного сечения приводит к значительному увеличению сопротивления и емкости, в результате чего сильно ограничивается быстродействие приборов. Одним из возможных решений данной проблемы является создание многоуровневых межсоединений. В свою очередь, многоуровневая система породила множество других проблем, основной из которых является обрыв токоведущих дорожек и нарушение сплошности диэлектрических пленок на ступеньках топологического рельефа. В связи с этим значительные усилия исследователей и производителей направлены на планирование (сглаживание) топологического микрорельефа интегральных схем (ИС).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для обеспечения субмикронных проектных норм в производстве интегральных схем формирование поперечного профиля токоведущих дорожек происходит в форме равнобокой трапеции с углами при нижнем основании, равными $75-85^\circ$. Это приводит к устранению эффекта экранирования при последующем осаждении диэлектрика, предотвращению его преимущественного роста в верхней части канавок между дорожками и полному заполнению углублений топологического рельефа материалом диэлектрика и далее материалом последующего слоя.

Выбор угла наклона боковых стенок токоведущих дорожек основан как на устранении эффекта экранирования, так и на минимизации полезной площади, занимае-

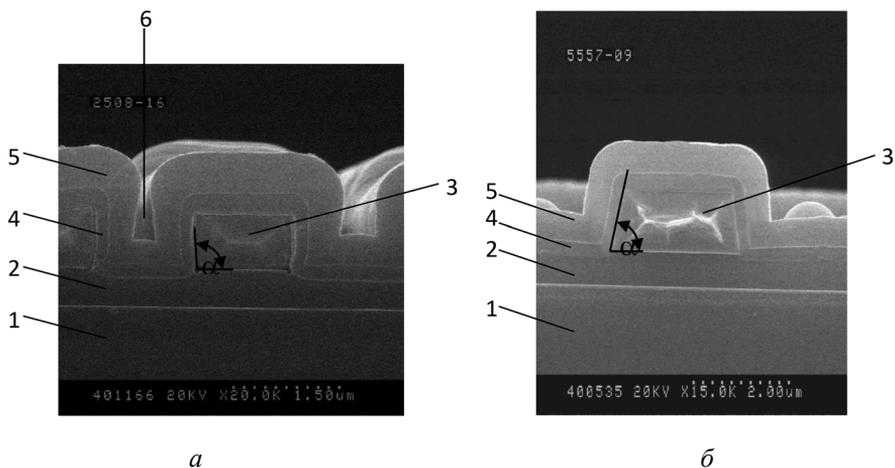
мой металлизацией. При углах наклона более 85° , например 88° , вследствие перпендикулярности потока осаждаемых частиц диэлектрика рабочей поверхности полупроводниковой пластины наблюдается появление отдельных полостей в диэлектрике. Углы наклона менее 75° , например 65° , требуют уже заметного увеличения площади металлизации без снижения ее электрического сопротивления, что является нерациональным.

Травление пленки сплава на основе алюминия в предлагаемых режимах обеспечивает формирование поперечного профиля токоведущих дорожек в форме равнобочной трапеции, нижнее основание которой немного больше верхнего, а прилегающие углы при нижнем основании этой трапеции являются острыми и составляют упомянутые $75\text{--}85^\circ$. Такой профиль травления принято считать положительным.

Установленные оптимальные углы наклона боковых поверхностей токоведущих дорожек обеспечиваются предлагаемыми режимами плазмохимического травления пленки на основе сплава алюминия. Хлор является основным реагентом, обеспечивающим травление алюминия с образованием летучего хлорида алюминия. Однако, в связи с тем, что алюминий всегда оказывается защищенным тонкой пленкой собственного оксида, для разрушения последнего используют хлорид бора. Азот в составе газовой смеси играет роль разбавителя для обеспечения требуемой концентрации активных ионов и радикалов при их заданной энергии. Если для травления используется минимальное значение давления газовой смеси, то азот может быть исключен из рабочей атмосферы. Содержание BCl_3 в этом случае составляет 65 об.%, а Cl_2 – 35 об.%. Однако при повышении давления даже до 200 мТорр содержание азота не должно быть увеличено хотя бы до 5 об.% за счет пропорционального уменьшения содержания BCl_3 и Cl_2 , в противном случае возникает риск появления растратов металлизации. В зависимости от особенностей топологического рисунка металлизации в ряде случаев управление скоростью его травления достигается добавлением до 30 об.% азота, регулирующего концентрацию активных радикалов плазмы.

Выбор плотности мощности плазмы и рабочего давления в камере основан на экспериментальных данных. При плотности мощности менее $1,6 \text{ Вт/см}^2$ существенно снижается анизотропия процесса и скорость травления до уровня, ниже технологически допустимого. Увеличение же плотности мощности сверх $2,2 \text{ Вт/см}^2$ приводит к повышению скорости травления защитной маски фоторезиста без сопутствующего повышения скорости травления алюминия, т.е. снижению селективности, и искажению формируемого топологического рисунка. Рабочее давление выбирают в каждом конкретном случае отдельно в зависимости от состава газовой смеси и электрических характеристик разряда [1].

На рисунке 1, *a* показано поперечное сечение токопроводящей системы первого уровня в составе ИС, полученной по существующей технологии, а на рис. 1, *б* – по предлагаемой технологии. Из приведенных фото видно, что на поверхности полупроводниковой пластины с активными элементами 1 последовательно сформированы первый уровень диэлектрика 2, первый уровень разводки, представленный дорожками металлизации первого уровня 3, второй уровень диэлектрика, образованный первым слоем второго уровня диэлектрика 4, выполненным из пиролитического среднетемпературного диоксида кремния (СТО) и вторым слоем второго уровня диэлектрика 5, выполненным из плазмохимического диоксида кремния (ПХО).



РЭМ фото поперечного сечения токопроводящей системы первого уровня в составе ИС, полученной по существующей (а) и по предлагаемой (б) технологии:

1 – полупроводниковая пластина с активными элементами, 2 – первый уровень диэлектрика, 3 – дорожки металлизации первого уровня, 4 – первый слой второго уровня диэлектрика, 5 – второй слой второго уровня диэлектрика, 6 – скрытая полость, α – угол наклона боковых стенок дорожек металлизации

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Активные элементы структуры ИС формировали стандартными методами в соответствии с требованиями действующей технической документации. После этого на пластинах формировали первый уровень диэлектрика, содержащий слои термического диоксида кремния, нитрида кремния и плазмохимического диоксида кремния суммарной толщиной 0,45 мкм. Затем методом фотолитографии и плазмохимического травления в первом уровне диэлектрика вскрывали контактные окна к активным элементам. После зачистки контактных окон от естественного диоксида кремния для формирования металлизации первого уровня на пластины напыляли пленку сплава Al+1% Si толщиной 0,8 мкм.[2] Стандартными методами фотолитографии формировали фоторезистивную маску и проводили плазмохимическое травление сплава на основе алюминия. Режимы травления и характеристики структур указаны в таблице.

Далее на пластинах формировали следующий уровень диэлектрической изоляции, состоящий из слоя СТО и слоя ПХО суммарной толщиной $D_2 = 0,9$ мкм. После формирования контактных окон на поверхность пластин напыляли пленку алюминия с добавкой 1% кремния толщиной 1,4 мкм и формировали фоторезистивную маску второго уровня металлизации. Травление пленки сплава на основе алюминия для получения второго уровня разводки осуществляли в плазме при тех же режимах, что и для металлизации первого уровня. Тестовые структуры, сформированные в одном технологическом цикле с рабочими, после данной операции были переданы для электронно-микроскопических исследований профиля травления. Затем формировали пассивирующее покрытие требуемой топологической конфигурации и проводили термообработку структур при температуре 450 °С в течение 20 минут в атмосфере азота и водорода.

Влияние режимов травления сплава на основе алюминия на характеристики структур

№ п/п	Давление в рабочей камере, мТорр	Плотность мощности, Вт/см ²	Содержание ВСl ₃ , об.%	Содержание Cl ₂ , об.%	Содержание N ₂ , об.%	Угол наклона боковых стенок токоведущих дорожек, град	Выход годных кристаллов, %	Примечание
1	120	2,0	55	30	15	70	81	
2	150	2,0	55	30	15	75	89	
3	200	2,0	55	30	15	80	92	
4	250	2,0	55	30	15	85	91	
5	300	2,0	55	30	15	88	69	Дефекты металлизации 2-го уровня
6	200	1,2	55	30	15	73	73	
7	200	1,6	55	30	15	80	91	
8	200	2,2	55	30	15	80	92	
9	200	2,5	55	30	15	87	74	
10	200	2,0	45	30	25	85	45	Невытравленные остатки металла
11	200	2,0	50	30	20	85	93	
12	200	2,0	65	30	5	80	92	
13	200	2,0	70	30	0	70	70	Растрав слоя металлизации
14	200	2,0	55	20	25	65	71	
15	200	2,0	55	25	20	80	94	
16	200	2,0	55	35	10	80	92	
17	200	2,0	55	40	5	90	78	Дефекты металлизации 2-го уровня
18	150	1,6	65	35	0	80	85	
19	200	2,0	50	25	25	80	92	
20	200	2,0	45	25	30	70	82	
21	Существующий процесс					90	76	Дефекты металлизации 2-го уровня

Далее проводили контроль функционирования полученных структур. Результаты анализа контроля функционирования токопроводящих структур в таблице показали, что предлагаемая технология изготовления многослойной системы металлизации ИС обеспечивает повышение выхода годных приборов за счет повышения качества токопроводящей пленки сплава Al+1% Si.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При травлении пленки сплава на основе алюминия в плазме газовой смеси BCl_3 , Cl_2 и N_2 при давлении 150–250 мТорр, плотности мощности 1,6–2,2 Вт/см² при следующем содержании компонентов, об. %: BCl_3 50–65; Cl_2 25–35; N_2 – остальное, происходит формирование поперечного профиля токоведущих дорожек в форме равнобоковой трапеции с углами при нижнем основании, равными 75–85°. Это приводит к устранению эффекта экранирования при последующем осаждении диэлектрика, предотвращению его преимущественного роста в верхней части канавок между дорожками и полному заполнению углублений топологического рельефа материалом диэлектрика и далее материалом последующего слоя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Григорьев, Ф.И. Плазмохимическое и ионное химическое травление в технологии микроэлектроники. М.: МГИЭИМ. –2003. – 48 с.
2. Турцевич, А.С. Формирование из газовой фазы функциональных слоев интегральных микросхем / А.С. Турцевич, В.А. Емельянов. – Минск: Интегралполиграф, 2007. – 224 с.

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ СКАН-2019

А. Л. Жарин¹, А. К. Тявловский¹, К. Л. Тявловский¹, Р. И. Воробей¹,
К. В. Пантелеев¹, В. А. Микитевич¹, В. А. Пилипенко², А. Н. Петлицкий²

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 комплексного контроля и визуализации пространственного распределения дефектов полупроводниковой пластины разработана измерительная установка сканирующей зондовой электрометрии, реализующая режимы сканирующего зонда Кельвина (SKP), поверхностной фотоЭДС (SPV) и барьерной фотоЭДС (JPV). Повторный контроль поверхности рабочих пластин на разных стадиях технологического процесса с использованием нескольких режимов измерения обеспечивает определение типа дефектов и их потенциального источника в технологическом процессе.

Ключевые слова: полупроводниковая пластина; дефект; сканирующий зонд Кельвина; поверхностная фотоЭДС; визуализация.

QUALITY CONTROL OF SEMICONDUCTOR MATERIALS AND STRUCTURES USING THE SCAN-2019 MEASURING INSTALLATION

A. L. Zharin¹, A. K. Tyavlovsky¹, K. L. Tyavlovsky¹, R. I. Vorobey¹,
K. U. Pantsialeyeu¹, V. A. Mikitsevich¹, V. A. Pilipenko², A. N. Petlitsky²

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 provide complex quality control and visualization of surface defects in a semiconductor wafer, a measuring installation for scanning probe electrometry has been developed. The installation implements three modes of operation including scanning Kelvin probe (SKP), surface photovoltage (SPV) and junction photovoltage (JPV) mode. Repeated control of the same wafer at different stages of the technological process using several measurement modes assures determination of defect types and their potential source in the technological process.

Key words: semiconductor wafer; defect; scanning Kelvin probe; surface photovoltage; visualization.

ВВЕДЕНИЕ

Как отмечается в Перспективном плане *International Roadmap for Devices and Systems* [1], по состоянию на 2021 г. одним из основных ограничений, препятствующих повышению выхода годных изделий при производстве больших интегральных схем, является недостаточная чувствительность существующих методов неразрушающего контроля, не обеспечивающая выявление дефектов поверхностей полупроводниковых материалов и структур с требуемой достоверностью. При этом должен обеспечиваться сплошной контроль всей поверхности полупроводниковой пластины, что требует высокой производительности метода контроля. При прочих равных условиях сокращение времени измерений для повышения производительности контроля влечет ухудшение соотношения сигнал / шум, вступая в противоречие с требованием повышения чувствительности и достоверности. Еще одной нерешенной проблемой, отмечаемой в Перспективном плане, является неопределенность критериев разделения дефектов и некритичных отклонений параметров технологического процесса.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для бесконтактного неразрушающего контроля однородности распределения параметров полупроводниковых кремниевых пластин диаметром до 200 мм, включая картирование (визуализацию) распределения выявленных дефектов по поверхности пластины, в научно-исследовательской лаборатории полупроводниковой техники Белорусского национального технического университета создана измерительная установка сканирующей зондовой электрометрии, получившая обозначение СКАН-2019 (рис. 1). Установка обеспечивает контроль однородности физико-химического состояния по параметрам пространственного распределения работы выхода электрона (потенциала) поверхности (Scanning Kelvin Probe, SKP), контроль времени жизни (диффузионной длины) носителей заряда и его пространственного

распределения по параметрам поверхностной фото-ЭДС (Surface Photovoltage, SPV), а также контроль однородности пространственного распределения удельного электрического сопротивления рабочих субмикронных слоев полупроводниковых пластин (Junction Photovoltage, JPV) [2]. Функциональная схема установки построена по модульному принципу. Соответствующие функциональные модули (узлы) включают



Рисунок 1. Измерительная установка SKAN-2019

в себя измерительный преобразователь; электрометрический цифровой зонд, обеспечивающий формирование и первичную обработку сигнала первичного измерительного преобразователя; преобразователи поверхностного сопротивления; узлы формирования и регистрации поверхностной фото-ЭДС; вспомогательные узлы. Функциональность модулей может

быть расширена за счет программной обработки измерительных сигналов с использованием моделей односигнальных многопараметрических измерений.

Для реализации нескольких режимов измерения (SKP, SPV, JPV) преобразователь использует электродную систему сложной конфигурации, включающую четыре концентрических секторных электрода S_1 , S_2 , S_3 и S_4 (рис. 2). Электроды выполнены в форме печатных проводников на плате измерительного преобразователя. Для измерений, связанных с регистрацией поверхностной фотоЭДС в режимах SPV и JPV, излучение от нескольких монохроматических источников света (лазерных диодов) передается на поверхность полупроводниковой пластины в области выполнения измерений посредством гибкого волоконного световода. Точечное освещение полупроводниковой пластины или структуры через малое отверстие в центре электрода S_1 используется при измерении удельного сопротивления ионно-легированных и диффузионных слоев по методу JPV. Электроды S_2 , S_3 и S_4 в этом случае используются для регистрации величины затухания и фазового сдвига сигнала поверхностной фотоЭДС на фиксированных расстояниях от точки воздействия с последующим автоматическим вычислением величины удельного сопротивления на основе соответствующей математической модели [3].



Рисунок 2. Комбинированный измерительный преобразователь для режимов SKP, SPV и JPV

Для повышения производительности измерений при сохранении присущей зондовым электрометрическим методам высокой чувствительности и обнаружительной способности контроля измерительный преобразователь построен по «цифровой» схеме, предусматривающей аналого-цифровое преобразование измерительного сигнала непосредственно по месту его формирования с последующей цифровой обработкой. В программном обеспечении измерительного преобразователя реализованы оригинальные алгоритмы цифровой обработки измерительного сигнала, обеспечивающие вычисление его параметров в режиме неполной компенсации сигнала электрометрического зонда [4], что позволило исключить из схемы преобразователя инерционное интегрирующее звено в цепи обратной связи, характеризующееся сравнительно длительным временем достижения установившегося режима.

Особенностью измерительного преобразователя, также способствующей повышению быстродействия и улучшению отношения сигнал / шум, является его реализация в виде единой интегральной конструкции с чувствительным элементом вибрирующего зонда Кельвина, причем в качестве гибкого элемента преобразователя используется сама печатная плата, несущая электронные компоненты преобразователя. Материалом платы является гибкий теплостойкий стеклотекстолит толщиной 0,35 мм. В качестве силового привода вибрации используется плоская пьезоэлектрическая пластина, реализующая изгибные колебания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерительная установка СКАН-2019 была использована для визуализации дефектов полупроводниковых пластин-спутников и рабочих пластин диаметром 100-200 мм, в том числе и для контроля дефектов сформированных на пластинах приборных структур. Пространственное разрешение контроля составляло не менее 0,5 мм, количество точек картирования, в зависимости от выбранного режима контроля и размера пластины – от 100 до 10000. Диапазон контроля электрического потенциала поверхности структуры кремний – диэлектрик соответствовал $\pm (2 \dots 2500)$ мВ при динамической погрешности измерения не более 2,0 мВ. Удельное электрическое сопротивление ионно-легированных и диффузионных слоев на полупроводниковых пластинах контролировалось в диапазоне значений от 10 до 100 000 Ом/□ (Ом/кв).

Повторные исследования поверхности полупроводниковых пластин на разных стадиях технологического процесса позволили определить дополнительные характеристики их дефектов и, в ряде случаев, установить их физическую природу и возможный источник. Так, на рисунке 3 приведены результаты визуализации дефектов поверхности рабочей пластины диаметром 150мм с гетером (сурьма) по методу сканирующего зонда Кельвина (СКР). Параметры пластины: толщина окисла 600 нм, толщина гетера 1мкм, доза легирования $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Результаты исследования пространственного распределения диффузионной длины поверхности той же пластины, полученные при использовании измерительного преобразователя в режиме SPV, приведены на рисунке 4, а. Далее пластина была подвергнута отжигу при 200 °С в течение 30 минут, после чего было выполнено повторное исследование электрического потенциала поверхности в режиме СКР и диффузионной длины в режиме SPV. Как видно из рисунка 4, б, характер распределения диффузионной длины после отжига соответствует таковому до отжига, однако абсолютные величины диффузионной длины претерпели изменения. В то же время, как пространственное распределение, так и значения электрического потенциала поверхности после отжига не изменились и в целом соответствовали приведенному на рисунке 3.

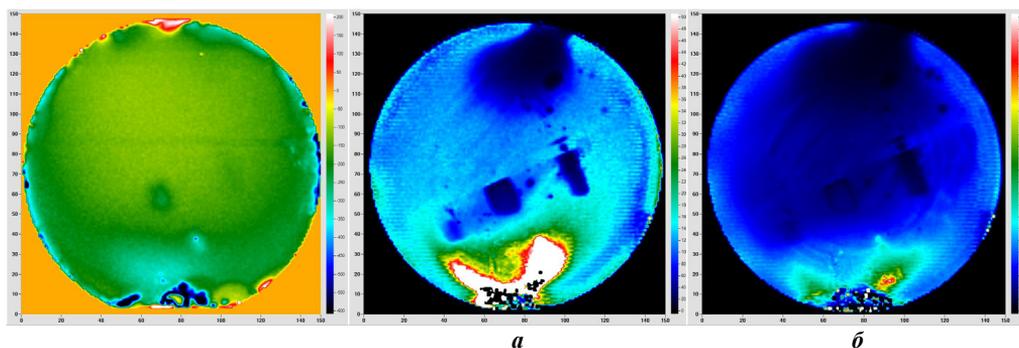


Рисунок 3. Визуализация пространственного распределения электрического потенциала поверхности рабочей пластины (№ 1470-02) по методу SKP

Рисунок 4. Визуализация пространственного распределения диффузионной длины по поверхности рабочей пластины (№ 1470-02) до (а) и после (б) отжига при 200 °С

Наблюдаемое изменение диффузионной длины объясняется присутствием в поверхностном слое рабочей пластины примеси железа, привнесенной в ходе процесса технологической обработки. Отжиг при 200 °С в течение 30 минут приводит к распаду пар Fe-V с выделением интерстициального железа, следствием чего и является изменение диффузионной длины. Использование известных математических моделей связи диффузионной длины с поверхностной концентрацией железа позволило количественно определить последнюю. В приведенном случае среднее значение концентрации примеси железа по пластине составило $8,7 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (по всей поверхности) и $5,63 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ для центральной области пластины. Таким образом, совместное применение методов SKP, SPV и JPV с использованием единой измерительной установки позволяет не только визуализировать дефекты полупроводниковых пластин и структур с высокой обнаружительной способностью, но и проводить их классификацию для определения возможного источника дефектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени установка СКАН-2019 включена в стандарт ОАО «Интеграл» «Методы контроля параметров материалов и полупроводниковых структур». Использование методов зондовой электрометрии (SKP, SPV, JPV) обеспечивает возможность сплошного неразрушающего контроля и своевременного выявления брака на всех стадиях технологического процесса производства полупроводниковых структур, что позволяет получить информацию об отклонениях параметров технологического процесса на ранних стадиях и за счет этого уменьшить процент брака и повысить процент выхода годных изделий.

Экономическая эффективность метода контроля достигается за счет своевременного выявления дефектов и критических отклонений параметров ионно-легированных и диффузионных слоев на полупроводниковых пластинах, не выявляемых другими неразрушающими методами, что позволяет исключить бракованные пластины из технологического процесса, а также выявить и устранить источник возникновения дефектов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. International Roadmap for Devices and Systems. 2021 Update: Yield Enhancement. – 47 p. [электронный ресурс]. – Режим доступа: https://irds.ieee.org/images/files/pdf/2021/2021IRDS_UE.pdf. – Дата доступа: 25.07.2022.
2. Пантелеев, К.В. Особенности распределения пространственного заряда композитных полимеров под действием внутренних механических напряжений / К.В. Пантелеев, О.К. Гусев, А.И. Свистун, Р.И. Воробей, К.Л. Тявловский, И.А. Жарин, А.В. Самарина // Приборостроение: материалы 12 междунар. 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. 17–19.
3. Зондовые электрометрические методы для измерения удельного электрического сопротивления ионно-легированных и диффузионных слоев / Тявловский А.К., Воробей Р.И., Гусев О.К., Жарин А.Л., Пантелеев К.В., Петлицкий А.Н., Пилипенко В.А., Свистун А.И., Тявловский К.Л. // Приборостроение: материалы 12 междунар. 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. Воробей, Р.И. Цифровой измеритель контактной разности потенциалов для сканирующей зондовой электрометрии / Р.И. Воробей, О.К. Гусев, А.Л. Жарин, В.А. Микитевич, К.В. Пантелеев, А.И. Свистун, А.К. Тявловский, К.Л. Тявловский // Методы, средства и технологии получения и обработки измерительной информации («Шлядинские чтения - 2020»): материалы XII Между нар. науч.-техн. конф. с элементами науч. шк и кон-курсом науч.-исслед. работ для студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Пенза, 16-18 марта 2020 г.) / под ред. д-ра техн. наук Е. А. Печерской. - Пенза: Изд-во ПТУ, 2020. – С. 56-60.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

**В. Д. Живулько¹, А. В. Мудрый¹, О. М. Бородавченко¹, А. В. Гацак¹,
В. П. Павловский², Е. В. Луценко², Г. П. Яблонский², М. В. Якушев³**

¹ Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь; e-mail: mudryi@physics.by

² Институт физики НАН Беларуси,
пр. Независимости, 68-2, 220072 Минск, Беларусь; e-mail: v.pavlovskii@ifanbell.bas-net.by

³ Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, 620108 Екатеринбург, Россия; e-mail: michael.yakushev@strath.ac.uk

Измерены оптическое пропускание и отражение тонких пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с составами $x = 0,34$ и $x = 0,41$ при температурах 20, 80 и 300 К. Определена оптическая ширина запрещенной зоны E_g для двух составов тонких пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Ширина запрещенной зоны для тонких пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с $x = 0,34$ составила 1,256 эВ, 1,256 эВ и 1,237 эВ при температурах 20, 80 и 300 К, а для $x = 0,41$ – 1,387 эВ, 1,377 эВ и 1,290 эВ, соответственно. Обнаруженный эффект аномально большого температурного смещения на 97 мэВ оптической ширины запрещенной зоны твердых растворов $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с $x = 0,41$ обусловлен термическим перераспределением носителей заряда на энергетических уровнях в потенциальных ямах разрешенных зон, обусловленных флуктуациями состава и электростатического потенциала в пленке.

Ключевые слова: $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$; тонкие пленки; оптическое пропускание; отражение.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF OPTICAL ABSORPTION OF THIN FILMS OF $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ SOLID SOLUTIONS

V. D. Zhivulko¹, A. V. Mudryi¹, O. M. Borodavchenko¹, A. V. Hatsak¹,
V. N. Pavlovskii², E. V. Lutsenko², G. P. Yablonskii², M. V. Yakushev³

¹) *Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

²) *B.I. Stepanov. Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

³) *Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia*
Corresponding author: V. D. Zhivulko (zhivulko@physics.by)

The optical transmission and reflection of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films with compositions $x = 0.34$ and $x = 0.41$ were measured at temperatures of 20, 80, and 300 K. The optical band gap E_g was determined for the two compositions of the films. The bandgap for $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films with $x = 0.34$ was 1.256 eV, 1.256 eV and 1.237 eV at the temperatures 20, 80 and 300 K, whereas for $x = 0.41$ E_g was 1.387 eV, 1.377 eV and 1.290 eV, respectively. The detected effect of the anomalously large temperature shift of 97 meV of the optical band gap of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ solid solution with $x = 0.41$ is due to thermal redistribution of charge carriers at energy levels in potential wells of the allowed bands due to presence of space composition fluctuations and electrostatic potential fluctuations in the film.

Key words: $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$; thin films; optical transmission; reflection

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование тонкопленочной технологии формирования солнечных элементов на основе твердых растворов прямозонных полупроводников $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGSe) со структурой халькопирита позволило к настоящему времени увеличить их коэффициент полезного действия до 23,3 % [1–3]. Многочисленные исследования показали, что тонкие пленки твердых растворов CIGSe, сформированные на стеклянных подложках, имеют высокий коэффициент поглощения $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ и ширину прямой запрещенной зоны $E_g \sim 1,1\text{--}1,4$ эВ в зависимости от состава, близкую к максимуму спектрального распределения солнечного излучения. Изготовление солнечных элементов на основе CIGSe с использованием тонкопленочной технологий на дешевых стеклянных и полиимидных подложках имеет преимущество по сравнению с другими полупроводниками: Si, CdTe, GaAs, InP, и др. [1]. Дальнейшее повышение эффективности солнечных элементов и модулей на основе CIGSe может быть достигнуто при более детальном исследовании их элементного состава, структурных и оптических характеристик твердых растворов при замещении атомов In атомами Ga, в частности, для соотношения элементов в диапазоне $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) \sim 0,2\text{--}0,5$ [4]. В настоящей работе представлены новые данные по определению ширины запрещенной зоны тонких пленок CIGSe в широком диапазоне температур 20–300 К.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводились на тонких пленках твердых растворов CIGSe толщиной 1,6–1,7 мкм, сформированных на натрийсодержащих стеклянных подложках методом одновременного соиспарения элементов [5]. Анализ микроструктуры поверх-

ности и поперечных сколов тонких пленок проводился методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В экспериментах использовался электронный микроскоп TESCAN MIRA 3 (TESCAN, Чехия), оснащенный рентгеноспектральным анализатором EDX X-max (рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия) для определения элементного состава. Кристаллическое совершенство и фазовый состав твердых растворов CuGaSe были определены методом анализа рентгеновских дифрактограмм, измеренных на дифрактометре ДРОН-3. Спектры оптического пропускания и отражения при температурах 20, 80 и 300 К были зарегистрированы с использованием монохроматора М266 (Солар ЛС, РБ) с установленным на его выходе детектором ИК излучения Hamamatsu G9212-512S, работающим в спектральном диапазоне $\sim 0,9\text{--}1,7$ мкм, а также монохроматора МДР-23У с дифракционной решеткой 600 штр/мм (обратная линейная дисперсия $\sim 5,2$ нм/мм) с InGaAs $p\text{-}i\text{-}n$ -фотодиодом, работающим в спектральном диапазоне 0,5–1,7 мкм. При регистрации спектров оптического пропускания и отражения использовалась вольфрамовая лампа накаливания мощностью ~ 170 Вт. При низкотемпературных измерениях исследуемые образцы помещались на медный держатель оптического гелиевого рефрижератора замкнутого цикла CCS-150 (Janis Research Co., USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ-изображение микроструктуры поверхности базовых поглощающих слоев CuGaSe показало, что обе поликристаллические пленки характеризуются плотной упаковкой однородных зерен с размерами $\sim 0,3\text{--}1,2$ мкм, а их толщина, определенная по перпендикулярному сколу, составила $\sim 1,6$ мкм и $\sim 1,7$ мкм для образцов 1 и 2, соответственно. По данным электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа с энергетической дисперсией с использованием СЭМ элементный состав на поверхности тонких пленок составил: Cu $\sim 25,4$, In $\sim 16,1$, Ga $\sim 8,3$, Se $\sim 50,2$ ат. % для образца 1 с соотношением $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) = 0,34$ и Cu $\sim 25,1$, In $\sim 14,7$, Ga $\sim 10,3$, Se $\sim 49,9$ ат. % с соотношением $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) = 0,41$ для образца 2. Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что пленки характеризуются наличием высокоинтенсивных рефлексов отражения с малой полушириной: 112, 220/204, 312/116, 008/400 и 316/332, относящихся к фазе халькопирита, что указывает на высокое качество структуры и однородность состава осажденных пленок CuGaSe . Определение параметров элементарной ячейки твердых растворов CuGaSe проводилось на основании вычислений с использованием известного соотношения Вульфа-Брэгга для тетрагональной решетки. Параметры элементарной ячейки для образцов 1 и 2 составили $a = 5,720$ Å, $c = 11,37$ Å и $a = 5,712$ Å, $c = 11,35$ Å, соответственно. Сопоставление определенных нами значений a и c с известными данными по рентгеноструктурному анализу кристаллических микропорошков твердых растворов $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ в диапазоне составов $0 \leq x \leq 1$ также подтверждает факт того, что пленки имеют элементный состав на уровне $x \sim 0,34$ и $x \sim 0,41$ [6].

На рис. 1, *a* представлены спектры оптического пропускания образца 1, измеренные при температурах 20, 80 и 300 К. Как видно на рис. 1, *a*, спектры характеризуются высоким пропусканием $\sim 62\%$ и наличием интерференционной структуры в области энергий $< 1,25$ эВ. Измерение спектров отражения показало наличие интерференционной структуры в противофазе с оптическим пропусканием в спектральной области $< 1,25$ эВ с постоянным коэффициентом отражения за краем фундаментального поглощения $> 1,25$ эВ, составившим $R \sim 0,18$.

На рис. 1, б приведена зависимость параметра $(\alpha hv)^2$ от энергии фотонов hv при различных температурах. Коэффициент поглощения тонких пленок CIGSe был рассчитан на основании экспериментальных данных пропускания и отражения с использованием следующего выражения [6, 7]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} + (1-R)^2}{2T} \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения, d – толщина пленки, T и R – коэффициенты пропускания и отражения, соответственно. Для разрешенных оптических переходов прямозонных полупроводников α в области края фундаментального поглощения описывается следующим выражением:

$$\alpha(hv) = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

где A – постоянная и E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника.

При экстраполяции линейной области спектральной зависимости $(\alpha hv)^2 \sim f(hv)$ к оси энергии фотонов определена оптическая ширина запрещенной зоны E_g для тонких пленок твердых растворов $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с составом $x = 0,34$, которая составила 1,256, 1,256 и 1,237 эВ при температурах 20, 80 и 300 К, рис. 1, б. Температурное изменение ширины запрещенной зоны E_g для образца 1 в диапазоне 20–300 К составило ~ 19 мэВ, что сопоставимо с температурным смещением края фундаментального поглощения ~ 18 –21 мэВ для монокристаллов и высококачественных тонких пленок соединения CuInSe_2 от 4,2 К до 300 К [8]. Это указывает на высокое структурное совершенство тонких пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, наличие незначительных флуктуаций потенциала и пространственных флуктуаций ширины запрещенной зоны в твердых растворах с $x = 0,34$.

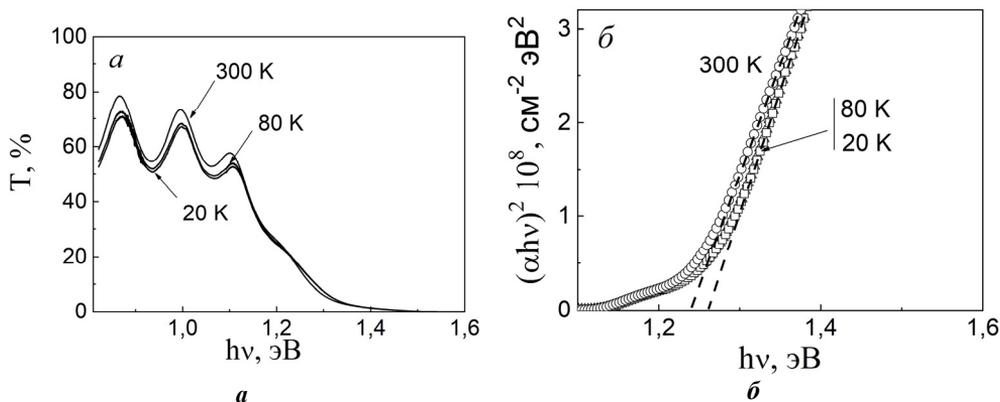


Рисунок 1. Спектры оптического пропускания (а) и зависимость параметра $(\alpha hv)^2$ от энергии фотонов (б) для тонких пленок твердых растворов $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с составом $x = 0,34$ (образец 1), измеренные при температурах 20, 80 и 300 К

На рис. 2, *a* представлены спектры оптического пропускания образца 2, измеренные для температур 20, 80 и 300 К.

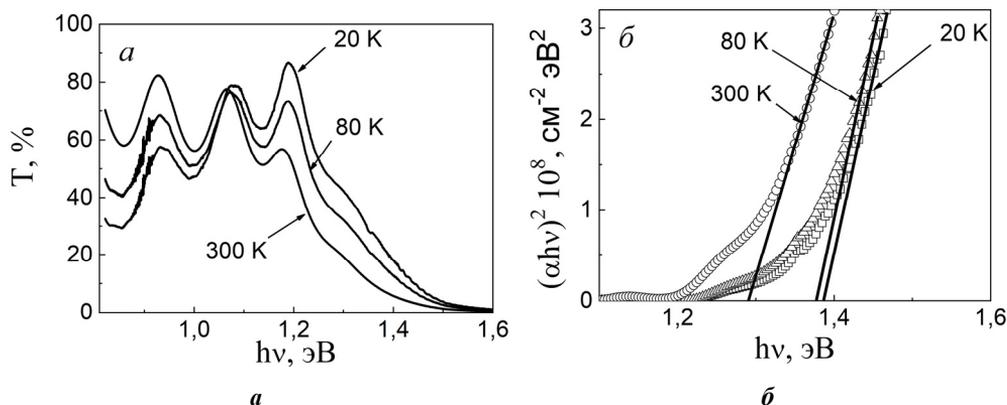


Рисунок 2. Спектры оптического пропускания (*a*) и зависимость параметра $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов (*б*) для тонких пленок твердых растворов $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с составом $x = 0,41$ (образец 2), измеренные при температурах 20, 80 и 300 К

Спектры характеризуются высоким пропусканием $\sim 60\%$ и наличием интерференционной структуры в области энергий $< 1,30$ эВ. Подобная интерференционная структура в противофазе с оптическим пропусканием наблюдалась в спектрах отражения в спектральной области $< 1,30$ эВ с коэффициентом отражения $R \sim 0,18$ за краем фундаментального поглощения $> 1,30$ эВ.

На рис. 2, *б* для образца 2 приведена зависимость параметра $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов при температурах 20, 80 и 300 К. Для твердых растворов $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с составом $x = 0,41$ оптическая ширина запрещенной зоны составила 1,387, 1,377 и 1,290 эВ при температурах измерения 20, 80 и 300 К, соответственно. Для образца 2 эксперименты показали значительное увеличение оптической ширины запрещенной зоны с ее большим температурным смещением в диапазоне температур 20–300 К, составившее 97 мэВ. Это температурное изменение ширины запрещенной зоны для образца 2 более чем в 5 раз превышает смещение края оптического поглощения для образца 1.

Как известно, пространственное распределение заряженных дефектов (доноров, акцепторов) в кристаллической решетке определяет электронную структуру прямозонных сильнолегированных и компенсированных полупроводников вблизи экстремумов зон проводимости и валентной [9]. Поэтому большое значение энергетического смещения края фундаментального поглощения для образца 2 при изменении температуры указывает на наличие значительного разупорядочения в кристаллической решетке тонких пленок из-за отклонения состава твердых растворов CuInSe_2 от стехиометрии и высокой концентрации дефектов структуры. В результате этого происходит размытие энергетических уровней дефектов с образованием «примесных зон» и появление «хвостов» плотности состояний в запрещенной зоне [9]. Изменение энергетического спектра электронных состояний в твердых растворах CuInSe_2 обусловлено влиянием флуктуаций потенциала в кристаллической решетке. Определенный вклад в температурное изменение ширины запрещенной зоны образца 2 может

вносить неоднородность распределения элементного состава по толщине тонкой пленки (градиента концентрации замещающих элементов – In и Ga), обуславливающая образование дефектов разного типа с различными энергетическими уровнями в запрещенной зоне [7, 10, 11]. Отметим, что полученные в настоящей работе данные согласуются с моделью, описывающей спектры поглощения неоднородных прямозонных полупроводников $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с локальными флуктуациями ширины запрещенной зоны и уширением края фундаментального поглощения [11, 12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным измерения оптического пропускания и отражения для тонких пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с составом $x = 0,34$ определена оптическая ширина запрещенной зоны E_g при температурах 20, 80 и 300 К, составившая 1,256 эВ, 1,256 эВ и 1,237 эВ, соответственно. Оптическая ширина запрещенной зоны для тонких пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с составом $x = 0,41$ при температурах 20, 80 и 300 К, составила 1,387 эВ, 1,377 эВ и 1,290 эВ, соответственно. Предполагается, что обнаруженный эффект аномально большого температурного изменения на 97 мэВ ширины запрещенной зоны твердых растворов $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с составом $x = 0,41$ может быть связан с термическим перераспределением носителей заряда на энергетических уровнях в потенциальных ямах.

Работа выполнена по программе ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма 8.1 (задание 1.4.4).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Solar cell efficiency tables (Version 60) / M.A. Green [et. al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2022. – V. 30, Iss.7. – P. 687–701.
2. Kato, T. $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ solar cell research in Solar Frontier: Progress and current status / T. Kato // Jpn J. Appl. Phys. – 2017. – V. 56. – P. 04CA02-1–04CA02-8.
3. Cd-Free $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ 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. Compositional investigation of potassium doped of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cell with efficiencies up to 20.8 % / P. Jackson [et. al.] // Phys. Status Solidi PRL. – 2014. – V. 26, № 3. – P. 219–222.
5. Jasenek A. Defect generation in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ heterojunction solar cells by high-energy electron and proton irradiation / A. Jasenek, U. Rau // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 90, № 2. – P. 650–658.
6. Comparative optical absorption and photoreflectance study of n-type CuInSe_2 single crystals / H. Neumann [et. al.] // Crystal Research and Technology. – 1994. – V. 29, № 5. – P. 719–726.
7. Influence of chemical composition heterogeneity on the spectral position of the fundamental absorption edge of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solid solutions / N. Refahati [et. al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2014. – V. 81, № 3. – P. 404–410.
8. Band gap energies of bulk, thin-films, and epitaxial layers of CuInSe_2 and CuGaSe_2 / S. Chichibu [et. al.] // J. Appl. Phys. – 1998. – V. 83, № 7. – P. 3678–3689.
9. Леванюк, А.П. Краевая люминесценция прямозонных полупроводников / А.П. Леванюк, В.В. Осипов // УФН. – 1981. – Т. 133, №8. – С. 427–477.
10. Dielectric function of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based polycrystalline materials / S. Minoura [et. al.] // J. Appl. Phys. – 2013. – V. 113, № 6. – P. 063505-1–063505-14.
11. Light absorption and emission in semiconductors with band gap fluctuations – A study of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films / J. Mattheis, U. Rau, J. H. Werner // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 101, Iss. 11, – P. 404–410.
12. Katahara, J.K. Quasi-Fermi level splitting and sub-bandgap absorptivity from semiconductor photoluminescence / J.K. Katahara, H.W. Hillhouse // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 116, № 17. – P. 173504-1–173504-12.

РАСЧЕТ ПРОФИЛЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ГАЛЛИЯ И СУРЬМЫ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОЙ ДИФФУЗИИ В КРЕМНИИ

Х. М. Илиев¹, В. С. Просолович², С. Б. Исамов¹,
Б. О. Исаков¹, Ю. Н. Янковский²

¹) *Ташкентский государственный технический университет, Университетская 2, 100095, Ташкент, Узбекистан, e-mail: bobir6422isakov@gmail.com*

²) *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, e-mail: prosolovich@bsu.by*

В работе проведены расчеты профилей распределения примесей при диффузии атомов галлия и сурьмы в кремнии, дан сравнительный анализ совместной и последовательной диффузии данных атомов. Расчеты показали, что в процессе диффузии имеет место взаимодействие между собой двух легирующих компонентов, приводящее к изменению по сравнению с одиночной диффузией профилей распределения концентрации легирующих примесей в кремнии. Возможное влияние на коэффициенты диффузии примесей может оказывать также и изменение зарядового состояния вакансий при совместной диффузии двух примесей во время высокотемпературных обработок.

Ключевые слова: кремний; галлий; сурьма; концентрация примеси; диффузия; коэффициент диффузии.

CALCULATING THE DISTRIBUTION PROFILES OF IMPURITY GALLIUM AND ANTIMONY ATOMS DURING THEIR CO-DIFFUSION IN SILICON

Kh. M. Iliiev¹, V. S. Prosolovich², S. B. Isamov¹, B. O. Isakov¹, Yu. N. Yankovsky²

¹) *Tashkent State Technical University, Universitetskaya 2, 100095, Tashkent, Uzbekistan*

²) *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030, Minsk, Belarus*
Corresponding author: V. S. Prosolovich (prosolovich@bsu.by)

The distribution profiles of impurities in the diffusion of gallium and antimony atoms in silicon have been calculated and a comparative analysis of joint and sequential diffusion of these atoms has been performed. The calculations showed that in the process of diffusion the interaction of two dopant components takes place, resulting in a change in the concentration distribution profiles of dopant impurities in silicon as compared to single diffusion. Possible effect on the impurity diffusion coefficients can also be caused by the change in the charge state of vacancies during the joint diffusion of two impurities during high-temperature treatments.

Key words: silicon; gallium; antimony; impurity concentration; diffusion; diffusion coefficient.

ВВЕДЕНИЕ

Использование в электронике полупроводниковых гетероэпитаксиальных структур позволяет создавать фотоприемники с расширенной спектральной областью чувств-

вительности и высоким быстродействием [1–3]. Формирование таких структур возможно посредством легирования при определенных термодинамических условиях кремния элементами III и V группы Периодической системы элементов. Процесс легирования кремния одиночными примесными атомами, например, бором или фосфором, достаточно подробно изучен, экспериментальные профили распределения примеси достаточно хорошо согласуются с теоретическими данными [4–6]. Процесс диффузии при наличии двух примесных атомов является существенно более сложным, его не представляется возможным рассчитать на основе существующих теоретических моделей вследствие вероятного взаимодействия между собой двух различных примесных атомов [7–8]. В данной работе были проведены расчеты распределения атомов галлия и сурьмы в решетке кремния после проведения диффузионного легирования, что является перспективным с точки зрения возможности формирования гетероэпитаксиальной структуры типа соединения $A^{III}B^V$ – кремний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Коэффициент диффузии примесных атомов можно определить с помощью следующего выражения [9]:

$$D_i = A \cdot e^{\left(\frac{B[\text{ев}]}{kT}\right)} \left[\text{см}^2/\text{с} \right] \quad (1)$$

где A – частотный фактор, величина, равная коэффициенту диффузии при бесконечной температуре; B – энергия активации; D_i – коэффициент диффузии.

Значения постоянных A и B для различных примесных атомов в кремнии приведены в таблице [10]. Коэффициенты диффузии примесных атомов экспоненциально зависят от температуры, температурные зависимости коэффициентов диффузии элементов галлия и сурьмы (2) в монокристаллическом кремнии приведены на рис. 1.

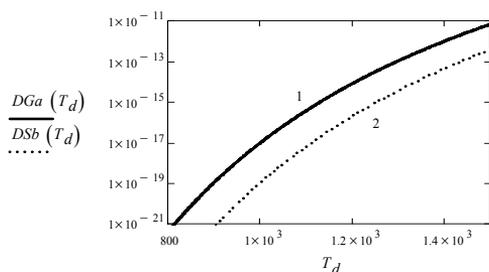


Рисунок 1. Температурные зависимости коэффициентов диффузии примесей галлия (1) и сурьмы (2) в монокристаллическом кремнии [9]

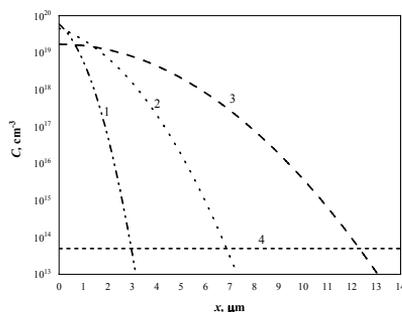


Рисунок 2. Рассчитанные профили распределения примесей при последовательной диффузии галлия и сурьмы в кремнии (профиль распределения Sb (1), профиль распределения Ga после первой стадии диффузии (2), профиль распределения Ga после второй стадии диффузии (3), концентрация исходной примеси (4))

**Значения постоянных в выражении (1): частотного фактора (A)
и энергии активации диффузии (B) различных примесных атомов в кремнии**

	Al	As	B	Bi	Ga	In	N	P	Sb	Tl
A	0.317	8.85	3.79	1.08	3.81	3.13	$2 \cdot 10^5$	1.03	40.9	1.37
B	-3.023	-3.97	-3.645	-3.85	-3.552	-3.668	-3.24	-3.507	-4.158	-3.7

Концентрационное распределение атомов по глубине при диффузии из источника с постоянной поверхностной концентрацией примесных атомов определяется следующим выражением [6]:

$$C(x) = C_0 \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D(T) \cdot t}} \right) \quad (2)$$

где $C(x)$ – концентрация примеси по глубине x , C_0 – поверхностная концентрация примеси (максимальная растворимость примеси в кремнии), x – глубина проникновения, $D(T)$ – коэффициент диффузии при температуре T , t – время диффузии.

Пусть после проведения диффузии первого элемента производится диффузия второго элемента. При этом первый элемент также диффундирует во время диффузии второго элемента. Если диффузия второй примеси происходит из источника с неограниченным содержанием примеси, а для первой примеси – из источника с ограниченным содержанием примеси, тогда профиль распределения для первого элемента определяется следующим выражением:

$$C'(x) = C'_0 \cdot \exp \left[\frac{-x_0^2}{4(D(T_1) \cdot t_1 + D(T_2) \cdot t_2)} \right] \quad (3)$$

где $C'(x)$ – концентрационное распределение первого элемента при диффузии из ограниченного источника, C'_0 – концентрация первого элемента на поверхности полупроводника после первой стадии диффузии, x_0 – глубина проникновения примесных атомов в полупроводник после второй стадии диффузии, $D(T_1)$ – коэффициент диффузии примесных атомов при температуре T_1 , $D(T_2)$ – коэффициент диффузии примесных атомов при температуре T_2 , t_1 – время диффузии для первой стадии, t_2 – время диффузии для второй стадии.

Галлий – элемент III группы Периодической системы элементов, сурьма – элемент V группы и x растворимость в кремнии при температуре $T = 1200$ °C соответственно равна $N_{\text{Ga}} \approx 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $N_{\text{Sb}} \approx 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а коэффициенты диффузии соответственно равны $D_{\text{Ga}} \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{\text{Sb}} \approx 2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$.

Поскольку глубины проникновения примесных атомов в кремнии могут зависеть от того, какая примесь вводится раньше, были рассмотрены два варианта диффузии для примесей галлия и сурьмы, а также вариант совместной диффузии двух различных примесных атомов одновременно.

Время диффузии для каждой из примесей составляло 1 час, температура диффузии – $T = 1200$ °C. Глубиной проникновения примеси во всех расчетах принималась точка пересечения диффузионного профиля данной примеси с профилем исходной примеси в монокристалле.

Таким образом были рассмотрены три случая:

а) Первой проводится диффузия галлия, а затем сурьмы: $1 - \text{Ga} \rightarrow \text{Si}$, $2 - \text{Sb} \rightarrow \text{Si}(\text{Ga})$;

б) Первой проводится диффузия сурьмы, а затем галлия: $1 - \text{Sb} \rightarrow \text{Si}$, $2 - \text{Ga} \rightarrow \text{Si}(\text{Sb})$;

в) Диффузия галлия и сурьмы проводится одновременно: $1 - \text{Sb, Ga} \rightarrow \text{Si}$.

Рассмотрим подробнее каждый из возможных вариантов проведения диффузии:

а) глубина проникновения галлия на первой стадии диффузии в кремний определяется из выражения (2): $x_{\text{Ga}} \approx 6.865$ мкм. На второй стадии диффузии примесные атомы сурьмы проникнут на $x_{\text{Sb}} \approx 3$ мкм, при этом атомы галлия, введенные на первой стадии, продолжают диффундировать в кремний, глубина проникновения галлия определяется выражением (3), $x'_{\text{Ga}} \approx 12.3$ мкм (рис. 2).

б) диффузия атомов сурьмы осуществляется в две стадии (первая стадия – диффузия непосредственно атомов сурьмы, вторая стадия – диффузия атомов сурьмы при проведении диффузии галлия), глубины проникновения атомов сурьмы соответственно будут равны: $x_{\text{Sb}} \approx 3$ мкм и $x'_{\text{Sb}} \approx 3.802$ мкм. Глубина проникновения атомов галлия равна $x_{\text{Ga}} \approx 6.865$ мкм (рис. 3).

в) совместная диффузия атомов галлия и сурьмы в кремнии. В этом случае глубины проникновения атомов галлия и сурьмы в кремний в течение 1 часа соответственно будут равны: $x_{\text{Ga}} \approx 6.865$ мкм и $x_{\text{Sb}} \approx 3$ мкм (рис. 4).

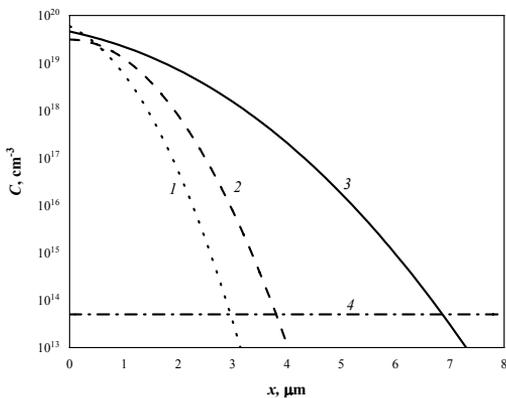


Рисунок 3. Рассчитанные профили распределения примесей при последовательной диффузии галлия и сурьмы в кремнии (профиль распределения Sb после первой стадии диффузии (1), профили распределения Sb после второй стадии диффузии (2), профиль распределения Ga (3), концентрация исходной примеси (4))

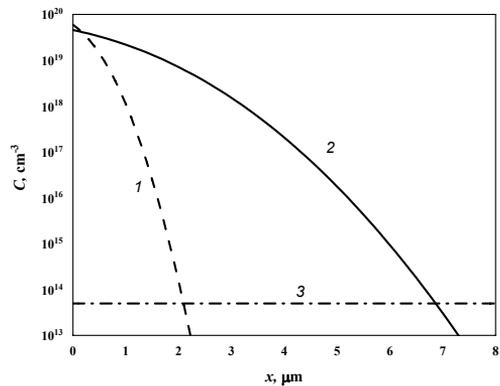


Рисунок 4. Рассчитанные профили распределения примесей при совместной диффузии сурьмы (1) и галлия (2) в кремнии, концентрация исходной примеси (3)

Из представленных результатов видно, что при совместной диффузии атомов сурьмы и атомов галлия как глубины их проникновения в монокристаллический кремний, так и профили их распределения отличаются от соответствующих характеристик при проведении одиночной диффузии. В процессе диффузии, вероятно, происходит взаимодействие атомов диффундирующих элементов между собой, приводящих к изменению профилей распределения концентрации легирующих примесей и

глубин их проникновения в материал. Не исключено, что, учитывая вакансионный механизм диффузии данных примесей в кремнии [6], во время высокотемпературных диффузионных процессов изменяется зарядовое состояние вакансий, приводящее к изменению коэффициентов диффузии одного или обоих мигрирующих компонентов. Для получения требуемых профилей распределения каждой из примесей при создании гетероваризонной структуры необходимо варьировать как время, так и температуру диффузии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом проведенные расчеты показали, что при создании методом диффузии гетероваризонных структур соединений $A^{III}B^V$ в монокристаллическом кремнии необходимо учитывать технологические особенности диффузионных процессов. Характеристики профилей распределения вводимых примесей галлия и сурьмы и глубины проникновения примесей в кремний существенно зависят как от последовательности их диффузии в монокристаллы. Данные характеристики при совместной диффузии примесей отличаются от случая отдельно диффузии. Вероятно, в этом случае имеет место взаимодействие между собой диффундирующих примесей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Photoelectric converters with graded-gap layers based on ZnSe / Yu.N., Bobrenko [et. al] // Semiconductors.– 2013. – V. 47. N.10. – P. 1372–1375.
2. A graded-gap photoelectric detector for ionizing radiation / L.Dapkus [et. al] // Semiconductors. –2005. –V.39. N. 2. – P. 265–268.
3. Silicon with Clusters of Impurity Atoms as a Novel Material for Optoelectronics and Photovoltaic Energetics / M.K. Bakhadyrhanov [et. al] // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2018, –V.6. –P. 180–190.
4. Александров, О.В. Моделирование концентрационной зависимости диффузии бора в кремнии/ О.В.Александров // Физика и техника полупроводников. – 2004. –Т. 38. Вып. 3. –С. 270–273.
5. Гадияк, Г.В. Диффузия бора и фосфора в кремнии при высокотемпературной ионной имплантации / Г.В. Гадияк // Физика и техника полупроводников. –1997. –Т.31. Вып.4. – С. 385–389.
6. Ободников, В.И. Влияние исходного уровня легирования бором на его распределение, возникающее при термообработке в облученном ионами бора кремнии / В.И. Ободников, Е.Г. Тишковский // Физика и техника полупроводников. –1998. –Т.32. № 4. – С.417–420.
7. Formation of Complexes of Phosphorus and Boron Impurity Atoms in Silicon/ M.K. Bakhadyrkhanov [et. al] //Inorganic Materialsthis link is disabled. –2022, –V.58. N1. –P.3–9.
8. Влияние наличия достаточно высокой концентрации фосфора на концентрационное распределение галлия в кремнии/М.К. Бахадирханов, [и др.]//Физика и техника полупроводников. –2022. –Т.56. вып. 2. –С.
9. Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках/ Б.И. Болтакс – М.: ФИЗМАТГИЗ, 1961. – 462 с.
10. Mostafa, A. Binary Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Silicon and Essential Doping Elements (Al, As, B, Bi, Ga, In, N, P, Sb and Tl) / A. Mostafa, M. Medraj // Materials. – 2017. – V.10. N 676. – 49 p.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ НИКЕЛЯ НА РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРЕМНИЯ

Б. К. Исмаилов¹, В. Б. Оджаев², Н. Ф. Зикриллаев¹, К. А. Исмаилов³,
З. Т. Кенжаев¹, Г. Х. Мавлонов¹

¹⁾ *Ташкентский государственный технический университет, Университетская 2, 100095,
г. Ташкент, Узбекистан, e-mail: i.bairam@bk.ru*

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: odzaev@bsu.by*

³⁾ *Каракалпакский государственный университет, Ч. Абдиоров 1, 230112, КАР,
г. Нукус, Узбекистан, e-mail: kanatbay.ismailov@gmail.com*

Показано, что при наличии электронейтральных атомов никеля можно практически полностью подавлять генерацию термодоноров, которые появляются в диапазоне температур $T = 450\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Экспериментально было показано, что дополнительное легирование кремния никелем при $T = 1100\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, позволяет обеспечить достаточно высокую термостабильность его электрических параметров в широком диапазоне температур.

Ключевые слова: никель; время жизни; диффузия; рекомбинационные центры; термостабильность; электрические параметры.

EFFECT OF ELECTRONEUTRAL NICKEL ATOMS ON THE RECOMBINATION PARAMETERS OF SILICON

B. K. Ismaylov¹, V. B. Odzhaev², N. F. Zikrillaev¹, K. A. Ismailov³,
Z. T. Kenzhaev¹, G. Kh. Mavlonov¹

¹⁾ *Tashkent State Technical University, University 2, 100095, Tashkent, Uzbekistan,*

²⁾ *Belarusian State University, Independence Ave., 4, 220030 Minsk, Belarus,*

³⁾ *Karakalpak State University, Ch. Abdirov 1, 230112, KAR, Nukus, Uzbekistan,
Corresponding author: B. K. Ismaylov (kanatbay.ismailov@gmail.com)*

It is shown that in the presence of electrically neutral nickel atoms, it is possible to almost completely suppress the generation of thermal donors, which appears in the temperature range $T = 450\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. It has been experimentally shown that with additional alloying of silicon with nickel at $T = 1100\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, it makes it possible to provide a sufficiently high thermal stability of its electrical parameters in a wide temperature range.

Key words: nickel; lifetime; diffusion; recombination centers; thermal stability; electrical parameters.

ВВЕДЕНИЕ

Атомы никеля, в отличие от других элементов переходных групп в кремнии, имеют не только самый большой коэффициент диффузии, но и высокую растворимость (порядка 10^{18} см^{-3}) [1]. Однако максимальная концентрация электроактивных атомов составляет менее чем 0,1 % от общей растворимости атомов при данной температуре, то есть основная часть атомов Ni находится в электронейтральном состоянии. Как было показано в работе [2, 3], эта часть атомов находясь в междоузлиях

может образовывать примесные кластеры в решетке кремния. Структура, размер и распределение таких кластеров в основном определяются условиями легирования и скоростью охлаждения после диффузионного отжига, а также температурой и временем дополнительного термоотжига.

Поэтому представляет интерес проведение исследований по определению влияния формирования электронейтральных кластеров атомов никеля в решетке кремния на электрофизические параметры материала с точки зрения получения кремния со стабильными параметрами, который подвергается различным температурным воздействиям в процессе изготовления электронных полупроводниковых приборов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения исследований в качестве исходного материала был выбран монокристаллический кремний, полученный методом Чохральского, как *n*- так и *p*-типа проводимости с концентрацией бора и фосфора $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ – $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, соответственно. Концентрация кислорода в образцах составляла $(6\text{--}7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, плотность дислокаций 10^3 см^{-2} . Диффузия проводилась в диффузионной печи из напыленной в вакууме металлической пленки никеля как на воздухе, так и в вакуумированных до $P \sim 10^{-6}$ атм кварцевых ампулах при температуре $T = 1000\text{--}1200$ °С. Время диффузии выбиралось таким образом, чтобы обеспечивалось равномерное распределение атомов никеля в объёме образцов. Размер образцов составлял 0,8 мм×4 мм×8 мм.

В отдельных ампулах в аналогичных условиях отжигались контрольные образцы кремния не содержащие атомы никеля, чтобы оценить влияние диффузионного отжига на электрофизические параметры образцов. Механическая и химическая обработка всех образцов проводилась в идентичных условиях. Электрические параметры образцов измерялись методом эффекта Холла, время жизни неосновных носителей заряда измерялось методом модуляции проводимости в точечном контакте.

В таб. 1 приведены электрические параметры и время жизни неосновных носителей заряда в образцах до и после диффузии атомов никеля при различных температурах и времени отжига (Ni – образцы легированные никелем, К – не легированные контрольные образцы). При этом выбирались образцы, где концентрация исходной примеси (бор, фосфор) была всегда больше концентрации электроактивных атомов никеля при данной температуре диффузии, чтобы исключить влияние наличия электроактивных атомов никеля на электрофизические параметры исходного кремния. Как видно из представленных результатов, при диффузии атомов никеля при температуре $T = 1200$ °С в образцах *p*-типа с $\rho = 10$ Ом·см ($N_B = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), исходные электрические параметры и время жизни практически сохраняют свои первоначальные значения. В тоже время удельное сопротивление контрольных образцов увеличивается почти в 30 раз ($\rho = 289$ Ом·см), а время жизни уменьшилось в 5–6 раз.

Эти данные показывают, что при таких температурах отжига генерируется достаточная концентрация термодоноров ($N > 1,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). В тоже время в образцах легированных никелем, не только не генерируется термодоноры, но так же и рекомбинационные центры. Чтобы убедиться в этом, нами была проведена диффузия никеля при более низких температурах $T = 1100\text{--}1150$ °С, при тех же температурах и условиях как и контрольные образцы подвергались термоотжигу без никеля.

Как видно из таб. 1 с понижением температуры отжига удельное сопротивление контрольных образцов существенно увеличивается на 3 и 4 порядка и достигает $9 \cdot 10^4$ и $2,9 \cdot 10^5$ Ом·см, а время жизни неосновных носителей заряда уменьшается в 10–30 раз. В тоже время в образцах легированных никелем их исходные электрические и рекомбинационные параметры полностью сохраняются. Эти данные свиде-

тельствуют о том, что действительно наличие атомов никеля в кремнии практически полностью подавляет генерацию термонодоров [4–6].

Параметры легированных никелем и контрольных образцов при температуре отжига $T = 1050$ °С существенно не отличаются. Это может быть связано с тем, что концентрация термонодоров при таких температурах отжига, меньше чем концентрация дырок в исходных образцах. В связи с этим нами на следующем этапе в качестве исходного материала был использован p -Si с удельным сопротивлением $\rho \sim 40$ Ом·см ($p \approx 5 \cdot 10^{14}$ см⁻³).

Как показали результаты исследования (таб. 1) контрольные образцы меняют тип проводимости, то есть становятся n -типом с удельным сопротивлением $\rho \sim 10^3$ Ом·см, а время жизни становится $\tau < 1$ мкс. Образцы, легированные Ni, практически сохраняют свои исходные параметры и время жизни неосновных носителей заряда. Аналогичные результаты были получены при легировании кремния n -типа с $\rho = 10$ –60 Ом·см.

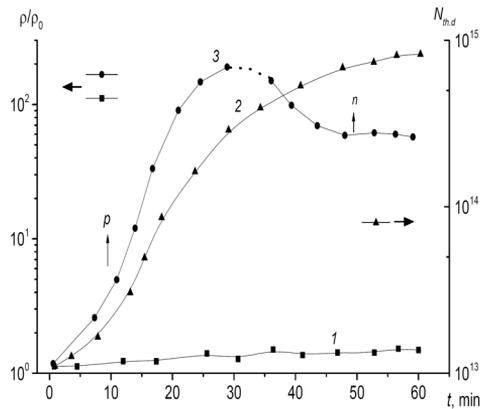
Как известно, термонодоры более активно генерируются в кремнии при $T = 450$ °С. Поэтому представляет интерес проведение исследования влияния термоотжига при $T = 450$ °С в течение $t = 10$ –40 мин на удельное сопротивление образцов легированных никелем при $T = 1150$ °С и контрольных образцов без никеля p – типа проводимости с $\rho = 10$ Ом·см.

Изменение электрических параметров и времени жизни неосновных носителей заряда контрольных и легированных никелем образцов при различных температурах диффузии

№	До отжига			Условия отжига			После отжига		
	Тип	ρ	τ	T °С	t		Тип	ρ	τ
		Ом·см	мкс		Час	П К		Ом·см	мкс
К-1	p	9,7	(25–40)	1200	2	Ni	p	10,7	
	p	10,1	–	–	–	Ni	p	11,5	(15–20)
	p	11,2	–	–	–	K	n	289	(2–4)
К-2	p	9,7	–	1150	2	Ni	p	10,7	
	p	11,3	–	–	–	Ni	p	10,5	(20–30)
	p	10,6	–	–	–	K	n	$7,9 \cdot 10^4$	4
К-3	p	11	–	1100	2	Ni	p	11,4	
	p	11,3	–	–	–	Ni	p	10,5	(15–20)
	p	11,4	–	–	–	K	i	$2,7 \cdot 10^5$	1
К-4	p	11,2	–	1050	2	Ni	p	10,5	
	p	12,2	–	–	–	Ni	p	12,2	(20–35)
	p	7,2	–	–	–	K	p	13,6	(15–40)
К-5	p	41	–	1150	2	Ni	p	42,5	(10–30)
	p	40	–	–	–	K	n	$1,2 \cdot 10^3$	$\tau < 1$
	n	11,9	(40–50)	1150	2	Ni	n	11,3	(50–70)
К-6	n	10,2	–	–	–	K	n	12,7	(15–30)
	n	43	–	1100	2	Ni	n	42,3	
	n	41	–	–	–	K	n	41,5	

На рис. представлено относительное изменение удельного сопротивления образцов, предварительно легированных никелем при $T = 1150^\circ\text{C}$, и контрольных образцов p -типа с $\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ от времени термоотжига при $T = 450^\circ\text{C}$.

Как видно из рисунка электрические параметры образцов предварительно легированных никелем практически существенно не меняются. В тоже время удельное сопротивление контрольных образцов с увеличением времени термоотжига увеличивается и достигает своего максимального значения при $t = 30\text{--}40$ мин, затем меняется тип проводимости. Эти результаты еще раз подтверждают, что наличие примесных атомов никеля (то есть их электронейтральная часть) полностью подавляет генерацию термодоноров в широком интервале температур $T = 450\text{--}1200^\circ\text{C}$.



Изменение проводимости и концентрации термодоноров в образцах Si (Ni) и в контрольных образцах в зависимости от времени ТО при $T = 450^\circ\text{C}$: 1 – образцы Si (Ni); 2, 3 – контрольные образцы

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать следующие утверждения: а) электронейтральные атомы никеля в решетке кремния находятся преимущественно в электронейтральных кластерах; б) кластеры атомов никеля – это микро- и нано- области кремния, обогащенные атомами никеля и кислорода; в) кластеры атомов никеля могут действовать как активные центры, гетерирующие кислород и другие неконтролируемые примесные атомы в решетке кремния, в результате этого генерация термодоноров и других рекомбинационных центров существенно подавляется; г) диффузию никеля можно проводить на воздухе из напыленных металлических слоев никеля на кремниевые пластины различного диаметра.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Abdurahmanov B.A., Bakhadyrkhanov M.K., Ismailov K.A., Ismaylov B.K., Saparniyazova Z.M. "Functional possibilities of silicon with clusters of impurity atoms" // Science and Education in Karakalpakstan 2019, V.9. №1. pp. 43–47.
2. Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., К. С. Аюпов, Б.А. Абдурахмонов, П.Ю. Кривенко, Р.Л. Холмухамедов "Самоорганизация примесных атомов никеля в кремнии" // "Неорганические материалы" Молдова 2011 г, Т 4, № 9, с 1062.
3. M.K Bakhadyrkhanov., Z.M Saparniyazova., Kh.M Iliev., K.A Ismailov., // Interaction of multiply charged manganese nanoclusters with selenium and tellurium atoms in silicon // Inorganic materials, Moscow 2015, Vol. 51, No. 8, pp. 767.
4. V.B. Neymash, E.A. Puzenko, A.N. Kabaldin, A.N. Kraichinsky, N.N. Krasko. On the nature of nuclei for the formation of thermal donors in silicon (or another variant of accelerated diffusion of oxygen) // Physicotechnical Semiconductors 1999, T 33, vol. 12. P. 1423-1427.
5. P.A. Selishchev. Kinetics of the formation of oxygen-containing thermodonors in silicon and the formation of their inhomogeneous distribution: analogous solutions // Physicotechnical Semiconductors, 2001, T 35, vol. 1. P. 11-14.
6. V.V. Voronkov, G.I. Voronkova, A.V. Batunina, V.N. Golovina, M.G. Milvidsky, A.S. Gulyaev, N.B. Tyurina, L.V. Arapkina. The generation of thermal donors in silicon: the influence of intrinsic interstitial atoms // Solid State Physics, 2000, Vol. 42, No. 11. P. 1965-1975.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСТВОРА 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА И ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ КОНВЕКЦИИ

О. И. Истакова¹, Д. В. Конев^{1,2}, М. А. Воротынцев^{1,2}

¹⁾ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, проспект академика Семенова, 1, 142432 Черноголовка, Россия

²⁾ Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Ленинский проспект 31, 119071 Москва, Россия
e-mail: oistakova@gmail.com

Осуществлен спектроэлектрохимический контроль компонентов 3,4-этилендиокситиофена и полистиролсульфокислоты в процессе электролиза их водного раствора в прокачивающей конструкции, позволяющей проводить электролиз на пористом проточном электроде с однонаправленной циркуляцией электрополимеризационной среды через него. Контроль показал, что электроокисление на начальном этапе сопровождается одноэлектронным окислением мономера 3,4-этилендиокситиофена. Среднее количество электронов, приходящееся на преобразованную молекулу мономера, составляет величину 2,8, из которых 2 электрона затрачивается на образование связей С-С между фрагментами 3,4-этилендиокситиофена и 0,8 электрона на мономерное звено тратится на заряджение сопряженной полимерной цепи с образованием на ней носителей заряда – поляронов и биполяронов.

Ключевые слова: электрополимеризация; 3,4-этилендиокситиофен; полистиролсульфокислота; сопряженный полимер; спектроэлектрохимия.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE PROCESS OF 3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE AND POLYSTYRENESULFONIC ACID SOLUTION OXIDATIVE ELECTROLYSIS UNDER FORCED CONVECTION CONDITIONS

O. I. Istakova¹, D. V. Konev^{1,2}, M. A. Vorotyntsev^{1,2}

¹⁾ Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the
Russian Academy of Sciences, Academician Semenov avenue 1, 142432 Chernogolovka, Russia,

²⁾ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
of the Russian Academy of Sciences, Len-insky prospect 31, 119071 Moscow, Russia,
Corresponding author: O. I. Istakova (oistakova@gmail.com)

Spectroelectrochemical control of the 3,4-ethylenedioxythiophene and polystyrenesulfonic acid components was carried out during the electrolysis of their aqueous solution in a pumping structure that allows electrolysis to be carried out on a porous flow electrode with unidirectional circulation of the electropolymerization medium through electrode. The control showed that the electrooxidation at the initial stage is accompanied by one-electron oxidation of the 3,4-ethylenedioxythiophene monomer. The average number of electrons per converted monomer molecule is 2,8, of which 2 electrons are spent on the formation of C-C bonds between 3,4-ethylenedioxythiophene fragments and 0,8 electrons per monomer

unit are spent on charging the conjugated polymer chain with the formation of charge carriers on it - polarons and bipolarons.

Key words: electropolymerization; 3,4-ethylenedioxythiophene; polystyrenesulfonic acid; conjugated polymer; spectroelectrochemistry.

ВВЕДЕНИЕ

Электропроводящие органические материалы и покрытия на основе полиэтилен-3,4-диокситиофена (ПЭДОТ) в настоящее время являются принципиальным компонентом электрохромных покрытий, дисплеев, конденсаторов, фотоэлектрических преобразователей и ряда других устройств, круг которых расширяется благодаря интенсивным научным исследованиям в этой области [1]. В большинстве областей применения ПЭДОТ используется в составе композиции с полистиролсульфонат-анионом (ПСС).

Интерполимерный комплекс ПЭДОТ-ПСС используют в форме порошков, волокон, покрытий и пленок. Пленки получают либо путем электрохимического синтеза, позволяющего осаждать пленки на поверхности электропроводящей подложки [2], либо путем нанесения химически синтезированной водной дисперсии ПЭДОТ-ПСС на различные подложки [3]. Наибольшую востребованность с практической точки зрения имеют покрытия, полученные из дисперсии. Такие покрытия имеют высокую электропроводность порядка 10^{-2} – 10^3 См/см, обладают низкой шириной запрещенной зоны, превосходной электрохимической, термической, фото- и электрической стабильностью, хорошими пленкообразующими свойствами и высокой оптической прозрачностью в диапазоне видимого света [1,4]. Дисперсия ПЭДОТ-ПСС находит широкое применение в различных приложениях, таких как электрические и оптические устройства, тонкопленочные транзисторы, электрохромные устройства, светодиоды и актуаторы, сенсоры [5].

Наиболее распространенным способом синтеза комплекса ПЭДОТ-ПСС в проводящей форме в виде дисперсии является окислительная полимеризация мономера ЭДОТ в водном растворе, содержащем ПСС-анион, с использованием в качестве окислителя пероксодисульфатов с одновалентными катионами, такими как натрий, калий или аммоний. Пероксодисульфат обычно используется в сочетании с солью трехвалентного железа в качестве катализатора. Она обеспечивает каталитическое разложение пероксодисульфата при определенных скоростях реакции и, таким образом, имеет большое значение для высокой и воспроизводимой проводимости образующегося комплекса ПЭДОТ-ПСС [5]. Полученные дисперсии ПЭДОТ-ПСС далее подвергаются ионообменной очистке от неорганических ионов [6].

Основной идеей настоящей работы является замена реагентного синтеза дисперсии ПЭДОТ-ПСС путем окисления ЭДОТ пероксодисульфат-анионом на электродный процесс, при котором будет происходить прямое окисление ЭДОТ на электроде в растворе ПССК без использования окислителей. Генерация активных частиц – катион-радикалов ЭДОТ при синтезе дисперсии осуществлялась электрохимически на поверхности пористого электрода (анода) при непрерывной интенсивной прокачке через него полимеризационной среды, содержащей мономер и полианион ПСС. В процессе синтеза осуществлялся спектрофотометрический контроль электрополимеризационной среды, позволяющий отследить и проанализировать происходящие в ней изменения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для электролиза использовали водный раствор, содержащий ЭДОТ (Sigma-Aldrich, 99.8%) концентрации 24 ммоль/л и ПССК (Sigma-Aldrich, 18%-ный раствор, М 75000) концентрации 50 ммоль/л. Объем раствора составлял 100 мл.

Для проведения электролиза использовалась установка, в основу которой положен мембранно-электродный блок, на положительный электрод которого из резервуара подается водный раствор мономера ЭДОТ и полиэлектролита ПССК. Контур отрицательного электрода открыт на атмосферу. Отрицательный электрод представляет собой газодиффузионный водородный электрод, состоящий из углеродной бумаги (Freudenberg Performance Materials SE & Co. KG, Германия) с нанесенным каталитическим слоем Pt/C с загрузкой платины 1 мг/см², и является неполяризуемым, соответственно, измеряемое/накладываемое на ячейку напряжение является потенциалом положительного электрода, предназначенного для окисления ЭДОТ относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ). В качестве материала положительного электрода использовали углеродную вуаль (М-карбо) толщиной 0,5 мм, имеющую плотность 0,05 г/см³ и сопротивление 8–10 Ом/см². Пространства положительного и отрицательного электродов разделены перфторированной сульфокатионообменной мембраной GP-PEM-103 (Liaoning Grepalofu New Energy Company, Ltd, Китай) толщиной 75 мкм.

Реакционная смесь циркулировала через анодное пространство с помощью насосов. Дополнительный контур обеспечивал циркуляцию анолита из резервуара через проточную спектрофотометрическую кювету с длиной оптического пути 50 мкм. Поляризация осуществлялась потенциостатом P40X (Elins, Россия), электронные спектры поглощения среды в ходе эксперимента регистрировались оптоволоконным спектрофотометром AvaSpec 2048 (Avantes B.V., Нидерланды). Температура раствора в резервуаре задавалась и поддерживалась нагревателем с обратной связью.

Электролиз проводили в потенциостатическом режиме, накладывая на ячейку напряжение 1,6 В относительно ОВЭ, которое отвечает подошве волны окисления ЭДОТ (1,4 В относительно хлорид-серебряного электрода (ХСЭ, насыщ. KCl)). Скорость прокачки, регулируемая мощностью насосов, составляла 0,8 л/мин, температура синтеза 50°C). Электролиз проводили до спада тока поляризации. В процессе электролиза регистрировали спектры поглощения электрополимеризационной среды в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Работа спектрофотометра и потенциостата была синхронизирована по времени при помощи компьютера.

Обработка спектрофотометрических данных заключалась в разделении зарегистрированных суммарных спектров раствора на спектры индивидуальных веществ (ЭДОТ и ПССК) и продуктов реакции с неизвестными спектральными характеристиками. Решение данной задачи осуществлялось методом, предложенным и апробированным ранее [7]. Метод основан на вычитании из суммарного спектра известного спектра одного из его компонентов, умноженного на некий коэффициент x . Величина x подбирается таким образом, чтобы участок разностного спектра в окрестности максимума вычитаемого спектра наименьшим образом отклонялся от аппроксимирующей его линии. При выполнении этого условия подобранное значение x характеризует долю компонента с известным спектром в смеси, суммарный спектр которой подвергался обработке, а разностный спектр характеризует поглощение всех остальных компонентов смеси. В отличие от использованного ранее [7] однократного применения этой процедуры, здесь нами применялась двухступенчатая схема обработки, включающая в себя последовательное выделение вкладов ЭДОТ и ПССК по вышеописанному алгоритму.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные, полученные в ходе окисления смеси ЭДОТ-ПССК.

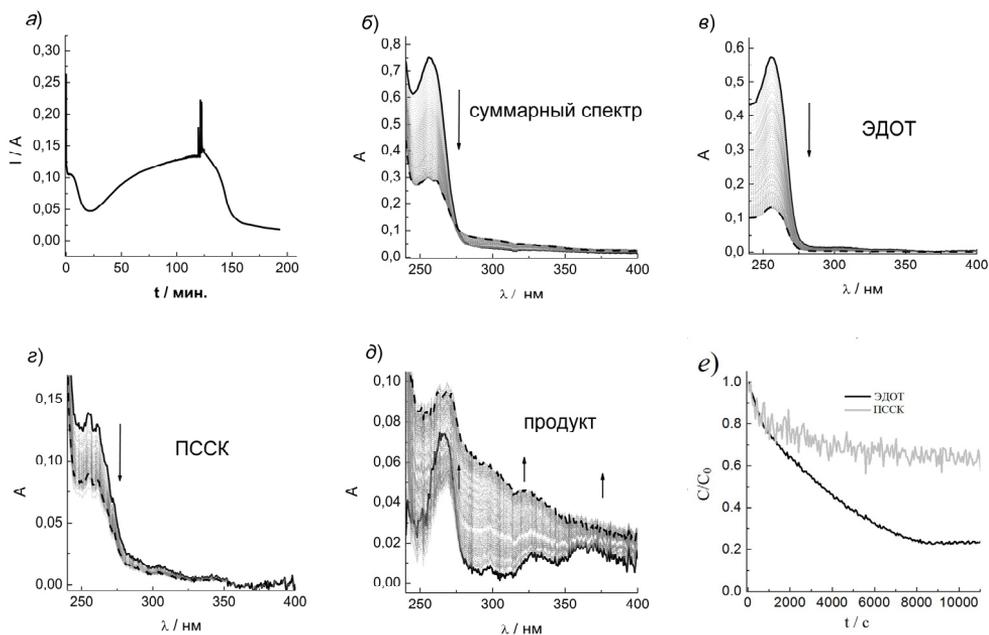


Рисунок 1. Результаты измерений и обработки данных, полученных при электролизе раствора состава 26 ммоль/л ЭДОТ и 50 ммоль/л ПССК при скорости ее подачи на анод 0.8 л/мин: (а) – изменение тока во времени при постоянном напряжении ячейки 1,6 В; (б) – электронные спектры поглощения анолита раствора в ходе электролиза; (в), (з), (д) – результаты выделения вкладов ЭДОТ, ПССК и продуктов в суммарный спектр; (е) – изменение концентраций реагентов в ходе электролиза, отнесенное к их начальному содержанию

Наблюдаемое изменение тока во времени на хроноамперограмме (рис. 1, а) отражает тенденцию, характерную при электрополимеризации многих сопряженных мономеров – резкий спад с последующим постепенным подъемом тока, который можно объяснить комбинацией процессов нуклеации зародышей проводящей фазы с каталитическим действием олигомеров, накапливающихся в растворе, а затем рост тока переходит в экспоненциальное падение скорости окисления вследствие истощения электроактивных компонентов анолита. Рис. 1, б отражает спад электронного спектра поглощения раствора по мере пропускания заряда. Каждый спектр рис. 1, б был подвергнут процедуре разложения на составляющие согласно алгоритму, описанному в экспериментальной части. Результаты представляют собой серии снижающихся во времени спектров ЭДОТ (рис. 1, в) и ПССК (рис. 1, з), описывающих суммарные спектры с точностью до остатка (рис. 1, д). Последний представляет собой, по всей видимости, суперпозицию постепенного роста поглощения во всей УФ-области из-за рассеяния света частицами образующихся олиго- и полимерных продуктов. Слабо выраженный максимум при 270 нм, вероятно, связан с накоплением в объеме раствора малого количества растворимых олигомеров, нейтральных или несущих на себе небольшой положительный заряд. Основные полосы поглощения этих частиц

расположены в видимой области, которая недоступна для онлайн-измерений в выбранном режиме съемки на спектрофотометре. Вклады ЭДОТ и ПССК в УФ часть спектра, пересчитанные на изменение относительных концентраций в ходе электролиза, показаны на рис. 1, *e*. Степень конверсии ЭДОТ в продукты снижается линейно и выходит на постоянный уровень при глубине преобразования 80 %, при этом доля заряда, затрачиваемая в расчете на молекулу ЭДОТ, растет от единицы (образование катион-радикала) до ~ 4.5 на завершающих этапах процесса. По мере расходования ЭДОТ снижается и содержание в среде ПССК (здесь и далее речь идет о мольном содержании молекулярных звеньев ПСС в объеме раствора). Единственное объяснение этого факта – включение ее в состав побочного продукта – полимерного слоя ПЭДОТ на поверхности анода.

Данные рис. 1, *a* и 1, *e* позволили рассчитать две характеристики процесса: мольное отношение расходов ЭДОТ и мономерных звеньев поликислоты в ходе окисления, а также количество электронов, затрачиваемое на одну молекулу мономера, преобразующуюся в целевой или побочный продукт (рис. 2). Видно, что отношение расходов $\Delta n_{\text{ПСС}} : \Delta n_{\text{ЭДОТ}}$ снижается от ~ 2 до единицы и в течение всего эксперимента остается на этом уровне (рис. 2, *a*). Величина 1,0 для этого отношения может объясняться включением заряженных фрагментов ПССК в полимерную пленку ПЭДОТ-ПСС, образующуюся на аноде в качестве побочного продукта.

Среднее количество электронов, приходящееся на преобразованную молекулу мономера, составляет величину $\sim 2,8$, что говорит об образовании полимера с достаточно высокой степенью полимеризации (затрачивается ~ 2 электрона на молекулу на образование связей С-С между фрагментами ЭДОТ) и его нахождении в продукте в заряженном состоянии (дополнительно 0,8 электрона на мономерное звено тратится на зарядение сопряженной полимерной цепи с образованием на ней носителей заряда – поляронов и биполяронов).

Примечательно, что электроокисление на начальном этапе сопровождается одно-электронным окислением мономера (рис. 2, *b*). Это сильный аргумент в пользу того, что в данных условиях накопление продукта полимеризации протекает в объеме среды, а не на поверхности электрода (в последнем случае быстрый рост цепи контактирующего с электродом полимера будет сопровождаться потерей большого количества электронов в расчете на мономер).

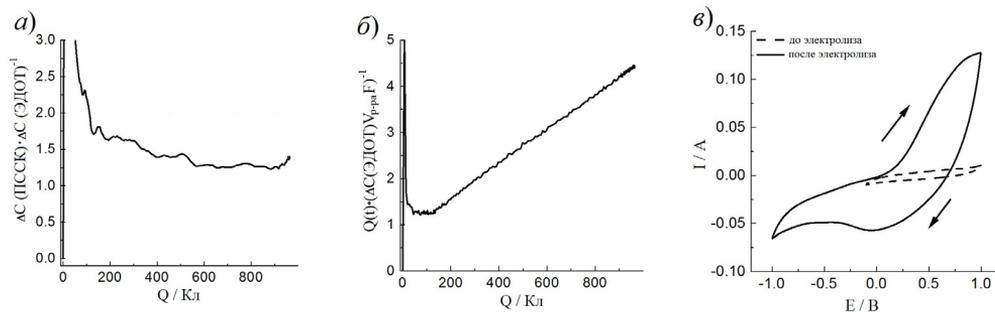


Рисунок 2. Обработка данных электролиза (рис. 1): (а) – отношение расходов поликислоты и мономера ($\Delta C_{\text{ПССК}} : \Delta C(t)$) в ходе окисления; (б) – отношение текущего пропущенного заряда Q к произведению $\Delta C(\text{ЭДОТ})V_{\text{р-ра}}F$, характеризующее количество электронов, затраченное на окисление молекулы ЭДОТ; (в) – циклические вольтамперограммы рабочего электрода до и после электролиза, развертка напряжения между $-1,0$ ($-0,1$) В и $1,0$ В (второй цикл), скорость развертки $0,01$ В/с

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, было установлено, что в потенциостатическом режиме при напряжении на ячейке электролизёра 1,6 В достигается конверсия мономера в продукты окислительной полимеризации, составляющая 80%, при этом доля мономера в составе побочного продукта – твердого электроактивного осадка на электроде, не превышает 15 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00966 А). Часть работ выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices / K. Sun [et al.] // *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* – 2015. – Vol. 26, № 7. – P. 4438–4462.
2. Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium / E. Tamburri [et al.] // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159, № 5–6. – P. 406–414.
3. Printable anodes for flexible organic solar cell modules / T. Aernouts [et al.] // *Thin solid films.* – 2004. – Vol. 451. – P. 22–25.
4. Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics / Ed. by I.F. Perepichka, D.F. Perepichka. – Chichester: John Wiley & Sons, 2009. – 910 p.
5. PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer / Ed. by A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, K.I.F. Reuter. – Boca Raton: CRC press, 2010. – 343 p.
6. PEDOT/PSS: Synthesis, characterization, properties and applications / F. Louwet [et al.] // *Synth. Met.* – 2003. – Vol. 135, № 1. – P. 115–118.
7. In situ UV-visible spectroelectrochemistry in the course of oxidative monomer electrolysis / D.V. Konev [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2015. – Vol. 179. – P. 315–325.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КРЕМНИЕВОГО СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА ЛЕГИРОВАНИЕМ НИКЕЛЕМ

**З. Т. Кенжаев¹, В. Б. Оджаев², С. Б. Исамов¹, К. А. Исмаилов³,
Б. К. Исмаилов¹, А. Б. Иброхимов¹, Т. Б. Исмаилов³**

¹⁾ *Ташкентский государственный технический университет, Университетская 2,
100095, г. Ташкент, Узбекистан, e-mail: zoir1991@bk.ru*

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4,
220030 Минск, Беларусь, e-mail: odzaev@bsu.by*

³⁾ *Каракалпакский государственный университет, Ч. Абдиров 1,
230112, КАР, г. Нукус, Узбекистан, e-mail: kanatbay.ismailov@gmail.com*

Экспериментально показано, что диффузии никеля из сформированного обогащенного слоя никеля в приповерхностной области кремния, является эффективным методом геттерирования рекомбинационных центров в кремнии и увеличивает эффективность фотоэлемента на 20–25 %.

Ключевые слова: кремний; солнечный элемент; кластеры никеля; геттерирование; время жизни.

IMPROVING THE EFFICIENCY OF A SILICON SOLAR CELL WITH NICKEL ALLOYING

Z. T. Kenzhaev¹, V. B. Odzhaev², S. B. Isamov¹, K. A. Ismailov³,
B. K. Ismaylov¹, A. B. Ibrokhimov¹, T. B. Ismailov³

¹⁾ *Tashkent State Technical University, University 2, 100095, Tashkent, Uzbekistan*

²⁾ *Belarusian State University, Independence Ave., 4, 220030 Minsk, Belarus*

³⁾ *Karakalpak State University, Ch. Abdirov 1, 230112, KAR, Nukus, Uzbekistan*

Corresponding author: Z. T. Kenzhaev (zoir1991@bk.ru)

It has been shown experimentally that the diffusion of nickel, which is formed by an enriched nickel layer in the near-surface region of silicon, is an effective method for getting recombination centers in silicon and increases the efficiency of a photocell by 20–25%.

Key words: silicon; solar cell; nickel clusters; gettering; lifetime.

ВВЕДЕНИЕ

Качество монокристаллов кремния для солнечных элементов определяется величиной времени жизни неосновных носителей заряда (τ). В процессе изготовления фотоэлементов τ может уменьшиться из-за активизации неконтролируемых (фоновых) примесных атомов переходных металлов (Fe, Cu и др.) [1].

Для увеличения эффективности солнечного элемента (СЭ) необходимо увеличивать время жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ) и уменьшать вторичные потери (в первую очередь последовательное сопротивление эмиттерной области).

Поэтому увеличение времени жизни неравновесных носителей заряда является главным критерием оптимизации технологии фотоэлементов [2].

Основной способ увеличения времени жизни в структурах СЭ это геттерирование. Геттерирование примесных атомов позволяет не только повысить время жизни ННЗ, но также обеспечивает стабильность электрических и рекомбинационных параметров материала, который многократно подвергается термообработке в процессе изготовления СЭ [3].

Известно [4], что никель в кремнии имеет достаточно высокую объемную растворимость ($n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), а в приповерхностной области ($d = 2\text{--}3 \text{ мкм}$) его концентрация может достигать $n_s \sim 10^{20}\text{--}10^{21} \text{ см}^{-3}$. Основная часть растворенных атомов – 99,999%, а в приповерхностной области еще больше находятся в электронейтральном состоянии в междоузлиях и при определенных условиях термообработки могут формировать кластеры [5]. Кластеры никеля легко образуются как в процессе диффузии, так и при дальнейшей термообработке, но они практически не влияют на электрические параметры материала. Размеры, концентрация, структура и состав кластеров в основном определяются температурой дополнительного отжига и общей концентрацией введенных в кремний атомов никеля. Кроме того, известно, что пленки никеля, нанесенные на кремний, имеют хорошие геттерирующие свойства [6].

В данной статье анализируется повышение эффективности кремниевых солнечных элементов за счет легирования никелем.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исходного материала использовались монокристаллические кремниевые пластины p -типа с удельным сопротивлением $0.5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (КДБ-0.5), толщиной 380 мкм выращенные методом Чохральского. Затем были подготовлены две разные группы образцов: I группа - контрольные, II группа – в вакууме напылялся тонкий слой чистого никеля толщиной 1 мкм на лицевой стороне для проведения диффузии. Диффузия примесных атомов никеля проводилась при $T_{\text{дифф}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $t = 30 \text{ мин}$.

После диффузии никеля, для получения p - n -перехода проводилась диффузия фосфора при $T_{\text{дифф}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $t = 0.5 \text{ час}$.

После диффузии все образцы подвергались дополнительному термоотжигу при $T_{\text{отж}} = 750\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $t = 30 \text{ мин}$ с целью активации процесса геттерирования [8–10] неконтролируемых рекомбинационных примесей. После диффузии и термоотжига все образцы охлаждались на воздухе.

Омические контакты создавались напылением никеля. Просветляющее покрытие на поверхности образцов отсутствовало. После этого проводились измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и времени жизни ННЗ в полученных СЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены средние значения параметров СЭ каждой группы образцов, полученных при температурах диффузии никеля $T_{\text{дифф}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$.

Средние значения параметров СЭ, полученных при температурах диффузии никеля $T_{\text{дифф}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$

Группа	I (Контрольные)	II
$J_{\text{кз}}$, $\text{мА}/\text{см}^2$	32	38.5
$U_{\text{хх}}$, мВ	590	605
ξ	0.640	0.67
P_{max} , $\text{мВт}/\text{см}^2$	12.083	15.61
τ , мкс	14–16	30–32
$\Delta P_{\text{max}}/P_{\text{max}}$	-	29.15 %

Примечания: $J_{\text{кз}}$ – плотность тока короткого замыкания, $U_{\text{хх}}$ – напряжение холостого хода, ξ – коэффициент заполнения ВАХ, P_{max} – максимальная отдаваемая мощность, $\Delta P_{\text{max}}/P_{\text{max}}$ – относительное изменение максимальной мощности по сравнению с контрольными образцами.

Как видно из таблицы, в образцах II группы наблюдается достаточно заметное улучшение параметров. При этом среднее значение P_{max} по отношению к контрольным (I группа) увеличивается на $\sim 29 \%$.

Полученные результаты позволят утверждать, что дополнительное легирование примесными атомами никеля приводит к улучшению эффективности СЭ.

Видно, что время жизни ННЗ контрольного СЭ составляет $\tau = 14\text{--}16 \text{ мкс}$, что соответствует типовым значениям времени жизни для таких структур [10]. В группе II τ увеличивается почти в 2 раза. Это позволяет сделать вывод, что:

- легирование примесными атомами никеля приводит к увеличению времени жизни ННЗ τ в базе СЭ;

- формирование обогащенной никелем области в лицевом слое дополнительно улучшает τ СЭ.

Рост параметров ($J_{кз}$, $U_{хх}$, τ) СЭ мы связываем с формированием кластеров атомов никеля, находящихся в межузлиях кремния и наличием у них геттерирующих свойств.

Центрами образования кластеров никеля служат атомы кислорода и другие дефекты решетки кремния, которые в большом количестве находятся вблизи поверхности, а также образующиеся в диффузионном слое n -типа.

Измерение состава кластеров показало, что кластеры на поверхности кремния состоят в основном из атомов кремния ~84–86 % и никеля ~13–15 %, но в них так же имеются примеси атомов Cu, Fe, Cr и других элементов [11]. Тем самым доказано эффективное геттерирование кластерами никеля вредных примесей, которые действуют как центры рекомбинации в кремнии. Это может привести к значительному увеличению время жизни ННЗ, в первую очередь за счет формирования кластеров никеля в приповерхностных слоях.

Все полученные данные позволяет считать, что легирование никелем увеличивает время жизни ННЗ в базе СЭ, при этом увеличивая коэффициент полезного действия на 20–25 %.

На основе полученных результатов можно утверждать, что введение атомов никеля, является эффективным методом геттерирования рекомбинационных центров в кремнии.

Из всех существующих методов геттерирования неконтролируемых примесных атомов в кремнии, геттерирование никелем является одним из самых эффективных, технологичных и недорогих методов, который не приводит к изменению энергетических параметров самого кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, легирование никелем дает новые возможности для создания кремниевых фотоэлементов с повышенной эффективностью за счет увеличения основных параметров СЭ, увеличения времени жизни неравновесных носителей заряда. Разработанная технология легирования кремния примесными атомами никеля позволяет создавать более эффективные фотоэлементы без существенных изменений технологического процесса и с малым затратами.

Также, следует утверждать, что легирования кремния никелем не только позволяет повысить эффективность СЭ, но этот метод может быть широко использован практически для всех электронных приборов на основе кремния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Чистохин, И.Б. Влияние условий формирования геттера в высокоомном кремнии на характеристики PIN-фотодиодов / И.Б. Чистохин, К.Б. Фрицлер // Письма в ЖТФ. – 2020. – Т. 46, № 21. – С. 11–13.
2. Фукс, Б.И. Повышение эффективности кремниевых солнечных элементов / Б.И. Фукс // ФТП. – 2014. – Т. 48, № 12. – С. 1704–1712.
3. Crystal Surface Defects and Oxygen Gettering in Thermally Oxidized Bonded SOI Wafers / P. Papakonstantinou [et al.] // J. of The Electrochemical Society. – 2001. – Vol. 148, № 2. – P. 36–39.
4. Nickel: A very fast diffuser in silicon / J. Lindroos [et al.] // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 113. – P. 204906:1–7.
5. Бахадирханов, М.К. Геттерирующие свойства кластеров атомов никеля в решетке кремния / М.К. Бахадирханов, Б.К. Исмаилов // Приборы. – 2020. – Т. 6. №240. – С. 44–48.

6. Асташенков, А.С. Свойства кремния, легированного примесью никеля методом диффузии / А.С. Асташенков, Д.И. Бринкевич, В.В. Петров // Доклады БГУИР. – 2008. – Т. 38. № 8. – С. 37–43.
7. McHugo, S.A. Gettering of metallic impurities in photovoltaic silicon / S.A. McHugo, H. Hieslmair, E.R. Weber // Appl. Phys. A. – 1997. – Vol. 64. – P. 127–137.
8. Silicon Photovoltaic Cells with Deep $p-n$ Junction / М.К. Bakhadyrkhanov [et al.] // Appl. Solar Energy. – 2020. – Vol. 56, № 1. – P. 13–17.
9. Bakhadyrkhanov, M.K. Optimal Conditions for Nickel Doping to Improve the Efficiency of Silicon Photoelectric Cells / М.К. Bakhadyrkhanov, Z.T. Kenzhaev // Tech. Phys. – 2021. – Vol. 66, № 6. – P. 949–954.
10. Sun, Ch. Reassessment of the recombination parameters of chromium in n - and p - type crystalline silicon and chromium-boron pairs in p - type crystalline silicon / Ch. Sun, F.E. Rougieux, D. Macdonald // J. Appl. Phys. 2014. – Vol. 115. – pp. 214907 (1–9).
11. Влияние никеля на время жизни носителей заряда в кремниевых солнечных элементах / М.К. Бахадирханов [и др.] // ФТП. – 2022. – Т. 56. № 1. – С. 128 – 133.

ДИАГНОСТИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ И ЗАГЛУБЛЕННЫХ СЛОЕВ В ТВЕРДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ МЕТОДАМИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ С БИНАРНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ СОСТОЯНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В. В. Ковалев¹, В. И. Ковалев¹

*Институт радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, пр. Введенского, 1,
141190 Фрязино, Россия
e-mail: vladimirkovalev.inc@gmail.com*

В этой статье мы рассматриваем последние достижения в области аппаратуры для многоканальной спектроскопической эллипсометрии и ее применения для быстрого анализа материалов с тонкими и объемными слоями. Ключевая техника бинарной модуляции поляризации используется для достижения высокой стабильности и воспроизводимости измерений. При калибровке предлагаемого прибора был измерен профиль толщины нанопленки SiO_2 на кремниевой подложке. Для алмазных структур с заглубленным графитизированным слоем данные спектроскопической эллипсометрии в диапазоне 360–1050 нм аппроксимированы на основе многослойной модели, учитывающей неоднородный профиль радиационного повреждений в ионно-имплантированных алмазах. С учетом данных оптической спектроскопии, атомно-силовой и интерферометрической микроскопии белого света определены спектры коэффициента поглощения, показателя преломления, а также геометрические параметры заглубленного графитированного слоя в ионно-имплантированных алмазах.

Ключевые слова: спектральная эллипсометрия; алмаз; имплантация ионами; оптические свойства; графитизация.

DIAGNOSTICS OF SURFACE AND BURIED LAYERS IN SOLID CRYSTAL STRUCTURES BY SPECTRAL ELLIPSOMETRY METHODS WITH BINARY POLARIZATION STATE MODULATION

V. V. Kovalev, V.I. Kovalev

*Institute of Radio Engineering and Electronics, 1 Vvedenskogo sq., Fryazino 141190, Russia
Corresponding author: V. V. Kovalev (Vladimirkovalev.inc@gmail.com)*

In this article we review recent advances in multichannel spectroscopic ellipsometry instrumentation and its applications to the rapid analysis of thin and bulk materials. The key technique of binary polarization modulation is used to achieve high measurement stability and reproducibility. In calibrating the proposed instrument, the thickness profile of the SiO₂ nanofilm on a silicon substrate was measured. For diamond structures with a buried graphitized layer, the spectroscopic ellipsometry data in the range of 360–1050 nm were approximated based on a multilayer model taking into account the non-uniform radiation damage profile in the ion-implanted diamonds. Taking into account the data of optical spectroscopy, atomic-force and interferometric microscopy of white light, the spectra of absorption coefficient, refractive index, as well as geometrical parameters of the buried graphitized layer in ion-implanted diamonds were determined.

Key words: spectroscopic ellipsometry; diamond; ion implantation; optical properties; graphitization.

ВВЕДЕНИЕ

Спектральная эллипсометрия (СЭ) – эффективная методика для определения оптических констант и толщин тонкоплёночных структур и заглублённых слоёв в углеродных материалах, исследовании процессов нуклеации CVD алмаза на кремниевой [1] и иридиевой [2] подложках. В [3] было показано, что при имплантации ионов галлия с энергией 30 кэВ в алмаз можно в зависимости от дозы сформировать слои с показателем преломления как ниже, так и выше, чем у исходного алмаза. СЭ является одним из наиболее адаптированных методов измерения для анализа поверхностей, интерфейсов и заглубленных слоев в широком классе полупроводниковых структур. Сопоставление измеренных спектров со спектрами смоделированной структуры образца и минимизация разницы между ними позволяет с высокой точностью определять микроструктуру и состав образца по его оптическим свойствам

В современной СЭ можно выделить несколько направлений. Широкое присутствие на рынке эллипсометров с вращающимися поляризационными элементами [4] и эллипсометров с фотоупругими модуляторами [5] объяснимо простотой реализации фотометрических измерительных схем. Однако данные методики измерения СЭ имеют фундаментальные ограничения. В силу того, что величина отношения сигнал/шум в подобных измерительных установках определяется в первую очередь качеством блока вращающегося поляризационного элемента, это налагает жесткие требования на вибрационную устойчивость и необходимость сложной процедуры калибровки.

В Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук в течение многих лет развивается методика эллипсометрии с бинарной модуляцией состояния поляризации [6–8], основанная на использовании новой

элементной базы и новых методов измерений, которая позволяет существенно улучшить ряд основных параметров лазерных и спектральных эллипсометров, а также упростить конструкции эллипсометров и обработку результатов измерений. В таких эллипсометрах переключатель поляризации не содержит подвижных оптических элементов, что обеспечивает высокую точность благодаря отсутствию механических колебаний и вибраций в оптическом тракте и бинарной поляризационной модуляции.

В данной работе метод СЭ с бинарной модуляцией состояния поляризации применен для определения оптических свойств и геометрических параметров кремниевых и алмазных структур.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Измерения СЭ проводились на универсальном автоматическом спектроэллипсометре LSE (ООО «Бимосс», Россия), (рис. 1, *а* и *б*), с модифицированным светодиодным источником излучения с возможностью расширения диапазона в УФ и ИК области 270–1700 нм [9], заменяющем традиционные лампы накаливания. Для оптимального размещения источников излучения в пространстве блока осветителя был выбран принцип револьверной установки необходимого светодиода из набора. Проведение многоугловых СЭ измерений существенно повышало точность определения оптических свойств и геометрических параметров полупроводниковых структур.

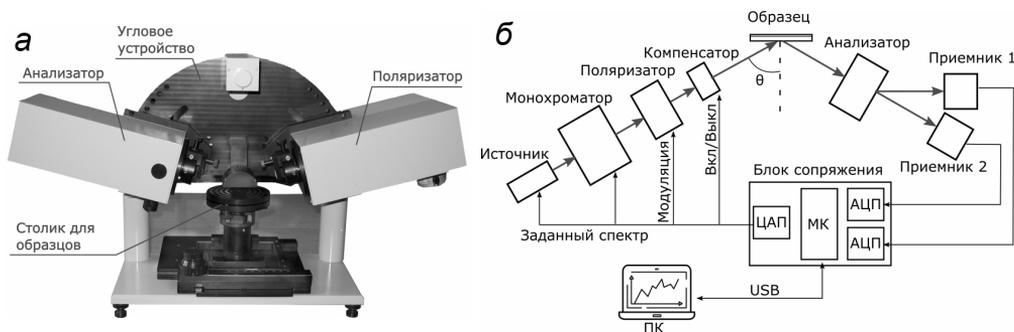


Рисунок 1. Спектральный эллипсометр LSE *а*) и его функциональная схема *б*)

Анализ погрешности измерений и проверка технических характеристик эллипсометра проводилась путем калибровочных измерений с эталонным образцом (Ocean Optics), который представляет собой кремниевую подложку Si с нанесенным на нее слоем термического окисла SiO₂. Диск имеет диаметр 100 мм и 5 ступеней толщины окисла на калибровочной пластине в диапазоне от 0 до 500 нм. Исследуемые алмазные образцы представляли собой полированные пластины природных алмазов, которые бомбардировались при комнатной температуре 350 кэВ ионами He⁺ с дозами от 4×10¹⁶ до 9×10¹⁶ см² и отжигались при 1600 °С в вакууме при 10⁻³ Па в печи с графитовыми стенками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В планарной технологии микроэлектроники, кроме полупроводниковых материалов, широко используются диэлектрики в виде тонких защитных и изолирующих

слоев. На рис. 2, *а* и *б* показаны экспериментальные и расчетные спектральные зависимости эллипсометрических углов Ψ и Δ для кремниевых пластин с пленками окисла толщиной 205.7 нм и 2.5 нм (паспортные величины). Наблюдается хорошее соответствие измеренных и расчетных зависимостей. Отклонение измеренных толщин от паспортной величины в обоих случаях не превышает 0.1 нм, что позволяет заявлять о прецизионной точности измерения толщин тонких пленок.

На рис 3*а-в* представлены зависимости Ψ и Δ от времени (шумы) для образца Si/SiO₂ с толщиной окисла 404 нм на длине волны 800 нм и с толщиной окисла 513 нм на длине волны 1000 нм. Время измерения каждой точки составляло 2 с. Среднеквадратичный шум на длине волны 600 нм и толщине окисла 404 нм составил 0.003° (для Ψ) и 0.02°(для Δ); на длине волны 1000 нм и толщине окисла 513 нм—0.005 нм (для Ψ) и 0.03°(для Δ). Предельные основные погрешности для определения эллипсометрических параметров Ψ и Δ можно установить, используя полученные экспериментально оценки случайной и систематической погрешности в виде среднеквадратичного отклонения измеряемых величин.

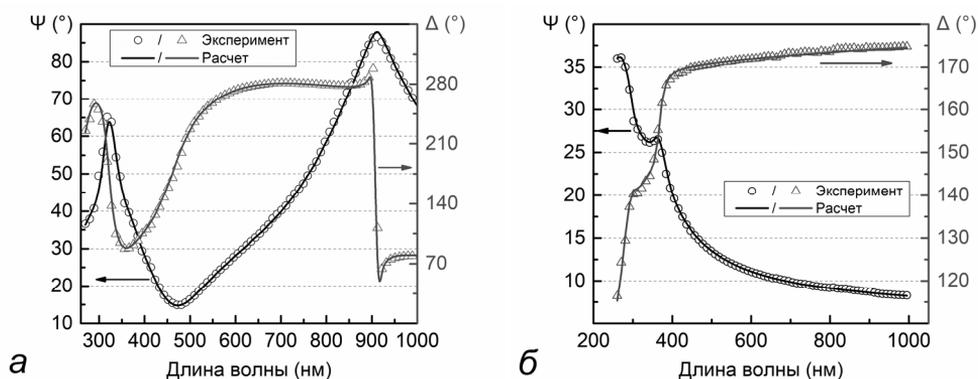


Рисунок 2. Расчетные (сплошные линии) и измеренные (\circ и Δ для Ψ и Δ , соответственно) зависимости Ψ и Δ для эталонного образца термического окисла SiO₂ толщиной 205.7 нм *а*) и толщиной 2.5 нм *б*) на Si

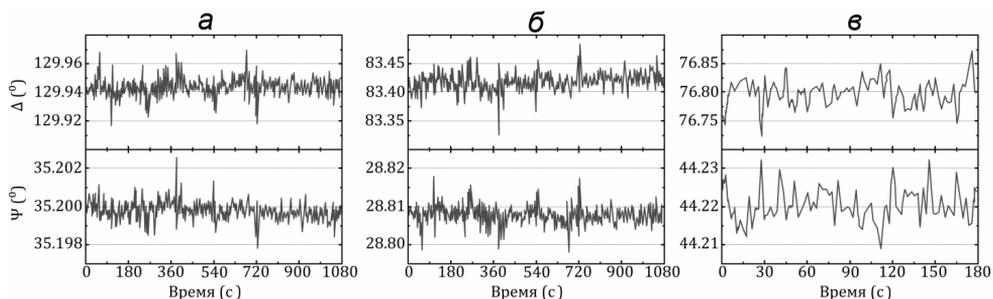


Рисунок 3. Временные зависимости Ψ и Δ эталонного образца Si/SiO₂ с окислом: *а*) толщиной 2.5 нм, измеренные на длине волны 285 нм; *б*) толщиной 513 нм, на длине волны 1000 нм; *в*) толщиной 404 нм, на длине волны 600 нм. Угол падения излучения на образец 70°. Время интегрирования 2 с

Ионная имплантация применяется для создания структур алмазной высокотемпературной мощной высокочастотной электроники. Например, при изготовлении полевого транзистора имплантация ионами бора использовалась для формирования слоя р-типа, а сфокусированный ионный пучок - для формирования проводящих 3D межсоединений [10]. В [11] было показано, что в ионно-имплантированных и отожженных алмазах наблюдается отчетливая корреляция между оптическими и электрическими свойствами графитизированного заглабленного слоя, однако малые размеры и толщины графитизированных площадок, измерения под единственным фиксированным углом, отсутствие данных по распуханию (свеллингу) имплантированных областей не позволили Т. Lühmann и др. детально исследовать оптические константы и трансформации ионно-имплантированного алмаза при его отжигах. Для исследования оптических свойств заглабленных графитизированных слоев нами были изготовлены структуры на основе пластин природного алмаза, имплантированных ионами гелия с энергией 350 кэВ. Результаты измерений СЭ таких структур представлены на рис. 4.

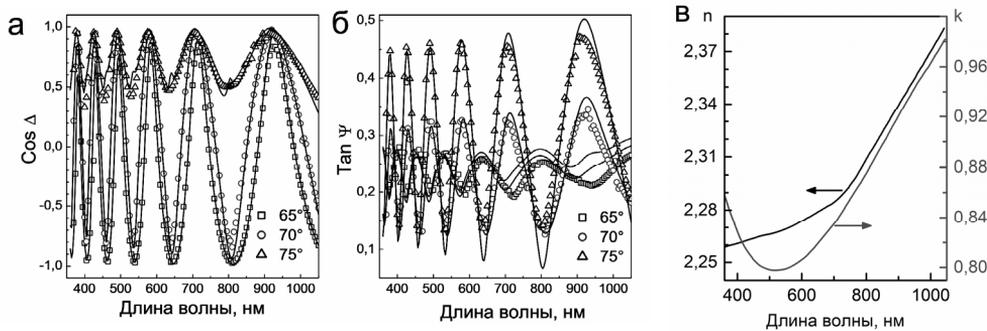


Рисунок 4. Результаты моделирования эллипсометрических данных а) $\text{Cos}\Delta$ и б) $\text{Tan}\Psi$, измеренных при трех углах падения (65, 70 и 75 градусов). Точками показаны экспериментальные данные, сплошные кривые соответствуют модели для структуры алмаз / графитизированный слой толщиной 195 нм / восстановившийся после отжига слой алмаза толщиной 680 нм / поверхностный шероховатый слой толщиной 5 нм. Справа в) – рассчитанные по экспериментальным данным спектры показателя преломления n и коэффициента поглощения k заглабленного графитизированного слоя

Для интерпретации СЭ результатов была использована трехслойная модель (шероховатость поверхности/восстановленный алмаз/графитированный алмаз), при этом подгонными параметрами модели являются шероховатость поверхности d_s , толщина восстановленного алмаза d_d и неоднородность толщины D_{dd} ; показатель преломления n и коэффициент экстинкции k заглабленного графитированного слоя. В теоретической модели мы взяли за основу оптические данные алмаза из [12]. Установлено, что оптические свойства восстановленного алмаза очень близки к неповрежденному алмазу.

Для соответствия измеренным эллипсометрическим спектрам пришлось предположить наличие шероховатого слоя поверх структуры (из-за дефектов механической полировки алмазных пластинок). По данным атомно-силовой микроскопии шероховатость поверхности находилась в диапазоне 3–5 нм. Поверхностный (шероховатый) слой предполагался как смесь 70% алмаза и 30% пустот и был описан с помощью приближения эффективного среднего Бруггемана, которое может быть успешно ис-

пользовано для моделирования оптических функций шероховатости поверхности и интерфейсных слоев. Мы провели моделирование методом регрессионного анализа и получили толщину слоев и истинные спектры показателя преломления n и коэффициента экстинкции k для графитированного алмазного материала (рис. 4).

Из результатов следует, что оптические свойства заглабленного графитированного слоя в алмазе (рис. 4) имеют те же тенденции, что и для других углеродных материалов с высоким содержанием sp^2 , в частности, монотонное увеличение n с увеличением длины волны и увеличение k спектра в УФ диапазоне, при этом абсолютные значения k выше, чем у аморфных углеродных *ta-c* пленок [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что измерения СЭ могут быть эффективным методом для неразрушающей характеристики как кремниевых планарных структур, так и ионно-имплантированных и отожженных алмазов. Для исследования ионно-имплантированных алмазов установлено, что для получения хорошего соответствия экспериментальным спектрам СЭ необходимо использование оптической трехслойной модели поверхностный слой/алмаз/графитизированный слой. По данным СЭ измерений и моделирования, определены спектры n и k в диапазоне от ближнего инфракрасного до ближнего ультрафиолетового излучения, глубины залегания и средняя плотность заглабленных графитированных слоев в ионно-имплантированных и отожженных алмазах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-72-10108.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Thomas E. L. H. et al. Spectroscopic ellipsometry of nanocrystalline diamond film growth // ACS omega. – 2017. – Т. 2. – №. 10. – С. 6715-6727.
2. Delchevalrie J. et al. Spectroscopic ellipsometry: a sensitive tool to monitor domains formation during the bias enhanced nucleation of heteroepitaxial diamond // Diamond and Related Materials. – 2021. – Т. 112. – С. 108246.
3. Draganski M. A. et al. The effect of gallium implantation on the optical properties of diamond // Diamond and related materials. – 2013. – Т. 35. – С. 47–52.
4. Taya S. A., El-Agez T. M., Alkanoo A. A. A spectroscopic ellipsometer using rotating polarizer and analyzer at a speed ratio 1: 1 and a compensator //Optical and Quantum Electronics. – 2014. – Т. 46. – №. 7. – С. 883-895.
5. Garcia-Caurel E. et al. Application of spectroscopic ellipsometry and Mueller ellipsometry to optical characterization // Applied spectroscopy. – 2013. – Т. 67. – №. 1. – С. 1-21.
6. Kovalev V. I. et al. LED magneto-optical ellipsometer with the switching of orthogonal polarization states //Instruments and Experimental Techniques. – 2016. – Т. 59. – №. 5. – С. 707–711.
7. Kovalev V. V. et al. MOVPE deposition and optical properties of thin films of a $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ topological insulator // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1199. – №. 1. – С. 012038.
8. Kovalev V. I. et al. A Wide-Range Spectroscopic Ellipsometer with Switching of Orthogonal Polarization States Based on the MDR-41 Monochromator //Instruments and Experimental Techniques. – 2019. – Т. 62. – №. 6. – С. 813–816.
9. Kovalev V. I. et al. LED broadband spectral ellipsometer with switching of orthogonal polarization states //Journal of Optical Technology. – 2016. – Т. 83. – №. 3. – С. 181–184.
10. Sun C. et al. Vertical 3D diamond field effect transistors with nanoscale gate-all-around //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2022. – Т. 148. – С. 106841

11. Lühmann T. et al. Investigation of the graphitization process of ion-beam irradiated diamond using ellipsometry, Raman spectroscopy and electrical transport measurements //Carbon. – 2017. – Т. 121. – С. 512-517.
12. Palik E. In: Handbook of optical constants of solids, Boston, MA: Academic Press; 1991. pp. 171–2.
13. Lee J. et al. Analysis of the ellipsometric spectra of amorphous carbon thin films for evaluation of the sp³-bonded carbon content // Diamond and Related Materials. – 1998. – Т. 7. – С. 999–1009.

ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ РЕАКЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЫСОКОПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ И ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO

Г. В. Колибаба¹, Д. Ю. Руснак¹, Н. В. Кострюкова²

¹ Молдавский Государственный Университет, ул. А. Матеевича 60,
Кишинев MD-2009, Молдова, e-mail: gkolibaba@yandex.ru

² Институт Прикладной Физики, ул. Академическая 5, Кишинев MD-2028, Молдова

Анализируются преимущества спекания высокопроводящей керамики ZnO, легированной донорными металлическими примесями, с участием химических транспортных реакций на основе HCl. Показана возможность многократного повешения проводимости и концентрации носителей тока в пленках ZnO, осажденных магнетронным распылением керамических мишеней. Этот эффект обусловлен стехиометрическим отклонением распыляемого материала и взаимодействием примесей металла и хлора.

Ключевые слова: оксид цинка; химические транспортные реакции; высокопроводящая керамика; стехиометрическое отклонение; прозрачные тонкие пленки.

THE USE OF CHEMICAL TRANSPORT REACTIONS TO OBTAIN HIGHLY CONDUCTIVE ZnO CERAMICS AND THIN FILMS

G. V. Colibaba¹, D. Iu. Rusnac¹, N. V. Costrucova²

¹ Moldova State University, str. A. Mateevici 60, Chisinau MD-2009, Moldova

² Institute of Applied Physics, str. Academic 5, Chisinau MD-2028, Moldova
Corresponding author: G. V. Colibaba (gkolibaba@yandex.ru)

The advantages of sintering highly conductive ZnO ceramics, doped with donor metal impurities, using HCl-based chemical transport reactions are analyzed. The possibility of a multiple increase in the conductivity and concentration of charge carriers in ZnO thin films, deposited by magnetron sputtering of the obtained ceramic targets, is shown. This effect is caused by the stoichiometric deviation of the sputtered material and the interaction of metallic impurities and chlorine.

Key words: zinc oxide; chemical transport reactions; highly conductive ceramics; stoichiometric deviation; transparent thin films.

ВВЕДЕНИЕ

Прозрачные, проводящие тонкопленочные структуры на базе оксида цинка находят широкое применение в качестве солнечных элементах, светоизлучающих устройств и фотодетекторов, работающих в различных спектральных областях, устройств фотокатализа, газовых сенсоров и т.д [1]. Магнетронное распыление керамических мишеней ZnO является одним из наиболее контролируемых методов получения тонких пленок. Существующие методы спекания керамики на воздухе имеют целый ряд недостатков, в том числе: необходимость использования чрезвычайно высоких температур (1300–1500 °С) для достижения высокой плотности и проводимости материала, а также высокой скорости растворения легирующих добавок, изменение диаметра заготовки в процессе спекания, сложности повторного спекания уже использованных керамических мишеней, сложности контроля стехиометрического отклонения спеченного материала [2].

Недавно, был предложен новый метод спекания керамики с использованием комплексных химических транспортных реакций (ХТР) на базе галогенидов [3]. Массообмен между частицами спекаемого материала через паровую фазу с участием ХТР позволяет принципиально снизить температуры спекания керамики до 1050 °С, получать материал с контролируемой проводимостью и стехиометрическим отклонением [3].

Стехиометрическое отклонение распыляемого материала может оказывать существенное влияние на концентрацию собственных дефектов и миграционную скорость примесных атомов на поверхности растущей пленки, что, в свою очередь, влияет на проводимость получаемого покрытия [4]. Известно, что в присутствии дополнительной примеси F, основные примеси Al и Ga более эффективно встраиваются в кристаллическую решетку ZnO, повышая концентрацию носителей тока [5, 6]. Однако, использование F в технологии спекания керамики затруднительно, и более перспективным может оказаться Cl.

Цель этой работы – анализ перспектив применения ХТР в получении керамики оксида цинка легированной III-валентными металлами и содержащей избыток Zn. Также анализируются возможности улучшения проводящих свойств тонких пленок ZnO с использованием подобной керамики в качестве магнетронных мишеней.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Керамика ZnO+Me₂O₃ спекалась в запаянных кварцевых ампулах при температуре 1050 °С в течение 48 часов. В качестве исходного материала использовался порошок ZnO (99,98 %) с размером частиц 30–100 мкм, а в качестве допанта нанопорошки Al₂O₃, микропорошки Ga₂O₃ и In₂O₃, с концентрацией примеси 2 ат. %. В качестве транспортного агента (ТА) использовалась смесь HCl⁰ (2 атм) + H₂⁰ (2 атм) (индекс ⁰ указывает на начальное давление при температуре спекания). HCl необходим для эффективного спекания, в то время как H₂ обеспечивает наличие паров Zn (давлением около 0,1 атм) в среде спекания и стехиометрическое отклонение получаемого материала. Технологические детали спекания описаны в работе [3].

Тонкие пленки ZnO:Me:Cl:Zn наносились на стеклянные подложки методом магнетронного распыления на постоянном токе с использованием синтезированных керамических мишеней. Для сравнительного анализа была также получена серия пленок с использованием классических мишеней (спеченных на воздухе), и классиче-

ских мишеней дополнительно отожженных в парах Zn. В качестве рабочего газа магнетрона использовался аргон чистотой 99,998 % и давлением 4×10^{-6} атм. Расстояние подложка–мишень и мощность магнетрона составляли 5 см и 10 Вт, соответственно. Температура осаждения составляла 120 °С. Толщина осажденных пленок ZnO составляла около 650 нм. Постростовой отжиг пленок не проводился.

Удельное сопротивление (ρ) и концентрация носителей заряда (n) керамики и тонких пленок были рассчитаны на основе измерений эффекта Холла. Спектры рентгеновской дифракции (XRD), возбужденные линией $\text{FeK}\alpha$, использовались для анализа кристалличности образцов и их состава. Все измерения проводились при комнатной температуре (20–25 °С).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Помимо возможности низкотемпературного спекания, к преимуществам получения керамики ZnO с использованием $\text{HCl} + \text{H}_2$ в качестве ТА следует отнести возможность многократного повторного спекания, а также отсутствие изменения диаметра порошковой заготовки (рис. 1, а, вставка). Проводимость, плотность и твердость керамики при этом зависит от типа используемой примеси. Рисунок 1, а показывает расчетное общее давление хлоридов ($\text{MeCl}_3 + \text{MeCl}_2 + \text{MeCl}$, $\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) легирующих металлов, генерируемых в среде спекания в присутствии $\text{HCl} + \text{Zn}$. Наличие этих хлоридов определяет скорость растворения легирующих добавок Me_2O_3 в ZnO через паровую фазу с участием ХТР [7].

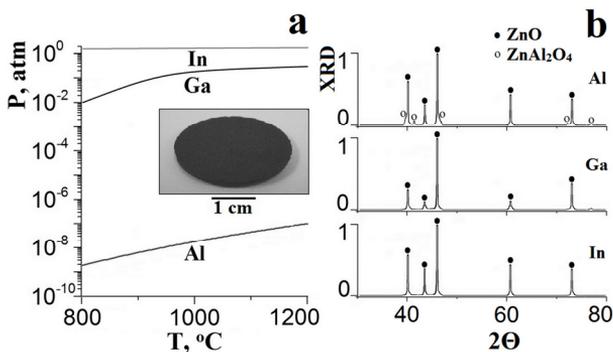


Рисунок 1. (а) Зависимость общего давления паров хлоридов Al, Ga и In в среде спекания керамики $\text{ZnO} + \text{Me}_2\text{O}_3$ в присутствии $\text{HCl}^0(2 \text{ atm}) + \text{H}_2^0(2 \text{ atm})$. На вставке изображена керамика $\text{ZnO}:\text{Ga}:\text{Cl}:\text{Zn}$. **(б)** Нормированные спектры XRD керамики ZnO, легированной оксидами Al, Ga и In

Взаимодействие Al_2O_3 с HCl чрезвычайно слабое. Эта примесь слишком медленно растворяется в керамике. Получаемый материал содержит включения Al_2O_3 и ZnAl_2O_4 (рисунок 1, б), отличается не достаточно высокой плотностью, твердостью и проводимостью. Давление паров Zn в среде спекания не оказывает существенного эффекта на скорость растворения Al. Взаимодействие In_2O_3 с HCl чрезмерно сильное, и возрастает с ростом давления паров Zn. Имеет место очень большие потери легирующего вещества, при этом спекание ZnO подавляется высоким содержанием паров InCl_n , что приводит к низкой плотности получаемого материала. Наилучшие результаты получены при спекании $\text{ZnO} + \text{Ga}_2\text{O}_3$. Плотность, твердость и удельное

сопротивление подобной керамики достигают величины 93–95%, 2 ГПа, и $3,5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, соответственно.

В отличие от примесных оксидов, галогениды содержащие атомы легирующих металлов обладают большей химической активностью и поверхностной подвижностью. Это способствует внедрению металлической примеси в качестве мелких доноров, галогены при этом выступают в роли катализаторов процесса растворения [3]. Рисунок 2, *a* показывает расчетную долю атомов Cl (X_{MeXn}) в газовой фазе, связанных с атомами основной металлической примеси в составе MeCl_n молекул, при низкотемпературном осаждении пленок ZnO. Чем выше доля хлора связанного с металлической примесью, тем эффективнее будет его участие в процессе растворения Me. Взаимодействие Al, Cl и избыточного Zn, присутствующих в распыляемом материале керамики чрезвычайно слабое. Напротив, ожидается, что подобное взаимодействие при участии Ga и, особенно, In должно быть существенным, повышая эффективность легирования пленок ZnO и их проводимость.

Удельное сопротивление пленок ZnO, осажденных с использованием классических мишеней ZnO:Al (без избытка Zn и Cl) составляет $15 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Для пленок осажденных при тех же условиях с использованием мишеней содержащих избыток Zn, $\rho = 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. В соответствии с термодинамическими оценками (рисунок 2, *a*), дополнительное присутствие Cl в мишенях не оказывает влияние на проводимость пленок. Величина ρ для пленок, напыленных с использованием мишеней ZnO:In:Cl:Zn относительно велика, около $30 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Это связано с потерями In_2O_3 в процессе спекания. Наилучшие результаты получены при легировании Ga. При использовании классической керамики ZnO:Ga, величина ρ пленок составляет $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. При наличии избытка Zn в керамике ρ пленок уменьшается до $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Наконец, использование керамики ZnO:Ga:Cl:Zn, полученной с участием ХТР, позволяет уменьшить ρ пленок до величины $3,3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Возрастание проводимости тонких пленок ZnO в присутствии избытка Zn и галогенов в мишенях обусловлено увеличением эффективности легирования металлическими примесями и ростом концентрации носителей тока (Рисунок 2, *б*). Одновременно с этим возрастает оптическая ширина запрещенной зоны осажденного материала за счет эффекта Бурштейна-Мосса [8] (рис. 2, *b*, вставка).

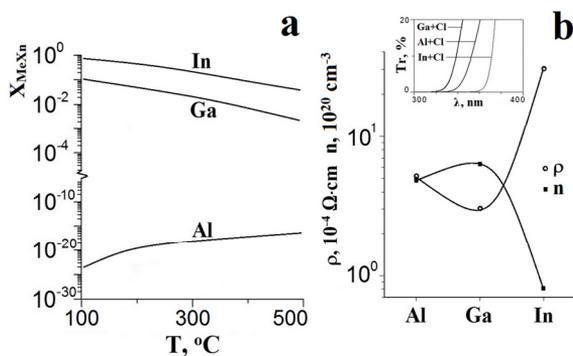


Рисунок 2. (а) Температурная зависимость равновесной доли атомов Cl, связанных с атомами металлической примеси, на поверхности растущей пленки ZnO, при давлении $\text{Cl}_2^0 = \text{Zn}^0 = 10^{-8} \text{ atm}$. (б) Величина удельного сопротивления и концентрация носителей тока в пленках ZnO, легированных указанными металлическими примесями в присутствии паров хлора и избыточного Zn. На вставке показаны коротковолновые участки спектров пропускания полученных пленок

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана низкотемпературная технология спекания керамики ZnO с участием химических транспортных реакций на основе смеси HCl+H₂. Помимо снижения температуры спекания до 1050 °С, предложенный метод дает возможность многократного повторного спекания, отсутствие изменения диаметра порошковой заготовки, получение материала с контролируемым стехиометрическим отклонением. Проводимость, плотность и твердость керамики при этом зависит от интенсивности взаимодействия примесной добавки Me₂O₃ и газофазной среды спекания. Использование Al₂O₃ в качестве лигатуры ограничено низкой скоростью её растворения в ZnO. Использование In₂O₃ ограничено большими потерями легирующего материала. Наилучшие результаты получены с использованием оксида галлия. Присутствие дополнительной примеси хлора и избыточного Zn в керамических мишенях, способствует образованию подвижных молекул галогенидов галлия в газофазной среде, образованной магнетронным распылением подобных мишеней. Молекулы GaCl_n способствуют внедрению примеси Ga в качестве мелких доноров, что увеличивает концентрацию носителей тока и проводимость пленок в 3 раза.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства Образования, Культуры и Исследований Республики Молдова, грант № 20.80009.5007.16 «Фотосенсибилизаторы для применения в фармацевтической медицине и фотовольтаике».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Transparent conductive Zinc oxide / K. Ellmer, A. Klein, B. Rech. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg — 2008.
2. Comparative study of the sintering process and thin film sputtering of AZO, GZO and AGZO ceramics targets. / J. Liu [et al.] // *Ceramics International*. — 2014. — V. 40. — P. 12905.
3. Sintering highly conductive ZnO:HCl ceramics by means of chemical vapor transport reactions / G.V. Colibaba // *Ceramics international*. — 2019. — V. 45. — P. 15843.
4. Transparent conducting ZnO-based thin films deposited by magnetron sputtering of a ZnO:Ga-C composite targets / A.Kh. Abduev, A.K. Akhmedov, A.Sh. Asvarov // *Technical physics letters*. — 2014. — Vol. 40. — P. 618.
5. Effect of substrate temperature on transparent conducting Al and F co-doped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering / Fang-Hsing Wang, Chiao-Lu Chang // *Applied Surface Science*. — 2016. — V. 370. — P. 83.
6. Growth of high-quality Ga-F codoped ZnO thin films by mid-frequency sputtering / Qian Shi [et al.] // *Ceramics international*. — 2014. — V. 40. — P. 211.
7. ZnO doping efficiency by multivalent metals in complex CVT reactions / G.V. Colibaba // *Solid State Sciences*. — 2019. — V. 97. — P. 105944.
8. The interpretation of the properties of indium antimonide / T.S. Moss // *Proc. Phys. Soc. B*. — 1954. — V. 67. — P. 775.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЗМЫ ТОКОВ УТЕЧКИ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО АЛЮМОНИКЕЛАТ СТРОНЦИЯ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ

Е. В. Коробко¹, И. М. Харламова¹, Л. В. Махнач²

¹⁾ *Институт тепло-и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П.Бровки, 15, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: evkorobko@gmail.com*

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр.Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь*

Определены механизмы проводимости электрореологического материала в условиях сильного электрического поля и температурного воздействия. Обнаружены токи утечки, вызванные такими механизмами проводимости как эффект Пула-Френкеля, полевая эмиссия с ловушек, туннелирование Фаулера-Нордгейма, эмиссия Шоттки и др.

Ключевые слова: электрореологический материал; перовскитоподобные сложные оксиды; ток утечки; механизмы проводимости.

EFFECT OF ELECTRIC FIELD AND TEMPERATURE ON LEAKAGE CURRENT MECHANISMS OF ELECTORHEOLOGICAL MATERIAL CONTAINING PEROVSKITE-LIKE STRONTIUM ALUMONIKELATE

E. V. Korobko¹, I. M. Kharlamova¹, L. V. Makhnach²

¹⁾ *Laboratory of Rheophysics and Macrokinetics, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute,
National Academy of Sciences of Belarus, Brovki str. 15, 220072 Minsk, Belarus*

²⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: Evguenia Korobko (evkorobko@gmail.com)*

The mechanisms of conduction of an electrorheological material under conditions of a strong electric field and temperature influence are determined. Leakage currents caused by such conduction mechanisms as the Poole-Frenkel emission, field emission from traps, Fowler-Nordheim tunneling, Schottky emission, etc. have been found.

Key words: electrorheological material; perovskite-like complex oxides; leakage current; conduction mechanisms.

ВВЕДЕНИЕ

Электрореологические материалы (ЭРМ) обратимо изменяют реологические свойства в сильных электрических полях при управлении структурой дисперсной фазы, обусловленной взаимодействием поляризованных частиц. В качестве дисперсной фазы в ЭРМ используются микро- и наноразмерные полупроводниковые и диэлектрические материалы органической и неорганической природы, дисперсионной средой является диэлектрическое масло. ЭРМ могут использоваться в устройствах гидроавтоматики, виброзащитных приспособлениях для прецизионной аппаратуры, амортизаторах для мобильных машин и др. Однако их применение может быть ограничено в широком температурном диапазоне из-за снижающегося отклика материала

в электрическом поле и возникающих токов утечки. В данной работе были проанализированы механизмы проводимости, вызывающие токи утечки ЭРМ, содержащего частицы алюмоникелата стронция с перовскитоподобной структурой, под действием сильных электрических полей и температуры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве дисперсной фазы в ЭРМ использовали частицы алюмоникелата стронция $\text{Sr}_3\text{TiAl}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ с перовскитоподобной структурой, дисперсионной средой служило диэлектрическое масло. Образцы алюмоникелата стронция получали из нитратов и оксидов соответствующих металлов твердофазным методом при температуре обжига 1280–1300 °С в течение 20 ч в токе O_2 . Электрореологическую активность полученных образцов определяли по изменению напряжения сдвига (τ) и плотности тока (j) ЭРМ, содержащего 20 вес.% дисперсной фазы в диэлектрическом масле, при изменении напряженности электрического поля. Напряжение сдвига и плотность тока ЭРМ определяли с использованием реометра Physica MCR 301 фирмы Anton Paar с соосноцилиндрической измерительной ячейкой при изменении температуры от 20 °С до 80 °С, напряженности электрического поля от 0 до 3,5 кВ/мм и скорости сдвига от 0,1 до 100 с^{-1} . Для определения механизмов проводимости были рассмотрены вольтамперные характеристики (ВАХ) ЭРМ, построенные в соответствующих координатах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены зависимости напряжения сдвига (τ) и плотности тока (j) ЭРМ, содержащего 20 вес.% частиц алюмоникелата стронция в диэлектрическом синтетическом масле, от напряженности электрического поля (E) и температуры (T).

Из рисунка 1, *а*, *б* видно, что напряжение сдвига и плотность тока ЭРМ увеличивается с ростом напряженности электрического поля во всем диапазоне исследуемых температур. Зависимость $j(E)$ (рис. 1, *б*) имеет экспоненциальный характер роста плотности тока ЭРМ при последовательном увеличении напряженности электрического поля во всем диапазоне исследуемых температур, что показывает отсутствие омической проводимости. С увеличением температуры напряжение сдвига убывает (рис. 1*в*), плотность тока растет начиная с 1 кВ/мм практически одинаково в диапазоне температур T от 20 до 60 °С. При $T = 80$ °С происходит снижение значений плотности тока (рис. 1, *з*).

В изучении электропроводности ЭРМ природа тока утечки является одним из ключевых вопросов. Для определения механизмов проводимости, которые обуславливают токи утечки, были представлены различные ВАХ в соответствующих координатах. Наличие разных механизмов проводимости помогает объяснить зависимость токов утечки от таких внешних воздействий как напряженность электрического поля и тепловое воздействие. Также следует принимать во внимание, что увеличение концентрации носителей заряда в ЭРМ может быть вызвано несколькими различными механизмами действия электрического поля [1–3].

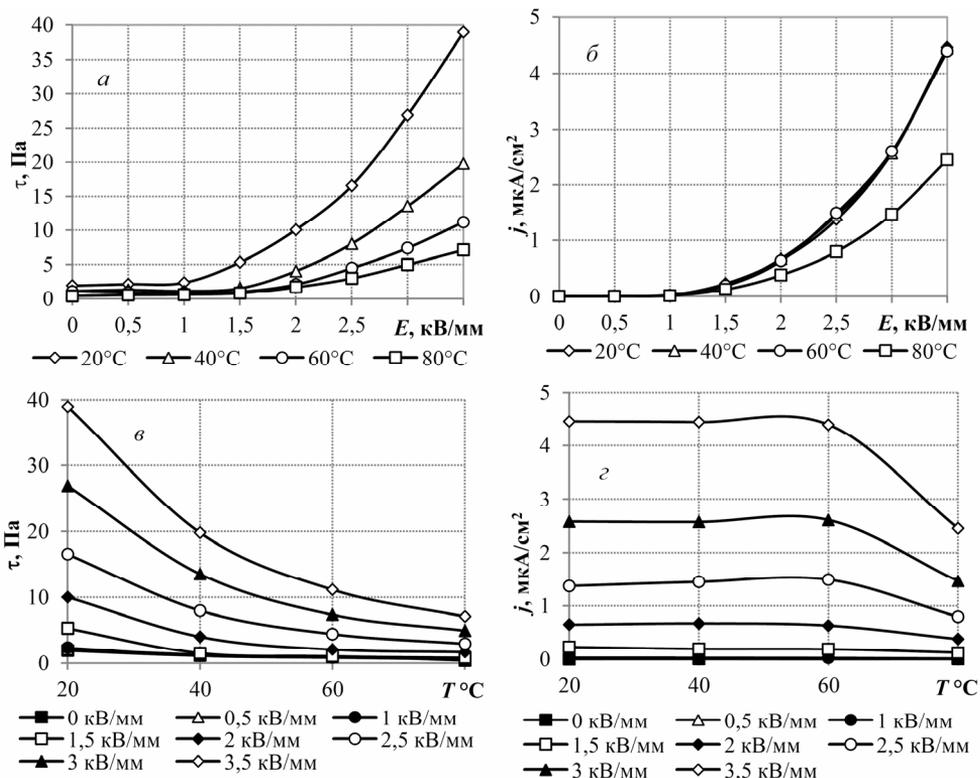


Рисунок 1. напряжения сдвига и плотности тока от напряженности электрического поля (а, б) и от температуры (в, г) ЭРМ, содержащего 20 вес.% алюмоникелата стронция $\text{Sr}_3\text{TiAl}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$, при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 15 \text{ c}^{-1}$

При увеличении напряженности электрического поля первым начинает действовать механизм термоэлектронной ионизации (эффект Пула-Френкеля), который сводится к облегчению отрыва электрона от атома. Энергия активации, необходимая для теплового заброса электрона в зону проводимости уменьшается. Если электропроводность обусловлена таким эффектом, то ВАХ будет носить линейный характер в координатах натурального логарифма $\ln(j/E)$ от \sqrt{E} . В данном случае эффект Пула-Френкеля проявляется при $E \geq 1,5 \text{ кВ/мм}$ (рис. 2, а).

При больших полях или нагреве эффект Пула-Френкеля трансформируется в ловушечное туннелирование или полевую эмиссию электронов с ловушек. Для выявления данного механизма проводимости ВАХ представляют в координатах $\ln(j/E^2)$ от $1/E$ и аппроксимируют линейной зависимостью (рис. 2б). Установлено, что полевая эмиссия вносит свой вклад в проводимость ЭРМ при напряженности электрического поля $E \geq 1,5 \text{ кВ/мм}$.

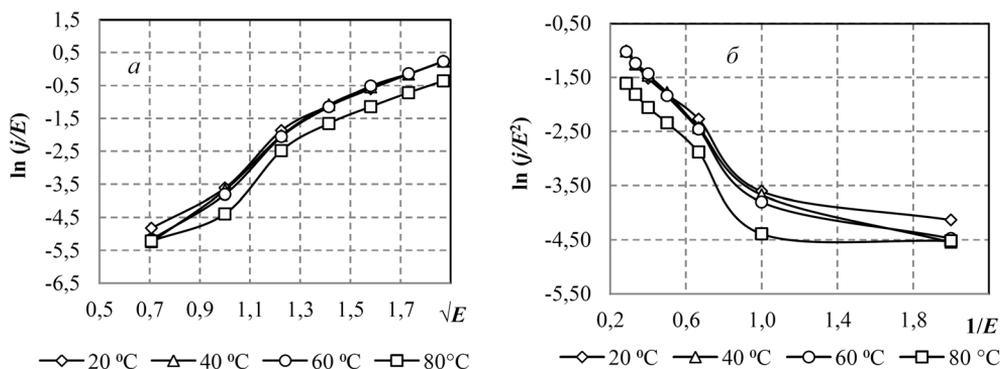


Рисунок 2. ВАХ ЭРМ в координатах Пула-Френкеля (а) и полевой эмиссии (б) при различных температурах

Для определения тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ), созданного электронами, инжектированными из электрода в ЭРМ, ВАХ представляют в логарифмических координатах зависимости $\ln j$ от $\ln E$, которые имеют линейный характер при $E \geq 1,5$ кВ/мм, что свидетельствует о наличии пространственного заряда (рис. 3, а). Эмиссия электронов из металлического контакта в зону проводимости полупроводника путем их теплового переброса через потенциальный барьер при наличии электрического поля называется термоэлектронной эмиссией (эмиссией Шоттки). ВАХ, характеризующие данный эффект, представляют в системе координат $\ln j$ от \sqrt{E} . Полученные экспериментальные результаты в данной системе координат аппроксимируются линейной зависимостью при напряженности электрического поля $E \geq 1,5$ кВ/мм, подтверждающей вклад эмиссии Шоттки (рис. 3, б).

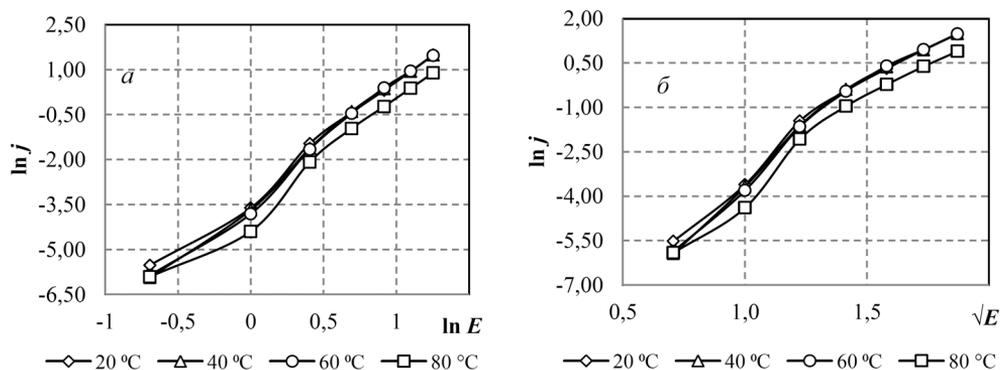


Рисунок 3. ВАХ ЭРМ в логарифмических координатах (а) и в системе координат Шоттки (б) при различных температурах

Для определения влияния нагрева на увеличение проводимости ЭРМ полученные экспериментальные данные представляются также в системе координат Аррениуса $\ln j$ от $1/kT$. В диапазоне температур от 20 до 60 °С значения плотности тока практически не изменяются, при $T > 60$ °С начинается их снижение (рис. 4, а). Если электроны преодолевают потенциальный барьер на границе металл-полупроводник пу-

тем туннельного эффекта Фаулера-Нордгейма, то ток зависит только от величины электрического поля. Для выявления наличия этого механизма проводимости ВАХ представляют в системе координат $\ln j/E$ от $1/\sqrt{E}$.

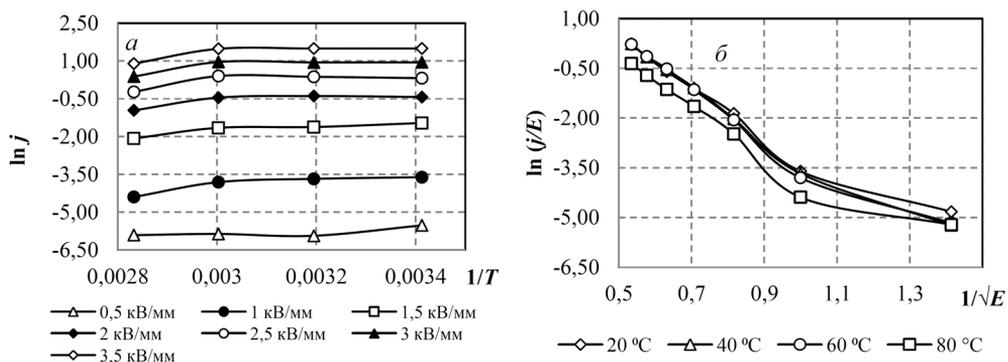


Рисунок 4. ВАХ ЭРМ в координатах Аррейниуса (а) и Фаулера-Нордгейма (б)

В этой системе координат ВАХ образца ЭРМ аппроксимируются линейной зависимостью в электрическом поле напряженностью $E \geq 1,5$ кВ/мм (рис. 4, б), что дает возможность предположить, что проводимость вызвана туннелированием Фаулера-Нордгейма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что токи утечки ЭРМ, содержащего частицы алюмоникелата стронция с перовскитоподобной структурой, возникают при температурном воздействии и напряженности электрического поля от 1,5 кВ/мм. Определено, что возникновению токов утечки способствуют следующие механизмы проводимости: эффект Пула-Френкеля, полевая эмиссия с ловушек, туннелирование Фаулера-Нордгейма, ТОПЗ, эмиссия Шоттки, что характерно для полупроводниковых материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Шалимова, К. В. Физика полупроводников / К. В. Шалимова. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.
2. Аскеров, Б. М. Электронные явления переноса в полупроводниках / Б. М. Аскеров. – М. : Наука, 1985. – 320 с.
3. Sze, S. M. Semiconductor devices, physics and technology / S. M. Sze. – New York: John Wiley & Sons Inc., 2002. – 574 p.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА НАТРИЯ

Н. С. Красуцкая, А. И. Клындюк

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

Твердофазным методом получены и охарактеризованы оксидные термоэлектрики $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{W}$). Показано, что частичное замещение в $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ кобальта другими металлами позволяет значительно улучшить функциональные характеристики этой фазы. Так, показатель термоэлектрической добротности твердого раствора

$\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_2$ по сравнению с базовой фазой возрастает в 5–40 раз и при 1100 К достигает значения 1.2, что позволяет рекомендовать его для практического использования в высокотемпературных термоэлектрогенераторах.

Ключевые слова: слоистый кобальтит натрия; оксидные термоэлектрики; твердые растворы; фактор мощности; показатель термоэлектрической добротности.

THERMOELECTRIC CERAMICS BASED ON THE LAYERED SODIUM COBALTITE

N. S. Krasutskaya, A. I. Klyndyuk

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

Using solid-state reactions method the $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{W}$) oxide thermoelectrics were prepared and characterized. It was shown, that partial substitution in $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ of cobalt by other metals let us to essentially improve thermoelectric characteristics of this phase. So, thermoelectric figure-of-merit of $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_2$ solid solution comparing to the base phase increases 5–40 times and reaches at 1100 K value of 1.2, which allows to recommend it to the practical usage in the high-temperature thermoelectrogenerators.

Key words: layered sodium calcium cobaltite; oxide thermoelectrics; solid solutions; power factor; figure-of-merit.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистый кобальтит натрия (Na_xCoO_2) обладает уникальным комплексом физико-химических свойств (высокие значения электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S), низкая теплопроводность (λ), высокая скорость обратимой интеркаляции–деинтеркаляции натрия и др.), что позволяет рассматривать его как перспективную основу для материалов p -ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов, катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов (НИА) и др. [1,2]. Характеристики этого двойного оксида сильно зависят от содержания в нем натрия [3,4] и могут быть существенно улучшены при частичном замещении ионов кобальта ионами переходных или тяжелых металлов [5,6].

С целью разработки новых оксидных термоэлектриков с повышенными функциональными характеристиками в настоящей работе было изучено влияние частичного замещения кобальта в $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ хромом и вольфрамом на кристаллическую структуру, микроструктуру, теплофизические, электротранспортные и термоэлектрические характеристики образующихся при этом твердых растворов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Керамические образцы состава $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{W}$) синтезировали методом твердофазных реакций из Na_2CO_3 (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.), Cr_2O_3 (ч.д.а.) и WO_3 (ч.) на воздухе при 1133 К в течение 12 ч по методике [4,7]. После этого образцы измельчали в агатовой ступке и прессовали в бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм и таблетки диаметром 9 и 15 мм и высотой 2–3 мм, которые спекали на воздухе при 1173–1203 К в течение 12 ч.

Кажущуюся плотность (ρ_k) керамики определяли по размерам и массе образцов, а пористость полученных материалов вычисляли как $\Pi = (1 - \rho_k/\rho_T) \cdot 100\%$, где ρ_T – рентгенографическая плотность образцов. Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $\text{CoK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК Фурье-спектрометр NEXUS ThermoNicolet). Микроструктуру образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV.

Электропроводность, термо-ЭДС и температуропроводность (η) спеченной керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [4]. Теплопроводность образцов находили по формуле $\lambda = \eta \cdot \rho_k \cdot C_p$, где C_p – удельная теплоемкость, значения фактора мощности (P) и показателя ее термоэлектрической добротности (ZT) керамики вычисляли как $P = S^2 \cdot \sigma$, $ZT = (P \cdot T)/\lambda$. На основании экспериментальных данных по методикам [8, 9] были рассчитаны значения взвешенной подвижности (μ_p) и концентрации (p) основных носителей заряда («дырок») в $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$, а также величины электронного фактора добротности (B_E) и фактора добротности (B) этих фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После завершения синтеза, согласно результатам РФА, образцы были однофазными и имели структуру слоистого кобальтита натрия [10] с параметрами элементарной ячейки $a = 0.2831\text{--}0.2921$ нм, $c = 1.094\text{--}1.116$ нм, что хорошо согласуется литературными данными [10].

Кажущаяся плотность синтезированной керамики изменялась в пределах $3.48\text{--}3.92$ г/см³, уменьшаясь при замещении кобальта хромом и возрастая при замещении кобальта вольфрамом, при этом значения пористости замещенных кобальтитов и базовой фазы были близки. Зерна полученной керамики $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ были анизометричными и представляли собой пластинки толщиной $0.5\text{--}3$ мкм и шириной $5\text{--}15$ мкм, форма которых была близка к шестиугольной, что характерно для гексагональных кобальтитов натрия.

Согласно данным РФА, размер кристаллитов (определенный по величине областей когерентного рассеяния) слоистых оксидов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ составлял $51\text{--}71$ нм, что свидетельствует о том, что зерна керамики были поликристаллическими и содержали порядка $10^6\text{--}10^7$ кристаллитов каждое.

Как видно из рис. 1, a , электропроводность $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ и его производных $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ носит металлический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$), который при повышении температуры изменяется на полупроводниковый ($\partial\sigma/\partial T > 0$), что может быть связано с изменением характера распределения ионов натрия между $[\text{CoO}_2]$ -слоями в структуре слоистого кобальтита Na_xCoO_2 . [11]. Значения электропроводности образцов, в целом, увеличивались при замещении кобальта хромом и вольфрамом.

Положительные и достаточно высокие значения коэффициента термо-ЭДС керамики указывают на то, что основными носителями заряда в ней являются «дырки».

Величины S кобальтитов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ возрастали при увеличении температуры (рис. 1, б) и для твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{W}_{0,10}\text{O}_2$ при высоких температурах (800–1100 К) были в 1.8–2.2 раза больше, чем для базового кобальтита $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{O}_2$, причем наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдалось для вольфрам-замещенного твердого раствора (568 мкВ/К при 1100 К). При комнатной температуре подвижность основных носителей заряда – «дырок» – в твердых растворах $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ была порядка одного $1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, что характерно для сильно коррелированных систем, а концентрация носителей заряда имела порядок 10^{20} см^{-3} , что близко к величине 10^{21} см^{-3} , полученной в [12] для тонких пленок Na_xCoO_2 .

Значения фактора мощности спеченной керамики $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{CoO}_2$ увеличивались с ростом температуры (рис. 1в) и для замещенных кобальтитов были выше, чем для базовой фазы, что обусловлено высокими значениями как их электропроводности, так и коэффициента термо-ЭДС. Максимальные значения фактора мощности для хром- и вольфрам-замещенных образцов составили 917 и 872 мкВт/(м·К²) соответственно при температуре 1100 К, что в 4.3–4.5 раза больше, чем для незамещенного кобальтита натрия $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$.

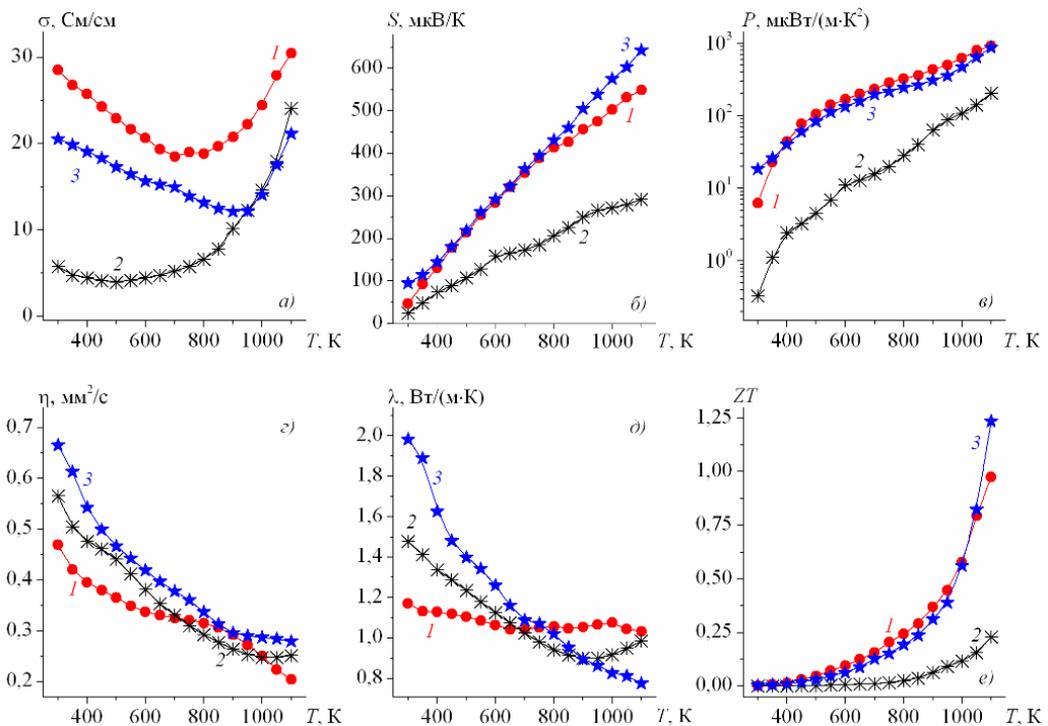


Рисунок 1. Температурные зависимости удельной электропроводности (σ) (а), коэффициента термо-ЭДС (S) (б), фактора мощности (P) (в), температуропроводности (η) (з), теплопроводности (λ) (д) и показателя термоэлектрической добротности (ZT) (е) керамики состава $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}$ (1), Co (2), W (3))

Как видно из рисунков 1, *з* и 1, *д*, температуро- и теплопроводность керамики $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CoO}_2$ закономерно уменьшалась с ростом температуры, при этом частичное замещение кобальта хромом или вольфрамом сильно не влияло на интенсивность теплопереноса в слоистом кобальтите натрия. Согласно расчетам, подавляющая часть тепла в кобальтитах $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CoO}_2$ переносилась за счет колебаний решетки (фононов) ($\lambda_{\text{ф}} = (0.93-0.98)\lambda$), а электронная составляющая теплопроводности была невелика ($\lambda_{\text{эл}} = (0.02-0.07)$), что характерно для этих материалов [4]. Величина свободного пробега фононов в керамике $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CoO}_2$ изменялась в пределах 0.3–0.8 нм, что существенно меньше размеров кристаллитов и позволяет заключить, что рассеяние фононов происходит, в основном, не на межзеренных и межкристаллитных границах, а на различных структурных искажениях, имеющих величину порядка постоянной решетки.

Значения показателя термоэлектрической добротности базового кобальтита Na_xCoO_2 и кобальт-замещенных твердых растворов с ростом температуры увеличивались (рис. 1 *е*) и для твердого раствора $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_2$ были в 5–40 раз выше, чем для базовой фазы, причем при 1100 К величина ZT составила 1.23 (что превышает практический критерий ($ZT = 1$ [13]) и позволяет рекомендовать данный материал для практического использования в *p*-ветвях высокотемпературных термоэлектрогенераторов).

Величины фактора электронной добротности фаз $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CoO}_2$ возрастали при частичном замещении кобальта хромом или вольфрамом и увеличивались с ростом температуры (рис. 2, *а*). Для идеального термоэлектрика B_E является температурным инвариантом ($B_E \neq f(T)$) [9]. Ход зависимостей $B_E = f(T)$ для исследованной керамики указывает на то, что рассеивание носителей заряда («дырок») в них происходит не только на акустических фононах (имеют место и другие механизмы рассеивания). Напротив, зависимости $P/B_E = f(S)$ для всех исследованных в работе кобальтитов совпадают и ложатся на универсальную кривую [9] с максимумом вблизи 4 при $S \approx 164$ мкВ/К (рис. 2, *б*).

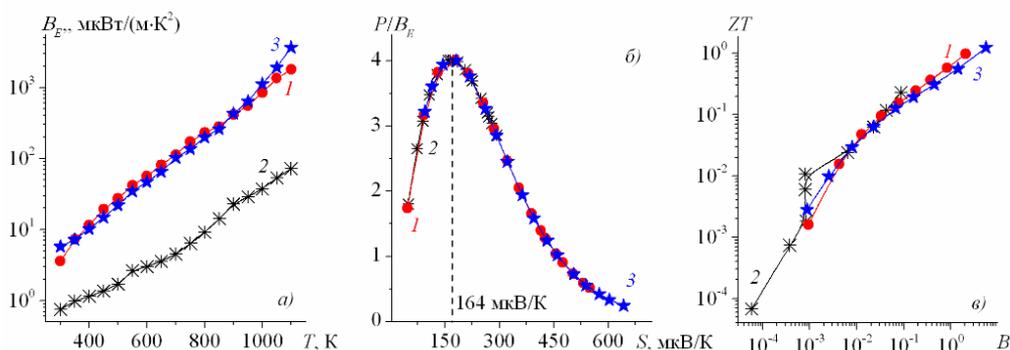


Рисунок 2. Зависимости электронного фактора добротности (B_E) от температуры (*а*), масштабированного фактора мощности (P/B_E) от коэффициента термо-ЭДС (*б*) и показателя термоэлектрической добротности (ZT) от фактора добротности (B) (*в*) для кобальтитов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}$ (1), Co (2), W (3))

Взаимосвязи ZT и B для всех фаз $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CoO}_2$ также были подобны (рис. 2, в) и ложились на общую зависимость (в логарифмических координатах близкую к линейной и выпуклую к оси ординат), характерную, согласно [9], для типичных термоэлектриков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций синтезированы керамические материалы состава $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{W}$), изучены их кристаллическая структура, микроструктура, электротранспортные (электропроводность, коэффициент термо-ЭДС), теплофизические (температуро- и теплопроводность) и термоэлектрические свойства (фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности, фактор электрической добротности и фактор добротности).

Показано, что частичное замещение в $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ кобальта хромом или вольфрамом позволяет значительно улучшить термоэлектрические характеристики этой фазы – так, значения фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности твердого раствора $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_2$ при температуре 1100 К достигают 872 мкВт/(м·К²) и 1.23 соответственно, что позволяет рекомендовать этот материал на практике для высокотемпературной термоэлектроконверсии.

Рассчитаны значения подвижности и концентрации основных носителей заряда («дырок») и длины свободного пробега фононов в керамике $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$, проанализирована взаимосвязь между различными термоэлектрическими характеристиками синтезированных и исследованных в работе материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Koumoto, K. Complex oxide materials for potential thermoelectric applications / K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi // MRS BULLETIN. – 2006. – V. 31. – P. 206–210.
2. Ellis, B.L. Sodium and sodium-ion energy storage batteries / Brian L. Ellis, Linda F. Nazar // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2012. – V. 16. – P. 168–177
3. Lin, C.T. Sodium cobaltates: Crystal growth, structure, thermoelectricity, and superconductivity / C.T. Lin [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2006. – V. 292. – P. 422–428..
4. Красуцкая, Н.С. Оксидные термоэлектрики Na_xCoO_2 ($x = 0,55, 0,89$): синтез и свойства / Н.С. Красуцкая [и др.] // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 4. – С. 438 – 444.
5. Park, K. Influence of Partial Substitution of Cu for Co on the Thermoelectric Properties of NaCo_2O_4 / K. Park [et al.] // J. Alloys Compd. – 2006. – V.419. – P. 213–219.
6. Klyndyuk, A. Effect of the cobalt substitution on the structure and properties of the layered sodium cobaltate derivatives / A. Klyndyuk [et al.] // Univ. J. of Mat.Sci. – 2015. – Vol. 3. – № 2. – P.
7. Клындюк, А.И. Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO_2 / А.И. Клындюк, Н.С. Красуцкая, Е.М. Дятлова // Труды БГТУ Сер. III. Химия и технология неорганических материалов и веществ. – 2010. – С. 99–102.
8. Jeffrey Snyder, G. Weighted mobility / G. Jeffrey Snyder [et al.] // Advanced Materials. – 2020. – Vol. 5. – P. 2001537
9. Zang, X. Electronic quality factor for thermoelectric / X. Zang [et al.] // Advanced Materials. – 2020. – V. 6. – P. 1 – 5.
10. Fouassier, C. Structural classification and properties of the layered oxides / C. Fouassier [et al.] // J. Solid State Chem. – 1985 – V. 6. – P. 532–537.
11. Viciu, L. Crystal structure and elementary properties of Na_xCoO_2 ($x = 0,32; 0,51; 0,60; 0,75$ and $0,92$) in the three-layered NaCoO_2 family. / L. Viciu [et al.] // Phys. Chem. B. – 2006. – P. 174104.
12. Wang, Sh. Laser-induced voltage effects in c-axis inclined Na_xCoO_2 thin films / Sh. Wang [et al.] // Applied Surface Science. – 2012. – V. 258. – P. 7330–7333.
13. Rowe, D.M. (ed.) CRC Handbook of Thermoelectrics. / CRC Press, Boca Raton, FL. – 1995. – 701 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕМНИЕВОГО ФОТОДИОДА С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИРОВАНИЯ

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*

В настоящее время компьютерное моделирование полупроводниковых структур является одним из основных методов исследования и предварительной оценки электрофизических параметров и характеристик приборов электронной техники, так как их исследование экспериментальным путём является более сложным длительным и дорогим способом. Целью данной работы были разработка одномерной численной модели гомогенной фоточувствительной $p-n$ -структуры, изготовленной на основе кремния, и выполнение с применением данной модели расчётов распределений по глубине структуры потенциала, концентраций подвижных носителей заряда, поля, токов и зависимостей токов от интенсивности излучения, падающего на кремниевый фотодиод, в фотодиодном и фотогальваническом режимах. В процессе исследований установлено, что зависимость плотности тока, протекающего через исследуемый фотодиод, от интенсивности излучения, падающего на его структуру, носит линейный характер.

Ключевые слова: фотодиод; приборное моделирование; интенсивность излучения; плотность тока; скорость генерации; безызлучательная рекомбинация.

THE RESEARCH OF ELECTROPHYSICAL BEHAVIOR OF SILICON PHOTODIODE WITH HELP OF SIMULATION

N. L. Lagunovich

Affiliate Research & Design Center "Belmicrosystems" of Open Joint-Stock Company "INTEGRAL" – "INTEGRAL" holding managing company, Korzhenevskii Str., 12, 220108 Minsk, Belarus

Corresponding author: N. L. Lagunovich (n_dudarby@tut.by)

At present the computer simulation of semiconductor structures is one of basic procedures of devices electrophysical parameters and characteristics investigation and preliminary estimate because their testing by experimental method is the more complex, continuous and costly mode. The aim of this work were the designing one-dimensional numerical model of homogeneous photosensitive Si-based $p-n$ -structure and carrying out calculations of distributions of potential, mobile charge carrier concentrations, field, currents along the structure depth and of currents dependences from radiation intensity falling onto silicon photodiode in photodiode and photovoltaic modes with help of given model. It was determined that the current flowing through the observable photodiode density dependence from intensity of radiation falling on its structure is linear.

Key words: photodiode; device simulation; radiation intensity; current density; generation rate; radiationless recombination.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день использование математического моделирования [1, 2] при разработке новых и усовершенствовании уже полученных изделий электронной техники является важным, а порой и необходимым этапом в процессе их проектирования, т. к. позволяет сэкономить время разработки, сократить количество затрачиваемых материалов и трудовых ресурсов. Фоточувствительные приборы находят разнообразнейшее применение в различных сферах промышленного производства. Их используют в технике контроля и регулирования различных физических величин, в системах автоматического управления. Датчики с применением фотоприборов применяются для создания устройств систем безопасности. Фоточувствительные приборы – важнейшие элементы любого оптико-электронного устройства, системы [3, 4], так как они связывают оптическую и радиоэлектронную части в аппаратуре. Следовательно, их характеристики должны отвечать наилучшему согласованию в цикле приема оптического излучения и обработки электрических сигналов.

В данной работе основное внимание уделено гомогенным фоточувствительным $p-n$ -структурам, изготовленным на основе кремния, изучению их электрофизических свойств и характеристик с помощью приборного моделирования [4]. Целью данной работы были разработка одномерной численной модели такой структуры и выполнение с применением данной модели расчётов распределений потенциала, концентраций подвижных носителей заряда, поля, токов по глубине структуры и зависимостей токов от интенсивности излучения, падающего на фотодиод, в фотодиодном и фотогальваническом режимах. Разработанная автором в среде *Delphi* программа *MOD-1D* [5], позволила выполнить расчеты и графическое построение вышеперечисленных распределений и зависимостей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящее время материалами для изготовления фотодиодов служат в основном Ge, Si, InSb, GaAs, GaP, а также тройные соединения, например GaAsP, GaAlAs, GaInP, HgCdTe [2]. 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 фотодиода, получаемого на основе Si. Кроме того, кремниевые фотодиоды имеют существенные преимущества по сравнению, например, с германиевыми по стабильности их параметров при изменении температуры, влажности, давления окружающей среды. Например, темновой ток фотодиодов, получаемых на основе Si, почти постоянен в широком диапазоне температур окружающей среды, а аналогичный параметр фотодиодов на основе Ge может меняться в 3 – 5 раз при изменении температуры от 20 до 50 °С. Кремниевые фотодиоды могут работать с большими обратными напряжениями (до 100 В), что недопустимо для германиевых приборов. Эти и другие свойства кремниевых фотодиодов обусловили выбор материала, на основе которого они изготавливаются, в рамках данной работы.

Моделирование исследуемой структуры осуществлялось с использованием программы для одномерного приборного моделирования MOD-1D [5] (программа внедрена и зарегистрирована 21.03.2014 г. под № 125 в Филиале НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «ИНТЕГРАЛ»-управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»), разработанной автором, и в которой была использована разработанная автором модель ис-

следуемой структуры. Основу такой модели составила фундаментальная система уравнений полупроводника (ФСУ) в диффузионно-дрейфовом приближении и в предположении справедливости статистики Больцмана. Решение ФСУ выполнялось методом Гуммеля [6], на каждой итерации численной реализации которого выражения, входящие в состав ФСУ в дискретной форме, решались методом Гаусса [7, 8]. Алгоритмы реализации указанных способов решения ФСУ совместно с выражениями, описывающими процессы рекомбинации в структуре и модели подвижности для электронов и дырок, заложены в основе программы MOD-1D [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что фотодиоды, изготовленные на основе кремния, работают в интервале длин волн 0,5...1,1 мкм [3]. Расчет исследуемой кремниевой фотодиодной структуры, как указано выше, был выполнен с помощью универсальной программы MOD-1D [5], в основе которой была заложена разработанная автором модель фотодиода, представляющая собой ФСУ в диффузионно-дрейфовом приближении, в которой уравнение Пуассона для одномерного случая выглядит следующим образом:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} (p - n + N_d - N_a), \quad (1)$$

где φ – электростатический потенциал; x – значение координаты вдоль направления X ; p , n – концентрации электронов и дырок, соответственно; q – заряд электрона; ε – относительная диэлектрическая проницаемость; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; N_d – концентрация доноров; N_a – концентрация акцепторов; а уравнения непрерывности для электронов и дырок записываются в следующем виде:

$$\frac{\partial J_n}{\partial x} - qR + qG_n - q \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

и

$$\frac{\partial J_p}{\partial x} + qR - qG_p + q \frac{\partial p}{\partial t} = 0, \quad (3)$$

где J_n и J_p – электронная и дырочная составляющие тока; t – время; R и G – скорости рекомбинации и генерации носителей заряда, соответственно.

Скорости генерации электронов и дырок рассчитывались по формуле [3]:

$$G_n = G_p = \alpha(1 - r)I_0 \cdot e^{-\alpha x}, \quad (4)$$

где α – коэффициент поглощения излучения; r – коэффициент отражения излучения; I_0 – интенсивность излучения, падающего на фотоприемник.

Предполагалось, что механизм безызлучательной рекомбинации как в объеме, так и на поверхности полупроводника описывается уравнением Шокли-Рида-Холла [7], для которого имеет место равенство:

$$R = \frac{pn - n_i^2}{\tau_n(p + n_i) + \tau_p(n + n_i)}, \quad (5)$$

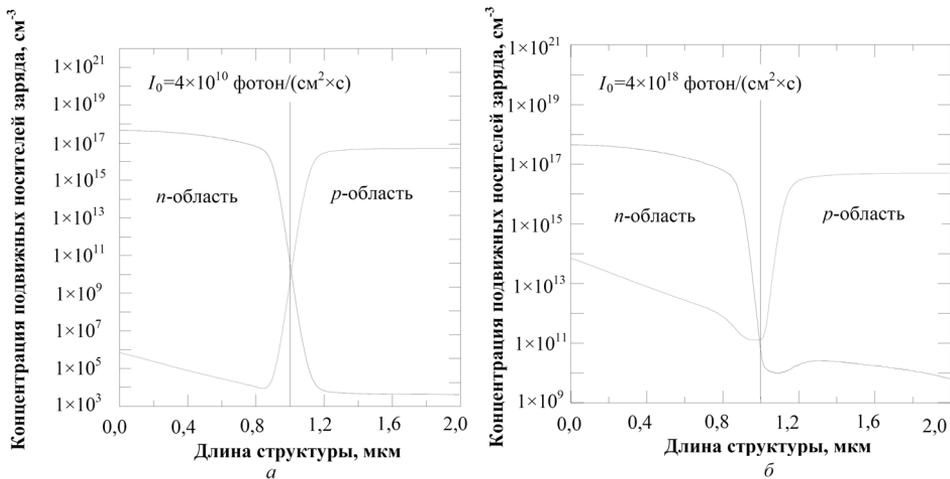
где τ_n , τ_p – эффективные времена жизни электронов и дырок, соответственно; n_i – собственная концентрация подвижных носителей заряда в полупроводнике.

Распределение легирующей примеси в рассматриваемом случае имело вид, характерный для профилей гауссовского типа, получаемого в результате термической диффузии легирующей примеси [7]:

$$N_{x1} = N_d(x) - N_a(x) = c_d \exp(-(x / L_0)) - c_a, \quad (6)$$

где $N_d(x)$, $N_a(x)$, – распределение концентраций доноров и акцепторов, соответственно; c_d – максимальное значение концентрации доноров; c_a – значение концентрации акцепторов; L_0 – параметр, задаваемый условием $N(x_{p-n}) = 0$, где x_{p-n} – глубина залегания p – n -перехода.

Расчёты были выполнены для различных значений c_d и c_a , x_{p-n} и общей длины исследуемой структуры фотодиода. На рис. 1 в качестве примера приведены распределения концентраций подвижных носителей заряда по структуре при нулевом напряжении смещения для двух различных значений интенсивности излучения. Длина моделируемой части прибора была взята равной 2 мкм, глубина залегания p – n -перехода $x_{p-n} = 1$ мкм, концентрация $c_d = 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, концентрация $c_a = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, коэффициент поглощения излучения $\alpha = 4 \times 10^4$, коэффициент отражения излучения $r = 0,3$. Расчёты выполнялись для случая, когда излучение поглощается в n -области. Из рисунка 1 видно, что концентрация неосновных носителей заряда (в рассматриваемом случае дырок) спадает по мере удаления от поверхности p – n -перехода, на которой происходит генерация неравновесных электронов и дырок. Часть сгенерированных в n -области неравновесных дырок в результате диффузии достигает границы p – n -перехода и под воздействием потенциального барьера переходит в область с p -проводимостью. Из рис. 1, б хорошо видно, что в области объемного заряда наблюдается резкий спад концентраций подвижных носителей заряда, связанный с наличием внутреннего поля на границе p – n -перехода.



a – поток света $I_0 = 4 \times 10^{10}$ фотон/($\text{см}^2 \times \text{с}$);
б – поток света $I_0 = 4 \times 10^{18}$ фотон/($\text{см}^2 \times \text{с}$)

Рисунок 1. Зависимости концентраций подвижных носителей заряда кремниевой фотодиодной структуры от координаты при падающем потоке света $I_0 = 4 \times 10^{10}$ фотон/($\text{см}^2 \times \text{с}$) (*a*) и $I_0 = 4 \times 10^{18}$ фотон/($\text{см}^2 \times \text{с}$) (*б*), полученные с применением MOD-1D

На рис. 2 представлены результаты расчета зависимости плотности тока, протекающего через рассматриваемый фотодиод, от интенсивности падающего на него излучения при напряжении прямого включения $U = 0,5$ В (фотодиодный режим), при напряжении $U = 0$ В и при напряжении $U = -1$ В (фотогальванический режим).

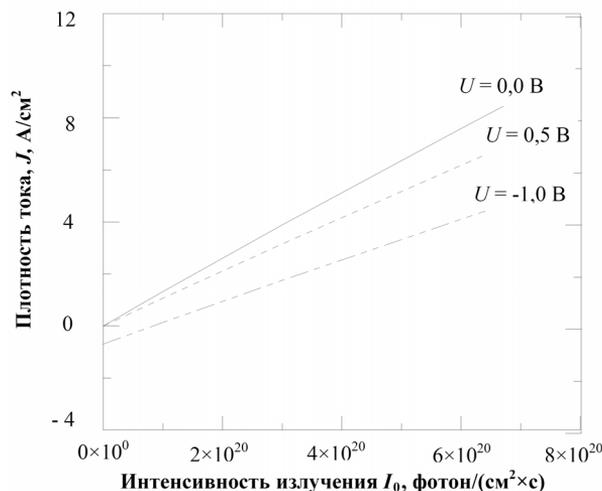


Рисунок 2. Зависимость плотности тока, протекающего через фотодиодную кремниевую p - n -структуру, от интенсивности излучения при различных напряжениях смещения на фотодиоде

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнение приборного моделирования структуры кремниевого фотодиода, выполняющего функции приёмника излучения как самостоятельно, так и в составе оптико-электронных систем, позволило исследовать ряд его электрофизических свойств и характеристик, построить зависимости плотности тока, протекающего через структуру прибора, от интенсивности излучения, падающего на его поверхность, в фотодиодном и фотогальваническом режимах. В процессе исследований установлено, что концентрация неосновных носителей заряда (в рассмотренном случае дырок) спадает по мере удаления от поверхности p - n -перехода, на которой происходит генерация неравновесных электронов и дырок, а в области объёмного заряда наблюдается резкий спад концентраций подвижных носителей заряда, связанный с наличием поля на границе p - n -перехода. Исследования также показали, что зависимости плотности тока, протекающего через структуру прибора, от интенсивности излучения, падающего на фотодиод, носят линейный характер.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. МОП-СБИС. Моделирование элементов и технологических процессов / П. Антонетти [и др.] – М. : Радио и связь, 1988. — 496 с.
2. Лагунович, Н.Л. Исследование электрофизических свойств p - n ⁺-перехода с помощью моделирования в декартовой и цилиндрической системах координат / Н.Л. Лагунович // Проблемы разработки перспективных микро- и наноэлектронных систем: сб. тр. X Всероссийск. науч.-технич. конф., Москва, Россия, март–ноябрь, 2021 г.: в 4 вып. – Москва, 2021. – Вып. 1. – С. 33–38

3. Пароль, Н.В. Фоточувствительные приборы и их применение / Н.В. Пароль, С.А. Кайдалов. — М. : Радио и связь, 1991. — 112 с.
4. Тарасов, В.В. Введение в проектирование оптико-электронных приборов: системный подход / В.В. Тарасов, Ю.Г. Якушенков. — М. : Университетская книга, 2016. — 485 с.
5. Компьютерная программа MOD-1D: св. о рег. комп. прогр. 742 Респ. Беларусь / Н.Л. Лагунович; заявитель ОАО “ИНТЕГРАЛ”-управляющая компания холдинга “ИНТЕГРАЛ” — № t 20140041; зап. в Реестре зарегистрированных в Нац. центре интеллектуал. собственности комп. программ 10.03.15.
6. Gummel, H.K. A self consistent iterative scheme for one-dimensional steady state transistor calculations / H.K. Gummel // IEEE Trans. Electron. Dev. — 1964. — Vol. ED-11, № 10. — P. 455 — 465.
7. Польский, Б.С. Численное моделирование полупроводниковых приборов / Б.С. Польский. — Рига : Зинатне, 1986. — 168 с.
8. Самарский, А.А. Методы решения сеточных уравнений / А.А. Самарский, Е.С. Николаев. — М. : Наука, 1978. — 326 с.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РОСТА SiC ПРИ БЫСТРОЙ ВАКУУМНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ КРЕМНИЯ

М. В. Лобанок¹, М. А. Моховиков², П. И. Гайдук¹

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: lobanokMV@bsu.byu*

В работе представлены результаты исследования структуры, фазового состава и кинетики роста эпитаксиальных слоев карбида кремния на кремниевых подложках при их быстрой вакуумно-термической обработке. Методами просвечивающей электронной микроскопии установлено формирование слоев кубического политипа SiC (3C-SiC) на кремнии при карбидизации в диапазоне температур 1000–1300 °С. Обнаружено, что формирование слоев SiC проходит в два этапа, характеризующихся различными энергиями активации, а именно, в более низкотемпературном диапазоне от 1000 до 1150 °С энергия активации процесса роста SiC составляет $E_a = 0.67$ эВ, тогда как в диапазоне температур от 1150 до 1300 °С, энергия активации значительно выше ($E_a = 6.3$ эВ), что указывает на смену лимитирующего физического процесса.

Ключевые слова: гетероструктуры SiC/Si; активация энергии; вакуумная карбидизация; быстрая термическая обработка; тонкие пленки.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF SiC GROWTH BY RAPID VACUUM THERMAL PROCESSING

M. V. Lobanok¹, M. A. Makhavikou², P. I. Gaiduk¹

¹⁾ *Department of Physical electronics and nanotechnology, Belarusian State University, Belarus*

²⁾ *Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University, Belarus
Corresponding author: M. V. Lobanok (lobanokMV@bsu.by)*

The paper presents the results of a study of the structure, phase composition, and growth kinetics of silicon carbide epitaxial layers on silicon substrates during their rapid vacuum thermal treatment. Transmission electron microscopy revealed the formation of layers of the cubic polytype SiC (3C-SiC) on silicon during carbidization in the temperature range of 1000–1300 °C. It was found that the formation of SiC layers takes place in two stages, characterized by different activation energies, namely, in the lower temperature range from 1000 to 1150 °C, the activation energy of the SiC growth process is $E_a = 0.67$ eV, while in the temperature range from 1150 to 1300 °C, the activation energy is much higher ($E_a = 6.3$ eV), which indicates a change in the limiting physical process.

Key words: SiC/Si heterostructures; energy activation; vacuum carbidization; fast heat treatment; thin films.

ВВЕДЕНИЕ

Слои 3C-SiC, эпитаксиально выращенные на кремниевых подложках являются альтернативой сложным в производстве слиткам и подложкам монокристаллического SiC. Сформированные таким образом структуры 3C-SiC/Si применяются для создания датчиков и приборов микроэлектроники [1, 2]. Однако, получение качественных слоев SiC на Si является сложной задачей из-за существенного различия в кристаллических решетках и коэффициентах теплового расширения [1]. В настоящее время для улучшения качества гетероэпитаксиальных структур SiC/Si, слои SiC выращивают в несколько стадий, на первой из которых формируют буферные слои SiC, которые принимают на себя нагрузку по релаксации механических напряжений, связанных с несоответствием параметров решетки и различием коэффициентов теплового расширения [3, 4]. В частности, установлено, что таким буфером может служить эпитаксиальный слой 3C-SiC сформированный путем карбидизации кремния [4, 5]. Проводятся исследования и низкотемпературных режимов карбидизации кремния, с варьированием концентрации углеродосодержащих газов и силана, а также с использованием различных буферных слоев [4, 5]. При этом, по данным исследований [5, 6], толщина сформированных слоев SiC не превышает несколько десятков нанометров, что может быть недостаточным для демпфирования напряжений, возникающих при последующим наращивании рабочих слоев SiC, GaN толщиной более 1 мкм [6].

Поэтому при разработке режимов формирования слоев 3C-SiC необходима информация об основных физических процессах, лимитирующих рост слоев SiC на кремнии в различных температурно-временных условиях. Этим исследованиям посвящена настоящая работа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методом ПЭД установлено, что формирование слоев SiC на Si-подложке происходит во всем диапазоне температур 1000–1300 °C. В подтверждение этого, на картинах электронной дифракции, представленных на рис. 1, обнаружены рефлексы, которые обусловлены дифракцией электронов на кубическом политипе 3C-SiC ($a = 0,435$ нм), рефлексы {111}, {220}, {311} и кремниевой подложке ($a = 0,543$ нм) рефлексы {220} а упорядоченное расположение рефлексов кремниевой подложки {220} и слоя SiC {220} свидетельствует о формировании эпитаксиального слоя SiC.

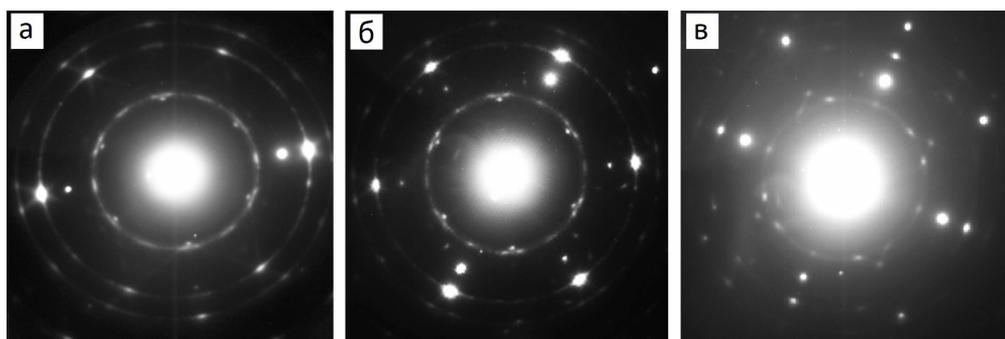


Рисунок 1. Дифракционные картины структур SiC/Si, сформированных при различных температурах: (а) – 1000 °С, (б) 1100 °С, (в) – 1200 °С

Таким образом, на всех картинах электронной дифракции хорошо различимы концентрические кольца различной интенсивности, которые указывают на наличие поликристаллической фазы SiC в слое карбида кремния. При этом, количество колец варьируется в зависимости от температуры карбидизации кремния. Так, на ПЭД-микрофотографии структуры SiC/Si, сформированной при температуре 1000 °С (рис. 1, а), отчетливо видны кольца, обусловленные преобладанием поликристаллического SiC, а структура колец указывает на малые размеры зерен SiC. При температуре 1100 °С и 1200 °С (рис. 1, б-в) интенсивность колец по сравнению с интенсивностью точечных рефлексов значительно ниже, что свидетельствует о том, что в данных температурных условиях формируется слой преимущественно монокристаллического SiC. Слияние некоторых точечных рефлексов на снимках ПЭД являются результатом дифракции на вторичных микродвойниках SiC во всех возможных плоскостях {111}. На рис. 2 представлены типичные РЭМ-микрофотографии сформированных структур SiC/Si. В Si-подложке видны поры, формирование которых вероятно связано с эффектом Киркендалла [7,8]. Далее различается сформированный на подложке слой SiC. Практически полное зарастание пор (рис. 2, б) происходит при высокотемпературной карбидизации (более 1100 °С), а в случае низкотемпературной карбидизации (1000 °С) зарастания пор не наблюдаются (рис 2, а).

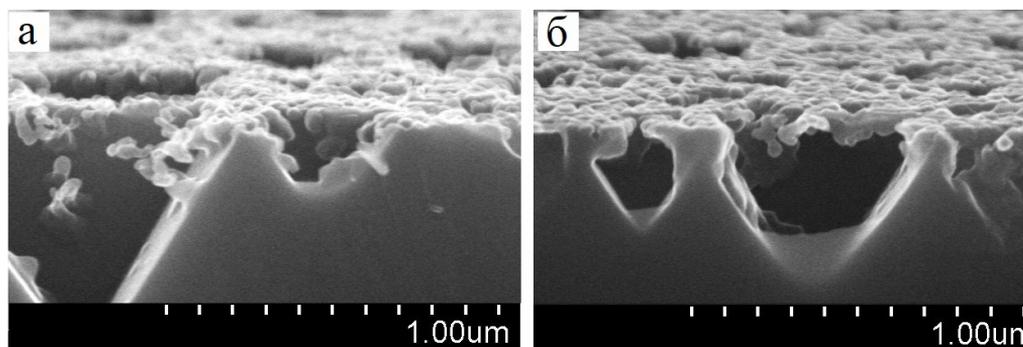


Рисунок 2. Микрофотографии РЭМ структур SiC/Si, сформированных при: (а) - 1000 °С, (б)– 1100 °С

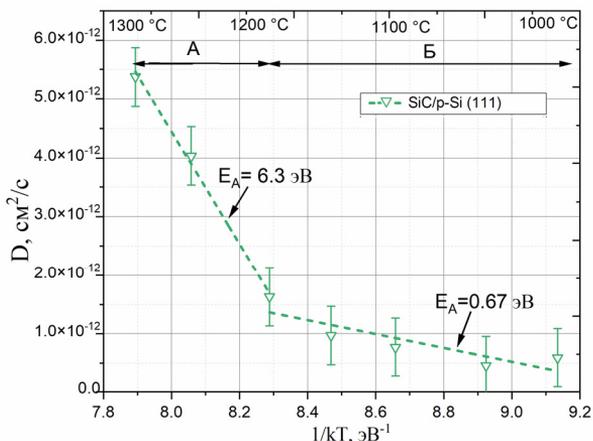


Рисунок 3. График Аррениуса структур SiC/Si

методом РЭМ, построены график с линиями Аррениуса для образцов всех типов подложек. Как видно из графиков, при изменении температур процесса в пределах исследуемого диапазона 1000 – 1300 °C происходит переход из области с низкой энергией активации А в область с большей энергией активации Б при температуре приблизительно 1150 °C. Это согласуется с результатами исследований [10], в которой установили энергию активации роста SiC равной 0,76 и 3,1 эВ соответственно с переходом вблизи 1175 °C.

Из расчета по формуле (1) следует, что энергия активации роста SiC в диапазоне 1000 – 1150 °C составляет 0,67 эВ, а в диапазоне 1150 – 1300 °C равняется 6,3 эВ. Анализ данных, приведенных на рис. 3 в сочетании с результатами структурных исследований (рис. 1, 2) позволяет интерпретировать различие в энергиях активации с точки зрения диффузионно-лимитированного процесса роста слоев SiC.

При низкотемпературной карбидизации, сформировались более тонкие слои SiC, которые к тому же не являются сплошными, поэтому их рост лимитируется диффузией атомов по поверхности (низкое значение E_a). В работе [10], предполагают, что в низкотемпературном процессе с энергией активации $E = 0,76 \text{ эВ}$ лимитирующим механизмом является поверхностная реакция кремния и углерода. В высокотемпературной области существенное увеличение энергии активации можно объяснить заращиванием большей части несплошностей в слоях SiC и сменой диффузионного механизма. Для установления преобладающих механизмов процесса твердофазной эпитаксии необходимо провести анализ и соотнести полученные значения энергии активации с литературными данными для элементарных процессов. В частности, известны следующие значения энергии активации: объемной диффузии по вакансионному механизму в монокристалле SiC для атомов Si и C при 1600 K (6 – 8 эВ) [11], поверхностной диффузии (4,5 – 5,5 эВ) [12]. Сравнивая значение полученной энергии активации с литературными данными, можно сделать вывод, что в высокотемпературной области вакуумной карбидизации лимитирующим механизмом является объемная диффузия вакансий.

Согласно исследованиям [9], для внедряемых в кубические кристаллы атомов углерода в большом интервале температур выполняется закон Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right),$$

где D_0 – предэкспоненциальный фактор, E_A – энергия активации, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Поэтому, с помощью значений средней толщины слоев SiC измеренных

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе представлены результаты структурно-фазовых исследований эпитаксии слоев SiC сформированных путем быстрой вакуумно-термической обработки кремния. Методами просвечивающей электронной микроскопии установлено, что в диапазоне температур 1000 – 1300 °С за 30 сек, формируются ориентированные кристаллические слои кубического политипа SiC (3C-SiC) на кремнии. На основании температурной зависимости средней толщины слоев SiC рассчитаны энергии активации процессов роста SiC. Обнаружено, что формирование слоев SiC проходит в два этапа, характеризующихся различными энергиями активации, а именно, в более низкотемпературном диапазоне от 1000 до 1150 °С энергия активации процесса роста SiC составляет $E_a = 0.67$ эВ, тогда как в диапазоне температур от 1150 до 1300 °С, энергия активации значительно выше ($E_a = 6.3$ эВ), что указывает на смену лимитирующего физического процесса.

Исследования выполнены в рамках проекта T22-030 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, а также, частично, проекта государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций» (проект 3.1.2, № ГР 20212702).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. 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. DOI: 10.1080/10408436.2014.940440.
2. Shenai, K. Optimum semiconductors for high-power electronics / K. Shenai, R. S. Scott, V. J. Baliga//*IEEE Transactions on Electron Devices*. - №36 – vol.9– p 1811-1823.
3. Лобанок, М.В. Формирование эпитаксиальных слоев 3C-SiC на Si методом быстрой вакуумно-термической обработки / М. В. Лобанок, С. Л.Прокопьев, М. А. Моховиков, О. В.Королик, П. И. Гайдук // *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. -2022.- №2.– p. 79-86.
4. Zimbone M, Mauceri M, Litrico G, Barbagiovanni EG, Bongiorno C, La Via F. Protrusions reduction in 3C-SiC thin film on Si. *Journal of Crystal Growth*. 2018.
5. Kuzmina, V. O., Sinelnikov, A. A., Soldatenko, S. A., & Sumets, M. (2018). Activation energy of subgrain growth process and morphology evolution in β -SiC/Si (111) heterostructures synthesized by pulse photon treatment method in a methane atmosphere. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(23), 20097–20103. doi:10.1007/s10854-018-0141-7.
6. S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, N.A. Feoktistov, *Phys. Solid State* 56, 1507 (2014).
7. Jinschek J. R. Different void shapes in Si at the SiC thin film / Si (111) substrate interface / J. R. Jinschek, U. Kaiser, W. Richter // *Journal of Electron Microscopy*. – 2001. -№ 50 (1). -p.3-8.
8. R.RaoJuluri. Impact of a SiGe interfacial layer on the growth of a SiC layer on Si with voids at the interface / R.RaoJuluri, P.I.Gaiduk, J.L. Hansen, A.N. Larsen, B.Julsgaard // *Thin Solid Films*. – 2018. – Vol. 662. –p.103–109.
9. A.M. Hashim and K. Yasui, 2008. Carbonization Layer Obtained by Acetylene Reaction with Silicon (100) and (111) Surface Using Low Pressure Chemical Vapor Deposition. *Journal of Applied Sciences*, 8: 3473-3478.
10. A.J. Steckl and J.P. Li, *Wide Band-Gap Semiconductors*, Materials Research Society Symp. Proc., Vol. 242, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1992, p. 537.
11. Backstedte Ab initio study of the migration of intrinsic defects in 3C-SiC.
12. Van Dijen, F. K. The Chemistry of the Carbothermal Synthesis of β -SiC: Reaction Mechanism, Reaction Rate and Grain Growth / F. K. Van Dijen, R. Metselaar // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1991. – № 7. – P. 177–184.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ, ИМПЕДАНСНАЯ И МОДУЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

И. И. Макоед¹, Г. С. Римский², К. И. Янушкевич²

¹⁾ Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина, бульвар Космонавтов, 21,
224016 Брест, Беларусь, e-mail: igmak2010@yandex.by

²⁾ Научно-практический центр НАН РБ по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, 220072,
Минск, Беларусь, e-mail: grigorij.rimskij@mail.ru; kazimiry@inbox.ru

Экспериментально и теоретически методами рентгеновской дифракции, диэлектрической и импедансной спектроскопии исследовано влияние катионного замещения на структуру и диэлектрические свойства ферритов $\text{Bi}_{0.90}\text{R}_{0.10}\text{FeO}_3$ при полном числе замещений ($\text{R} = \text{Ce} - \text{Lu}$). Для всех образцов, легированных различными R-катионами, наблюдалось монотонное изменение параметров кристаллической решетки, степени ромбоэдрического искажения и коэффициента толерантности Гольдшмидта. Исследование диэлектрических свойств в широком диапазоне частот $1-10^{10}$ Гц и их теоретическое описание с определением основных механизмов диэлектрической поляризации позволило установить закономерности между типом R-катионами, кристаллохимическими параметрами и диэлектрическими свойствами.

Ключевые слова: феррит висмута; диэлектрическая проницаемость; электрический модуль.

DIELECTRIC, IMPEDANCE AND MODULUS SPECTROSCOPY OF POLYCRYSTALS SYNTHETIZED BASED ON BISMUT FERRITE

I. I. Makoed¹, G. S. Rimski², K. I. Yanushkevich²

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 (igmak2010@yandex.by)

The effect of cationic substitution on the structural and dielectric properties of the $\text{Bi}_{0.90}\text{R}_{0.10}\text{FeO}_3$ ferrites for a full number of substitutions ($\text{R} = \text{Ce} - \text{Lu}$) has been experimentally and theoretically studied using X-ray diffraction, dielectric and impedance spectroscopy methods. Monotonic change in crystal lattice parameters, rhombohedral distortion degree and Goldschmidt tolerance factor have been observed for all samples doped by different R-cations. The investigation of dielectric properties in a wide frequency range of $10^{-1} - 10^{10}$ Hz and their theoretical description with determining main mechanisms of dielectric polarization made it possible to establish regularities among a type of R-cation, crystal-chemical parameters and dielectric properties.

Key words: bismuth ferrite; dielectric permittivity; electrical module.

ВВЕДЕНИЕ

Мультиферроики, синтезированные на основе феррита висмута BiFeO_3 , на протяжении длительного времени являются объектами научных исследований благодаря наличию в них сосуществующих электрической и магнитной упорядоченных структур [1]. Спектральные методы исследования широко используются для изучения веществ и процессов, позволяя на основании данных обработки экспериментальных зависимостей величин компонент комплексной диэлектрической проницаемости методами импедансной спектроскопии восстанавливать широкий круг функций, описывающих отклик веществ на воздействие электромагнитного излучения [2]. Комплексная модульная спектроскопия является эффективным инструментом для определения, анализа, и интерпретации динамических аспектов электрических транспортных свойств в диэлектрических материалах. Исследование импеданса в широком диапазоне частот позволяет идентифицировать процессы переноса заряда в зернах и границах зерен поликристаллической керамики. Цель работы заключается в исследовании зависимости диэлектрических свойств образцов катионзамещенного феррита висмута на основании результатов моделирования спектров компонент диэлектрической проницаемости, импеданса, адмитанса и электрического модуля.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы были получены методом твердофазных реакций по керамической технологии. Исходные порошки Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и R_2O_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$; химическая чистота 99,99%, Sigma Aldrich Chemicals) смешивали вручную. Перемешивание проводили в течение 0,5 ч. в сухой агатовой ступке и 2 ч. с этиловым спиртом. Предварительный обжиг шихты проводили при температуре 1020 ± 50 К в керамическом сосуде на воздухе в течение 3 ч. Образцы загружали в холодную печь. Скорость нагрева составляла 10 К/мин. После измельчения полученных образцов проводили их рентгенографический анализ и окончательно спекали в течение 1 мин. методом холодного прессования при давлении 4 ГПа.

Тип и параметры кристаллической решетки определяли на основе полнопрофильного анализа дифрактограмм, полученных на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Анализ и уточнение рентгенографических данных было выполнено методом Ритвельда с использованием программного обеспечения JANA2006 [3]. Параметры решетки и рентгеновскую плотность определяли с точностью $\pm 0,0001 \text{ \AA}$ и $\pm 0,01 \text{ г/см}^3$ соответственно. Частотные зависимости действительной компоненты диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(f)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(f)$ измеряли методом диэлектрической спектроскопии [4] в пределах низких $f = 1\text{--}10^6$ Гц и сверхвысоких частот $f = 8,15\text{--}12,05$ ГГц при комнатной температуре. Относительная погрешность определения $\epsilon_1(f)$ и $\text{tg}\delta(f)$ не превышала 3 и 5% для низкочастотного и 5 и 15% для высокочастотного диапазонов соответственно. Измерения диэлектрических спектров в низкочастотном диапазоне проводили с использованием графитового порошка, равномерно нанесенного на поверхности с обеих сторон цилиндрических образцов диаметром 8 мм и толщиной 2–3 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты полнопрофильного анализа образцов, выполненного по методу Ритвельда, свидетельствуют о том, что все образцы кристаллизуются в ромбоэдрической

решетке R3c изоструктурной решетке BiFeO₃. Результаты анализа структурных данных свидетельствуют о том, что величины постоянных решеток образцов систематически изменяются из-за эффекта 4f-сжатия, однако структурные факторы слабо чувствительны к изменениям состава. Данное обстоятельство дает основание предполагать, что изменения диэлектрических свойств образцов будут в большей степени определяться различием величин поляризуемостей замещающих катионов и аниона O²⁻, чем изменением параметров кристаллических решеток.

Модельные спектры компонент комплексной диэлектрической проницаемости образцов, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментальными данными, могут быть описаны соотношениями модели Дебая с распределениями времен релаксации соответственно Коула – Коула и Коула – Дэвидсона [5, 6]. В низкочастотном пределе величины действительной компоненты диэлектрической проницаемости вкладом квазисвободных носителей электрического тока в диэлектрическую поляризацию, т.е. диэлектрические потери связаны с проводимостью в соответствии с моделями Максвелла – Вагнера и Купса [7]. Интенсивность электронного обмена структурно зависима и определяется степенью перекрытия электронных орбиталей O-2p и Fe-3d, которая коррелирует с изменениями величин валентных углов Fe-O-Fe и длин межионных связей Fe-O, R – O. Это приводит к изменению величины проводимости. При этом также изменяются внутренние структурные искажения в образцах связанные с наклоном октаэдров FeO₆, что приводит к росту величины проводимости переменного тока, главным образом, в составах с R-катионами малого радиуса. Оба механизма взаимосвязаны и сложным образом влияют на изменение величины проводимости, которая на низких частотах оказывает шунтирующее действие и затрудняет интерпретацию результатов измерения диэлектрических функций.

На основании анализа полученных данных выделены механизмы диэлектрической поляризации, связанные с перескоковым механизмом обмена валентностями Fe²⁺ ↔ Fe³⁺, который проявляется в диапазоне от 10³ до 10⁶ Гц. Вероятным механизмом диэлектрической поляризации в области частот от 10⁷–10⁹ Гц, является движение стенок сегнетоэлектрических доменов [8]. Возможна также интерпретация поведения диэлектрической проницаемости в данном частотном интервале в рамках модели несобственной сегнетоэлектрической поляризации, связанной с индуцированием электрических диполей за счет смещения ионов кристаллической решетки под действием внешнего электрического поля.

На основании результатов обработки полученных данных выделены виды и механизмы диэлектрической поляризации, и установлена их взаимосвязь с составом и структурой образцов. Частотные зависимости компонент электрического модуля, импеданса и адмитанса отражают наличие низкочастотных механизмов диэлектрической поляризации, связанные с накоплением и миграцией слабосвязанных квазисвободных носителей заряда.

Эффективный диэлектрический отклик неоднородной системы можно объяснить с использованием результатов анализа поведения спектров компонент комплексной импедансной спектроскопии. Это исследование дает представление об электрических процессах, происходящих в системе, и их корреляции с структурой, составом и внутренним строением образца при моделировании в терминах его эквивалентной схемы. Графический анализ спектров компонент электрического модуля был использован для определения возможных механизмов диэлектрической поляризации образ-

цов. Диаграммы Найквиста позволили разделить спектральные компоненты импеданса, обусловленные сопротивлением зёрен, границ зёрен и электродов. Смещение точек пересечения кривых с осью абсцисс соответствует общему вкладу сопротивления и отражает поведение компонент импеданса в зависимости от типа R-катиона. С ростом радиуса R-катиона проводимость образцов увеличивается.

При описании свойств исследуемых образцов наиболее близкие к экспериментальным результаты были получены при моделировании зависимостей с использованием схемы, образованной сопротивлением зерна (R_g) подключенного последовательно с параллельной комбинацией сопротивления границы зерна (R_{gb}) и постоянным сопротивлением фазового элемента (Z_{CPE}). Данный результат был получен путем подгонки величин R_g , R_{gb} и Z_{CPE} эквивалентной схемы с использованием модели импеданса с набором настраиваемых параметров в программе ZView [9]. Параметры схемы систематически изменяются в зависимости от типа замещающего катиона, что позволяет использовать полученные в работе результаты при прогнозировании вида диэлектрических функций и исследования электрических характеристик изоструктурных материалов, содержащих в своём составе катионы редкоземельных элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами диэлектрической спектроскопии экспериментально исследованы широкодиапазонные ($1-10^{10}$ Гц) диэлектрические спектры образцов $Bi_{1-0.90}R_{0.10}FeO_3$ ($R = Ce-Lu$). В рамках модели Максвелла-Вагнера с использованием теории Купса изучено поведение релаксационного типа частотных зависимостей компонент комплексной диэлектрической проницаемости и электрической проводимости образцов в различных спектральных интервалах. На основании анализа широкодиапазонных спектров компонент импеданса и эдмитанса выделены виды, и механизмы диэлектрической поляризации образцов, связанные с движением носителей заряда внутри кристаллитов и их накоплением на границах зёрен, а также миграцией квазисвободных носителей заряда на расстояния, превышающие параметр кристаллической решётки. Исследовано поведение и роль электрической проводимости образцов, которая постоянна в области низких частот и показывает выраженную дисперсию с ростом частоты внешнего электрического поля. Поведение спектров компонент комплексного импеданса хорошо моделируется электрической эквивалентной схемой замещения типа $[R_g + (R_{gb} || Z_{CPE})]$. Параметры схемы систематически изменяются в зависимости от типа замещающего катиона, что позволяет использовать полученные в работе результаты при прогнозировании вида диэлектрических функций и исследованиях электрических характеристик изоструктурных материалов, содержащих в своём составе катионы редкоземельных элементов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Eerenstein, W. Multiferroic and magnetoelectric material / W. Eerenstein, N. Mathur, J.F. Scott // Nature. — 2006. — Vol. 442 (17). — P. 759–765.c/.
2. Impedance spectroscopy: Theory experiment and applications / Ed. By E. Barsoukov, J.R. Macdonald. — New York : Wiley, 2005. — 595 p.
3. Petříček, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // Z. Kristallogr. — 2014. — V. 229(5), — P.345–352.
4. Microwave dielectric measurement methods on the base of the composite dielectric resonator / D.D. Tatarchuk, V.I. Molchanov, V.M. Pashkov, A.S. Franchuk // 2015 IEEE 35th Intern. Conf. Electron. Nanotechn. ELNANO, Kyiv, Ukraine, 21-24 April 2015 —. P. 231–234.

5. Cole, K.S. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics / K.S. Cole, R.H. Cole // J. Chem. Phys. — 1941. — V. 9, — P. 341–351.
6. Davidson, D.W. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and nPropanol / D.W. Davidson, R.H. Cole // J. Chem. Phys. — 1951. — V. 19, — P. 1484–1490.
7. Koops, G. G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies / G.G. Koops // Phys. Rev. — 1951. — V. 83, — P. 121–124.
8. Magnetic domain-wall induced ferroelectric polarization in rare-earth orthoferrites $AFeO_3$ ($A = Lu, Y, Gd$): first-principles calculations / W. Wang [et al] // J. Mater. Chem. — 2019. — V. 7. — P. 10059–10065.
9. D. Johnson, Software ZView 3.2, Southern Pines: Scribner Associates, Inc, 2009.

**АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ФОТОПРИЕМНИКОВ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА БАЗЕ МУЛЬТИСПЕКТРАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА
ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

**В. В. Малютина-Бронская, С. А. Сорока, Д. В. Сенькевич, О. В. Ермаков,
О. А. Гребенщиков, А. В. Нестерёнок**

*ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,
пр. Независимости, 68-1, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: malyutina@oelt.basnet.by*

Представлен автоматизированный лазерный испытательный комплекс для тестирования перспективных видов полупроводниковых фотоприемников, который позволяет испытывать все основные параметры фотоприемников под действием лазерного излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов спектра в соответствии с существующими стандартами. Автоматизация и модульное исполнение комплекса позволяют сократить время испытаний фотоприемников. В качестве источника лазерного излучения представлен мультиспектральный источник, включающий набор из девяти лазеров с откалиброванной мощностью излучения 2 мВт.

Ключевые слова: фотоприемник; лазерный источник излучения, автоматизированный комплекс, фотоэлектрические характеристики.

**AUTOMATED COMPLEX FOR INVESTIGATION OF PHOTODETECTORS
AND PHOTO-SENSITIVE MATERIALS ON THE BASIS OF A
MULTISPECTRAL LASER SOURCE**

**V. V. Malyutina-Bronskaya, S. A. Soroka, D. V. Senkevich, O. V. Ermakov,
O. A. Grebenshchikov, A. V. Nestsironak**

*SSPA "Optics, optoelectronics and laser technology",
Nezalezhnosti Ave. 68-1, 220072 Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. V. Malyutina-Bronskaya (malyutina@oelt.basnet.by)*

An automated laser test complex for testing promising types of semiconductor photodetectors is presented, which will allow testing all the main parameters of photodetec-

tors under the action of laser radiation in the visible and near infrared spectral ranges in accordance with existing standards. Automation and modular design of the complex allows reducing the time of testing photodetectors. As a source of laser radiation, a multispectral source is presented, including a set of nine lasers with a calibrated radiation power of 2 mW.

Key words: photodetector; laser radiation source, automated complex, photoelectric characteristics.

ВВЕДЕНИЕ

Среди оптоэлектронных приборов фотоприемники или фотоприемные устройства (ФПУ), используются для широкого круга применений – от телекоммуникаций до прецизионных измерений в области оптической радиометрии. В последнее десятилетие фотоэлектроника быстро развивается, появляются быстродействующие, многоспектральные, матричные, и другие ФПУ [1]. Особый класс занимают лавинные ФПУ и полупроводниковые фотоумножители – фотодетекторы регистрации слабых оптических сигналов, в том числе работающие в режиме регистрации одиночного фотона [2]. Таким образом, указанные тенденции задают специфические требования к измерительному оборудованию с расширенными функциональными возможностями измерений характеристик и параметров ФПУ [3–6].

Помимо обеспечения высоких метрологических характеристик, разрабатываемый стенд должен соответствовать современным требованиям: обеспечивать измерение максимально возможного количества параметров с высокой точностью, быть автоматизированным, иметь высокую унификацию и удобный, интуитивно понятный пользовательский интерфейс. Проблемой при создании оборудования измерения параметров фотоприемных устройств нового поколения является отсутствие стандартизированных методик измерения, которые можно было бы реализовать в измерительной аппаратуре. Решение данной проблемы достигается за счет корректировки методик измерения фотоприемных устройств первого поколения, приведенных в ГОСТ 17772-88 [7].

Настоящая работа была направлена на создание автоматизированного испытательного комплекса для измерения основных характеристик кремниевых ФПУ в соответствии с действующими национальными и международными стандартами с использованием лазерного источника излучения с нормированной мощностью излучения на выходе.

СОСТАВ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Исходя из поставленной цели в создание комплекса лег модульный подход. Блок-схема модульного лазерного испытательного комплекса представлена на рис. 1.

В состав комплекса входят следующие модули: оптический, модуль термостатирования и позиционирования, модуль электроники.

Оптический модуль (ОМ): включает в себя модуль позиционирования (МП) для размещения испытуемого ФПУ, лазерный источник излучения (ЛИИ), состоящий из мультиспектрального источника лазерного излучения (МСИЛИ) для измерения абсолютной спектральной чувствительности. Внешний вид МСИЛИ показан на рис. 2, а. Импульсные источники лазерного излучения (405 нм, 550 нм и 900 нм);

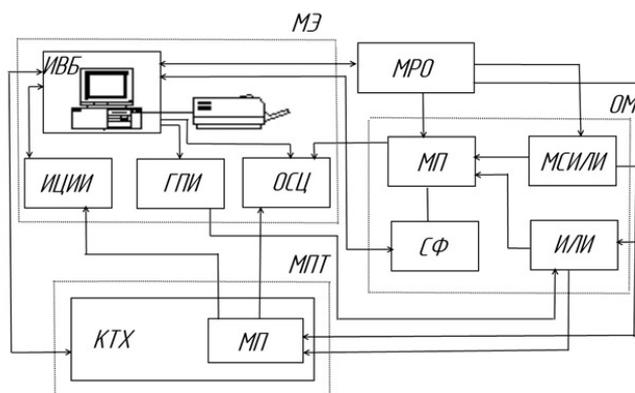
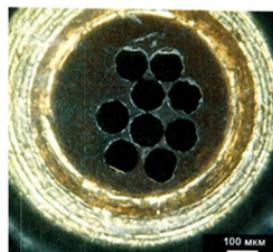


Рисунок 1. Структурная схема автоматизированного базового лазерного комплекса (АБЛИК):
 МРО – место рабочее оператора, МЭ – модуль электроники (ИВЦ- информационно-
 вычислительный блок, ИЦИИ – интерактивный цифровой источник- измеритель,
 ГПИ – генератор произвольного импульса, ОСЦ – осциллограф), ОМ – оптический модуль
 (МП – модуль позиционирования, МСИЛИ – мультиспектральный источник лазерного
 излучения, ИЛИ – татирования (КТХ – камера тепла и холода, МП – модуль позиционирования)

Разработанный для данного комплекса МСИЛИ с длинами волн в диапазоне 405–1100 нм на базе полупроводниковых лазеров типа LDI представляет собой 9 лазерных диодов с длинами волн 405, 450, 520, 660, 780, 808, 905, 980 и 1064 нм с общим оптоволоконным выводом и с платами управления. Для питания лазерных диодных модулей используются модули управления со стабилизацией тока накачки и температуры лазерных диодов. Для отвода выделяющейся теплоты лазерные диодные модули крепятся к внешнему радиатору. Оптические волокна от 9 лазерных диодов собраны в оптическом комбайнере в выходном разъеме. Центры волокон располагаются в пределах окружности диаметром 600 мкм (рис. 2, б).



а



б

Рисунок 2. Внешний вид мультиспектрального лазерного источника излучения

Оптические волокна являются одномодовыми для соответствующих длин волн оптического излучения и выходное излучение имеет профиль близкий к гауссовому. Лазерные диоды в составе источника установлены на выходную оптическую мощность 2.0 мВт. В процессе эксплуатации допускается изменение мощности на величину до $\pm 10\%$ от исходной.

Дополнительно комплекс укомплектован спектрофотометром (СФ), предназначенным для проведения измерений относительной и абсолютной спектральной чувствительности фотоприемных устройств. Измерение относительной спектральной чувствительности ФПУ производят на установке, структурная схема которой приведена на рис. 3. Спектральная чувствительность исследуемого ФПУ регистрируется с помощью механически перестраиваемого по длинам волн монохроматора, имеющего шаговый двигатель.

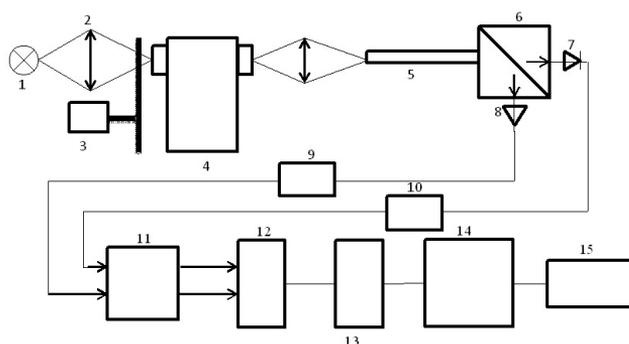


Рисунок 3. Структурная схема установки для измерения спектральной чувствительности – спектрофотометр «СпектроТест»: 1 – галогенная лампа накаливания; 2 – собирающая линза; 3 – модулятор с частотой модуляции 177 Гц; 4 – монохроматор, работающий в диапазоне 300–1100 нм, с дисперсией 5 нм/мм; 5 – оптическое волокно; 6 – светоделительный кубик; 7 – эталонный фотодиод; 8 – исследуемый фотодиод; 9, 10 – аналого-цифровые преобразователи; 11 – цифровой двухканальный фильтр; 12 – интерфейс Ethernet; 13 – компьютер; 14 – программное обеспечение для регистрации спектра; 15 – вывод графиков (EXCEL)

Метод измерения спектральной чувствительности ФПУ основан на сравнении спектральных чувствительностей исследуемого ФПУ с опорным приемником излучения, относительная и абсолютная спектральная чувствительность которого известна. При прохождении света, через спектрально-неселективный светоделитель, 50% света проходит через наклоненное под углом 45° зеркало на исследуемый фотодиод, а 50% отражается под углом 90° на эталонный. Регистрация сигналов с фотоприемников происходит с помощью аналого-цифровых преобразователей (АЦП). Для уменьшения собственных шумов приемно-усилительного тракта использовалась цифровая фильтрация сигналов с АЦП, на частоте модуляции, которая задается модулятором. Зарегистрированные данные попадают в компьютер, с помощью Ethernet интерфейса. Прибором управляет программа nVision, с которой, после регистрации спектра, данные передаются в EXCEL для дальнейшей обработки. Опорный канал на ФПУ с калиброванной спектральной чувствительностью работает на 50% основного пучка и подключен все время. В качестве эталонного ФПУ был взят фотодиод, откалиброванный ФГУП «ВНИИОФИ» по методу калибровки МК-М4-05-2010 «Фотоприемники».

Модуль термостатирования и позиционирования (МТП) состоит из камеры тепла и холода (КХТ) для обеспечения измерений в диапазоне температур от минус 60 °С до + 60 °С. Модуль позиционирования (МП), который позволяет размещать испытуемый ФПУ внутри камеры тепла и холода и одновременно. МП предназначен для размещения испытуемого объекта (ФПУ) внутри камеры тепла и холода и его позиционирования относительно оптического излучения подаваемого с МСИЛИ или импульсных лазеров. С помощью разработанного МП происходит соосное согласование ФПУ и источника лазерного излучения. Система позиционирования встроена в деверь КХТ. Внешний вид МП показан на рис. 4.

Модуль электроники (МЭ) предназначен для подачи на испытуемый ФПУ контрольного напряжения заданной амплитуды, длительности и формы импульса, регистрации выходного фототока фотоприемника, обработки сигналов, обеспечения синхронности измерений, анализа переходных и шумовых характеристик фотоприемника, контроля температуры фотоприемника, автоматического расчета эксплуатационных характеристик фотоприемника – темнового тока, фототока, уровня шумов – шум-фактора, коэффициента умножения.



Рисунок 4. Внешний вид модуля позиционирования: вид сбоку (а) и вид спереди (б)

В состав модуля электроники входит: ИВЦ – информационно-вычислительный блок, ИЦИИ – интерактивный цифровой источник – измеритель, ГПИ – генератор произвольного импульса, ОСЦ – осциллограф. ИЦИИ – калибратор-измеритель напряжения и силы тока и предназначен для воспроизведения и измерения напряжения и силы постоянного тока, а также для измерения сопротивления. ГПИ предназначен для формирования сигнала и управления источниками излучения, подаваемого на ФПУ (возможность задавать частоту, длительность и форму сигнала от ИЛИ). ОСЦ предназначен для измерения характеристик выходного сигнала с ФПУ и контроля формируемого сигнала ГПИ. ИВЦ обеспечивает управление комплексом с помощью персонального компьютера для визуализации, обработки и передачи результатов измерений в локальной компьютерной сети. Для комплекса возможно использование разработанного программного обеспечения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для измерения основных фотоэлектрических параметров и характеристик ФПУ был разработан мультиспектральный лазерный источник излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов спектра, который вошел в состав автоматизированного испытательного комплекса для тестирования перспективных видов полупроводниковых фотоприемников. Методики измерения параметров полупроводни-

ковых фотоприемников разработаны в соответствии с ГОСТ-17772-88 «Приемники излучения полупроводниковые фотоэлектрические и фотоприемные устройства».

Данный комплекс можно использовать в образовательных и научно-исследовательских целях. Новые технические решения, используемые при создании комплекса, позволят отечественным разработчикам и производителям фотоприемных устройств анализировать свойства новых полупроводниковых материалов, эффективно оценивать параметры разрабатываемых приборов, что является актуальным для обеспечения конкурентоспособности отечественной оптоэлектронной базы на рынках СНГ и мира.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Твердотельная фотоэлектроника. Современное состояние и прогноз развития (обзор к 50-летию факультета физической и квантовой электроники Московского физико-технического института) / Бурлаков И.Д. [и др.] // Успехи прикладной физики. - 2014. - Т. 2. - № 5. - С. 509–513.
2. Кремниевый фотоумножитель. Новые возможности / С. Клемин [и др.] // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. - 2007. - № 8. - С. 80–86.
3. Атгухов А.А. Автоматизированный стенд для измерения параметров фоточувствительных структур ультрафиолетового диапазона / А.А. Атгухов [и др.] // Приборы и техника эксперимента. - 2010. - № 3. - С. 159–160.
4. Патрашин А.И. Исследование метода измерения квантовой эффективности и темнового тока фоточувствительных элементов матричных ФПУ/ А.И. Патрашин [и др.] // Успехи прикладной физики. - 2013. - № 1. - С. 69–74.
5. Исследование характеристик фотодиода: методические указания к лабораторным работам / Московский государственный институт электроники и математики. Кафедра «физические основы электронной техники»: сост. Ю.А. Мома, В.Н. Тюшагин (рец. А.П. Лысенко, О.Д. Кнаб) – Москва: МГИЭИМ, 2003.
6. Балиев Д.Л. Автоматизированный стенд для измерения основных параметров МФПУ на основе InGaAs / Д.Л. Балиев [и др.] // Прикладная физика. - 2014. - № 6. - С. 93–98.
7. Приемники излучения полупроводниковые. Фотоэлектрические и фотоприемные устройства. Методы измерения фотоэлектрических параметров и определения характеристик: ГОСТ 17772-88. – Взамен ГОСТ 17772-79: введ. в РБ 30.06.1989. – Минск: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2013. – 65 с.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ КРЕМНИЯ И СТЕКЛА ИОННО-ЛУЧЕВЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ ТИТАНА И КОБАЛЬТА

О. М. Михалкович¹, С. М. Барайшук², О. Г. Бобрович³

¹⁾ *Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка, ул. Советская, 18, 220050 Минск, Беларусь, e-mail: phyzbobber@tut.by*

²⁾ *Белорусский государственный аграрный технический университет, пр. Независимости, 99, 220023 Минск, Беларусь, e-mail: bear_s@yandex.ru*

³⁾ *Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220050 Минск, Беларусь, e-mail: olegbobrovich@yandex.ru*

Изучены морфология и гидрофильность поверхности металлических (Ti и Co) пленок на кремнии после облучения ионами Хе⁺ и на стекле осажденных в условиях ассистирования собственными ионами. Показано, что облучения кремния ионами Хе с энергиями в диапазоне 10–40 кэВ и флюенсе 10¹⁴ см⁻² не вызывает изменения мор-

фологии поверхности. С ростом времени осаждения пленок гидрофильность поверхности стекла снижается.

Ключевые слова: ассистированное собственными ионами осаждение; сканирующая зондовая микроскопия; шероховатость; гидрофильность.

MODIFICATION OF SURFACE LAYERS OF SILICON AND GLASS BY ION-BEAM SPUTTERING OF TITANIUM AND COBALT

O. M. Mikhalkovich¹, S. M. Baraishuk², O. G. Bobrovich³

¹⁾ *Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank, Sovetskaya str. 18, 220050 Minsk, Belarus, e-mail: phyzbober@tut.by*

²⁾ *Belarusian State Agrarian Technical University, Nezavisimosti av. 99, 220023 Minsk, Belarus e-mail: bear_s@yandex.ru*

³⁾ *Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13a, 220050 Minsk, Belarus, e-mail: olegbobrovich@yandex.ru*

Corresponding author: O. M. Mikhalkovich (phyzbober@tut.by)

The morphology and hydrophilicity of the surface of metallic (Ti and Co) films on silicon irradiated with xenon ions and on glass deposited with self-ion assisted were studied. It has been shown that irradiation of silicon with Xe ions with energies in the range of 10–40 keV and a fluence of 10^{14} cm⁻² does not cause a change in the surface morphology. As the time of film deposition increases, the hydrophilicity of the glass surface decreases.

Key words: self-ion assisted deposition; scanning probe microscopy; roughness; hydrophilicity.

ВВЕДЕНИЕ

Способ осаждения покрытий ассистированного собственными ионами (ОПАСИ) [1] относится к перспективным. При использовании переходных металлов методом ОПАСИ на кремнии формируются силициды этих металлов, имеющих широкое применение, что позволяет его использовать для получения таких соединений без термически нагруженных процессов. Пленки переходных металлов осаждают на стекло в связи с необходимостью получения защитных и проводящих покрытий при их оптической прозрачности для высокоэффективных солнечных и сенсорных элементов [2]. Тонкие пленки титана и кобальта, наносимые на монокристаллический кремний в качестве модельных систем, удобно использовать для изучения дефектообразования и диффузионных процессов, сопутствующих осаждению пленок на подложку в условиях радиационного и температурного воздействия на разных этапах изготовления солнечных элементов. Определение смачиваемости поверхности функциональных слоев солнечных элементов используется для экспресс оценки качества тонкопленочных структур [3]. Поэтому представляется необходимым установление влияния предварительной обработки поверхности и условий осаждения на гидрофильность сформированных структур.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Осаждения титановых и кобальтовых пленок на кремний и стекло в условиях ассистирования ускоренными ионами Ti⁺, Co⁺ проводили при ускоряющем напряжении $U = 7$ кВ и потоках ионов $(2,5-9,9) \cdot 10^{16}$ Ti⁺/см², $(2,7-10,8) \cdot 10^{16}$ Co⁺/см². Отношение

ионизированной фракции к нейтральной в составило 0,02 при осаждении Ti и 0,06 при осаждении Co. В рабочей камере поддерживался вакуум $\sim 10^{-2}$ Па. Часть пластин кремния была предварительно обработана ионной имплантацией ионов ксенона с энергией 10, 20, или 40 кэВ интегральным потоком от 1×10^{14} см⁻² в качестве маркера для определения положения исходной поверхности подложки [4]. Для изучения морфологии систем пленка/подложка и определения ее параметров использовали метод сканирующей зондовой микроскопии с применением атомно-силового микроскопа NT-206. Площадки для сканирования были выбраны размером 5x5 мкм². Гидрофильность исходных и модифицированных образцов стекла и кремния устанавливали по равновесному краевому углу Θ смачивания (РКУС). Объем капли воды $V = (47,6 \pm 0,3) 10^{-3}$ мл. Погрешность в измерении РКУС составляла не более 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены 3D и 2D изображения морфологии поверхности и профиль сечения вдоль линии *a-b* Ti пленки, нанесенной на кремний методом ОПАСИ без облучения.

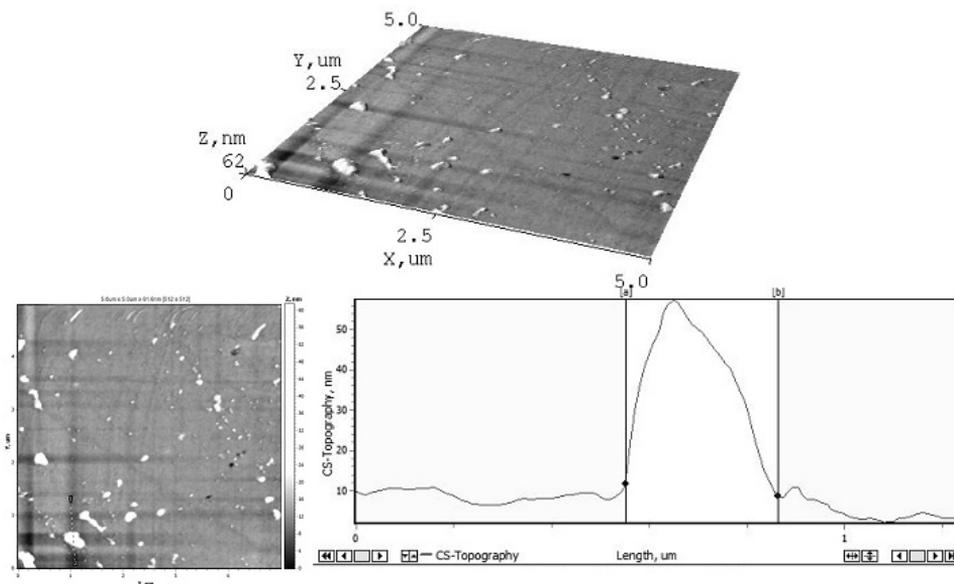


Рисунок 1. 3D и 2D изображения морфологии поверхности и профиль сечения вдоль линии *a-b* Ti пленки, нанесенной на кремний методом ОПАСИ

На рис. 1 видно присутствие капельной фракции на поверхности структур титановая пленка/кремний, которая создаёт существенные неоднородности и приводит к увеличению шероховатости поверхности. По изображению профиля сечения видно, что “диаметр” наибольших капель составляет порядка 200–250 нм при высоте профиля этих вкраплений 50 нм. Высота этих фракций в 10–15 раз превышает среднее отклонение остального рельефа поверхности.

Таким образом, капельная фракция увеличивает шероховатость на ~ 150 –400%. Значения средней арифметической шероховатости (R_a) определялись результатом

усреднения данных по 10 площадкам выбранных случайным образом. Значение R_a для Ti пленок осажденных на Si составляет 1,1 нм.

На рис. 2 представлены 3D и 2D изображения морфологии поверхности и профиль сечения вдоль линии $a-b$ Ti пленки, нанесенной на кремний методом ОПАСИ с предварительным облучением ионами ксенона с $E = 10$ кэВ и дозой 1×10^{14} Xe/см².

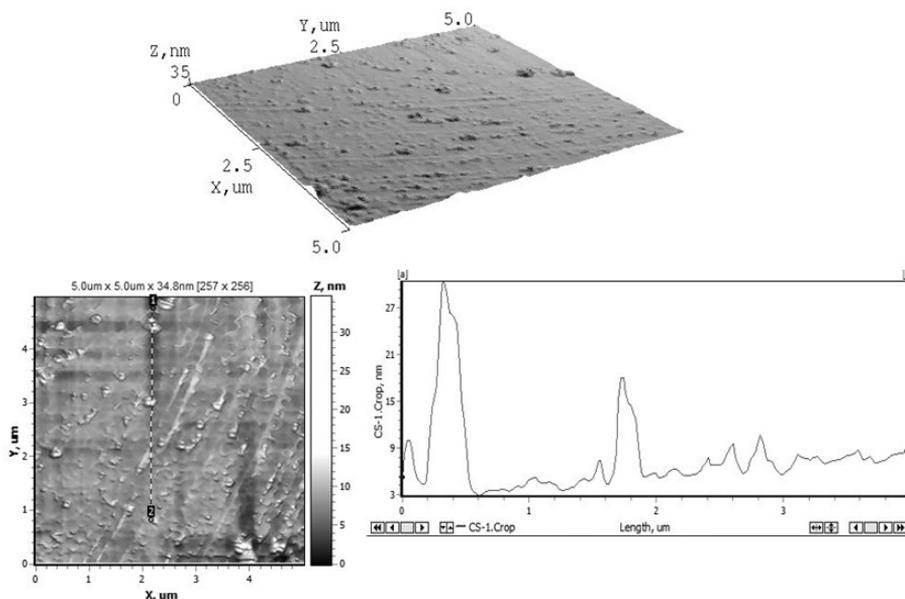


Рисунок 2. 3D и 2D изображения морфологии поверхности и профиль сечения вдоль линии $a-b$ Ti пленки, нанесенной на кремний методом ОПАСИ с предварительным экспонированием ионами ксенона с $E_{Xe} = 10$ кэВ и дозой 1×10^{14} Xe/см²

На рис. 2 также видно присутствие капельной фракции на поверхности титановой пленки, нанесенной на кремний, предварительно облученный ионами ксенона, которая также создаёт существенные неоднородности на поверхности структуры и приводит к увеличению шероховатости поверхности. Предварительное экспонирование подложки ионами ксенона не вызывает существенного изменения как профиля основного рельефа поверхности покрытия, так и параметров капельной фракции, распределение которой по поверхности покрытий носит случайный характер. Значение R_a для титановых пленок, осажденных на кремний предварительно экспонированный ионами ксенона с $E = 10$ кэВ и дозой 1×10^{14} Xe/см² методом ОПАСИ также составляет 1,1 нм. Аналогичная особенность предварительного облучения подложки ионами ксенона, заключающаяся в том, что предварительное облучение кремния ионами ксенона с $E = 10$ кэВ и дозой 1×10^{14} Xe/см² не вызывает существенного изменения морфологии поверхности, также была прослежена и для кобальтовых пленок.

Теоретическая оценка коэффициента распыления Si ионами Xe⁺ по эмпирическим формулам предложенным в [5] в используемом диапазоне энергий дает значение коэффициента распыления в интервале 2.4 - 2.8 атом/ион. Однако, использование атомно-силового микроскопа NT-206, не позволяет уверенно определить отсутствие влияния введения ионов ксенона с флюенсом в интервале от 1×10^{14} см⁻² до

$2.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в качестве маркера в кремний на чувствительное изменение морфологии поверхности как исходной подложки, так и осажденных на нее Ti и Co пленок.

Исходная поверхность стекла была гидрофильной ($\Theta = 18,9^\circ$). Увеличение времени модифицирования приводит к росту значений РКУС как при нанесении титана, так и при нанесении кобальта, что демонстрирует таблица.

Равновесный краевой угол смачивания модифицированных образцов стекла дистиллированной водой

Ион	Время модифицирования, мин	U, кВ	Поток ионов Φ , 10^{16} ион/см ²	РКУС
Ti ⁺	30	7	2,5	48,7
	60	7	5,0	57,9
	90	7	7,4	81,4
	120	7	9,9	94,5
Co ⁺	30	7	2,7	61,6
	60	7	5,4	76,4
	90	7	8,1	91,7
	120	7	10,8	98,2

По мере увеличения времени осаждения поверхность стекла становилась гидрофобной и значение РКУС увеличилось до $\Theta = 94,5^\circ$ при достижении значения потока ассистирующих ионов титана $9,9 \times 10^{16} \text{ Ti}^+/\text{см}^2$. При осаждении кобальта поверхность стекла становится гидрофобной уже при достижении значения потока ассистирующих ионов $8,1-10^{16} \text{ Co}/\text{см}^2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что на смачиваемость поверхности влияют условия осаждения покрытия, морфология поверхности (шероховатость поверхности), а также химический состав модифицированной поверхности. Полученные результаты демонстрируют возможность управления шероховатостью и смачиваемостью поверхности структур пленка/подложка путем осаждения пленки на стекло методом ОПАСИ разными интегральными потоками ионов, формируя тонкие функциональные слои, использование которых перспективно в качестве объектов оптоэлектронной промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь № ГР 20211394.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Способ нанесения покрытий : пат. ВУ 2324 / И.С. Ташлыков, И.М. Белый. – Опубл. 30.09.1998. – 3 с.
2. Baraisuk, S.M. Influence of the Substrate Type on the Surface Morphology of Cu₂ZnSnSe₄ Thin Films/ S.M. Baraisuk [et al] // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Tech. – 2018. – Vol. 12, № 6. – P. 1077–1081.
3. Tashlykov, I. Analysis of composition, morphology and wettability of Mo thin layers deposited on glass / I. Tashlykov, P. Zhukowski, O. Mikhalkovich // Przegląd Elektrotechniczny. – 2016. – № 11. – P. 229–231.
4. Ташлыков, И.С. Композиционный состав и повреждение поверхности кремния при ионно-ассистированном нанесении тонких пленок / И.С. Ташлыков, О.Г. Бобрович, С.М. Барайшук, О.М. Михалкович, И.П. Антонович // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 5. – С. 92–95.
5. Matsunami, N. Energy dependence of the yields of ion-induced sputtering of monoatomic solids / N. Matsunami [et al.]. – Nagoya: Institute of Plasma Physics, 1983. – 284 p. – (Preprint / Nagoya University ; IPPJ-AM-32).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И СОЛНЕЧНЫХ МОДУЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛОВИЗИОННЫХ ИНФРАКРАСНЫХ КАМЕР

А. В. Нестерёнок, А. И. Конойко, В. В. Малютина-Бронская, Д. В. Сенькевич

ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,
пр. Независимости, 68-1, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: malyutina@oelt.basnet.by

Представлена бесконтактная методика использования тепловизионной инфракрасной камеры для тестирования солнечных элементов (СЭ) и модулей. Данная методика позволяет оценивать деградацию параметров СЭ по анализу областей локального перегрева в местах дефектов, распределенных по площади. К таким дефектам, трудно определяемыми визуальными и электрическими методами контроля, относятся: расслоение, трещины, деградация пассивации, светоиндуцированная деградация, коррозия припоя, выход из строя контактных площадок или влажностная коррозия.

Ключевые слова: солнечный элемент; солнечный модуль; тепловизионная камера.

INFRARED CAMERAS FOR INVESTIGATION OF SOLAR CELLS AND SOLAR MODULES

A. V. Nesterenok, A. I. Konoiko, V. V. Malyutina-Bronskaya, D. V. Senkevich

SSPA "Optics, optoelectronics and laser technology",
Nezalezhnosti Ave. 68-1, 220072 Minsk, Belarus
Corresponding author: V. V. Malyutina-Bronskaya (malyutina@oelt.basnet.by)

A non-contact technique for using the infrared (IR) camera for testing solar cells (SC) and modules is presented. This technique makes it possible to evaluate the degradation of SC parameters by analyzing the areas of local overheating in the places of defects distributed over the area. Such defects (which are difficult to determine by visual and electrical methods of control), include delamination, cracks, passivation degradation, light-induced degradation, solder corrosion, contact pad failure or moisture corrosion.

Key words: solar cell; solar module; IR- camera.

ВВЕДЕНИЕ

Не существует универсального метода, позволяющего тестировать все виды дефектов [1]. Популярны методики, основанные на измерении вольт-амперных характеристик, которые позволяют определить электрические параметры измеряемой ячейки, однако данные методы контактные и не позволяют оценить распределенные по площади дефекты. Некоторые типы дефектов, например, расслоение, трещины, деградация пассивации, светоиндуцированная деградация, коррозия припоя, выход из строя пальцевых контактов или влажностная коррозия; шунты и другие лучше выявляются бесконтактными термографическими методами с использованием инфракрасной камеры [2–5]. Также можно отметить, что в дневное время фотоэнергетические системы (солнечные станции) находятся под напряжением, причем напря-

жение часто может достигать 1000 В. Это представляет большой риск удара током для персонала при визуальном осмотре такой системы. Термография же является очень безопасным методом обследования, так как измерения всегда проводятся с достаточного расстояния от объекта. Это позволяет легко соблюдать требование о безопасном расстоянии. В целом, неполадки в работе фотоэнергетических систем при солнечном излучении от 600 Вт/м^2 можно быстро диагностировать по изменениям тепловых свойств, видимых на экране инфракрасной камеры. Такие изменения в солнечных модулях происходят, например, из-за: дефектов возвратных диодов; повреждений контактов и короткого замыкания в ячейках солнечных батарей; проникновения влаги и грязи; трещин в элементах или стекле модулей; неработающих или неподключённых модулей; так называемого дисбаланса, т.е. падения производительности из-за разницы в мощности модулей; повреждениях проводки и неплотных контактов и других.

В литературе можно выделить следующие виды бесконтактных методов оценки деградации солнечных модулей и элементов [3].

- Световая термография. Измерение проводится при постоянном освещении солнцем. Падающий свет генерирует прямое и косвенное тепло в фотоэлектрическом модуле, которое можно обнаружить с помощью инфракрасной (ИК) камеры. Метод быстрый (анализ в реальном времени) и бесконтактный. Измерения можно проводить при нормальной работе установки при хороших погодных условиях (солнечная радиация не менее 600 Вт/м^2).

- Закрытая термография. Визуализация дефектов должна выполняться в темноте, чтобы устранить помехи, вызванные поступающим излучением или днем при солнечном свете. На модуль подается импульсный ток и делаются синхронизированные ИК-изображения. В отличие от светового метода, обладает более высоким разрешением и, таким образом, позволяет обнаруживать меньшие разности температур. Недостатком является увеличение времени измерения и существенное увеличение стоимости необходимого оборудования.

- Электролюминесцентная термография. Использует тот факт, что фотоэлектрическая ячейка представляет собой *p-n*-переход, который генерирует электричество при освещении. Во время визуализации этим методом модуль солнечного элемента смещен в обратном направлении и поэтому действует как (очень слабый) светоизлучающий диод. На электролюминесцентном изображении можно различить области ячеек, которые излучают больше, и другие, которые излучают меньше фотонов. Поскольку количество испускаемых фотонов довольно мало, необходимо проводить визуализацию в темноте. Измерение в сумерках (снаружи) или при слабом внешнем освещении (лаборатория) также возможно, если используются оптические фильтры. Данный метод выполняется в режиме тока короткого замыкания ($I_{кз}$), а иногда дополнительно с $1/10 I_{кз}$. $I_{кз}$ достигается при облучении 1000 Вт/м^2 и $1/10 I_{кз}$ при 100 Вт/м^2 .

- Люминесцентная термография. Этот метод визуализации, в условиях дневного света, использует принципы закрытой и электролюминесцентной термографии. Для данного метода требуются оптические фильтры в сочетании с высокочувствительным InGaAs-детектором, что позволяет проводить измерения в условиях дневного света.

- Ультрафиолетовая (УФ) флуоресценция. Данный метод направлен на обнаружение люминофоров, которые образуются, когда герметизирующий материал EVA разлагается под действием УФ-излучения, можно использовать для обнаружения трещин в ячейках и других точек утечки кислорода, поскольку они кажутся более темными на изображении.

- Измерения локального фототока (LBIC-метод). Для этого световой пучок фокусируется в точку и сканируется по испытываемому солнечному элементу, который находится в режиме короткого замыкания. Локально индуцированный ток можно масштабировать до внешней квантовой эффективности с помощью дополнительного измерения спектрального отклика. Используя источники света с различными длинами волн возбуждения можно создавать карты LBIC.

Для электролюминесценции, люминесценции под воздействием ультрафиолетового излучения или дневного освещения достаточно потребительских камер с CCD матрицей, однако эти методы требуют проведения измерений в темноте или в полумраке с использованием оптических фильтров (необходима фильтрация люминесцентного излучения от фонового света до 5 порядков), поскольку люминесцентное излучение солнечных элементов на порядок и более слабее дневного или даже искусственного освещения. В местах нахождения дефектов при протекании темнового тока выделяется значительно большее количество джоулевого тепла по отношению к средней величине на единицу площади и происходит локальный перегрев солнечного элемента, который фиксируют инфракрасной камерой при термографии. Данный метод, достаточно быстрый и позволяющий проводить измерения в реальном времени, можно использовать в помещениях и на открытом воздухе при освещении не менее 600 Вт/м^2 . Точность оценки данного метода определяется разрешающей способностью инфракрасной камеры. Также данный метод можно будет использовать и при изготовлении и проверке солнечных модулей, поскольку в этих случаях так же возникает множество термических процессов.

Таким образом, термография может быть выбрана как наиболее универсальный метод исследования деградации параметров солнечных элементов различного типа. Чтобы добиться максимально возможных и легко определяемых градиентов температур на картинке ИК-камеры, рекомендуется проводить измерения при низких температурах воздуха (утром или вечером). Также следует учитывать эффект охлаждения солнечных модулей ветром. При проведении ИК - съёмки ключевым является расположение ИК-камеры относительно солнечного элемента или модуля солнечной батареи. Данный метод можно использовать не только в помещениях, но и на открытом воздухе при освещении не менее 600 Вт/м^2 , метод достаточно быстрый и позволит проводить анализ в реальном времени.

В работе представлены результаты разработки лабораторной бесконтактной методики оценки деградации солнечных элементов с использованием ИК-камеры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На базе инфракрасной (тепловизионной) камеры FLIR i40 была разработана лабораторная бесконтактная методика оценки деградации солнечных элементов. Были использованы два подхода для выявления дефектов в солнечных элементах: первый - при воздействии температуры, выше рабочей и второй – при воздействии напряжений, выше рабочих. Блок-схема лабораторной методики оценки деградации солнечных элементов на основе тепловизионной камеры представлена на рис. 1, а. Для отработки ме-

тодики были выбраны кремниевые солнечные элементы размером 4 см^2 . Причем для анализа был выбран СЭ с дефектом пайки шины как видно из рис. 1, б. В качестве источника напряжения/тока использовался измеритель Keithley 2450. Нагрев солнечного элемента до $+80^\circ\text{C}$ проводился с помощью термостолика с электронным управлением. Дефекты на солнечные элементы, такие как скол и царапины, наносились механическим путем. Связь между результатами термографического контроля и некоторыми дефектами была получена при измерении вольт-амперной характеристики (ВАХ) на имитаторе солнечного излучения с определением основных параметров.



Рисунок 1. Блок-схема лабораторной методики оценки деградации солнечных элементов на основе ИК-камеры и внешний вид изображения на ИК-камере (а) и внешний вид тестируемых солнечных элементов (б)

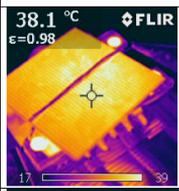
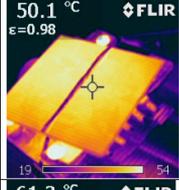
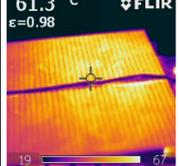
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для отработки термографии при воздействии температуры, выше рабочей СЭ постепенно нагревались до 80°C и результаты нагрева СЭ фиксировались ИК-камерой. Параллельно с термографией проводились измерения вольт-амперных характеристик на имитаторе солнечного излучения со спектром АМ 1,5 с определением основных параметров: напряжение холостого хода ($U_{\text{ХХ}}$), тока короткого замыкания ($I_{\text{КЗ}}$) и КПД СЭ. Полученные результаты исследования параметров СЭ представлены на рис. 2, а. При температуре термостолика 25°C по ИК-изображению температура СЭ составляла от 28°C до 39°C .

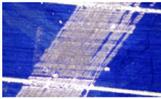
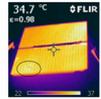
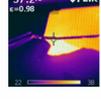
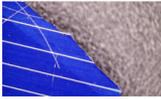
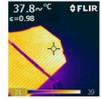
Также на ИК-изображении можно заметить области локального перегрева СЭ ближе к контактной шине. С ростом температуры термостолика, СЭ нагревается, но максимальная температура СЭ ниже температуры термостолика. Это может быть связано с тем, что съемка ИК-камерой производится не дожидаясь режима температурного равновесия СЭ и термостолика. При этом области вокруг шины нагреваются до более высокой температуры, чем остального СЭ. Из рис. 2, а видно, что наличие дефекта пайки шины приводит к локальному перегреву этой области, что в значительной степени отражается на параметрах СЭ.

Можно отметить, что темновая характеристика СЭ экспоненциальна, поэтому при малых смещениях темновой ток пренебрежимо мал, а затем сильно увеличивается с увеличением прямого смещения. Часто предполагается, что темновой ток течет в СЭ однородно, но это, как правило, неверно. Почти все СЭ содержат локальные включения, которые традиционно называют «шунтами». На ИК-изображениях при прямом смещении, на визуально бездефектных СЭ, можно обнаружить яркие пятна – области локаль-

ного перегрева, которые являются типичными шунтами. Эти шунты могут иметь линейную (омическую) или диодную характеристику, но обычно они имеют тенденцию увеличивать темновой прямой ток и, как следствие, ухудшать параметры СЭ.

Снимок ИК-камеры	Температура термостоллика	Параметры СЭ
	25°C	FF = 52,1% U _{xx} = 0,57 V I _{кз} = 1442 mA КПД = 9,98%
	60°C	FF = 48,5% U _{xx} = 0,54 V I _{кз} = 1473 mA КПД = 9,05%
	80°C	FF = 46,1% U _{xx} = 0,51 V I _{кз} = 1488 mA КПД = 8,16%

a

Тип дефекта солнечного элемента	Внешний вид дефекта	Снимок ИК-камеры солнечного элемента с дефектом
Царапины		
Трещина на тыльной стороне		
Слом		

б

Рисунок 2. Результаты исследований ИК-изображений СЭ при нагреве и их выходных параметров при воздействии излучения со спектром АМ 1,5 (а) и различных механических дефектов СЭ при воздействии электрического тока выше рабочего значения (б)

Для отработки термографии при воздействии тока/напряжения, выше рабочего значения, для СЭ были выбраны элементы, которые специально были подвержены механическим дефектам: царапина, трещина на тыльной стороне, слом. Полученные ИК-изображения этих дефектов представлены на рис. 2, б. Данные дефекты проявляются даже под действием приложенного напряжения порядка рабочего значения. Данный метод позволяет увидеть дефекты даже с тыльной стороны СЭ, что важно, при оценке деградации корпусированных солнечных модулей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ ИК –изображений СЭ, полученных при помощи лабораторной бесконтактной методики оценки деградации СЭ, позволил определить одинаковые типы дефектов как под действием температуры выше рабочего значения для СЭ, так и при воздействии электрических полей выше рабочего значения для СЭ.

Полученные данные показали, что ИК-термография является эффективным дополнительным методом для качественной оценки деградации параметров СЭ в лабораторных условиях. С помощью данного метода легко выявить скрытые дефекты в фотоэлектрических элементах как с лицевой, так и с тыльной стороны, а так же обнаружить дефекты в электрических соединениях-контактных площадках.

Данный метод может облегчить тестирование СЭ на различных этапах сборки в солнечные модули и их техническое обслуживание в реальных условиях эксплуатации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Nondestructive testing with thermography /C. Ibarra-Castanedo, J. R.Tarpani, X. Maldague// European Journal of Physics.-2013ю- Vol. 34.- N. 6.- P.s91-s109.
2. Degradation analysis of photovoltaic modules after operating for 22 years. A case study with comparisons/ L. Lillo-Sánchez [et al.] // Solar Energy.-2021.- Vol. 222.- P. 84-94.
3. Scientific and economic comparison of outdoor characterisation methods for photovoltaic power plants/ W. Mühleisen [et al.] // Renewable Energy.-2019.- Vol. 134.- P. 321-329.
4. Carigiet F. Long-term power degradation analysis of crystalline silicon PV modules using indoor and outdoor measurement techniques/ F. Carigiet, Ch. J. Brabec, F. P. Baumgartner// Renewable and Sustainable Energy Reviews.-2021.-Vol. 144.- P. 111005.
5. Low-cost infrared thermography in aid of photovoltaic panels degradation research/ M.A. Dávila [et al.]// Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia.- 2021.- № 101.- P.20-30.

ВЛИЯНИЕ УРОВНЯ ЛЕГИРОВАНИЯ И РЕТИКУЛЯРНОЙ ПЛОТНОСТИ ИСХОДНЫХ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОСЛЕ БЫСТРОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

А. А. Омельченко, В. А. Солодуха, В. А. Пилипенко

ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца, 121А,
220108, Минск, Беларусь
e-mail: anna.omelchenko.13177@mail.ru.

Приведены результаты исследования методом спектральной эллипсометрии влияния быстрой термообработки (БТО) исходных кремниевых пластин (КДБ-12 ориентации <100>, КДБ-10 ориентации <111> и КДБ-0,005 ориентации <100>) различного уровня легирования и ретикулярной плотности на их оптические характеристики: коэффициенты преломления, поглощения. Подтверждено влияние ретикулярной плотности кремния на его оптические характеристики после БТО. Показано, уменьшение коэффициентов преломления и поглощения в центре зоны Бриллюэна для образцов кремния с высокой концентрацией бора после БТО по сравнению с низколегированным кремнием; в области пика максимума поглощения, соответствующего энергии выхода электрона с поверхности кремния (4.34 эВ) показатель преломления высоколегированного кремния становится выше, чем у низколегированного кремния, что обусловлено высокой концентрацией свободных носителей заряда на поверхности кремния в этом спектральном диапазоне.

Установлено, что спектральная область 3.59–4.67 эВ, определяемая работой выхода электронов с поверхности кремния, более информативно показывает различие оптических параметров кремния различной ориентации, а для оценки влияния уровня легирования кремния на его оптические характеристики наиболее информативен спектральный диапазон 3.32–4.34 эВ.

Ключевые слова: быстрая термическая обработка; коэффициент поглощения; коэффициент преломления.

EFFECT OF DOPING LEVEL AND RETICULAR DENSITY OF INITIAL SILICON WAFERS ON THEIR OPTICAL CHARACTERISTICS AFTER RAPID THERMAL PROCESSING

A. A. Omelchenko, V. A. Solodukha, V. A. Pilipenko

*JSC «Integral» – «Integral» Holding Management Company,
Kazinka str., 121A, 220108, Minsk, Belarus*

Corresponding author: A. A. Omelchenko (anna.omelchenko.13177@mail.ru)

The investigation results are presented by means of the spectral ellipsometry method of the rapid thermal processing (RTP) influence on the initial silicon wafers (KDB12 orientation $\langle 100 \rangle$, KDB10 orientation $\langle 111 \rangle$ and KDB0.005 orientation $\langle 100 \rangle$) of the various level of doping and reticular density influence on their optical characteristics: refraction and absorption ratios. Influence was confirmed of the silicon reticular density on its optical characteristics after the rapid thermal processing. It was shown, that reduction of the refraction and absorption ratios in the center of the Brillouin zone for the silicon samples with the high Boron concentration after the rapid thermal processing as compared with the low doped silicon; in the area of the maximum absorption peak, corresponding to the energy of the electron exit from the silicon surface (4.34 eV) the refraction indicator of the high doped silicon becomes higher, than of the low doped silicon, which is determined by the high concentration of the vacant charge carriers on the silicon surface in this spectral range.

It was established, that the spectral area 3.59–4.67 eV, determined by the work of the electrons, exiting the silicon surface, in a more informative way shows the difference of the 3 optical parameters of silicon of the different orientation, and for evaluation of influence of the silicon doping level on its optical characteristics the most informative is the spectral range of 3.32–4.34 eV.

Key words: rapid thermal processing; absorption ratio; refraction ratio.

ВВЕДЕНИЕ

Основным фактором, влияющим на качество и надежность современных интегральных схем, является состояние поверхности исходных кремниевых пластин. В связи с этим большое внимание уделяется вопросам подготовки поверхности кремния. Известно, что одним из возможных путей улучшения поверхностных свойств кремния является твердофазная рекристаллизация поверхностного слоя кремния после химико-механической полировки с использованием быстрой термической обработки (БТО) импульсами секундной длительности [1, 2]. Важными параметрами, несущими информацию о состоянии поверхности кремниевой пластины, являются ее оптические характеристики, а именно, коэффициенты преломления, поглощения и отражения, которые наиболее чувствительны к наличию нарушенного слоя, имеющегося на поверхности кремниевых пластин после химико-механической полировки [3]. Однако в литературе ссылок не найдено, где бы изучался вопрос зависимости оптических характеристик пластин кремния от ее ориентации и степени легирования в широком спектральном диапазоне от видимого света до глубокого ультрафиолета после БТО.

Целью данной работы являлось исследование влияния уровня легирования и ректикулярной плотности исходных кремниевых пластин на их оптические характеристики методом спектральной эллипсометрии после проведения БТО.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве образцов использовались пластины исходного кремния диаметром 100 мм, в частности КДБ12 ориентации $\langle 100 \rangle$ (далее – КДБ12 $\langle 100 \rangle$), КДБ10 ориентации $\langle 111 \rangle$ (далее – КДБ10 $\langle 111 \rangle$) и КДБ-0,005 ориентации $\langle 100 \rangle$ (далее – КДБ0,005 $\langle 100 \rangle$), прошедшие стандартную химико-механическую полировку. Затем на данных образцах проводилась БТО путем облучения световым импульсом с нерабочей стороны пластины в течение 7 с в среде Ag (температура отжига 1100 °С). После завершения процесса БТО на исходных образцах проводился контроль оптических параметров.

Измерения коэффициента преломления и коэффициента поглощения исходных образцов проводили на спектральном эллипсометре UVISEL 2 (фирма, HoribaScientific, Франция в спектральном диапазоне 0.6–6.0 эВ (2100–200 нм.)). Угол падения светового пучка на образец составлял 70°. Обработка спектров и их визуализация осуществлялись с использованием программного обеспечения UVISEL 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку кремний в ИК области прозрачен, то наибольший интерес представляют результаты исследования оптических характеристик поверхности кремния в УФ и видимом диапазоне спектра 1.6–6 эВ (760–200 нм). Анализ данных результатов показал, что в спектральном диапазоне от 1.6 до 3.33 эВ для образцов кремния различной ориентации и концентрации легирования наблюдается «нормальная дисперсия», т.е. имеет место увеличение коэффициента преломления кремния с уменьшением длины волны излучения. При переходе в УФ область спектра происходит резкое уменьшение коэффициента преломления, т.е. имеет место «аномальная дисперсия» коэффициента преломления. Обычно она наблюдается в областях частот, соответствующих полосам интенсивного поглощения света в данной среде, что в данном случае и имеет место. Это обуславливается тем, что при воздействии УФ излучения происходит увеличение концентрации носителей заряда за счет разрывов связей Si-Si (энергия связи Si-Si равна 2.3 эВ). Это и приводит к тому, что в спектральной области от 3.33 до 6 эВ «аномальная дисперсия» коэффициента преломления кремния имеет место вблизи максимумов поглощения, соответствующих (см. рис. 1, 2):

- Г-точке (точке сингулярности Ван Хова M1) центра зоны Бриллюэна с энергией 3.46–3.48 эВ (энергия прямого перехода 3.43 эВ) (см. рис. 1, 2, точка 2, кривые *c*, *d*, *h*);

- максимуму поглощения, который соответствует энергии выхода электронов с поверхности кремния 4.34 эВ (работа выхода электрона для Si равна 3.59–4.67 эВ) (см. рис. 1, 2, точка 4, кривые *c*, *d*, *h*);

- максимуму поглощения, соответствующего энергии выхода электронов с поверхности естественного окисла, за счет разрыва связей Si-O около 5.42 эВ (энергия связи Si-O равна 4.79 эВ).

Спектральная зависимость коэффициента отражения *R*, как правило, слабо зависит от энергии фотона, и спектральные изменения интенсивности отраженного луча связаны главным образом с изменениями коэффициента поглощения.

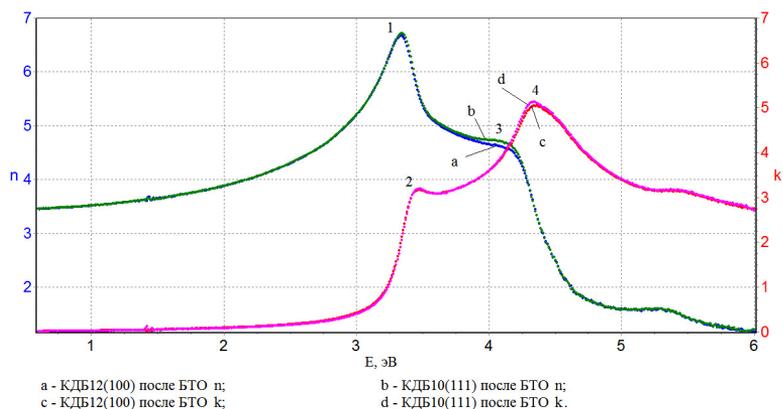


Рисунок 1. Спектральная зависимость коэффициентов поглощения k и преломления n исходного кремния КДБ12<100> и КДБ10<111> после БТО

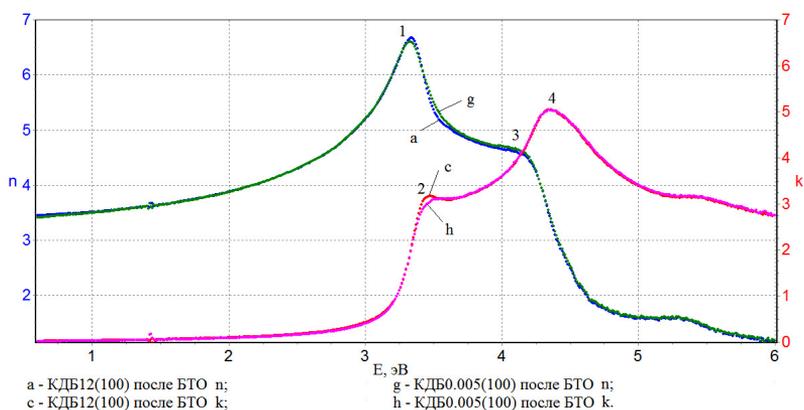


Рисунок 2. Спектральная зависимость коэффициентов поглощения k и преломления n исходного кремния КДБ12<100> и КДБ0.005<100> после БТО

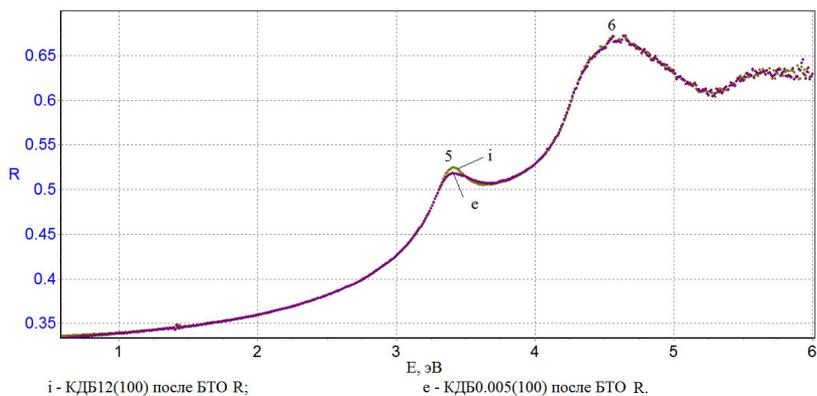


Рисунок 3. Спектральная зависимость коэффициентов отражения R исходного кремния КДБ12<100> и КДБ0.005<100> после БТО

Таким образом, спектральная зависимость коэффициента отражения R имеет аналогичный вид зависимости коэффициента поглощения. При этом она характеризуется пиками максимального отражения в области 3.42 эВ (вблизи Γ -точки центра зоны Бриллюэна) (см. рис. 3, точка 5, кривые i , e), 4.6 эВ (соответствующего работе выхода электрона с поверхности кремния) (см. рис. 3, точка 6, кривые i , e) и около 5.75 эВ (соответствующего энергии разрыва связей Si-O) (см. рис. 3) [4, 5].

Сравнительный анализ оптических параметров образцов кремния КДБ12<100> и КДБ10<111> с различной ориентацией поверхности, т.е. имеющих различную ретикулярную плотность, показал (см. рис. 1), что после БТО в области максимумов коэффициента преломления, соответствующих энергии 3.33–3.34 эВ (см. рис. 1, точка 1), 4.1 эВ (см. рис. 1, точка 3), а также в области максимумов поглощения, соответствующих Γ -точке (точке сингулярности Ван Хова M1) центра зоны Бриллюэна (см. рис. 1, точка 2) и энергии выхода электронов с поверхности кремния 4.34 эВ (см. рис. 1, точка 4) для кремния ориентации <111> коэффициенты поглощения, преломления и отражения больше чем для кремния ориентации <100>.

Это имеет аналогичное объяснение, как и в случае исходных образцов: плоскости {111} обладают максимальной плотностью упаковки атомов, т.е. кремний ориентации <111> имеет более высокую ретикулярную плотность [6, 7], а, соответственно, в результате твердофазной рекристаллизации нарушенного слоя после БТО меньший деформационный потенциал и более плотный естественный окисел.

В максимуме поглощения с энергией 4.34 эВ показатель преломления кремния ориентации <100> незначительно больше на $\Delta n = 0,004$, чем для кремния ориентации <111>. Данный результат можно объяснить влиянием высокой концентрацией свободных носителей заряда на поверхности кремния в этом спектральном диапазоне [8].

Причем для спектральной области вблизи максимума коэффициента преломления с энергией 4.1 эВ наблюдается более значительная разница $\Delta n = 0,098$, а в максимуме поглощения с энергией 4.34 эВ разница по коэффициенту поглощения также растет и составляет $\Delta k = 0,077$. Исходя из этого следует, что спектральная область 3.59–4.67 эВ, определяемая работой выхода электронов с поверхности кремния, более информативно показывает различие оптических параметров кремния различной ориентации.

Исследование влияния уровня легирования кремния на его оптические характеристики на образцах КДБ-12 <100 > и КДБ-0,005 <100 >, имеющих одинаковую ориентацию и различную степень легирования, показало (см. рис. 2), что в области максимумов поглощения, соответствующих Γ -точке (точке сингулярности Ван Хова M1) центра зоны Бриллюэна (см. рис. 2, точка 2) и энергии выхода электронов с поверхности кремния 4.34 эВ (см. рис. 2, точка 4) для кремния с высокой концентрацией бора КДБ-0,005 <100> наблюдаются более низкие значения оптических параметров, чем для кремния КДБ-12 <100>. Аналогично - в области максимума коэффициента преломления, соответствующего энергии 3,32–3.33 эВ (см. рис. 2, точка 1).

Для слаболегированного кремния КДБ-12 <100 > это можно объяснить обеднением поверхностного слоя бором вследствие его диффузии к поверхности и последующего частичного ухода в окружающую среду при высоких температурах БТО. У кремния с высокой концентрацией примеси, несмотря на обеднение поверхностного слоя, деформация кристаллической решетки будет выше, т.к. имеется значительное

содержание точечных дефектов, а следовательно, оптические параметры оказываются ниже, чем у слаболегированного кремния.

Рост концентрации ионизированных акцепторов высоколегированного кремния КДБ-0,005 <100> при высоких температурах БТО приводит к увеличению и эффекту уширения поглощения в области Г- точки зоны проводимости, что объясняет смещение пика Г-точки к 3.51 эВ (см. рис. 2, точка 2, кривые c , h) [9].

Следует также отметить, что в области максимума коэффициента преломления с энергией 4.1 эВ для кремния с высокой концентрацией бора КДБ-0,005 <100> наблюдаются более высокие значения оптических параметров, чем для кремния КДБ-12 <100>. Так, в максимуме поглощения с энергией 4.34 эВ (см. рис. 2, точка 4) показатель преломления высоколегированного кремния больше на $\Delta n = 0,043$, чем у КДБ-12 <100>. Полученный результат можно объяснить тем, что в данном спектральном диапазоне имеет место более высокая концентрация свободных носителей заряда на поверхности кремния, приводящая к его диффузии в окружающую среду при высоких температурах нагрева. Это означает, что после БТО поверхностный слой обедняется свободными носителями заряда, а, следовательно, в соответствии с [8, 10] и должно иметь увеличение оптических характеристик кремния.

Для спектральной области вблизи максимума коэффициента преломления с энергией 3.32–3.33 эВ наблюдается следующее изменение оптических характеристик: $\Delta k = 0,143$, $\Delta n = 0,072$, $\Delta R = 0,006$. В тоже время в максимуме поглощения с энергией 4.48–3.51 эВ разница по коэффициенту поглощения более значительна ($\Delta k = 0,066$) нежели на энергии 4.34 эВ.

Это означает, что для оценки влияния уровня легирования кремния на его оптические характеристики наиболее информативен спектральный диапазон 3.32–4.34 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом спектральной эллисометрии исследовано влияние уровня легирования и ретикулярной плотности исходных кремниевых пластин на их оптические характеристики после быстрой термообработки.

Подтверждено влияние ретикулярной плотности кремния различной ориентации на его оптические характеристики после БТО. Установлено значительное уменьшение коэффициентов преломления и поглощения в центре зоны Бриллюэна для образцов кремния с высокой концентрацией бора после БТО по сравнению с низколегированным кремнием из-за более значительного обеднения поверхности кремния бором в первом случае в результате диффузионных процессов на границе кремний-двуокись кремния. В области пика максимума поглощения, соответствующего энергии выхода электрона с поверхности кремния, с энергией 4.34 эВ показатель преломления высоколегированного кремния становится выше чем у низколегированного кремния, что обусловлено высокой концентрацией свободных носителей заряда на поверхности кремния в этом спектральном диапазоне, приводящей к диффузии бора в окружающую среду при высоких температурах нагрева.

Установлено, что спектральная область 3.59–4.67 эВ, определяемая работой выхода электронов с поверхности кремния, более информативно показывает различие оптических параметров кремния различной ориентации, а для оценки влияния уровня легирования кремния на его оптические характеристики наиболее информативен спектральный диапазон 3.32–4.34 эВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Базовые технологические процессы изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем на кремнии. / Наливайко О.Ю., Солодуха В.А., Пилипенко В.А., Колос В.В., Белоус А.И., Липинская Т.И. и др. Турцевич А.С., редактор. Минск: Интегралполиграф. Том 1. - 2013. С. 703 стр
2. Солодуха В.А., Твердофазная рекристаллизация механически нарушенного слоя кремния при быстрой термообработке. / Солодуха В.А. [и др.] // Печат. Доклады Национальной академии наук Беларуси. - 2018. - Т.62, №3. - С.7. 6 стр.
3. Characteristic Features of Heating Semiconductor Silicon Structures during the Rapid Thermal Processing in the VLSI Technology. / V.Bondarev, [et al.] // High Temperature Material Process. - 2018. - Vol. 22, №1. - P. 1-6.
4. Толстой В. П., Введение в оптическую абсорбционную спектроскопию наноразмерных материалов / В. П. Толстой - Санкт-Петербург, изд. СОЛО. - 2014. - 21, 39-48 с.
5. Постников В. С., Оптическое материаловедение. / В. С. Постников. - Пермь, изд. Пермского национального исследовательского политехнического университета. - 2013. - 22-38 с.
6. Орлов А. М., Б. М. Костишко, А. А. Скворцов, Физические основы технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем / А. М. Орлов. - Ульяновск, УлГУ. - 2014. - 33-35 с.
7. Ворошилов Ю. В., В. И. Павлишин, Основы кристаллографии и кристаллохимии. Рентгенография кристаллов / Ю. В. Ворошилов. - Украина, ТОВ "КНТ". - 2011. - 80-84 с.
8. Кононенко В. В., Возбуждение электронной подсистемы кремния с помощью фемтосекундного лазерного облучения / В. В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника - 2012. - том 42, номер 10. - С. 925–930.
9. Пихтин А. Н., Край собственного поглощения полупроводниковых твердых растворов с прямой структурой энергетических зон / А. Н. Пихтин, Х. Х. Хегази // Физика и техника полупроводников. - 2009. - том 43, вып. 10. - С. 1301–1307.
10. Хируненко Л. И., Оптические свойства кремния с высоким содержанием бора / Л. И. Хируненко, Ю. В. Помозов, М. Г. Соснин // Физика и техника полупроводников. - 2013. - том 47, вып. 2 - С. 233–238.

КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИМПУЛЬСНОГО ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ: СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА

В. В. Паньков, Ю. С. Гайдук, Л. В. Махнач, Д.°В.°Ивашенко

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. V. Pankov (pankov@bsu.by)*

Разработан масштабируемый способ получения порошкообразного керамического материала в системе Cr-Si-Fe-Ca-Al-Cu-O для генерации импульсного инфракрасного излучения дальнего диапазона. Методами энергодисперсионного рентгеновского и рентгенофазового анализа установлено образование метастабильных фаз, расположенных на границах раздела зёрен, которые, скорее всего, участвуют в генерации излучения. Показано, что рассматриваемая керамика состоит из фазы оксида кремния и фаз на основе твёрдых растворов оксидов хрома и железа типа корунда. Оказалось, что эти фазы дополнительно включают метастабильные твёрдые растворы с катионами кальция, алюминия и меди. Проведенные испытания с первичным источником энергии свидетельствуют о возможности генерации импульсного инфракрасного излучения.

Ключевые слова: импульсное инфракрасное излучение; метастабильные твёрдые растворы; керамика; оксиды; энергодисперсионный рентгеновский анализ.

CERAMIC MATERIAL FOR PULSE INFRARED RADIATION: SYNTHESIS, MICROSTRUCTURE

V. V. Pankov, Yu. S. Haiduk, L. V. Machnach, D. V. Ivashenko

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. V. Pankov (pankov@bsu.by)*

A scalable method has been developed for producing powdered ceramic material in the Cr-Si-Fe-Ca-Al-Cu-O system for generating far-range pulsed infrared radiation generating. The energy dispersive X-ray and X-ray phase analysis established the formation of metastable phases located at the grain boundaries, which, most likely, participate in the generation of radiation. It is shown that the considered ceramics consists of a silicon oxide phase and phases based on corundum-type solid solutions of chromium and iron oxides. It turned out that these phases additionally include metastable solid solutions with calcium, aluminum, and copper cations. The tests carried out with a primary energy source indicate the possibility of generating pulsed infrared radiation.

Key words: pulsed infrared radiation; metastable solid solutions; ceramics; oxides; energy dispersive X-ray analysis.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из актуальных проблем является разработка эффективных методов генерации когерентного терагерцового или дальнего ИК-излучения. В этом диапазоне неприменимы хорошо разработанные физические принципы генерации оптического и СВЧ излучений [1]. Сегодняшние традиционные устройства ИК генерации являются равновесными источниками, поэтому у них очень низкая спектральная плотность энергии, резко снижающаяся с увеличением длины волны излучения. В этих устройствах плохо учитываются спектральные особенности поглощения лучистой энергии материалом, поскольку его невозможно достичь с равновесными излучателями. В целом, доступные источники когерентного терагерцового излучения являются маломощными, плохо перестраиваемыми и фактически покрывающими лишь отдельные узкие полосы частот. В этом отношении большие надежды возлагаются на полупроводниковые источники, которые уже хорошо зарекомендовали себя в оптическом инфракрасном диапазоне и в последние годы стали развиваться также в терагерцовом (дальнем ИК) диапазоне [2]. Так, открытие нового наноконпозиционного полупроводникового керамического материала позволило создать одну из самых интересных и перспективных на сегодняшний день технологий использования ИК-излучения дальнего диапазона [3]. Этот керамический материал, как оказалось, имеет широкое прикладное значение с точки зрения энергосбережения, медицины, машиностроения, для низкотемпературной стерилизации различных продуктов, медицинских инструментов, низкотемпературной сушки многих видов изделий, продукции сельского хозяйства и так далее. Однако для его получения сейчас используется маломасштабная гелиотехнология. Поэтому предлагаемые в данной статье модифицированные методы синтеза керамики и последующее получение из

нее большого спектра материалов с комплексом заданных свойств, под воздействием импульсного излучения, генерируемого самой керамикой, будут актуальными и открывают широкие перспективы для ее масштабного производства.

В случае практического использования нашего состава обеспечивается получение условий для неравновесной работы излучателей за счет специальной функциональной керамики, на гетерогенных границах которой происходит нелинейная передача энергии от первичного источника. Такая неравновесность дает практически полное использование энергии первичного источника, создавая максимальную энергоэффективность с получением нового качества. Очень важно, что предлагаемая технология, в отличие от традиционных, обеспечивает получение импульсного ИК-излучения с высокой плотностью энергии. Это изменяет характер взаимодействия излучения с веществом, позволяя за счет импульсов глубоко проникать излучению в материал. Причиной появления описанных эффектов, скорее всего, является образование метастабильных и аморфных фаз в виде нановключений на границах зёрен керамического материала. Недавние исследования ряда авторов показывают похожую возможность такой генерации импульсного излучения на основе оксидов [4]. Использование в данной работе неравновесных процессов, имеющих место при высокоэнергетической механохимической обработке с нагревом материала в ходе синтеза, позволяет получать метастабильные неравновесные фазы в керамике [5]. Установлено также, что в процессе трения скольжения в ходе высокоэнергетического механохимического воздействия происходит аморфизация поверхностных слоёв с диспергированием малых кристаллических областей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования был взят состав керамического материала в системе Cr-Si-Fe-Ca-Al-Cu-O в соответствии с патентом [6]. Этот состав находит применение для сушки продукции сельского хозяйства, для создания специальных полимерных композитных пленок, способных регулировать окружающий температурный режим, также он используется в медицине. В качестве исходных компонентов были использованы оксиды с квалификацией ч.д.а. Рентгенограммы порошкообразных образцов

записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием $Co_{K\alpha}$ -излучения ($\lambda=0,178896$ нм) и Ni-монохроматора. Сканирование вели в интервале углов $2\Theta = 10-90^\circ$. Микроструктура и концентрации составляющих элементов были изучены с применением микроскопа LEO 1455 VP с энергодисперсионным спектрометром Aztec Energy Advanced X-Max 80. Механохимическая обработка смеси порошков оксидов проводилась в водной среде со стальными мелющими телами. Последующие

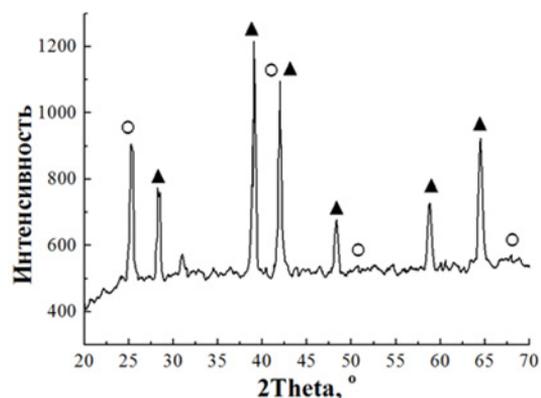


Рисунок 1. Рентгеновский спектр образца системы Cr-Si-Fe-Ca-Al-Cu-O, обожженного при 1300 °С (○ - фаза на основе SiO₂, ▲ - фаза на основе твердого раствора Fe₂O₃*Cr₂O₃)

термообработки осуществлялись в муфельной печи при температурах: 600, 800, 1100, 1300 °С. Соответственно, после каждой термообработки проводилось механо-химическое диспергирование реагирующей смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фазового состава показывает, что полученный материал включает в себя три главных компонента: фаза на основе оксида кремния SiO_2 со структурой кристобалита, фаза на основе оксида железа Fe_2O_3 со структурой гематита и фаза на основе оксида хрома Cr_2O_3 со структурой корунда (рис. 1).

Микроструктурные особенности полученного керамического порошка представлены на рис. 2. Установлено что продукт состоит из дисперсных частиц с размерами на уровне 0,2–0,5 мкм. СЭМ изображение в упругоотражённых электронах также позволяет идентифицировать присутствие нескольких фаз в порошке. Точный состав этих фаз был определён методом энергодисперсионного рентгеновского анализа. На рис. 2 представлены карты распределения элементов в рассматриваемом участке образца. Детальное их исследование показало наличие твёрдых растворов основных компонентов – оксидов кремния железа и хрома, в которых присутствуют катионы кальция, алюминия, магния и меди.

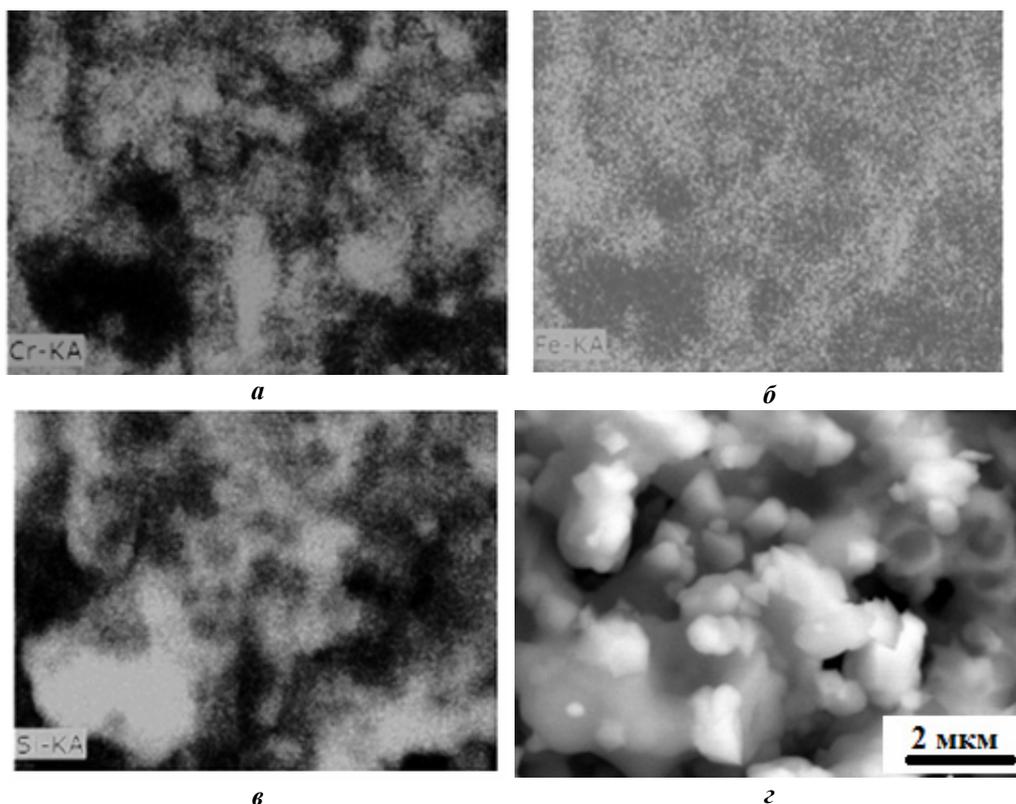


Рисунок 2. Карты распределения элементов на отдельном участке образца системы Cr-Si-Fe-Ca-Al-Cu-O, обожженного при 1300 °С. а) Cr, б) Fe, в) Si, г) – изображение рассматриваемого участка в упругоотражённых электронах

Ромбоэдрические оксиды хрома и железа корундового типа образуют между собой твёрдые растворы [7]. Можно заметить, что распределение катионов железа и хрома по разным фазам повторяет друг друга (рисунок 2, а, б). Это свидетельствует об образовании твёрдого раствора между ними в рассматриваемой керамике. Вместе с тем оксид кремния присутствует в образце в основном в тех местах, где наблюдается дефицит или отсутствие железа и хрома (рисунок 2 в). Таким образом полученные результаты показывают, что рассматриваемая керамика состоит из двух основных фаз – твёрдого раствора оксида хрома и железа, а также фазы на основе оксида кремния. Вместе с тем оказалось, что эти фазы включают в себя дополнительные катионы, то есть сами являются твёрдыми растворами. По данным EDX анализа алюминий присутствует, в основном в фазе богатой оксидом кремния, а кальций – в фазе твёрдого раствора $Fe_2O_3-Cr_2O_3$, поскольку концентрационное распределение кальция приблизительно совпадает с распределением хрома и железа. Вместе с тем было обнаружено избыточное, по сравнению с данными, относящимися к равновесному состоянию, содержание катионов кальция, алюминия, магния в данных двух фазах. То есть наблюдаются

составы твёрдых растворов, в которых вышеупомянутые катионы присутствуют в большем количестве, чем показано на диаграммах состояния. Такие факты являются свидетельством того, что здесь, как и предполагалось, имеет место образование определённой доли метастабильных фаз, особенно на границах зёрен. Например, в равновесии совсем отсутствует область гомогенности для рассматриваемого диапазона температур синтеза керамики в системе $Cr_2O_3-SiO_2$ [8]. Однако, фаза на основе SiO_2 включает довольно существенное количество хрома (рис. 3).

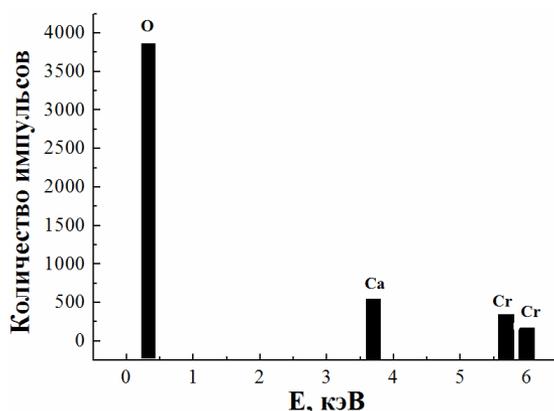


Рисунок 3. Схематическое изображение состава фазы на основе SiO_2

Изготовление устройства для получения импульсного ИК-излучения на основе рассматриваемой керамики было проведено в Институте материаловедения Академии Наук Узбекистана. Для этого полученный керамический порошок наносился на лампы накаливания, в которых имелся первичный источник излучения в виде спирали. Проведенные испытания установили совпадение технических характеристик разработанной керамики, с аналогичными характеристиками устройств, в которых рабочий слой был синтезирован по трудно масштабируемой гелиотехнологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе синтеза керамического материала в системе Cr-Si-Fe-Ca-Al-Cu-O использование высокоэнергетического диспергирования позволяет получить метастабильные фазы на границах зёрен керамики.

Установлено что основными фазами продукта реакции являются фаза на основе оксида железа Fe_2O_3 со структурой гематита и фаза на основе оксида хрома Cr_2O_3 со

структурой корунда. Состав метастабильных включений соответствует твёрдым растворам основных фаз и оксидов кальция алюминия, магния.

Проведённые испытания показали, что разработанная керамика может входить в состав устройств, генерирующих импульсное ИК-излучение.

Работа выполнена при финансовом содействии Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (договор Х22УЗБ-033).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Applications and Outlook for Electronic Terahertz Technology / Van der Weide D. // *Optics&PhotonicsNews*. – 2003. – Vol. 14. – № 4. – С. 48–53.
2. Синтез люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов твердофазным методом / Секачева А.Ю., Рунина К.И. // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2020. – Т. 34. – №4(227). – С. 80–82.
3. Фононный механизм преобразования в керамических материалах / Рахимов Р. Х., Ермаков В. П., Рахимов М. Р. // *Computational nanotechnology*. – 2017. – № 4. – С. 21–35.
4. Высокотемпературные радиопрозрачные керамические композиционные материалы для обтекателей антенн и других изделий авиационной техники / Ивахненко Ю.А., Варрик Н.М., Максимум В.Г. // *Труды ВИАМ*. –2016. –№5(41). –С. 36–43.
5. Новые методы модифицированной керамической технологии для синтеза функциональных наноструктурированных систем/ Паньков В.В., Ивашенко Д.В. // *Computational nanotechnology*. –2021. –Т. 8. –№ 2. –С. 18–23.
6. Patent № US 6,251,306 B1 Infrared radiation emitting / Rakhimov R. // Jun. 26, 2001
7. Crystal structure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ solid solutions with different Cr_2O_3 contents / Zhao Pengda; Zhao Huizhong; Yu Jun // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – Issue 2. – P. 1356–1361.
8. Thermochemical analysis and modeling of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ systems relevant to refractories / Besmann T.M., Kulkarni N.S. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 89. – Issue 2. – P. 638–644.

ГЕНЕРАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В КРЕМНИИ ТЕРАГЕРЦЕВЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Д. А. Подрябинкин¹, А. Г. Трафименко¹, А. Л. Данилюк¹,
И. В. Комиссаров¹, С. Л. Прищепа^{1,2}

¹) *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
П.Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,*

²) *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Каширское шоссе 31, 115409 Москва, Россия
e-mail: podryabinkin@bsiur.by*

Представлены результаты моделирования генерации электронов при воздействии ТГц импульсов длительностью 2–4 пс в приповерхностном слое кремния протяженностью 4,5 мкм. Показано, что для гармонического ТГц импульса длительностью 2 пс достигается концентрация электронов $10^{19}\text{--}10^{22}\text{ см}^{-3}$ при напряженности поля 10–12 МВ/см. Установлены закономерности влияния напряженности поля, периода и длительности гармонического ТГц импульса на динамику генерации электронов.

Ключевые слова: кремний; терагерцевый импульс; ударная ионизация; генерация электронов; осцилляции концентрации.

GENERATION OF CHARGE CARRIERS BY TERAHERTZ PULSES IN SILICON

D. A. Podryabinkin¹, A. G. Trafimenko¹, A. L. Danilyuk¹,
I. V. Komissarov¹, S. L. Prischepa^{1,2}

¹) *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Browka, 6, 220013 Minsk, Belarus*

²) *National Research Nuclear University "MEPhI" Kashirskoe highway 31, 115409 Moscow, Russia*

Corresponding author: D. A. Podryabinkin (podryabinkin@bsiur.by)

The simulation results of electron generation under the influence of THz pulses with a duration of 2-4 ps in a near-surface silicon layer with a length of 4.5 μm are presented. It is shown that for a harmonic THz pulse with a duration of 2 ps, an electron concentration of 10^{19} – 10^{22} cm^{-3} is achieved at a field strength of 10–12 MV/cm. The regularities of the influence of the field strength, the period and duration of the harmonic THz pulse on the electron generation dynamics are revealed.

Key words: silicon; terahertz pulse; impact ionization; electron generation; concentration oscillations.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования генерации носителей заряда в полупроводниках в поле электромагнитного излучения дальнего инфракрасного и терагерцевого (ТГц) диапазонов представляют существенный интерес для управления свойствами материалов, составляющих физическую основу при реализации сверхбыстродействующих электронных и оптоэлектронных устройств. Развитие этого направления стало возможным благодаря созданию источников когерентного ТГц излучения высокой интенсивности и развитию методов его детектирования [1, 2]. Большое распространение получили методы формирования ТГц импульсов при взаимодействии фемтосекундного лазерного излучения с различными материалами и структурами, например, медной фольгой [3], гетероструктурой CoFe/графен [4], нелинейным органическим кристаллом DSTMS [5].

Генерация неравновесных носителей заряда в кремнии ТГц импульсами существенно отличается от генерации электронно-дырочных пар фемтосекундным лазерным излучением в оптической области спектра. Энергия фотонов в ТГц диапазоне на два порядка меньше, чем в оптическом, поэтому основным механизмом генерации носителей заряда является ударная ионизация. Исследования генерации носителей заряда за счет ударной ионизации представляют не только фундаментальный интерес, но и имеют большое практическое значение при разработке материалов солнечных элементов с высокой эффективностью и чувствительных детекторов фотонов, для понимания физики разрушения диэлектриков фемтосекундными лазерными импульсами, генерации высших гармоник, активного управления ТГц волнами и приложений, таких как модуляторы ТГц диапазона [5]. Активно развивающимся направлением является создание оптических межсоединений для ИМС [6].

В данной работе приведены результаты моделирования генерации электронов ТГц импульсами в приповерхностной области p -Si протяженностью несколько мкм,

в которой коэффициент ударной ионизации и временная зависимость напряженности поля ТГц импульса не зависят от расстояния.

МОДЕЛЬ

Для расчета временной зависимости концентрации генерированных электронов проводимости в кремнии р-типа использовалось уравнение кинетики без учета процесса рекомбинации неравновесных носителей заряда по причине существенной разности временных масштабов процесса ударной ионизации и Оже-рекомбинации. Характерное время процесса рекомбинации в кремнии при ударной ионизации составляет порядка 10^{-6} – 10^{-7} с [5]. Исходя из предположения, что ТГц импульс имеет квазистационарный характер, скорость генерации электронов проводимости n определяется уравнением вида [7]:

$$\frac{dn}{dt} = \alpha_n n v_d, \quad (1)$$

где t – время, α_n и v_d – соответственно коэффициент ударной ионизации и дрейфовая скорость электронов, определяемые напряженностью электрического поля в импульсе. Коэффициент α_n определяется как число электронно-дырочных пар, генерируемых носителем заряда на единице длины траектории, и является весьма резкой функцией напряженности электрического поля E [7]. Для него справедливо следующее выражение, полученное на основе экспериментальных данных для кремния [7, 8]:

$$\alpha_n = \frac{qE}{\varepsilon_1} \exp \left[-\frac{E_1}{E(1 + E/E_p) + E_{кТ}} \right], \quad (2)$$

где ε_1 – пороговая энергия ударной ионизации, q – элементарный заряд, $E_{кТ}$, E_p , E_1 – пороговые электрические поля, при превышении которых начинают проявляться эффекты замедления носителей заряда за счет испускания тепловых и оптических фононов, а также ионизационных потерь соответственно.

Для электронов в Si, $\varepsilon_1=3,6$ эВ, $E_1=(1,4-1,95) \cdot 10^6$ В/см, $E_p=(1,07-2,384) \cdot 10^5$ В/см, $E_{кТ} = (0,975-1,38) \cdot 10^4$ В/см [8]. Величина α_n в кремнии при температуре 300 К в поле 10^6 В/см составляет порядка 10^5 см $^{-1}$.

При ударной ионизации распределение электронов по энергии характеризуется эффективной температурой T_e , превышающей температуру решетки T . Уравнение, определяющее температуру T_e , получается из условия равенства скорости поступления энергии в электронную подсистему от электрического поля и скорости, с которой эта энергия переходит из электронной подсистемы в решетку за счет испускания фононов [7]. В итоге дрейфовая скорость электронов v_d нелинейно зависит от напряженности поля, а также ряда других факторов. В данной работе мы используем выражение, полученное в [9] путем фиттирования экспериментальных данных для кремния:

$$v_d = \mu_0 E \left[1 + \frac{1}{(1/s) + (N_r/N)} + \frac{(E/E_a)^2}{(E/E_a) + g} + \left(\frac{E}{E_b} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (3)$$

где значения параметров: подвижность электронов $\mu_0=1400$ см 2 /В·с; $s=350$; $N_r = 3 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$; $E_a = 3,5 \cdot 10^3$ В/см; $g = 8,8$; $E_b = 7,4 \cdot 10^3$ В/см, N – концентрация леги-

рующей примеси. Скорость v_d насыщается в полях $E = (4-5) \cdot 10^4$ В/см до величины 10^7 см/с при $T = 300$ К [7].

Будем рассматривать приповерхностную область кремния, в которой напряженность поля $E(t)$ и коэффициент α_n можно считать не зависящим от расстояния z , т.е. форма ТГц импульса соответствует падающему излучению. Для кремния это справедливо для слоя протяженностью $\Delta z = 4,5$ мкм [5]. В последующих слоях толщиной Δz_{i+1} , напряженность поля меняется и пересчитывается согласно выражению $E_{i+1}(t,z) = E_i(t,z) [1 - \exp(-0,5\alpha\Delta z_{i+1})] / (0,5\alpha\Delta z_{i+1})$, где $E_i(t,z)$ – напряженность поля в предыдущем слое, α – коэффициент поглощения, i – номер слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты проводились для трех видов ТГц импульсов. Первый из них (модельный) длительностью 2 пс характеризуется наличием периодических колебаний с различным значением периода, $T_1 = 0,1-10$ пс, рис. 1 (вставка). Два других являются экспериментальными ТГц импульсами, полученными в работах [4] и [5], рис.4. В результате проведенных расчетов получены временные зависимости изменения концентрации генерированных электронов в кремнии р-типа (концентрация равновесных электронов 10^5 см⁻³, концентрация равновесных дырок $2,1 \cdot 10^{15}$ см⁻³) в приповерхностном слое в зависимости от максимальной напряженности поля E_m и периода модельного импульса, а также формы экспериментальных импульсов.

Результаты расчетов концентрации генерированных электронов для модельного ТГц импульса представлены на рис.1-3. Наблюдается достижение концентрации генерированных электронов равной концентрации равновесных дырок за время 1,2-1,5 пс, рис.1,2, затем рост на 3-7 порядков за оставшиеся 500-700 фс. Полученные временные зависимости концентрации генерированных электронов весьма чувствительны к изменению напряженности поля E_m . Так при уменьшении E_m с 12 до 10 МВ/см концентрация электронов падает в 250 раз, рис.1. Влияние роста напряженности поля в импульсе E_m в данном случае состоит в увеличении коэффициента ударной ионизации и, соответственно, скорости роста электронной концентрации. При постоянной E_m и варьировании периода ТГц импульса на зависимости $n(t)$ проявляются полки (области постоянной концентрации), временная протяженность, количество и соответствующая им концентрация электронов существенно зависят от периода импульса. Наиболее ярко выражены полки для значений периода импульса в области от 0,9 до 3 пс, рис.2. При уменьшении периода до 0,2 пс протяженность полков существенно падает, а их количество растет, рис.1. Дальнейшее снижение периода ведет к исчезновению полков. С ростом периода, наоборот, протяженность полков увеличивается, а их количество падает.

При $T_1 = 0,9-1,0$ пс возникает 4 полки, а при $T_1 = 2$ и 3 пс, уже только одна. Дальнейший рост периода до 5 пс ведет к исчезновению полки, также как при уменьшении периода. Однако при большом периоде (5 пс) в отличие от малого (0,1-0,2 пс) рост концентрации электронов в начальный промежуток времени порядка 500 фс существенно замедлен. Это можно объяснить формой импульса: при малом периоде его положительный фронт существенно круче, чем при большом. Такая динамика объясняется тем, что из-за уменьшения периода ТГц импульса скорость нарастания концентрации электронов не успевает заметно снизиться, что не дает формироваться полке, как при больших периодах. На рис. 3 приведена зависимость концентрации генерированных электронов в момент окончания импульса ($t = 2$ пс) в зависимости

от периода ТГц импульса при $E_m = 12$ МВ/см. Как видно, концентрация электронов является колебательной функцией периода, амплитуда которой существенно растет с ростом периода. Также с ростом периода резко увеличивается разность между максимальными и минимальными значениями электронной концентрации, рис.3. Это обстоятельство отражает характер изменения параметров полков на временной зависимости концентрации генерированных электронов.

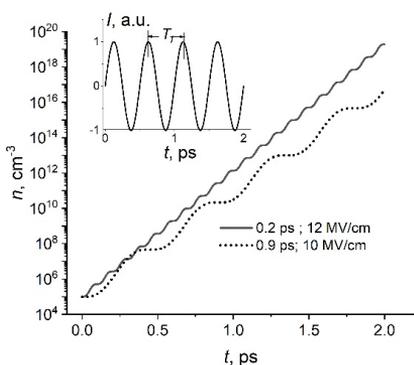


Рисунок 1. Временная зависимость концентрации генерированных электронов для модельного импульса при $T_1 = 0,2$ пс, $E_m = 12$ МВ/см и $T_1 = 0,9$ пс, $E_m = 10$ МВ/см. Вставка – вид модельного ТГц импульса

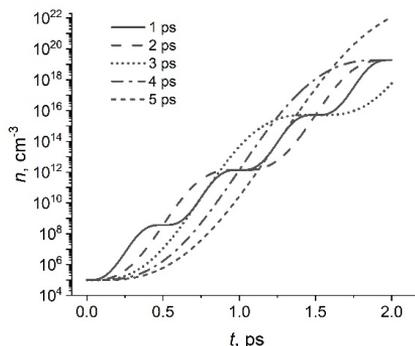


Рисунок 2. Временная зависимость концентрации генерированных электронов для модельного импульса при $T_1 = 1-5$ пс, $E_m = 12$ МВ/см

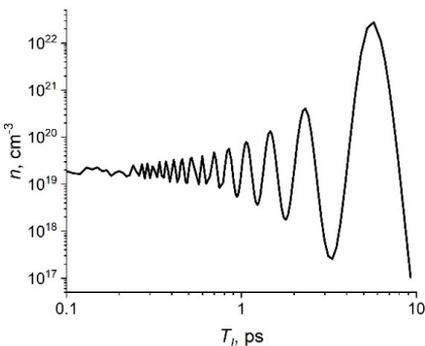


Рисунок 3. Зависимость концентрации генерированных электронов проводимости от периода ТГц модельного импульса при $t = 2$ пс, $E_m = 12$ МВ/см

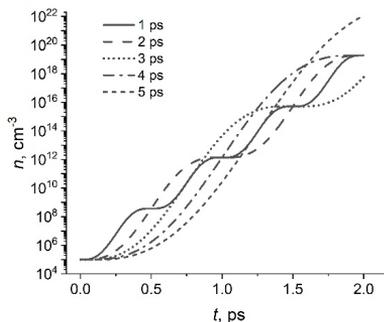


Рисунок 4. Вид ТГц импульсов из [4] (Pulse 1) и [5] (Pulse 2). Вставка - концентрация генерированных электронов: $E_m = 30$ МВ/см (Pulse 1), $E_m = 25$ МВ/см (Pulse 2)

Полученные зависимости $n(t)$ обусловлены тем, что скорость ударной ионизации определяется динамикой напряженности поля в импульсе. Области роста концентрации электронов соответствуют росту напряженности в импульсе. Полки возникают при падении мгновенной напряженности поля, когда значения α_n и v_d резко снижаются, но концентрация генерированных электронов не уменьшается, так как время

релаксации, определяемое процессом Оже-рекомбинации, составляет для Si в среднем 10^{-7} – 10^{-6} с, что существенно больше рассматриваемых промежутков времени, определяемых длительностью ТГц импульсов.

Для импульса из [4], приведенного на рис. 4 (Pulse 1), в рамках данной модели достижение $n = 10^{15}$ см $^{-3}$ происходит за время около 3 пс, а $n = 10^{19}$ см $^{-3}$ – за 4 пс, если величина $E_m = 30$ МВ/см. При этом на зависимости $n(t)$ отсутствуют полки, что обусловлено данной формой импульса, рис. 4 (вставка). Как показали проведенные расчеты, воздействие такого импульса идентично воздействию постоянного поля с напряженностью 3 МВ/см.

Для импульса из [5], приведенного на рис. 4 (Pulse 2), достижение концентрации генерированных электронов порядка 10^{19} см $^{-3}$ за 2 пс наблюдается, если величина E_m не менее 25 МВ/см, рис. 4 (вставка). При этом в рамках данной модели (выражения (1)–(3)) на временной зависимости концентрации электронов также отсутствуют полки, что не соответствует результатам, полученным в рамках используемой в [5] модели, в которой произведение $\alpha_n v_d$ (см. уравнение (1)) пропорционально квадрату энергии электронов. В уравнениях (1)–(3) для коэффициента ударной ионизации и дрейфовой скорости использованы выражения, соответствующие экспериментальным данным для кремния в рассматриваемом диапазоне изменения напряженности поля. Отличия, видимо, связаны с использованием различных выражений для произведения $\alpha_n v_d$. Так, в модели [5] отсутствует ограничение энергии электронов сверху с ростом напряженности поля и соответственно их дрейфовой скорости в отличие от используемого в данной работе выражения (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование генерации электронов при воздействии ТГц импульсов на *p*-Si. Рассмотрены импульсы, соответствующие экспериментальным данным, а также модельный гармонический импульс с различным периодом. Показано, что для экспериментальных импульсов достижение концентрации генерированных электронов порядка 10^{19} см $^{-3}$ за время 2–4 пс происходит при напряженности поля в импульсе не менее 25–30 МВ/см. Для модельных гармонических импульсов с периодом в диапазоне 0,1–5 пс и длительностью 2 пс концентрация электронов 10^{19} – 10^{22} см $^{-3}$ достигается при напряженности поля 10–12 МВ/см. Установлены особенности влияния периода модельного ТГц импульса на динамику роста концентрации генерированных электронов, состоящие в модификации областей постоянной концентрации (полок). Показано, что с уменьшением периода импульса протяженность полков уменьшается, а их число растет. Для периода менее 0,1 пс полки исчезают, а временная зависимость концентрации электронов вырождается в гладкую кривую. С ростом периода ТГц импульса увеличивается временная протяженность и снижается число полков, которые исчезают при достижении периода 5 пс. Полученные временные зависимости концентрации генерированных электронов объясняются зависимостью скорости ударной ионизации от динамики напряженности поля в импульсе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Vicario, C. GV/m Single-cycle terahertz fields from a laser-driven large-size partitioned organic crystal / C. Vicario, B. Monoszlai, C.P. Hauri // Phys. Rev. Lett. – 2014. – V. 112, Iss. 21. – P. 213901.
2. Observation of extremely efficient terahertz generation from mid-infrared two-color laser filaments / A.D. Koulouklidis [et al.] // Nat. Commun. – 2020. – V. 11, Article number 292.

3. Highly efficient generation of GV/m-level terahertz pulses from intense femtosecond laser-foil interactions / H.-Y. Lei [et al.] // *iScience*. – 2022. – V. 25, Iss. 5. – P. 104336.
4. Generation of THz transients in FeCo/graphene nanobilayers by femtosecond laser pulses / I.V. Komisarov [et al.] // 46th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz). 29 Aug.-3 Sept. 2021. – Chengdu, China. DOI: 10.1109/IRMMW-THz50926.2021.9567468.
5. Free-carrier generation dynamics induced by ultrashort intense terahertz pulses in silicon/ A.V. Ovchinnikov [et al.] // *Optics Express*. – 2021. – V. 29, No. 16. – P. 26093-26102.
6. Silicon photonics integrated circuits: a manufacturing platform for high density, low power optical I/O's / P.P. Absil [et al.] // *Optics Express*. – 2015. – Vol. 23, Iss. 7. – P. 9369-9378.
7. Sze, S.M. *Physics of Semiconductor Devices* / S.M. Sze, K.K. Ng. – John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, 2007. – 832 p
8. Thornber, K.K. Applications of scaling to problems in high-field electronic transport/ K.K. Thornber // *J. Appl. Phys.* – 1981. – V. 52, Iss. 1. – P. 279-290.
9. Scharfetter, D.L. Large-signal analysis of a silicon Read diode oscillator/ D.L. Scharfetter, H.K. Gummel // *IEEE Trans. Electron Devices*. – 1969. – V.16, Iss.1. – P. 64-77.

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТОРА С РАБОЧИМ ВЕЩЕСТВОМ «ИЗОЛЯТОР – СОБСТВЕННЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК – ИЗОЛЯТОР»

Н. А. Поклонский, И. И. Анিকেев, С. А. Вyrко

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

Предложена модель конденсатора с рабочим веществом «изолятор – собственный полупроводник – изолятор». В качестве примера рассмотрен слой собственного кристаллического кремния (*i*-Si) различной толщины, отделенный от металлических обкладок конденсатора тонкими слоями изолятора (поликристаллического алмаза). Удельный индуцированный электрический дипольный момент слоя кремния рассчитан как функция электрического напряжения на металлических обкладках для различных толщин слоя *i*-Si при температуре 300 К. Показано, что с увеличением напряжения на металлических обкладках и толщины *i*-Si величина его электрического дипольного момента монотонно увеличивается.

Ключевые слова: собственный полупроводник; нелегированный кремний; электрический дипольный момент конденсатора; трехслойная приборная структура.

DIPOLE MOMENT OF ELECTRIC CAPACITOR WITH WORKING SUBSTANCE “INSULATOR – INTRINSIC SEMICONDUCTOR – INSULATOR”

N. A. Poklonski, I. I. Anikeev, S. A. Vyrko

*Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: N. A. Poklonski (poklonski@bsu.by)*

A model of a capacitor with the working substance “insulator – intrinsic semiconductor – insulator” is proposed. As an example, a layer of intrinsic crystalline silicon (*i*-Si) of various thicknesses, separated from the metal plates of the capacitor by thin layers of insu-

lator (polycrystalline diamond), is considered. The specific induced electric dipole moment of silicon layer as function of the electric voltage on the metal plates is calculated for different thicknesses of the *i*-Si layer at temperature of 300 K. It is shown that the magnitude of the electric dipole moment of the *i*-Si increases monotonically with the voltage on the metal plates and the thickness of *i*-Si.

Key words: intrinsic semiconductor; undoped silicon; electric dipole moment of capacitor; three-layer device structure.

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическое и численное решение задачи о экранировании иона примеси сферически симметричным облаком подвижных зарядов противоположного знака в кристаллическом полупроводнике приведено в работах [1–3]. В [2] следуя [4] было отмечено, что концепция нелинейного экранирования может быть обоснована только в полупроводниковых системах, когда среднеквадратичные флуктуации энергии подвижных некомпенсированных зарядов меньше тепловой энергии (для невырожденных полупроводников) и меньше энергии Ферми для вырожденных полупроводниковых систем. В работе [3] исследовалось распределение потенциала в тонком слое полупроводника. При нелинейном экранировании внешнего электрического поля большой напряженности в полубесконечном полупроводнике может возникнуть стратификация экранирующего заряда: структура содержащая два и более пространственно разделенных разноименно заряженных слоя (т. е. чередующихся слоев электронов и дырок) [5, 6]. Также возможно возникновение трехслойной структуры плазмы «заряженный слой – электронейтральный слой – заряженный слой» в газовой плазме, расположенной в сильном электрическом поле между разноименно заряженными плоскими металлическими электродами [7]. Электрическая емкость и распределение электростатического потенциала по толщине тонкопленочного конденсатора (структура Al–Al₂O₃–Al) рассчитывались в [8]. Низкочастотный адмиттанс и угол сдвига фаз между током и напряжением в конденсаторе с рабочим веществом «изолятор – частично разупорядоченный кремний – изолятор» рассчитывались в [9]. Исследовалось влияние процесса спаривания электроактивных дефектов на хаотический электростатический потенциал на поверхности полупроводника [10], а также определялись условия сильной локализации двумерного электронного газа при наличии этого потенциала [11]. Таким образом, расчет электрофизических характеристик конденсатора с полупроводником, отделенным слоями диэлектрика от его металлических обкладок, все еще является актуальной задачей.

Цель работы — рассчитать наведенный электрический дипольный момент трехслойного конденсатора с рабочим веществом «изолятор – собственный полупроводник – изолятор» при выборе в качестве полупроводника нелегированного (собственного) кремния, а в качестве изолятора — поликристаллического алмаза.

КОНДЕНСАТОР И ЕГО ЭКВИВАЛЕНТНАЯ СХЕМА

Пусть пластина из собственного кристаллического полупроводника (*i*-Si) толщиной L_s и площадью боковой поверхности A находится посередине между металлическими обкладками плоского электрического конденсатора и отделена от них слоями изолятора (см. рис. 1, *a*). Конденсатор подключен к источнику постоянного электрического напряжения величиной U . Координатная ось x перпендикулярна поверхности пластины полупроводника, занимающего пространство $0 < x < L_s$, координатные

оси y и z параллельны поверхности пластины. Примем, что в одной части потенциал электростатического поля на поверхности пластины положителен $\varphi(x=0) = +\varphi_s/2$, а в другой — отрицателен $\varphi(x=L_s) = -\varphi_s/2$, тогда разность потенциалов, приложенная к полупроводнику, есть $U_s = \varphi(x=0) - \varphi(x=L_s) = \varphi_s$. Электроды расположены параллельно плоскости yz (так что распределение поля в пластине по координатам y и z будет симметричным). Экранирование внешнего электростатического поля обусловлено перераспределением электронов c -зоны и дырок v -зоны внутри i -Si.

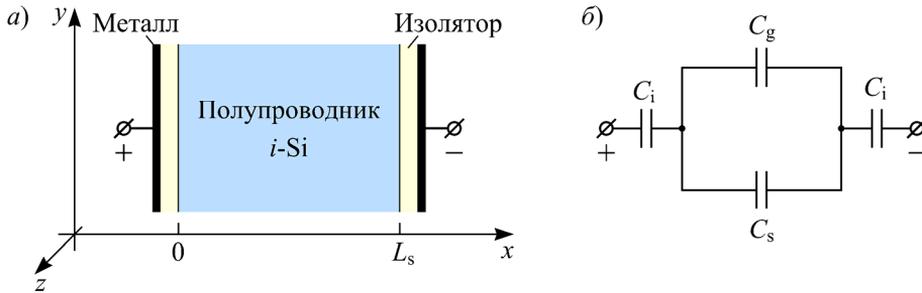


Рисунок 1. *а)* Поперечное сечение конденсатора с пластиной из собственного кристаллического полупроводника (i -Si) толщиной L_s и площадью A в плоскости yz ; от металлических обкладок полупроводник отделен слоями изолятора толщиной L_i . Поперек полупроводниковой пластины (вдоль оси x) создается разность электрических потенциалов двумя металлическими электродами, параллельными плоскости yz . *б)* Эквивалентная схема приборной структуры в отсутствие электрической проводимости слоя i -Si

Поскольку емкости диэлектрических прослоек C_i и полупроводника $C_s + C_g$ соединены последовательно (см. рис. 1, б), то заряд на каждой из них равен Q . (Активное сопротивление слоя полупроводника формально принято бесконечно большим.) Здесь $C_s + C_g$ — электрическая емкость полупроводника, $C_i = A\epsilon_i/L_i$ и $C_g = A\epsilon_s/L_s$ — геометрические емкости диэлектрика и полупроводника со статическими диэлектрическими проницаемостями $\epsilon_i = \epsilon_{ri}\epsilon_0$ и $\epsilon_s = \epsilon_{rs}\epsilon_0$, ϵ_{ri} и ϵ_{rs} — относительные диэлектрические проницаемости диэлектрика и кристаллической решетки полупроводника, $\epsilon_0 = 8.85$ пФ/м — электрическая постоянная, $C_s = C_s(U)$ — дифференциальная емкость полупроводника, $U (= U_{dc})$ — напряжение, создаваемое металлическими обкладками конденсатора на поверхности диэлектриков. Тогда падения напряжения на диэлектриках $U_i = Q/C_i$ и на полупроводнике $U_s = Q/(C_s + C_g)$ связаны с напряжением на конденсаторе U соотношением $U = 2U_i + U_s$. Подставим заряд Q на конденсаторе, выраженный через U_s и $C_s + C_g$, в U и получим значение напряжения на конденсаторе U , при котором падение напряжения на полупроводнике равно U_s :

$$U = U_s \frac{C_s + C_g + C_i/2}{C_i/2}. \quad (1)$$

Рассмотрим нелегированный (собственный) кристаллический полупроводник объемом V_s в котором содержатся электроны c -зоны (символ и индекс n) и дырки v -зоны (символ и индекс p) с концентрациями (см., например, [12, 13]):

$$n = \frac{1}{V_s} \int_0^\infty g_n f_n dE_n = n_c F_{1/2} \left(\frac{E_F^{(c)}}{k_B T} \right), \quad p = \frac{1}{V_s} \int_0^\infty g_p f_p dE_p = p_v F_{1/2} \left(\frac{E_F^{(v)}}{k_B T} \right), \quad (2)$$

где $g_n = V_s(2m_n)^{3/2}E_n^{1/2}/2\pi^2\hbar^3$ и $g_p = V_s(2m_p)^{3/2}E_p^{1/2}/2\pi^2\hbar^3$ — энергетические плотности состояний электронов c -зоны и дырок v -зоны; m_n , E_n и m_p , E_p — эффективные массы плотности состояний и кинетическая энергия электрона c -зоны и дырки v -зоны; $\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка; $f_n = \{1 + \exp[(E_n - E_F^{(c)})/k_B T]\}^{-1}$ и $f_p = \{1 + \exp[(E_F^{(v)} - E_p)/k_B T]\}^{-1}$ — функции распределения Ферми–Дирака для электронов и дырок; $E_F^{(c)} < 0$ и $E_F^{(v)} < 0$ — положение уровня Ферми, отсчитанное от дна c -зоны и потолка v -зоны; $-(E_F^{(c)} + E_F^{(v)}) = E_g > 0$ — ширина энергетической щели; k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; $n_c = 2(2\pi m_n k_B T)^{3/2}/(2\pi\hbar)^3$; $p_v = 2(2\pi m_p k_B T)^{3/2}/(2\pi\hbar)^3$; $F_{1/2}(\eta) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^\infty \sqrt{\chi} [1 + \exp(\chi - \eta)]^{-1} d\chi$ — интеграл Ферми–Дирака индекса 1/2.

Условие электронейтральности собственного полупроводника для $U = 0$, когда $E_F^{(c)}$ и $E_F^{(v)}$ не зависят от координаты x имеет вид:

$$n_i = p_i = [n_c p_v \exp(-E_g/k_B T)]^{1/2}, \quad (3)$$

где n_i и p_i определяются в (2).

Распределение плотности объемного заряда $\rho(x)$ дырок v -зоны $p(x)$ и электронов c -зоны $n(x)$ вдоль оси x при приложении к металлическим электродам (обкладкам) конденсатора внешнего электрического напряжения U с учетом (2) дается выражением:

$$\rho(x) = e[p(x) - n(x)] = e \left[p_v F_{1/2} \left(\frac{E_F^{(v)}(x)}{k_B T} \right) - n_c F_{1/2} \left(\frac{E_F^{(c)}(x)}{k_B T} \right) \right], \quad (4)$$

где e — элементарный заряд, $E_F^{(c)}(x) = E_F^{(c)} - e\phi(x)$ и $E_F^{(v)}(x) = -[E_g + E_F^{(c)}(x)]$ — положение уровня Ферми относительно дна c -зоны и потолка v -зоны в электростатическом поле с потенциалом $\phi(x)$.

Для невырожденного газа электронов c -зоны и дырок v -зоны, т. е. когда $E_F^{(v)}(x) < 0$, $|E_F^{(v)}(x)| > 3k_B T$ и $E_F^{(c)}(x) < 0$, $|E_F^{(c)}(x)| > 3k_B T$, функции распределения Ферми–Дирака переходят в функции распределения Максвелла–Больцмана. Тогда распределение плотности объемного заряда (4) по толщине полупроводниковой пластины принимает вид соотношения Шокли (см., например, [14, 15]):

$$\rho(x) = -2en_i \operatorname{sh} \left(\frac{e\phi(x)}{k_B T} \right), \quad (5)$$

где $p_i = n_i$ — концентрация дырок v -зоны (и равная ей концентрация электронов c -зоны) в нелегированном полупроводнике в отсутствие внешнего поля [когда $\phi(x) = 0$ для всех x] дается формулой (3).

Электростатический потенциал $\phi(x)$ в точке с координатой x внутри невырожденного i -Si с объемной плотностью индуцированного заряда $\rho(x)$ по (5) удовлетворяет уравнению Пуассона [12, 13]:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s} = \frac{2en_i}{\epsilon_s} \operatorname{sh} \left(\frac{e\phi(x)}{k_B T} \right), \quad (6)$$

где значение потенциала на поверхности полупроводника определяется граничными условиями $\phi(x=0) = +\phi_s/2$ и $\phi(x=L_s) = -\phi_s/2$.

Электрический дипольный момент полупроводниковой пластины, обусловленный невырожденным газом электронов c -зоны и дырок v -зоны с плотностью заряда $\rho(x)$ по (5), есть:

$$P_s = \iiint_{V_s} x \rho(x) dx dy dz = -2en_i A \int_0^{L_s} x \operatorname{sh}\left(\frac{e\varphi(x)}{k_B T}\right) dx, \quad (7)$$

где интегрирование ведется по объему $V_s = AL_s$; потенциал $\varphi(x)$ определяется из (6).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты проводились для следующих значений параметров рабочего вещества конденсатора: относительные диэлектрические проницаемости полупроводника (*i*-Si) $\epsilon_{rs} = 11.47$ и изолятора (пленка поликристаллического алмаза) $\epsilon_{ri} = 5.7$; абсолютная температура $T = 300$ К, ширина запрещенной зоны (энергетической щели) кремния $E_g = 1.12$ эВ, эффективные массы плотности состояний электронов *c*-зоны и дырок *v*-зоны полупроводника $m_n = 1.08m_0$ и $m_p = m_0$, где m_0 — масса электрона в вакууме, подвижности электронов *c*-зоны и дырок *v*-зоны $\mu_n = 1450$ см²/(В·с) и $\mu_p = 370$ см²/(В·с), толщины пластины (слоя) кремния $L_s = 10, 30, 100$ мкм, толщина изолятора $L_i = 5$ мкм.

На рис. 2 показана зависимость напряжения U_s на пластине из собственного кристаллического кремния от напряжения U , рассчитанная по формуле (1), которое создается внешним источником электрического напряжения на металлических электродах конденсатора для толщин полупроводника $L_s = 10, 30, 100$ мкм.

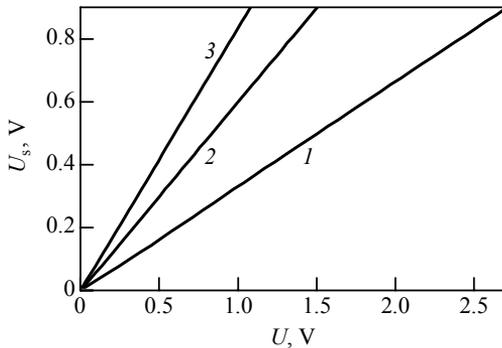


Рисунок 2. Зависимость напряжения U_s на полупроводнике (*i*-Si) от напряжения U на металлических электродах конденсатора; расчет по формуле (1) для толщин полупроводника L_s , мкм: 10 (кривая 1), 30 (2), 100 (3)

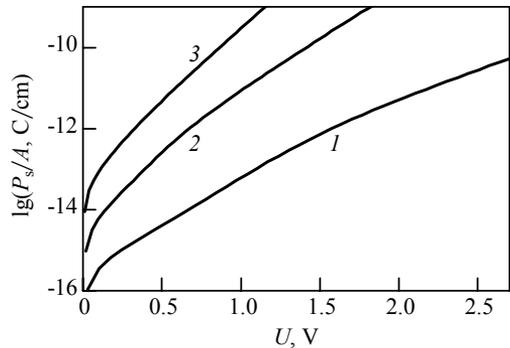


Рисунок 3. Зависимость удельного электрического дипольного момента $\lg(P_s/A)$ кремния *i*-типа от электрического напряжения U на электродах конденсатора; расчет по формуле (7) для толщин полупроводника L_s , мкм: 10 (кривая 1), 30 (2), 100 (3)

На рис. 3 представлены результаты вычислений логарифма отношения индуцированного электрического дипольного момента P_s в слое кремния *i*-типа к площади его поверхности A по формуле (7) при различных значениях напряжения U , создаваемого металлическими электродами конденсатора на поверхности диэлектрических прослоек, при толщинах полупроводника $L_s = 10, 30, 100$ мкм. Видно, что с увеличением толщины L_s слоя *i*-Si при прочих равных условиях величина удельного дипольного момента P_s/A увеличивается. Отметим, что величина удельного электрического дипольного момента $P_i/A = ed^2 N$ кремниевых туннельных $p^{++}n^{++}$ -диодов [16, 17], най-

денная из электрической емкости $C_V/A = \epsilon_r \epsilon_0/d$ диода при нулевом смещении $U = 0$, равна $P_t/A = 4.34 \cdot 10^{-12}$ Кл/см при концентрации основных примесей в p^{++} - и n^{++} -областях $N = 5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ [16] и $P_t/A = 4.8 \cdot 10^{-11}$ Кл/см при $N = 2 \cdot 10^{20}$ см⁻³ [17]. Из сравнения значений удельного дипольного момента P_t/A с расчетами P_s/A (см. рис. 3) видно, что, индуцируя дипольный момент P_s при увеличении внешнего постоянного электрического напряжения U , можно превзойти значения P_t .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развита модель конденсатора с рабочим веществом «изолятор – собственный полупроводник – изолятор». Полупроводниковый слой из кремния i -типа отделен от металлических обкладок конденсатора изолирующими прослойками из поликристаллического алмаза толщиной 5 мкм. Рассчитана зависимость электрического дипольного момента конденсатора от электрического напряжения на обкладках при температуре 300 К. Показано, что с увеличением напряжения на обкладках и/или толщины слоя i -Si величина удельного электрического дипольного момента увеличивается.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования Республики Беларусь и ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» Республики Беларусь.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Зайцев, Н.А. Об особенностях численного решения уравнения Томаса–Ферми для центрально-симметричного атома / Н.А. Зайцев, И.В. Матюшкин, Д.В. Шамонов // Микроэлектроника. – 2004. – Т. 33, № 5. – С. 372–378.
2. Поклонский, Н.А. Нелинейное экранирование иона легирующей примеси на металлической стороне фазового перехода Мотта в полупроводниках / Н.А. Поклонский, С.А. Вырко // ФТТ. – 2002. – Т. 44, № 7. – С. 1185–1189.
3. Ковалевская, Т.Е. О распределении потенциала в тонком слое полупроводника / Т.Е. Ковалевская, В.Н. Овсяк // ФТП. – 1996. – Т. 30, № 10. – С. 1739–1744.
4. Кудрин, Л.П. Статистическая физика плазмы / Л.П. Кудрин. – М.: Атомиздат, 1974. – 496 с.
5. Монахов, А.М. Квантовое экранирование электронно-дырочной плазмой в полупроводниках / А.М. Монахов, А.А. Рогачев // Чтения памяти А.Ф. Иоффе 1987–1988 / под ред. В.М. Тучкевича. – Л.: Наука, 1989. – С. 38–57.
6. Монахов, А.М. Об осцилляции электростатического потенциала в полупроводниках при экранировании внешнего электрического поля неравновесными носителями заряда / А.М. Монахов, А.А. Рогачев // ФТТ. – 1988. – Т. 30, № 4. – С. 1153–1160.
7. Фургель, И.А. Распределение заряда и структура неоднородной плазмы, находящейся между разноименно заряженными плоскостями / И.А. Фургель, М.М. Шапиро // ИФЖ. – 1993. – Т. 64, № 5. – С. 604–609.
8. Krupski, J. Interfacial capacitance / J. Krupski // Phys. Status Solidi B. – 1990. – Vol. 157, № 1. – P. 199–207.
9. Poklonski, N.A. Low-frequency admittance of capacitor with working substance “insulator–partially disordered semiconductor–insulator” / N.A. Poklonski, I.I. Anikeev, S.A. Vyrko // Devices and Methods of Measurements. – 2021. – Vol. 12, № 3. – P. 202–210.
10. Бондаренко, В.Б. Хаотический потенциал на поверхности компенсированного полупроводника в условиях самоорганизации электрически активных дефектов / В.Б. Бондаренко, А.В. Филимонов // ФТП. – 2015. – Т. 49, № 9. – С. 1223–1226.
11. Бондаренко, В.Б. Критерий сильной локализации на поверхности полупроводника в приближении Томаса–Ферми / В.Б. Бондаренко, А.В. Филимонов // ФТП. – 2017. – Т. 51, № 10. – С. 1372–1375.

12. Grundmann, M. The physics of semiconductors. an introduction including nanophysics and applications / M. Grundmann. – Cham: Springer, 2021. – xxxviii+890 p.
13. Поклонский, Н.А. Статистическая физика полупроводников / Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, С.Л. Поденок. – М.: КомКнига, 2005. – 264 с.
14. Shockley, W. Electrons and holes in semiconductors: with applications to transistor electronics / W. Shockley. – New York: R.E. Krieger Pub. Co., 1976. – xxiv+558 p.
15. Marshak, A.H. On the inappropriate use of the intrinsic level as a measure of the electrostatic potential in semiconductor devices / A.H. Marshak // IEEE Electron. Dev. Lett. – 1985. – Vol. 6, № 3. – P. 128–129.
16. Duschl, R. Epitaxially grown Si/SiGe interband tunneling diodes with high room-temperature peak-to-valley ratio / R. Duschl, O.G. Schmidt, K. Eberl // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 76, № 7. – P. 879–881.
17. Franks, V.M. An alloy process for making high current density silicon tunnel diode junctions / V.M. Franks, K.F. Hulme, J.R. Morgan // Solid State Electron. – 1965. – Vol. 8, № 3. – P. 343–344.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУР SiC/Si И Pt₂Si/SiC/Si

Н. В. Полонский, М. В. Лобанок, П. И. Гайдук

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Palonski.Mikita@yandex.by*

Проведены сравнительные исследования вольт-амперных характеристик барьерных структур Pt₂Si/SiC/Si и SiC/*n*-Si, изготовленных на высокоомном кремнии *n*-типа проводимости методом молекулярно-лучевой эпитаксии с последующими операциями осаждения слоев платины, термического отжига и формирования контактов. Получены обратные токи $\sim 1.5 \times 10^{-7}$ А и $\sim 1.5 \times 10^{-5}$ А соответственно для структур Pt₂Si/SiC/Si и SiC/*n*-Si. Из температурных зависимостей обратного тока определены значения величин потенциального барьера и барьера Шоттки в структурах SiC/Si и Pt₂Si/SiC/Si, которые составили 0.35 эВ и 0.685 эВ соответственно.

Ключевые слова: тонкие пленки; барьерные структуры, SiC/*n*-Si, Pt₂Si/SiC/Si, вольт-амперные характеристики, энергия активации.

COMPARATIVE STUDY OF BARRIER STRUCTURES SiC/Si AND Pt₂Si/SiC/Si

M. V. Palonski, M. V. Lobanok, P. I. Gaiduk

*Department of Physical electronics and nanotechnology, Belarusian State University, Belarus
Corresponding author: M. V. Palonski (Palonski.Mikita@yandex.by)*

A comparative study of the current-voltage characteristics of Pt₂Si/SiC/Si and SiC/*n*-Si barrier structures fabricated on high-resistance *n*-type conductivity silicon by molecular beam epitaxial with subsequent operations of platinum layer deposition, thermal annealing and contact formation was performed. The reverse currents $\sim 1.5 \times 10^{-7}$ A and $\sim 1.5 \times 10^{-5}$ A were obtained for the Pt₂Si/SiC/Si and SiC/*n*-Si structures, respectively. The potential barrier and Schottky barrier values in the SiC/Si and Pt₂Si/SiC/Si structures, which were

0.35 eV and 0.685 eV, respectively, were determined from the temperature dependences of the reverse current.

Key words: thin films; barrier structures; SiC/*n*-Si; Pt₂Si/SiC/Si; current-voltage characteristics; activation energy.

ВВЕДЕНИЕ

Гетероструктуры SiC/Si перспективны для изготовления высоковольтных полупроводниковых приборов, обладающих повышенной температурной, химической и радиационной стойкостью [1]. В частности, вертикальные диодные структуры SiC/Si можно использовать в качестве силовых выпрямляющих диодов, газовых датчиков в агрессивных средах и МЭМС-структурах [2–4]. Важным условием функционирования диодных структур на основе SiC является создание надежных контактов. Особый интерес вызывают барьерные контакты Шоттки к слоям SiC на основе силицидов платины, которые вместе с хорошими выпрямляющими свойствами способны выдерживать жесткие условия эксплуатации [5]. В вертикальной диодной конфигурации барьер силицид/SiC включен последовательно с гетероструктурой SiC/Si, которая также может быть барьерной. Так, в работе [6] сообщалось, что гетеропереход SiC/*n*-Si является невыпрямляющим. В то же время в работе [7] авторы при исследовании вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур SiC/*n*-Si сообщали о выпрямляющих свойствах. Поэтому для разработки вертикальных диодных структур на основе силицид/SiC/Si необходима информация об электрофизических свойствах не только структуры силицид/SiC, но и гетероперехода SiC/Si. В настоящем сообщении приведены результаты сравнительных исследований ВАХ структур SiC/Si и Pt₂Si/SiC/Si.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных подложек использованы высокоомные пластины кремния *n*-типа проводимости с ориентацией поверхности вдоль (111). Структура SiC/Si выращивалась методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Толщина слоев SiC составляла 100 нм. Легирование *n*-типа проводимости слоев SiC определялось термозондом. Затем исходная структура разделялась на два образца. Все образцы перед нанесением металлов очищались в пятипроцентном растворе плавиковой кислоты.

На лицевую сторону (поверхность SiC) первого образца наносились слои Pt толщиной 23 нм. После этого проводился отжиг при 350 °С в инертной среде в течение 10 минут. Следующим этапом на лицевой стороне формировались контакты методом фотолитографии и селективного травления в растворе HF:HNO₃ в пропорции 1:3. На заключительном этапе, на обратной стороне (поверхность Si) первого образца наносилась галлий-алюминиевая паста.

Для исследования электрофизических характеристик гетероперехода SiC/*n*-Si, на тыльную и обратную сторону второго образца наносились слои Al толщиной 30 нм. Следующим шагом проводился отжиг при 350 °С в окисляющей среде (O₂) в течение 10 минут. Затем формировались контакты методом фотолитографии и селективного травления в растворе HNO₃:H₂O:H₃PO₄ в пропорции 1:5:20.

Для измерений ВАХ при различных температурах прибор ИППП-1 был снабжен системой подогрева элементом Пельтье до температуры 100 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

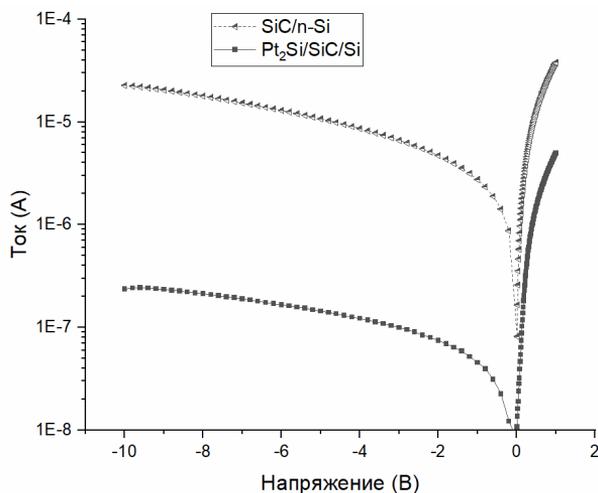


Рисунок 1. ВАХ структур $Pt_2Si/SiC/Si$ и $SiC/n-Si$

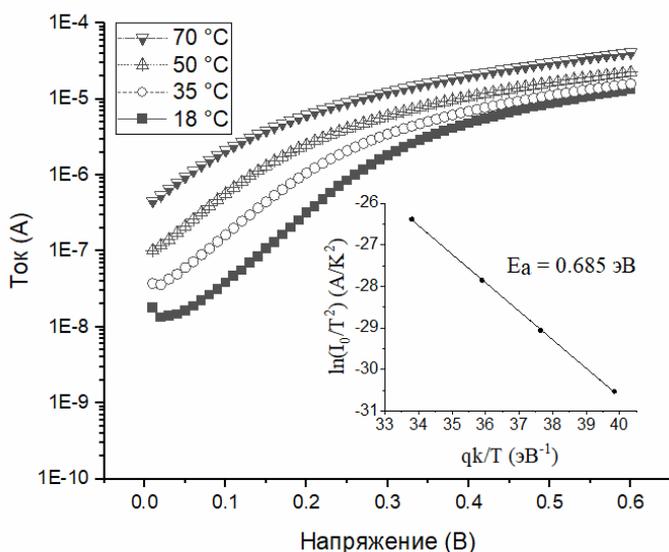


Рисунок 2. Типичная ВАХ структур $Pt_2Si/SiC/Si$ при различных температурах измерения. Вставка показывает зависимость обратного тока, деленного на температуру в квадрате, от температуры

На рис. 1 представлены ВАХ структур $Pt_2Si/SiC/Si$ и $SiC/n-Si$, измеренные при комнатной температуре. Видно, что кривые ВАХ выпрямляющие для обоих типов структур. Данное поведение кривых устанавливает, что в структуре $Pt_2Si/SiC/Si$ и $SiC/n-Si$ есть область пространственного заряда. Можно также заметить, что значения обратных токов у структуры $Pt_2Si/SiC/Si$ приблизительно на два порядка меньше, чем у $SiC/n-Si$. Для более детального исследования потенциального барьера и барьера Шоттки, анализировались энергии активации обеих структур.

На рис. 2, 3 показаны типичные значения ВАХ структур $Pt_2Si/SiC/Si$ и $SiC/n-Si$ при температурах от 18 до 70 °C. Линейные участки ВАХ были аппроксимированы с помощью формулы Родерика [8].

Температурные зависимости величин обратного тока (I) и параметра (I/T^2) (рис. 2, 3) демонстрируют существенные различия величины энергии активации обоих типов структур.

В случае $Pt_2Si/SiC/Si$ величина энергии активации равняется высоте барьера Шоттки. В случае $SiC/n-Si$, значение энергии активации характеризует величину потенциального барьера на стороне Si. Из сравнительного анализа результатов измерения параметров барьера Шоттки и потенциального барьера можно сделать вывод, что влияние барьера Шоттки на ВАХ структуры $Pt_2Si/SiC/Si$ является преобладающим, тогда как вклад потенциального барьера контакта $SiC/n-Si$ незначителен.

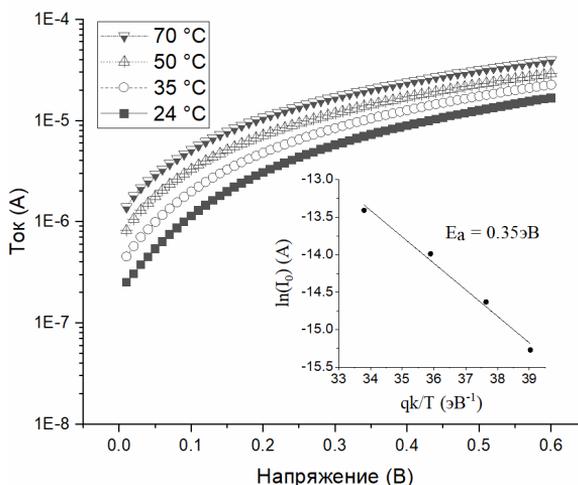


Рисунок 3. Типичная ВАХ гетероперехода $SiC/n-Si$ при различных температурах измерения. Вставка показывает зависимость обратного тока от температуры

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформированы структуры $Pt_2Si/SiC/Si$ и $SiC/n-Si$. Результаты вольт-амперных характеристик указывают на выпрямляющие свойства в сформированных структурах. В результате измерений структуры $Pt_2Si/SiC/Si$ и SiC/Si Обратные токи при комнатной температуре у структур $Pt_2Si/SiC/Si$ и $SiC/n-Si$ были получены $\sim 1.5 \times 10^{-7} A$ и $\sim 1.5 \times 10^{-5} A$ соответственно. На основании температурной зависимости токов насыщения структур $Pt_2Si/SiC/Si$ и SiC/Si были рассчитаны энергии активации. В случае $Pt_2Si/SiC/Si$ значение энергии активации составляла ~ 0.685 эВ соответствующей барьеру Шоттки. Для структуры SiC/Si значение энергии активации составляла ~ 0.35 эВ, что соответствовало величине потенциального барьера на стороне Si.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены в рамках проекта T22-030 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (№ ГР 20221052), а также, частично, проекта государственной программы научных исследований Фотоника и электроника для инноваций (проект 3.1.2, № ГР 20212702).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. 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.
2. Chung, G.S. Electrical characterization of Au/3C-SiC/n-Si/Al Schottky junction / G.S.Chung, K.S.Kim, F.Yakuphanoglu// Journal of Alloys and Compounds. - 2010. - vol.507. - p.508-512.
3. Bourenane, K. Electrical properties of Schottky diode Pt/SiC and Pt/porous SiC performed on highly resistive p-type 6H-SiC / K. Bourenane, A. Keffous, G. Nezza. //Vacuum. - vol. 81. - № 5. -p. 663-668.
4. Shenoy, P.Vertical Schottky Barrier Diodes on 3C-SiC Grown on Si / P.Shenoy, A.Moki, B. J.Baliga, D.Alok, K.Wongchotigul, M.Spencer //IEEE International Elecctr on Devices Meeting. - 1994. - p.

5. Shenai, K. Optimum semiconductors for high-power electronics / K. Shenai, R. S. Scott, B. J. Baliga//IEEE Transactions on Electron Devices. - №36 – vol.9– p 1811-1823.
6. Carrier transport mechanisms of p-SiC/n-Si hetero-junctions/ Su J. [et al.] // Solid State Sciences . — 2014. — V.13. —p. 434-437
7. Effects of interface state charges on the electrical properties of Si/SiC heterojunctions / Liang J. [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2014. — V. 105, № 151607. —p.1—3.
8. Rhoderick E.H., Williams R.H. Metal-Semiconductor Contacts. – Oxford: Clarendon Press. – 1988.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОМЕТРОВЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ SiGe ПОСЛЕ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

С. Л. Прокопьев, В. А. Зайков

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

Методами измерения вольтамперных характеристик обнаружено, что после воздействия импульсов длительностью 80 нс лазерного излучения на длине волны 0,69 мкм с плотностью энергии 0,82–1,4 Дж/см² на поликристаллические слои Si/SiGe толщиной 230–270 нм, наблюдается увеличение силы прямого тока в указанных слоях.

Ключевые слова: поликристаллические слои Si/SiGe; импульсное лазерное облучение; вольтамперные характеристики; барьерная структура.

ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF POLY-SiGe BASED DEVICE STRUCTURES AFTER PULSED LASER IRRADIATION

S. L. Prakopyeu, V. A. Zaikov

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: S. L. Prakopyeu (prokopyev@bsu.by)*

Using methods of current-voltage characteristics measurement, it was found the current increase in the polycrystalline 200–300 nm thick SiGe layers after pulsed laser irradiation (80 ns pulse duration at a wavelength of 0.69 μm) and an energy density of 0.82–1.4 J/cm².

Key words: polycrystalline Si/SiGe layers; pulsed laser annealing; current-voltage characteristics, barrier structure.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка полупроводниковых приборных структур для применения в качестве фотоприемных структур в ИК-области является актуальной в настоящее время [1]. В частности, ведется поиск новых подходов к формированию таких структур на основе элементов IV группы [2]. С другой стороны отметим, что импульсное воздействие на полупроводниковые структуры используется для контролируемого изменения их электрофизических свойств [3]. В данной работе представлены результаты электрофизических исследований воздействия наносекундного лазерного излучения на поликристаллические слои SiGe.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходными подложками для формирования структур Si/SiGe служили пластины кремния ориентации (001). Методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) при температуре 470 и/или 500 °С на пластинах кремния выращивался слой SiGe толщиной 230–270 нм. Импульсная лазерная обработка (ИЛО) слоев SiGe проводилась с использованием рубинового лазера на длине волны 0,69 мкм с плотностью энергии 0,82–1,4 Дж/см². Длительность лазерных импульсов составляла 80 нс. Электрофизические исследования проводились методами измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) с использованием прецизионного анализатора полупроводниковых приборов Hewlett-Packard HP4156В. Для проведения измерений на исследуемые образцы наносились контакты из серебряной пасты. На рис. 1 схематически представлено расположение контактов на исследуемых образцах.

На нижнюю сторону подложки Si (1) и на рабочую поверхность слоя SiGe (2) наносили по две контактных площадки. Измерения их вольтамперных характеристик (ВАХ) (а именно пары контактных площадок, расположенных на одной стороне образца (т.е. пары 3 и/или 4) проводились для контроля качества нанесения контактных площадок.

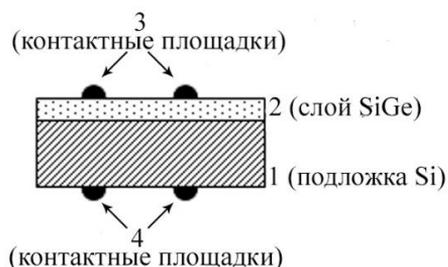


Рисунок 1. Структура на основе слоев SiGe для электрофизических измерений

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2–4 представлены результаты исследований электрофизических свойств приборных структур с поликристаллическими слоями SiGe после ИЛО. Типичные вольтамперные характеристики структуры, выращенной ХОГФ при $T = 500$ °С, представлены на рис. 2, 3. Данная структура подвергалась воздействию ИЛО с плотностью энергии 1,2 Дж/см². Выбор указанной величины плотности энергии ИЛО обусловлен тем, что по результатам исследований методом растровой электронной микроскопии (не показано) установлено, что плотность энергии ИЛО, равная 1,2 Дж/см², является предпочтительной для формирования гладкой поверхности поликристаллического слоя SiGe. При этом на поверхности такой структуры достигается пренебрежимо малое количество неоднородностей.

Как видно из рис. 2, 3, формируется типичная барьерная структура (рис. 2, кривая 2). Также видно, что контакты к структуре были омическими и не вносили дополнительных искажений ВАХ (рис. 2, кривая 1).

Вольтамперные характеристики, представленные на рис. 4, были получены на структурах, выращенных методом ХОГФ при температуре 470 °С. ИЛО структур проводилась при плотности энергии ИЛО: 0,82 Дж/см²; 0,98 Дж/см²; 1,2 Дж/см²; 1,4 Дж/см².

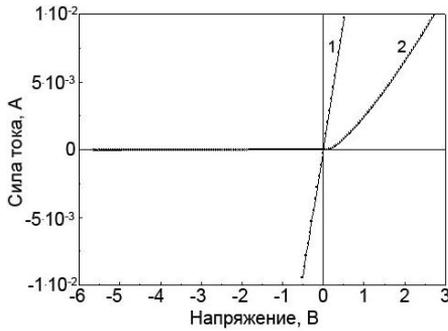


Рисунок 2. Вольтамперная характеристика контактных областей (1) структуры с поликристаллическими слоями SiGe и ее вольтамперная характеристика (2). $T_{\text{ХОГФ}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность энергии ИЛО $1,2 \text{ Дж/см}^2$

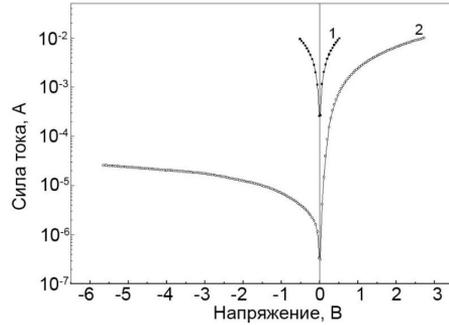


Рисунок 3. Вольтамперные характеристики в логарифмических координатах. $T_{\text{ХОГФ}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность энергии ИЛО $1,2 \text{ Дж/см}^2$

Как следует из анализа ВАХ (рис. 4), в этом случае также формируется типичная барьерная структура. Следует отметить, что ИЛО практически не влияет на вид обратных ветвей ВАХ, однако из анализа прямой ветви ВАХ, можно сделать вывод, что с увеличением плотности энергии ИЛО наблюдается увеличение силы тока.

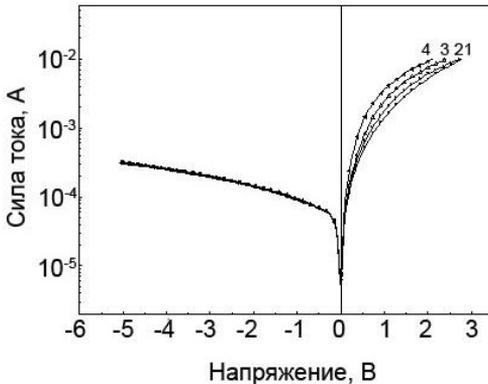


Рисунок 4. Вольтамперные характеристики в логарифмических координатах. $T_{\text{ХОГФ}} = 470 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность энергии ИЛО: 1 – $0,82 \text{ Дж/см}^2$; 2 – $0,98 \text{ Дж/см}^2$; 3 – $1,2 \text{ Дж/см}^2$; 4 – $1,4 \text{ Дж/см}^2$

Так увеличение плотности энергии ИЛО с $0,82$ до $1,4 \text{ Дж/см}^2$ приводит к увеличению силы прямого тока в $1,77$ раза при напряжении 2 В . Обратный ток в данном диапазоне плотности энергии ИЛО практически не изменяется (в $1,03$ раза, при напряжении -4 В). Это можно объяснить протеканием процессов рекристаллизации слоев при ИЛО, сопровождаемых уменьшением концентрации активных рекомбинационных центров и, в целом, улучшением структурного качества исследуемых слоев при ИЛО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Импульсное наносекундное лазерное воздействие на поликристаллические слои Si/SiGe при увеличении плотности энергии от $0,82$ до $1,4 \text{ Дж/см}^2$ приводит к увеличению силы тока в прямом направлении в $1,77$ раза при напряжении 2 В , что следует

из измерения вольтамперных характеристик в диапазоне напряжений 0–3 В. Мы полагаем, что данный эффект обусловлен плавлением и последующей кристаллизацией поликристаллических слоев SiGe при импульсной лазерной обработке, которая, в целом, способствует повышению структурной однородности слоев SiGe.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Photodetectors: Devices, Circuits and Applications / Ed. by S. Donati. – New York: John Wiley & Sons, 2020. – 464 p.
2. Silicon–germanium receivers for short-wave infrared optoelectronics and communications / D. Benedikovic [et al.] // Nanophotonics. – 2021. – Vol. 10, № 3. – P. 1059–1079.
3. N-type heavy doping with ultralow resistivity in Ge by Sb deposition and pulsed laser melting / C. Carraro [et al.] Appl. Surf. Sci. – 2020. – Vol. 509. – P. 145229 (1-7).

ПРОБЛЕМЫ ВЫРАЩИВАНИЯ ТРУБЧАТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ ДЛЯ НЕПЛАНАРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ СИЛОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

А. И. Простомолотов¹, Н. А. Вerezub¹, Т. Т. Кондратенко²

¹⁾ *Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, пр. Вернадский 101/1,
119526 Москва, Россия, e-mail: aprosto@inbox.ru*

²⁾ *Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, пр. Ленинский 53,
119991 Москва, Россия, e-mail: vkrkt@yandex.ru*

Анализируются процессы термомеханики применительно к существующему и хорошо отлаженному процессу выращивания методом Чохральского поликристаллических сильно дислокационных кремниевых труб большого диаметра для эпитаксиальных реакторов. Отмечается, что для выращивания трубчатых малодислокационных монокристаллов кремния малого диаметра требуется существенная модернизация стандартного теплового узла, которая в данной работе реализуется применительно к установке «РЕДМЕТ-10» для метода Чохральского. С помощью компьютерного моделирования рассчитываются процессы термомеханики в такой модернизированной установке. Характеризуются параметры выращенных трубчатых монокристаллов кремния, оценивается их пригодность для изготовления силовых полупроводниковых приборов по непланарной технологии.

Ключевые слова: монокристалл; кремний; трубы; моделирование; теплообмен.

PROBLEMS OF GROWING TUBULAR SILICON SINGLE CRYSTALS FOR NON-PLANAR POWER ELECTRONICS TECHNOLOGIES

A. I. Prostormolotov¹, N. A. Verezub¹, T. T. Kondratenko²

¹⁾ *Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Vernadskii av. 101/1,
119526 Moscow, Russia,*

²⁾ *Lebedev Physical Institute. RAS, av. Leninsky 53, 119991 Moscow, Russia
Corresponding author: A. I. Prostormolotov (aprosto@inbox.ru)*

The processes of thermal mechanics are analyzed in relation to the existing and well-established process of growing polycrystalline highly dislocation silicon tubes of large diameter for epitaxial reactors by the Czochralski method. It is noted that the growth of tubular low-dislocation silicon single crystals of small diameter requires a significant modernization of the standard thermal unit, which is implemented in this work in relation to the «REDMET-10» installation for the Czochralski method. With the help of computer simulation, thermomechanical processes are calculated in such a modernized installation. The parameters of the grown tubular silicon monocrystals are characterized, and their suitability for the manufacture of power semiconductor devices using nonplanar technology is assessed.

Key words: single crystal; silicon; pipes; modeling; heat exchange.

ВВЕДЕНИЕ

Первые практические применения метода Чохральского показаны для высокоскоростного выращивания кремниевых труб большого диаметра [1]. Недостатком таких ростовых процессов являются остаточные напряжения в трубе. При изготовлении на ее основе кремниевого реактора путем сварки или пайки отдельных составных частей последние испытывают локальные температурные воздействия в области места сварки, что приводит к появлению вторичных остаточных термических напряжений. Присутствие напряжений затрудняет механическую обработку труб, снижает их ресурс работы.

В [2] исследовались поля температур и напряжений в таких кремниевых трубах, выращиваемых в тепловом узле установки «ЕКZ-1600 ЭЛМА». Математическая модель для определения распределения температур в выращиваемой трубе (внутренний диаметр $r_1 = 145$ мм, внешний – $r_2 = 155$ мм) соответствует геометрии реальной установки. Для сравнения полученных данных проведено моделирование распределения температур в трубе с иной геометрией ($r_1 = 75$ мм, $r_2 = 155$ мм). Известные максимальные значения термоупругих напряжений в монокристаллах кремния: в небольших по диаметру кристаллах составляют единицы МПа: 200 мм кристаллах от 13.4 до 16.2 МПа [3]. Для труб 1 и 2 максимальные значения достигаются вблизи фронта кристаллизации (ФК) и составляют 23.1 и 30.9 МПа, соответственно. Затем, на расстоянии 1–2 см, величина напряжений существенно снижается и далее равна не более 1 МПа. Можно предположить, что термоупругие напряжения такой величины вблизи ФК, превышающие предел прочности кремния, способны вызывать образование трещин в выращиваемых трубах.

МОДЕРНИЗАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫРАЩИВАНИЯ ТРУБЧАТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ МАЛОГО ДИАМЕТРА

В последнее время актуальными стали разработки непланарных технологий на основе монокристаллических труб кремния малого диаметра, предназначенных для изготовления на их основе мощных силовых полупроводниковых приборов [4]. Для преодоления недостатков метода Степанова было предложено выращивать трубчатые монокристаллы кремния методом Чохральского. Выращивание труб малого диаметра (35 мм) сопряжено со значительными трудностями. В [5] использован специально модернизированный тепловой узел ростовой установки «РЕДМЕТ-10». В его стандартную конструкцию были внесены существенные изменения, при этом особенностями ростового процесса являются использование полой цилиндрической мо-

нокристаллической затравки, перераспределение основного теплового потока к расплаву от дна тигля, вращение в одну сторону тигля и трубчатой затравки. Была изготовлена дополнительная графитовая оснастка для теплового узла ростовой установки «РЕДМЕТ-10» (рис. 1), которая позволяет стабильно выращивать полый цилиндрический монокристалл на цилиндрическую затравку.

Устройство для выращивания полых цилиндрических монокристаллов кремния включает вакуумную камеру (на рис. 1 не показана), в которой размещен тепловой узел. Тепловой узел содержит цилиндрический резистивный нагреватель 1, в полости которого размещен полый цилиндрический держатель 2. В верхней части держателя 2 размещен кварцевый плавильный тигель 3 для кремниевого расплава, имеющий плоское дно. Под дном установлена графитовая диафрагма 4. В нижней части стенки держателя 2 выполнены прорези 5. Параллельно поверхности кремниевого расплава расположен нижний торец полый цилиндрической затравки 6 монокристалла кремния, верхний торец которой закреплен в подвесе 7 механизма вертикального перемещения и вращения (на чертеже не показан). Верхний торец затравки 6 закрыт теплоизоляционным материалом – углеволокном. Тигель 3 экранирован по боковой поверхности с помощью конусного экрана 8. Держатель 2 закреплен на платформе, установленной на цилиндрическом полом водоохлаждаемом штоке 9, соединенном с механизмом вертикального перемещения и вращения (на чертеже не показан). Дно тигля 3 находится на расстоянии 50–80 мм от поверхности платформы. Нагреватель 1, держатель 2, тигель 3, диафрагма 4, затравка 6, экран 8 и шток 9 установлены симметрично относительно общей центральной оси вращения [6]. Сохранен стандартный нагреватель диаметром 160 мм.

В измененной схеме [7] уменьшен диаметр опорной платформы с 200 до 60 мм. Изготовлен опорный стакан-подставка высотой 150 мм, величина зазора от дна тигля до поверхности платформы составляет от 80 до 100 мм. Величина зазора между дном тигля и поверхностью опорной платформы на штоке может изменяться с помощью сменных графитовых колец в пределах 25 мм. Такое расположение тигля внутри теплового узла предназначено для осуществления донного нагрева в тигле [8]. Величина хода штока для перемещения тигля с расплавом относительно верхнего торца на-

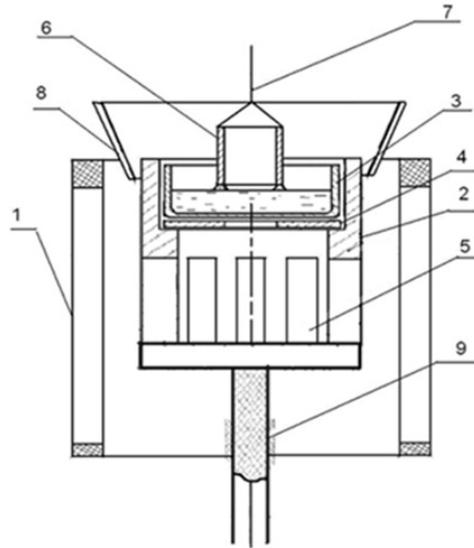


Рисунок 1. Модернизированный тепловой узел «РЕДМЕТ-10» для выращивания трубчатых монокристаллов кремния малого диаметра:
 1 – цилиндрический резистивный нагреватель,
 2 – подставка-держатель, 3 – кварцевый тигель,
 4 – графитовая подставка, 5 – окна в подставке,
 6 – трубчатая затравка, 7 – подвес затравки,
 8 – конусный тепловой экран, 9 – цилиндрический водоохлаждаемый шток

гревателя составляла 110 мм. Боковой конусный экран предназначен для регулировки величины теплового потока, падающего с внешней стороны на затравку и на поверхность растущего кристалла. Затравки с внешним диаметром 35 мм и толщиной стенки 3 мм вырезали механически из монокристаллического слитка кремния, выращенного методом Чохральского с плотностью дислокаций 10^2 см^{-2} . Их подвергали травлению для удаления механически нарушенного поверхностного слоя. Направление роста $\langle 111 \rangle$ совпадало с центральной продольной осью цилиндра. Для изготовления приборов на основе непланарного кремния требовалось выращивать профильный монокристалл наружным диаметром до 4 см с толщиной стенки 1–1.2 см. Скорость вытягивания была в пределах 0.5–0.8 мм/мин. Вращение затравки и тигля со скоростью 6–8 об/мин в одну сторону в процессе роста монокристалла позволяет стабилизировать сечение полого монокристаллического профиля. Загрузка – кремний марки КЭФ-0.02, расход аргона составлял 960 л/час при давлении 1100–1600 Па; процесс затравления кристалла осуществлялся путем перемещения ростовой сборки по вертикали.

Разработана методика измерения и проведены непосредственные измерения температуры в тигле с расплавом с помощью семи вольфрамо-рениевых термопар. Экспериментально определено оптимальное положение конусного экрана относительно тигля с расплавом, этому соответствовала мощность нагревателя в пределах 44–50 кВт и расположение тигля на уровне кромки нагревателя. Проведенные измерения указывают на возможность такого распределения температуры по зеркалу расплава, при котором расплав внутри трубы имеет температуру на несколько градусов выше, чем расплав между внешней стенкой затравки и стенкой плавильного тигля. Такое распределение температуры обеспечивает стабильное сохранение полости внутри растущего кристалла. Для исследования влияния тепловых условий процесса выращивания на геометрические параметры и плотность дислокаций использованы 2 вида конусных тепловых экранов (8, рис. 1) высотой 110 мм:

1. графитовый экран со слоем теплоизолирующего материала (углеволок) толщиной 10 мм на внутренней стороне, при этом температура внутренней поверхности экрана изменялась от 1150°C на нижнем основании конуса до 950°C на верхнем основании («холодный» экран);

2. графитовый экран толщиной 3 мм. Температура внутренней поверхности изменялась от 1350°C на нижнем основании конуса до 1150°C на верхнем основании («горячий» экран).

Для проведения исследований полученные монокристаллы были разрезаны на кольца. Измерения геометрических размеров образца, полученного в условиях роста с «холодным» экраном, показали, что его наружный диаметр постоянный (35 мм), а внутренний уменьшается от 29 мм в начале процесса до 18 мм на длине 60 мм, при этом толщина стенки изменяется от 3 мм до 8.5 мм, соответственно. Если был задействован «горячий» экран, то в процессе выращивания внешний диаметр трубки увеличивается от 35 мм до 42 мм, а внутренний – от 29 мм до 36 мм. Толщина стенки сохраняется постоянной (3–3.5 мм). В выращенных образцах профильных монокристаллов кремния были выполнены исследования плотности дислокаций по их длине и сечению при помощи рентгеновского дифрактометра «ДРОН-3» методом съемки «кривых качания» [9]. Результаты измерений показали, что среднее значение плотности дислокаций в случае «холодного» экрана на 3–4 порядка выше, чем для тру-

бок, выращенных с «горячим» экраном. В комплексе с измерениями плотности дислокаций были проведены измерения удельного электросопротивления (УЭС) образцов 4-х зондовым методом на установке «ВИК УС 07», сопряженной с компьютером. Из результатов измерений следует, что значения УЭС для «холодного» экрана существенно превышают эти значения в случае «горячего» экрана.

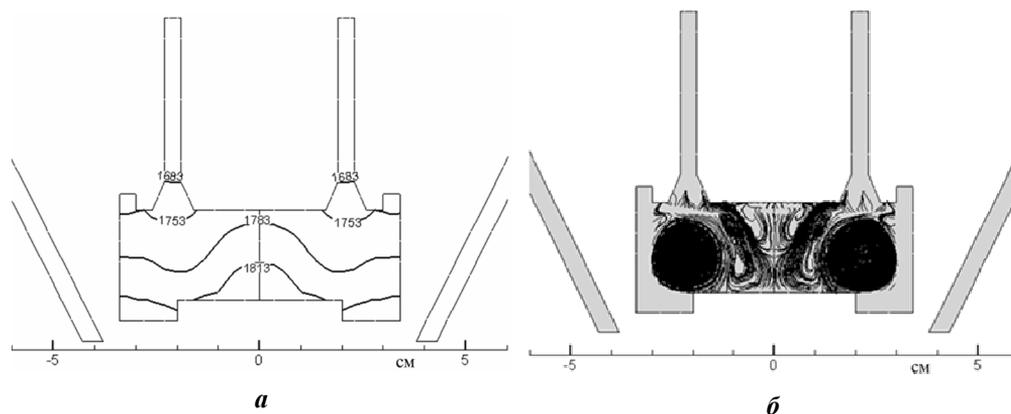


Рисунок 2. Изотермы [К] (а) и траектории течения расплава (б) при верхнем положении ростовой сборки

Для компьютерного моделирования применяется математическая модель метода Чохральского [10] и программный комплекс Crystmo/Net [11]. Результаты параметрических расчетов приведены на Рис. 2, где показаны тепловые поля в ростовой сборке и структура течения расплава. Изотерма $T = 1683$ К соответствует ФК для кремния. В самом нижнем положении ростовой сборки боковые стенки тигля практически не закрыты экраном (2) и значительно прогреваются за счет радиационного потока тепла от нагревателя (1). Однако в самом верхнем положении ростовой сборки (рис. 2) боковая стенка тигля с расплавом полностью закрыта от радиационного потока тепла от нагревателя. При этом преобладает донный нагрев, что заметно по перегреву центра расплава. Вытягивание трубки заданного диаметра происходит устойчиво. Однако при этом, по сравнению с предыдущим вариантом, примерно на 20% увеличивается мощность нагревателя. Можно отметить характерную особенность процессов теплопереноса в тепловом узле «РЕДМЕТ-10», что особенно заметно для верхнего положения ростовой сборки, когда нужный прогрев дна тигля достигается после надлежащего нагрева вершины нижнего штока (4). Процесс нагрева тигля происходит как бы в два этапа: на первом за счет тепловой радиации от нагревателя нагревается вершина нижнего штока (4) до значительной температуры, а на втором этапе тепловая радиация от штока снизу приводит к разогреву дна тигля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный в данной работе выбор метода Чохральского для выращивания монокристаллических труб малого диаметра потребовал существенной модернизации теплового узла стандартной ростовой установки «РЕДМЕТ-10». Его модернизация связана с оптимизацией размещения тигля с расплавом относительно стандартного нагревателя и бокового конического экрана, что потребовало проведения компьютерного моделирования термомеханических процессов и верификации расчетных

данных с соответствующими температурными измерениями с помощью термодар. Выращенные трубки монокристаллического кремния малого диаметра имеют нужные размеры и обладают надлежащими электрофизическими свойствами для изготовления на их основе силовых полупроводниковых приборов по непланарной технологии.

Компьютерное моделирование выполнено по теме государственного задания ИПМех РАН (№ государственной регистрации АААА-А20-120011690136-2).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Silicon furnace components for microelectronic applications fabricated from shaped silicon tubes / A.A. Alioshin [и др.] // *J. Crystal Growth* — 1990. — V. 104, № 1. — P. 130—135.
2. Analysis of thermostress state in silicon tubes during its melt growing / A.A. Alioshin, I.D. Epimakhov, I.V. Panfilov, A.I. Prostomolotov // *Single Crystal Growth and Heat&Mass Transfer: Fourth Int. Conf., Obninsk (Russia), 24-28 sept. 2001.* — V. 3. P. 680—688.
3. Wijaranakula, W. A. Real-time simulation of point defect reactions near the solid and melt interface of a 200 mm diameter Czochralski silicon crystal / W. A. Wijaranakula // *J. Electrochem. Soc.* — 1993. — V. 140, № 11. — P. 3306—3316.
4. Приборы и технология на основе непланарного кремния / Л.В. Кожитов, Т.Т. Кондратенко, В.В. Крапучин, Т.Я. Кондратенко // *Новые материалы.* — М.: МИСиС, 2002. — С. 15—184.
5. Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники / Л.В. Кожитов // *Труды IV Междунар. сем. — Астрахань: АГУ. 20-23 мая 2006 г.* — С. 30—31.
6. Способ выращивания полых цилиндрических монокристаллов Si на основе метода Чохральского и устройство для его осуществления / Л.В. Кожитов [и др.] // *Патент РФ.* — 2007. № 2355831. — 10 с.
7. Получение профильных монокристаллов кремния трубчатой формы / А.П. Блиев [и др.] // *Фундаментальные исследования: техн. науки* — 2007. — № 12 (часть 3). — С. 519—520.
8. Гаража, Е. В. Конвективный массоперенос в расплаве при выращивании кристаллов методом Чохральского / Е. В. Гаража, Е. Н. Тумаев // *Реология и физ.-хим. механика гетерофаз. систем: IV конф. мол. уч.* — М.: МГУ. 22-24 июня 2015 г. — С. 107—108.
9. Боуэн, Б.К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография / Б.К. Боуэн, Д.К. Таннер. — СПб.: Наука, 2002. — 280 с.
10. Вerezub, N. A. Механика процессов выращивания и термообработки монокристаллического кремния / Н. А. Вerezub, А. И. Prostomolotov // *Изв. РАН: МТТ.* — 2020. — № 5. — С. 51—63.
11. Prostomolotov, A. Crystmo/Net remote access code for Czochralski crystal growth modelling / A. Prostomolotov, N. Ilyasov, N. Verezub // *Science and Technology.* — 2013. — V. 3, № 2A. — P. 18—25.

ОЦЕНКА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

М. С. Русецкий¹, Н. М. Казючиц¹, В. Н. Казючиц¹, В. И. Антонов²

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

²⁾ *Научно-производственное унитарное предприятие «АТОМТЕХ», г. Минск, Республика Беларусь, e-mail: antonov@atomtex.com*

Проведено сравнение сцинтилляционных свойств синтезированного методом высоких давлений и высоких температур (НРНТ) алмаза и промышленного сцинтиллятора на основе ZnS:Ag. Световой выход сцинтилляций от α -частиц в алмазах примерно в 3 раза меньше, чем в ZnS:Ag. Оцененное время затухания люминесценции в

алмазах менее 130 нс, в то время как в ZnS:Ag кривая затухания содержит быструю и медленную компоненты с временем высвечивания около 0.2 мкс и 2 мкс, соответственно.

Ключевые слова: синтетический HPHT алмаз; сцинтиллятор; спектрометрия α -частиц.

ESTIMATION OF SCINTILLATION CHARACTERISTICS OF SYNTHETIC DIAMOND CRYSTALS

M. S. Rusetsky¹, N. M. Kazuchits¹, V. N. Kazuchits¹, V. I. Antonov²

¹ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

² *«ATOMTEX» SPE, Minsk, Belarus*

Corresponding author: M. S. Rusetsky (rusetsky@bsu.by)

The scintillation properties of single crystals of synthetic HPHT diamond and an industrial scintillator based on ZnS:Ag are compared. The light output of scintillations from α -particles in diamonds is about 3 times less than in ZnS:Ag. The estimated luminescence decay time in diamonds is less than 130 ns, while the decay curve in ZnS:Ag contains fast and slow components with a decay time of about 0.2 μ s and 2 μ s, respectively.

Key words: synthetic HPHT diamond; scintillator; α -particle spectrometry.

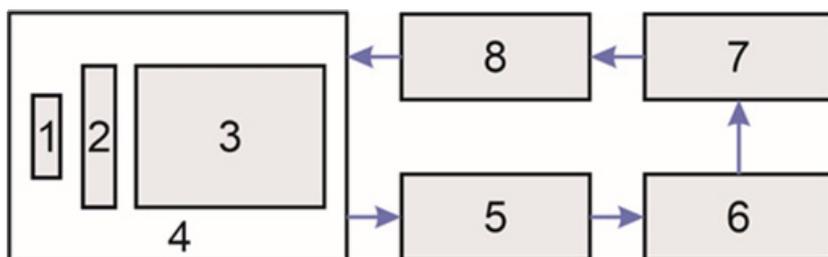
ВВЕДЕНИЕ

Интерес к использованию алмаза в качестве сцинтилляционного материала обусловлен его высокой радиационной стойкостью, которая, в свою очередь определяется большой величиной пороговой энергии дефектообразования, около 50 эВ [1]. Кроме того, время затухания люминесценции большинства центров в алмазе находится в диапазоне от единиц до десятков наносекунд [2], что позволит получать короткие сцинтилляционные импульсы. К достоинствам алмаза так же можно отнести большое количество центров люминесценции в видимой и инфракрасной областях спектра, которые находятся в диапазоне высокой чувствительности вакуумных или твердотельных фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) [3].

Цель работы – сравнение сцинтилляционных свойств монокристаллов синтетического HPHT алмаза и промышленного сцинтиллятора на основе ZnS:Ag.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследования сцинтилляционных свойств алмазов была создана экспериментальная установка, блок-схема которой приведена на рисунке 1. В экспериментах использовался слабоактивный источник α -частиц на основе Pu²³⁹ с энергией 5.2 МэВ и сопутствующим γ -излучением с энергией в диапазоне от 50 до 400 кэВ. Сцинтиллятор располагался в воздушной среде на диафрагме диаметром 3 мм на расстоянии 1 мм от источника α -частиц. Наличие воздушного (не вакуумного) зазора между сцинтиллятором и источником α -частиц существенно ухудшает энергетическое разрешение системы. Однако, поскольку образцы алмаза являются неоднородными [4, 5] и, как следствие, не могут обеспечить хорошего энергетического разрешения, это обстоятельство не является критически важным и позволяет упростить методику экспериментов.



1 – источник α -частиц (Pu^{239}), 2 – сцинтиллятор, 3 – фотоприемник (ФЭУ-79),
4 – защитный кожух, 5 – усилитель-формирователь импульсов,
6 – амплитудный анализатор АТ1315, 7 – компьютер, 8 – блок питания ФЭУ

Рисунок 1. Блок-схема экспериментальной установки для регистрации энергетического спектра α -частиц

Для регистрации амплитудного спектра α -частиц использовался промышленный 1024 каналный анализатор АТ1315 производства УП «АТОМТЕХ». Форма импульса на выходе усилителя-формирователя регистрировалась цифровым осциллографом Tektronix TDS2022C с шириной полосы 200 МГц. Для оценки быстродействия регистрирующей системы на ФЭУ подавалось излучение импульсного лазера ЛГИ-21 длительностью 10 нс. При этом на выходе усилителя наблюдался электрический импульс длительностью около 130 нс на полувысоте, что составляло предельное быстродействие системы.

В экспериментах использовали полированные пластины синтетического НРНТ алмаза толщиной 350–500 мкм, вырезанные из кристаллов сходного дефектно-примесного состава. Пластины подвергались быстрому термобарическому отжигу при температурах 1900, 2100, 2300, 2500 и 2700 °С [6]. Под действием отжига в алмазах формировались дополнительные центры излучательной рекомбинации, образование которых фиксировали методом катодolumинесценции (КЛ). Спектры КЛ регистрировали в спектральном диапазоне 200-900 нм с разрешением 0.2 нм при температуре жидкого азота. Энергия возбуждающих КЛ электронов составляла 10 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2, а показаны спектры КЛ пластин алмаза после отжига при разных температурах. Как видно из рисунка, увеличение температуры отжига сопровождается перестройкой структуры спектров и увеличением интегральной интенсивности КЛ. Так по мере увеличения температуры отжига последовательно увеличивается интенсивность узких бесфонных линий с длинами волн 575 нм (NV^0 -центр), 503 нм (НЗ-центр) и 415 нм (N3-центр). В структуру этих центров входят один, два и три атома азота, соответственно [2]. Таким образом, перестройка структуры спектров отражает процессы агрегации азота и формирование все более сложных азот-вакансионных центров люминесценции при отжиге. Спектральное положение этих центров находится в диапазоне высокой чувствительности ФЭУ-79, которая показана на рисунке 2, б.

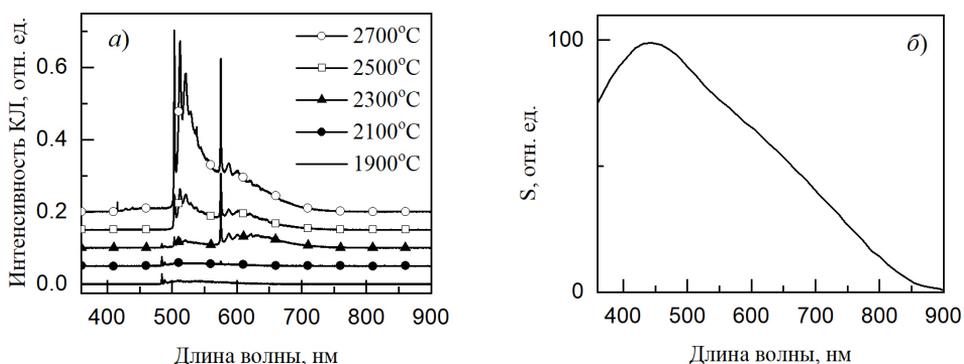


Рисунок 2. Спектры КЛ образцов алмаза после отжига (а) и спектральная чувствительность ФЭУ-79 (б)

Для оценки сцинтилляционных свойств регистрировались энергетическое распределение α -частиц и форма импульсов сцинтилляции, полученные с использованием образца алмаза с наибольшей интенсивностью КЛ и образца ZnS:Ag. Все прочие условия эксперимента сохранялись одинаковыми. Результаты сравнения показаны на рисунке 3. Как видно из рисунка 3, а, в обоих случаях наблюдалось низкое энергетическое разрешение, что связано с проведением измерений на воздухе и отсутствием коллимации потока α -частиц. Тем не менее, энергетические распределения позволяют оценить световой выход сцинтилляторов по величине максимальной амплитуды сцинтилляций в энергетическом спектре. Максимальные значения сигналов для алмазного и ZnS:Ag сцинтилляторов соответствуют 350 и 935 каналам, соответственно. Таким образом, величина светового выхода в алмазном сцинтилляторе примерно в 3 раза меньше, чем в промышленном сцинтилляторе на основе ZnS:Ag.

На рисунке 3, б, показаны осциллограммы импульсов, полученных от сцинтилляторов и лазерного импульса длительностью 10 нс. Ширина лазерного импульса на полувысоте составляет 130 нс, что является временным разрешением использованной измерительной системы. Ширина импульса от алмазного сцинтиллятора с точностью до погрешности измерения совпадает с шириной лазерного импульса, из чего следует, что характерное время затухания люминесценции в НРНТ алмазах не превышает 130 нс.

Импульс от сцинтиллятора ZnS:Ag состоит из двух компонент – быстрой, с временем высвечивания около 200 нс и медленной, с временем высвечивания порядка 2 мкс. На медленном крыле импульса содержится значительное число флуктуаций небольшой амплитуды, которые регистрируются как шумовые.

Спектры КЛ, показанные на рисунке 2, возбуждались низкоэнергетическими электронами т.е. β -излучением. Взаимодействие α -частиц с веществом сцинтиллятора носит сходный характер, но не является эквивалентным взаимодействию с электронами. Вследствие этого, спектры КЛ могут отличаться от спектров, возбуждаемых α -частицами (ионолюминесценции – ИЛ), регистрация которых является достаточно сложным и затратным экспериментом.

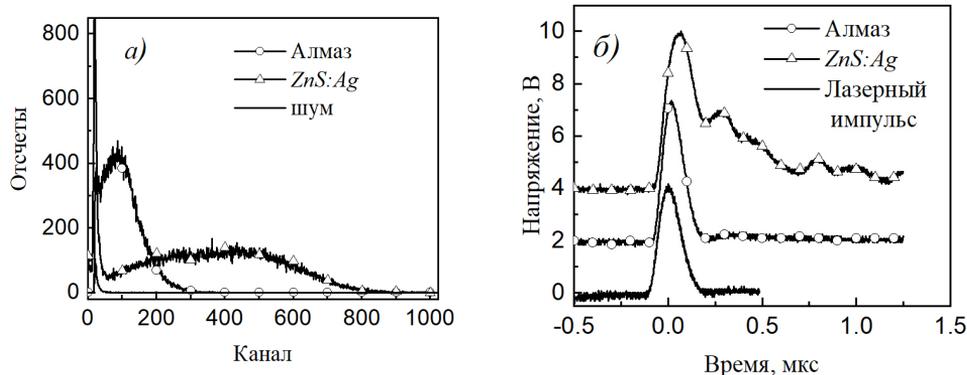


Рисунок 3. Энергетические распределения α -частиц (а) и форма импульса (б), полученные с использованием алмазного и ZnS:Ag сцинтилляторов

Для оценки соответствия спектров КЛ спектрам ИЛ энергетические спектры α -частиц, показанные на рисунке 4, а, регистрировались с использованием алмазных сцинтилляторов, отожженных при различных температурах.

Плохое энергетическое разрешение в этих спектрах не позволяло наблюдать узкой линии, по положению которой на оси «Канал» можно было бы оценить световой выход сцинтилляторов. Поэтому для таких оценок использовались максимальные регистрируемые сигналы в спектре. Максимальные регистрируемые сигналы определялась путем аппроксимации спадающего крыла энергетического спектра экспоненциальной зависимостью и ее экстраполяцией к единичному значению. Зависимость максимальной амплитуды сцинтилляций в энергетическом спектре от интегральной интенсивности спектра, показана на рисунке 4, б. Как видно из этого рисунка, значения максимальной амплитуды сцинтилляций прямо пропорциональны интенсивности сигналов КЛ. Из этого факта следует ожидать близкую структуру спектров КЛ и ИЛ.

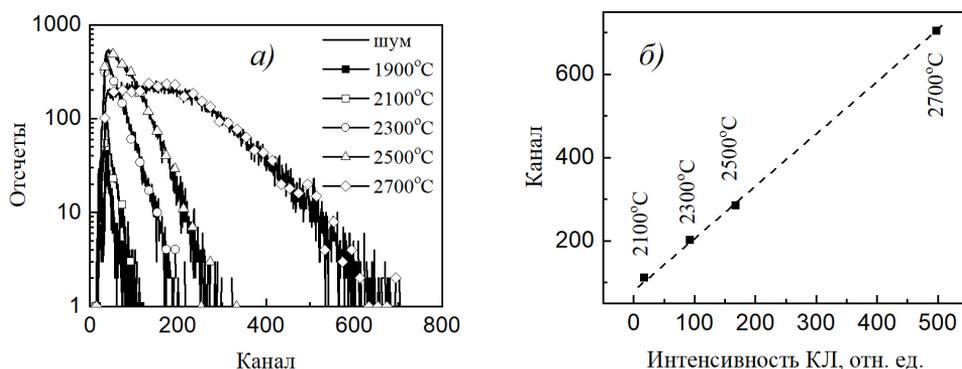


Рисунок 4. Энергетические распределения α -частиц, полученные с использованием отожженных при различных температурах алмазных сцинтилляторов (а), зависимость максимальной амплитуды сцинтилляций в спектре α -частиц от интегральной интенсивности КЛ (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что световой выход сцинтилляций от α -частиц в синтетических НРНТ алмазах приблизительно в 3 раза меньше, чем в промышленных сцинтилляторах на основе ZnS:Ag. Время затухания люминесценции в алмазных сцинтилляторах меньше 130 нс, в то время как для ZnS:Ag оно составляет не менее 200 нс. Таким образом алмазный сцинтиллятор уступает ZnS:Ag сцинтиллятору по световому выходу, но превосходит его по быстрдействию.

Быстрый термобарический отжиг при высоких температурах приводит к формированию азот-вакансионных центров люминесценции в алмазе, что может быть использовано для увеличения светового выхода алмазных сцинтилляторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Saada D. Transformation of Diamond (sp³) to Graphite (sp²) Bonds by Ion-Impact / D. Saada, J. Adler, R. Kalish // International Journal of Modern Physics C. – 1998. – Vol. 09, № 01 – P. 61-69.
2. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: A data handbook, 1–3 Springer-Verlag Berlin Heidelberg // New York. – 2001. – 502 p.
3. Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission – overview and critical remarks / S. Pezzagna [et al.] // New Journal of Physics. – 2011. – Vol. 13. – №. 3. – P. 035024.
4. Влияние условий синтеза на примесный состав монокристаллов алмаза марки СТМ «Алмазот» / Н.М Казючиц [и др.] // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 2. – С. 1449–1461.
5. Lateral scan profiles of the recombination parameters correlated with distribution of grown-in impurities in НРНТ diamond / E. Gaubas [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2014. – Vol. 47. – P. 15–26.
6. Rapid НРНТ annealing of synthetic Ib-type diamonds / V.N. Kazuchits [et al.] // Carbon. – 2021. – Vol. 174. – P. 180–189.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К ВЛАЖНОСТИ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ОЛОВА: ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ

М. А. Самарина, В. К. Ксенович, Д. В. Адамчук, В. А. Доросинец

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

Исследованы кинетики изменения электропроводности пленок оксидов олова различного структурного совершенства и с разной концентрацией кислородных вакансий в результате процессов адсорбции-десорбции водяных паров на их поверхности в диапазоне значений относительной влажности 0–85%. Обнаружено, что на знак и величину изменения сопротивления пленок при изменении относительной влажности влияет как их кристаллическая структура, так и концентрация кислородных вакансий. Установлено, что наиболее быстрым временем отклика (~2 с) на изменение относительной влажности характеризуются пленки, в которых преобладает фаза SnO_{2,8} с наибольшей концентрацией кислородных вакансий (~2,3 · 10²⁰ см⁻³).

Ключевые слова: оксиды олова; чувствительность к влажности; кислородные вакансии; кристаллическая структура.

SENSITIVITY TO HUMIDITY OF TIN OXIDE FILMS: INFLUENCE OF CRYSTALLINE STRUCTURE AND OXYGEN VACANCY CONCENTRATION

M. A. Samarina, V. K. Ksenevich, D. V. Adamchuk, V. A. Dorosinets

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. K. Ksenevich (ksenevich@bsu.by)*

The kinetics of changes in the electrical conductivity of tin oxide films of different structural perfection and with different concentrations of oxygen vacancies as a result of the processes of adsorption-desorption of water vapor on their surface in the range of relative humidity values of 0–85 % have been studied. It was found that the sign and magnitude of the change in the resistance of the films during variation of relative humidity are influenced by both their crystalline structure and the concentration of oxygen vacancies. It has been found that the fastest response time (~ 2 s) to a change in relative humidity is inherent for the films with prevailing SnO_{2-8} phase and with the highest concentration of oxygen vacancies ($\sim 2,3 \cdot 10^{20} \text{ sm}^{-3}$).

Key words: tin oxides; sensitivity to humidity; oxygen vacancies; crystalline structure.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее важных направлений практического использования металлооксидных полупроводников является создание на их основе датчиков газов резистивного типа, принцип работы которых основан на обратимом изменении величины электропроводности таких материалов в результате процессов адсорбции и десорбции окислительных или восстановительных газов на их поверхности [1, 2]. В качестве активного материала для газовых датчиков наиболее часто используются пленки диоксида олова в силу высоких электропроводности и поверхностной адсорбционной способности (из-за естественной нестехиометричности по кислороду), химической и термической стабильности свойств, а также хорошо отработанных технологий синтеза [3]. Следует отметить, что при разработке газовых датчиков необходимо учитывать чувствительность электрических свойств активного материала к относительной влажности атмосферы. Изменение сопротивления пленок диоксида олова при адсорбции и десорбции на их поверхности молекул воды используется также и при разработке датчиков влажности. Для повышения чувствительности датчиков газов и влажности часто используются характеризующиеся высоким отношением поверхности к объему пленки с нанокристаллической структурой, в которых возрастает влияние адсорбированных газовых молекул на электропроводность металлооксидного материала. Нами ранее был разработан метод синтеза пленок оксидов олова, позволяющий получать материалы с различными кристаллической структурой и концентрацией кислородных вакансий [4–6].

Целью данной работы является установление влияния кристаллической структуры и концентрации вакансий кислорода в пленках оксидов олова на их чувствительность к влажности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез пленок оксидов олова проводился методом магнетронного распыления в плазме аргона либо реактивного магнетронного распыления в аргон-кислородной плазме с использованием установки ВУП-5М с последующим отжигом на воздухе. В качестве мишени использовалось олово чистотой 99,99 %. На первой стадии образцы отжигались при температуре 200 °С (близкой к температуре плавления олова) в течение 2 часов, на второй - в диапазоне 300–450 °С в течение 1 часа. Нами ранее было показано, что используемый нами метод синтеза пленок оксидов олова дает возможность получения образцов с варьируемой в широком диапазоне величин электропроводностью [4, 7].

Концентрация носителей заряда в пленках определялась посредством измерения эффекта Холла, а величина их электропроводности – 4-х зондовым методом измерения сопротивления при помощи источника-измерителя Keithley 2450. Для проведения электрических измерений на образцы через маски были нанесены серебряные контакты методом термического испарения.

Рентгеноструктурный анализ пленок оксидов олова проводился на рентгеновском дифрактометре Ultima IV RIGAKU в конфигурации параллельного пучка с использованием монохроматизированного медного излучения $\text{CuK}\alpha$ (0,15406 нм) и высокоскоростного рентгеновского детектора D/teX.

Исследования чувствительности к влажности пленок оксидов олова проводились с использованием разработанного в НИЛ физики электронных материалов физического факультета БГУ учебного автоматизированного комплекса для лабораторных работ по исследованию характеристик датчиков влажности.

Измерения кинетики изменения сопротивления пленок при варьировании относительной влажности в рабочей камере установки проводились с использованием источника-измерителя Keithley 2450. Относительная влажность в рабочей камере измерялась коммерческим датчиком влажности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для характеристики чувствительности к влажности пленок оксидов олова нами были отобраны образцы, отличающиеся по своей кристаллической структуре и по величине концентрации свободных носителей заряда (источником которых в легированных пленках являются кислородные вакансии). Основные параметры синтеза образцов и их электрические характеристики представлены в таблице 1.

Основные технологические параметры синтеза пленок оксидов олова и их электрические характеристики

Условное обозначение образца	Температура на второй стадии отжига, °С	Содержание кислорода в плазме аргона, об. %	R (300 K), Ом	Концентрация свободных носителей заряда, см^{-3}
1	300	1	254	$4,4 \cdot 10^{19}$
2	375	1	242	$2,3 \cdot 10^{20}$
3	450	0	1765	$1,1 \cdot 10^{18}$

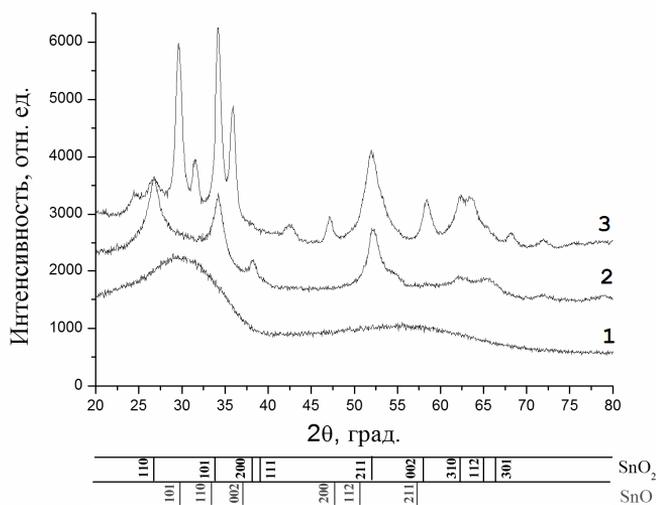


Рисунок 1. Рентгенограммы плёнок оксидов олова, синтезированных в плазме аргона с содержанием кислорода: 1 – 1 об. %, 2 – 1 об. %, 3 – 0 об. %, с последующим отжигом на воздухе при температуре: 1 – 300 °С, 2 – 375 °С, 3 – 450 °С

На рис. 1 показаны рентгенограммы пленок оксидов олова, полученных при различных параметрах технологического процесса их синтеза. Как видно из рис. 1, кристаллическая структура пленок зависит как от содержания кислорода в аргон-кислородной плазме, так и от температуры на второй стадии отжига. Пленки оксидов олова, полученные реактивным магнетронным распылением в аргон-кислородной плазме (с содержанием кислорода 1 об. %) с последующим отжигом при 300 °С, имеют рентгеноаморфную структуру. При этом эти пленки характери-

зуются достаточно высокой электропроводностью. Увеличение температуры на второй стадии отжига до 375 °С полученных реактивным магнетронным распылением пленок приводит к преимущественному формированию характерной для фазы SnO₂ кристаллической структуры. Так, на рентгенограмме таких пленок присутствуют пики, характерные для рассеяния на плоскостях (110), (110), (200), и (211) SnO₂ тетрагональной структуры типа рутила [6]. Высокая электропроводность этих пленок обусловлена большой величиной концентрации свободных носителей заряда в них, источником которых являются сформированные в процессе синтеза кислородные вакансии. Пленки, полученные магнетронным распылением в плазме аргона (без добавления кислорода) и отожженные на второй стадии при 450 °С, также имеют поликристаллическую структуру, в состав которой наряду с фазой SnO₂, входит фаза монооксида олова. Так, на рентгенограммах этих пленок имеются пики, характерные для рассеяния на плоскостях (101) и (200) и тетрагональной структуры SnO [6]. Кроме того, на рентгенограммах этих пленок обнаружены пики, характерные для нестехиометрических фаз Sn₂O₃ и Sn₃O₄.

На рис. 2 представлены кинетики изменения сопротивления пленок оксидов олова, полученных при различных параметрах технологического процесса их синтеза. Моменты напуска паров воды и их откачки, а также устанавливаемые в рабочей камере при напуске в нее паров воды значения относительной влажности указаны на рисунке. Из рисунка 2 видно, что знак и величина изменения сопротивления, а также время отклика существенно отличаются для образцов, характеризующихся различной кристаллической структурой и отличающихся по величине электропроводности и концентрации свободных носителей заряда в них.

Так, для 1-го образца, имеющего рентгеноаморфную структуру, в момент напуска в рабочую камеру паров воды наблюдается резкое уменьшение сопротивления. После достижения минимального значения сопротивление затем начинает экспоненциально возрастать, достигая исходной величины (а при высокой относительной влажности $\sim 83\%$ превышает величину исходного значения сопротивления). При откачке паров воды наблюдаются обратные процессы: в момент начала откачки сопротивление резко увеличивается, достигая максимальной величины, а затем экспоненциально уменьшается, достигая исходного значения. Время отклика данного образца на изменение относительной влажности составляет $\sim 3\text{--}5$ с.

Для 2-го образца, который имеет нанокристаллическую структуру с преобладанием фазы SnO_2 , в отличие от 1-го образца, в момент напуска в рабочую камеру паров воды сопротивление резко увеличивается. После достижения минимального значения сопротивление затем начинает экспоненциально уменьшаться до близкой к исходной (до момента напуска паров воды) величины. При высокой относительной влажности $\sim 77\%$ впоследствии наблюдается повторное медленное увеличение сопротивления. В момент начала откачки сопротивление 2-го образца резко уменьшается, достигая минимальной величины, а затем экспоненциально увеличивается до значения, близкого к исходному. Данный образец характеризуется наиболее быстрым временем отклика (~ 2 с) на изменение относительной влажности.

Для 3-го образца, характеризующегося наименьшей электропроводностью (в силу невысокой концентрации кислородных вакансий ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и нанокристаллической структурой, в состав которой наряду с фазой

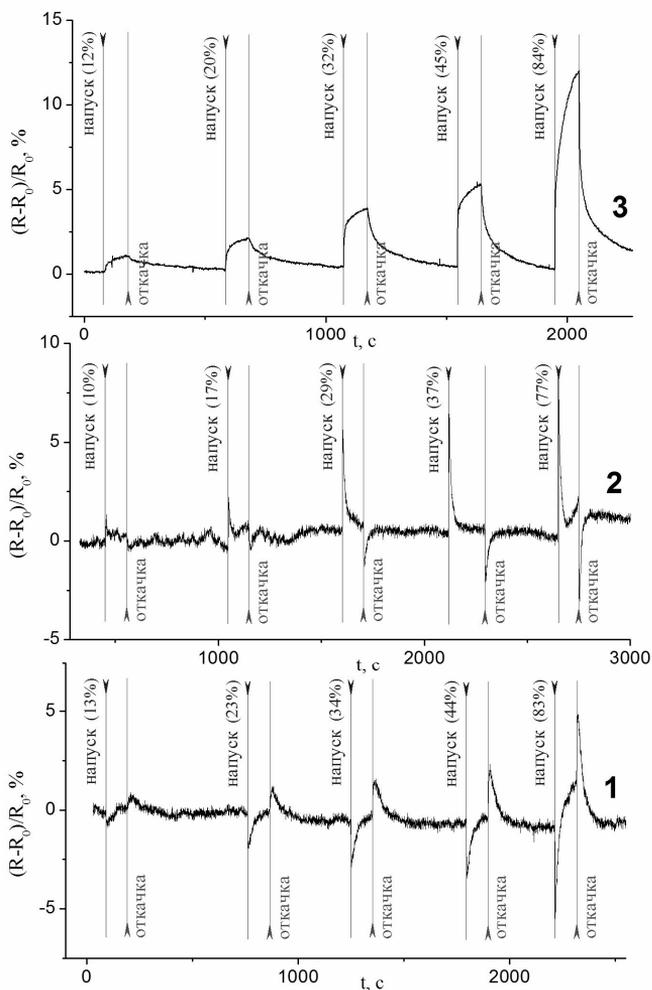


Рисунок 2. Кинетика изменения сопротивления пленок оксидов олова, синтезированных в плазме аргона с содержанием кислорода: 1 – 1 об. %, 2 – 1 об. %, 3 – 0 об. %, с последующим отжигом на воздухе при температуре: 1 – 300°C , 2 – 375°C , 3 – 450°C

SnO₂ входят фазы SnO, Sn₂O₃ и Sn₃O₄, при напуске/откачке паров воды наблюдается экспоненциальное увеличение/уменьшение сопротивления. Для этого образца характерно наиболее медленное время отклика ~5–7 с.

Можно предположить, что для всех 3 типов образцов изменение их электропроводности определяется процессами адсорбции и десорбции паров воды на поверхности пленок. Уменьшение сопротивления при увеличении относительной влажности может быть связано с процессами диссоциативной адсорбции паров воды с образованием гидроксильных групп с участием адсорбированного из атмосферы на поверхностных кислородных вакансиях кислорода, в результате чего возрастает концентрация свободных носителей заряда в образцах [1]. Как известно, при низких температурах (до 150–200 °С) на поверхности диоксида олова атмосферный кислород адсорбируется по механизму физической адсорбции [8]. Для 2-го и 3-го образца с более выраженной нанокристаллической структурой возрастает влияние межзеренных барьеров между расположенными на поверхности кристаллитами на электропроводность образцов. В силу малых размеров зерен (~5-10 нм) они могут быть полностью обедненными свободными носителями зарядами. В этом случае увеличение сопротивления при увеличении относительной влажности может быть объяснено недиссоциативной адсорбцией паров воды. Физически адсорбированный на кислородных вакансиях слой полярных молекул воды может приводить к смещению электронной плотности от поверхности пленок, а также к уменьшению подвижности находящихся вблизи поверхности электронов. Более детальный анализ механизмов изменения электропроводности пленок оксидов олова с различной кристаллической структурой будет сделан в последующих публикациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована чувствительность к влажности пленок оксидов олова, характеризующихся различными электрическими и структурными свойствами. Обнаружено, что знак и величина изменения сопротивления пленок при изменении относительной влажности определяются процессами диссоциативной и недиссоциативной адсорбции молекул воды на поверхности образцов и зависят как от их кристаллической структуры, так и от концентрации кислородных вакансий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Shankar, P. Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases – A review / P. Shankar, J. B. V. Rayappan // *Sci. Lett. Journ.* — 2015. — Vol. 4. — P. 126 (18 pp.).
2. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров / Р.Б. Васильев [и др.] // *Успехи химии.* — 2004. — Т. 73, № 10. — С. 1019—1038.
3. Кривецкий, В.В. Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров / В.В. Кривецкий, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов // *Успехи химии.* — 2013. — Т. 82, № 10. — С. 917—941.
4. Импедансная спектроскопия поликристаллических пленок диоксида олова / Д. В. Адамчук [и др.] // *Приборы и методы измерений.* — 2016. — Т. 7, № 3. — С. 312–321.
5. Адамчук, Д. В. Управление электрическими и оптическими параметрами активных элементов датчиков влажности на основе пленок оксидов олова переменного состава / Д. В. Адамчук, В. К. Ксеневиц // *Приборы и методы измерений.* — 2019. — Т. 10, № 2. — P. 138—150.
6. Nonstoichiometric tin oxide films: study by x-ray diffraction, raman scattering and electron paramagnetic resonance / V. K. Ksenevich [et al.] // *Lithuanian J. Phys.* — 2019. — Vol. 59, № 4. — P. 179—185.

7. Weak localization in polycrystalline tin dioxide films / V. K. Ksenevich [et al.] // Materials. — 2020. — Vol. 13, № 23. — P. 54151 (14 pp.).
8. Site-Selectively Grown SnO₂ NWs Networks on Micromembranes for Efficient Ammonia Sensing in Humid Conditions / J. Samà [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2016. — Vol. 232. — P. 402–409.

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СМЕШАННЫХ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА-ВАНАДИЯ В КОДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Т. В. Свиридова, М. В. Никонович, В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
sviridova@bsu.by*

Исследование, выполненное с помощью фрактального анализа атомно-силовых изображений и направленное на изучение механизма УФ-стимулированной полимеризации в пленках V₂O₅:MoO₃=3:2, полученных путем конденсации соответствующих оксокислот, показало, что твердофазная полимеризация смешаннооксидных олигомеров протекает по 3D-механизму, результатом чего является радикальное сглаживание микрорельефа оксидного слоя. Продуктом развивающихся в смешаннооксидном слое полимеризационных процессов являются агломераты зерен, состоящие из четко ограниченных псевдокристаллитов нанометрового размера.

Ключевые слова: фотополимеризация; оксосоединения; фоторезисты.

PHOTOINDUCED POLYMERIZATION OF MIXED MOLYBDENUM- VANADIUM OXOCOMPOUNDS IN THE CONDENSED STATE

T. V. Sviridova, M. V. Nikanovich, V. B. Odzhaev, D. V. Sviridov

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: T.V. Sviridova (sviridova@bsu.by)*

Investigation of mechanism behind UV polymerization in oxoacid derived mixed oxide V₂O₅:MoO₃ (3:2) films employing fractal analysis of AFM images has evidenced that the solid-state polymerization occurs via 3D polymerization mechanism resulting in the radical smoothing of microrelief of the film. The polymerization processes developed in the mixed-oxide layer yield nuclei agglomerates built of nanometer-sized faceted crystals.

Key words: phopolymerization; oxocompounds; photoresists.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время неорганические оксиды рассматриваются в качестве перспективных фоторезистов для литографических приложений [1, 2]. Отличительной чертой оксидных фоторезистов является их высокая чувствительность к излучению, малая дефектность, а также наличие высокой плазмо- и термостабильности, что открывает возможность получения высокоустойчивых масок для глубокого ионного травления и, таким образом, позволяет отказаться от использования сложных многослой-

ных маскирующих систем, включающих как термостойкие, так и фоточувствительные слои.

Одним из перспективных методов получения фоторезистных пленок на основе неорганических оксидов (например, оксидов ванадия и молибдена) является метод химического осаждения, предполагающий использование в качестве прекурсора соответствующих полиоксокислот в водных растворах. Достоинствами такого способа получения является возможность управления процессом осаждения пленки и ее составом за счет варьирования концентрации, состава прекурсоров и pH раствора [3]. Выполненные ранее исследования показали, что независимо от природы оксидно-гидроксидные олигомеры молибдена, вольфрама и ванадия способны участвовать в полимеризационных процессах, стимулируемых актиничным (в данном случае УФ) излучением как в водной, так и в твердой фазах. С другой стороны, с точки зрения получения малodefekтных пленок в качестве прекурсоров наиболее перспективными оказываются разбавленные (0,01–0,025 М) водные растворы молибденовой, а также смешанной ванадий-молибденовой кислоты (мольное отношение $V_2O_5:MoO_3=3:2$). Исследование поверхности такого рода пленок, показало, что они представляют собой гладкие бездефектные слои, особенности структуры микрорельефа которых не удается изучить с помощью сканирующей электронной микроскопии. Целью настоящего исследования являлось изучение структурно-морфологических особенностей поверхности пленок, являющихся результатом фотоиндуцированной поликонденсации смешанных оксосоединений молибдена-ванадия в конденсированном состоянии для чего был использован фрактальный анализ данных атомно-силовой микроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки оксидов молибдена-ванадия были получены из водных растворов смешанных оксокислот на поверхности стеклянных пластинок путем центрифугирования. Водные растворы смешанных оксокислот (мольное соотношение $V_2O_5:MoO_3$ составляло 3:2) были получены методом ионного обмена из смеси растворов парамолибдата и метаванадата аммония с использованием катионита КУ-2 в Н-форме. Полученные оксидные пленки облучали с использованием ультрафиолетовой (УФ) лампы Philips TUV 15 (длина волны 253,7 нм, интенсивность 1,5 мВт/см²). Проявление полученного рисунка проводилось в 0,001–0,1 М растворах уксусной кислоты. Время проявления составляло 5–20 мин. Проявленные образцы промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе. Исследование микрогеометрии поверхности полученных пленок выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1420 и атомно-силового микроскопа NT-206. Обработку полученных изображений выполняли с помощью мультиплатформенного модульного программного обеспечения Gwyddion, предназначенного для визуализации и анализа данных, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненное исследование показало, что из водных растворов смешанной оксокислоты молибдена-ванадия удается сформировать малodefekтные оксидные пленки, толщина которых составляет 6 мкм, способные к эффективной твердофазной полимеризации. Нами было установлено, что разница в скоростях травления экспонированных и необлученных участков такого рода пленок в зависимости от концентрации раствора уксусной кислоты (используемой в качестве проявителя рисунков) может существенно различаться (табл. 1).

Скорость и селективность кислотного травления пленок $V_2O_5:MoO_3$

Концентрация раствора травителя (CH_3COOH), моль/дм ³	Скорость травления необлученного участка образца, мкм/с	Скорость травления облученного участка образца, мкм/с	Разница в скоростях травления необлученного и облученного участков, мкм/с
0,005	0,723	0,014	0,709
0,001	0,025	0,020	0,005

В связи с вышесказанным во всех последующих экспериментах в качестве травителя использовались растворы уксусной кислоты концентрации 0,005 М.

Как отмечалось ранее, исследования, выполненные с помощью сканирующей электронной микроскопии, не позволяют выявить тонкие аспекты изменения микрогеометрии поверхности оксидных пленок в процессе экспонирования и последующего травления. В то же время, анализ результатов, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии, показал, что бездефектным пленкам смешанного оксида ванадия-молибдена присуща скрытая микрогеометрия поверхности. Так, для поверхности свежеформированных смешаннооксидных пленок характерна волнообразная структура, ярко выраженная лишь в одном направлении (рис. 1).

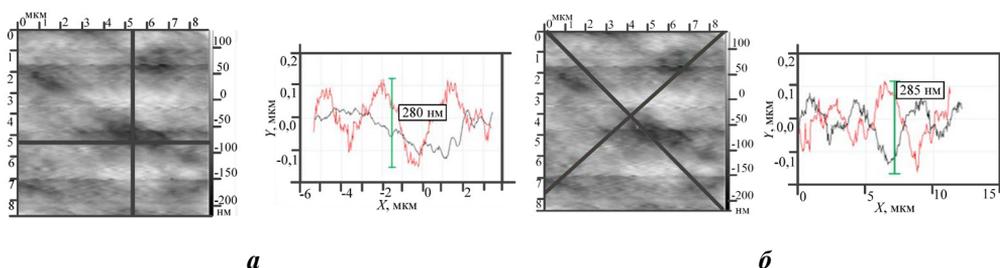


Рисунок 1. Микрогеометрия поверхности свежеполученных пленок MoO_3/V_2O_5 (изображения получены с помощью атомно-силовой микроскопии с последующим полиномиальным удалением подложки в программе Gwyddion):

а – микрогеометрия поверхности в направлениях, нормальных сторонам сканированного участка, ***б*** – микрогеометрия поверхности в направлениях, диагональных сторонам сканированного участка

Результатом облучения смешаннооксидных слоев является усложнение микрогеометрии поверхности с потерей преимущественного направления. Последнее, как показало выполненное исследование, в значительной мере нивелируется при кислотном травлении (рис. 2), что свидетельствует о локализации процессов растворения преимущественно на поверхностных дефектах (выступах, ступеньках, волнах).

Результаты, полученные при изучении характера локализации структурных элементов поверхности, свидетельствуют о том, что если поверхность свежеприготовленных пленок характеризуется ярко выраженной асимметрией, то результатом экспонирования оказывается выравнивание микрорельефа поверхности в двух координатных направлениях (структурные элементы поверхности становятся равноудаленными друг от друга), что может рассматриваться в качестве доказательства реализации твердофазной полимеризации смешаннооксидной пленки по 3D-механизму (рис. 3).

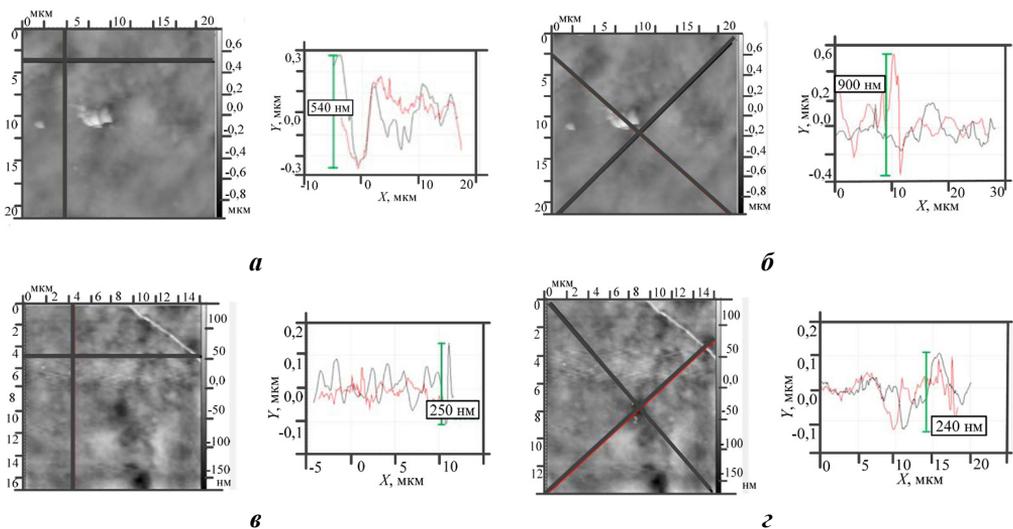


Рисунок 2. Микрогеометрия поверхности пленок $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ после облучения (а, б) и после травления (в, г); а, в – микрогеометрия поверхности в направлениях, нормальных сторонам сканированного участка; б, г - микрогеометрия поверхности в направлениях, диагональных сторонам сканированного участка

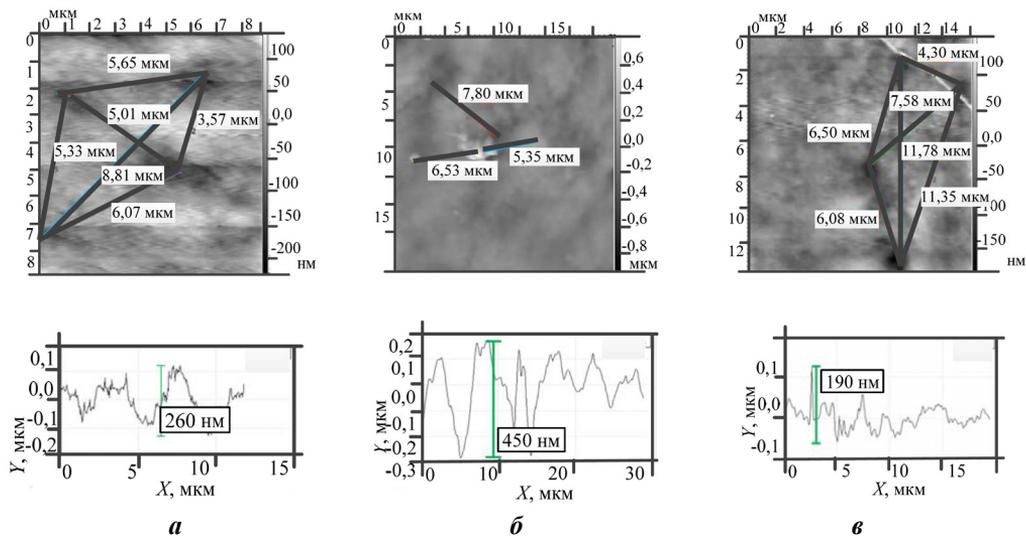


Рисунок 3. Микрорельеф пленок $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$: а - свежеполученная пленка, б - пленка после УФ-экспонирования, в - экспонированная пленка после травления в 0,005 М растворе уксусной кислоты (6 мин)

В процессе облучения смешаннооксидных пленок среднее отклонение профиля их поверхности растет в ~2 раза. Последнее, можно предположить, является результатом агломерации поверхностных зерен, нивелирование вклада которых может быть осуществлено только благодаря избирательному кислотному травлению (рис. 3).

Отчетливо детектируемые на поверхности смешаннооксидных слоев зерна являются структурно неоднородными, что позволяет в их составе обнаружить более мелкие структурные элементы, характеризующиеся четкой огранкой («кристаллиты»), количество и размер которых как по мере облучения, так и при травлении образцов резко возрастает. Последнее позволяет предположить, что в процессе экспонирования происходит твердофазная рекристаллизация аморфизированной оксидной пленки, результатом чего является появление скрытой внутренней структуры, обнажение которой происходит в процессе травления.

Вырождение разброса структурных элементов поверхности в трех направлениях при облучении сложнооксидной пленки можно рассматривать в качестве одной из причин ожидаемого снижения меры беспорядка («энтропии») микрогеометрии поверхности, которое, однако, имеет тенденцию к восстановлению в результате травления (табл. 2).

Таблица 2

Структурно-морфологические характеристики пленок $V_2O_5:MoO_3$

Образец	Свежеполученная пленка MoO_3/V_2O_5	Пленка MoO_3/V_2O_5 после УФ-экспонирования	Экспонированная пленка MoO_3/V_2O_5 после травления
Условная мера разброса в значениях координат x, y, z структурных элементов поверхности	15,45	14,73	15,76
Фрактальная размерность поверхности, определенная по методу кубов	2,3	2,1	2,3

Отметим, что все вышеописанные процессы определяют исключительно многофакторный характер формирования поверхности оксидных пленок, результатом чего является снижение фрактальной размерности поверхности в процессе актиничного облучения оксидного слоя, с восстановлением микрорельефа, близкого к исходному, в процессе кислотного травления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование, выполненное методом атомно-силовой микроскопии, показало, что микрорельеф поверхности смешаннооксидных пленок молибдена-ванадия (при мольном соотношении оксидных составляющих 2:3) характеризуется ярко выраженной асимметрией, обусловленной преимущественно однонаправленным расположением упорядоченных зерен, представляющих собой сросшиеся нанометровые кристаллиты. В процессе экспонирования сложнооксидных слоев наблюдается усложнение поверхностного микрорельефа, рост вырождения размера структурных элементов в двух направлениях, следствием чего является уменьшение фрактальной размерности поверхности. В то же время процесс кислотного травления предварительно

экспонированных участков смешаннооксидных слоев осуществляется преимущественно по дефектам поверхности (выступам, зернам, ступенькам), результатом чего является ожидаемое обнажение нанокристаллитной составляющей оксидного слоя с приближением характеристик микрогеометрии поверхности к исходным значениям. Последнее обстоятельство обеспечивает формирование ровного края при травлении фоторезиста и получении микрорисунка (маски).

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Микро и нанoeлектроника», задание 3.11.4 (№ гос.регистрации 20212675).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Барабошина, А. А. Неорганические фоторезисты на основе смешанных оксидов молибдена и ванадия / А. А. Барабошина, Т. В. Свиридова, Л. С. Цыбульская, А. И. Кокорин, Д. В. Свиридов // Доклады Национальной Академии наук Беларуси. – 2015. – Т. 59. – № 4. – С. 68–71.
2. Свиридова, Т. В. Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках MoO_3 и смешанного оксида $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ / Т. В. Свиридова, Л. Ю. Садовская, А. И. Кокорин, Н. М. Лапчук, Д. В. Свиридов // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 7. – С. 3–8
3. Садовская, Л. Ю. Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках смешанного оксида молибдена-ванадия / Л. Ю. Садовская, Т. В. Свиридова, И. И. Азарко, В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ–2015): материалы конф., Минск, 23–25 сентября 2015 г. / БГУ. – Минск, 2015. – С. 272–273.

ЭНЕРГИЯ УРБАХА ОТОЖЖЕННЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ИНДИЯ

Н. И. Стаськов, Е. А. Чудаков

*Могилевский государственный университет имени А.А. Кулешова,
ул. Космонавтов, 1, 212022 Могилев, Беларусь,
e-mail: ni_staskov@mail.ru, kenni_mark@bk.ru*

Дисперсионная формула Тауца-Лоренца в приближении трехслойной электродинамической модели пленки на поглощающей подложке позволяет определить показатели преломления пленок In_2S_3 . Толщина пленок уменьшается из-за уплотнения при увеличении температуры отжига. Спектры показателя экстинкции имеют минимум, длина волны которого уменьшается с ростом температуры отжига пленок. Это приводит к увеличению отражательной способности и уменьшению прозрачности пленок, ширина запрещенной зоны пленок увеличивается с повышением температуры отжига от 1,79 эВ до 2,03 эВ, а энергия Урбаха уменьшается от 0,165 эВ до 0,127 эВ. Температуру отжига 450 °С можно рассматривать как оптимальную для улучшения структурных, морфологических и оптических свойств пленок In_2S_3 , нанесенных высокочастотным напылением. Величина энергии Урбаха этих пленок значительно меньше соответствующей энергии пленок, полученных методом термического испарения.

Ключевые слова: оптические характеристики; ширина запрещенной зоны; энергия Урбаха; сульфид индия; температура отжига.

URBACH ENERGY OF ANNEALED INDIUM SULPHIDE FILMS

N. I. Staskov, E. A. Chudakov

A.A. Kuleshov Mogilev State University, Kosmonavtov str. 1, 212022 Mogilev, Belarus

Corresponding author: N. I. Staskov (ni_staskov@mail.ru)

The Tautz-Lorentz dispersion formula in the approximation of a three-layer electrodynamic model of a film on an absorbing substrate makes it possible to determine the refractive indices of In_2S_3 films. The film thickness decreases due to compaction as the annealing temperature increases. The spectra of the extinction index have a minimum, the wavelength of which decreases with an increase in the annealing temperature of the films. This leads to an increase in the reflectivity and a decrease in the transparency of the films. The band gap of the films increases with an increase in the annealing temperature from 1.79 eV to 2.03 eV, and the Urbach energy decreases from 0.165 to 0.127 eV. The annealing temperature of 450°C can be adjusted as optimal for improving the structural, morphological, and optical properties of In_2S_3 films produced by high-frequency sputtering. The value of the Urbach energy of these films is much lower than the corresponding energy of the films obtained by thermal evaporation.

Key words: optical characteristics; band gap; Urbach energy; indium sulfide; annealing temperature.

ВВЕДЕНИЕ

Толщина и оптические характеристики буферного слоя в устройствах тонкопленочных солнечных элементов играют важную роль [1]. В настоящее время всесторонне изучаются оптические свойства пленок полупроводникового сульфида индия (In_2S_3) *n*-типа, которые получают методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного напыления (RFMS) [2, 3]. Оптические свойства таких пленок зависят от толщины, технологических условий получения и температуры отжига [4]. В связи с этим особую ценность представляют методы неразрушающего контроля качества пленок In_2S_3 . Обычно используются приближенные дисперсионные функции Тауца–Лорентца (TL) и упрощенные электродинамические модели, учитывающие влияние переходных слоев. В данном сообщении с использованием специально разработанного алгоритма обработки экспериментальных данных спектральной эллипсометрии (SE), спектрофотометрии отражения (SR) и пропускания (ST) пленки на плоскопараллельной поглощающей подложке конечной толщины определены оптимальные параметры полинома Лагранжа – Чебышева, интерполирующего спектр комплексного показателя преломления отожженных пленок In_2S_3 . На этой основе проанализированы возможности использования для описания оптических свойств пленок известных дисперсионных моделей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Тонкие пленки In_2S_3 нанесены на подложки известково-натриевого стекла (SLG) ($D = 1.2$) с использованием метода ВЧ магнетронного распыления (Nanovak, NVTSS500). В качестве источника для напыления использовалась стехиометрическая керамическая мишень In_2S_3 чистотой 99,95%. Расстояние от мишени до держателя подложки составляло 12 см при угле 45°. Держатель подложки вращался со скоро-

стью 5 об/мин для повышения однородности осажденных пленок. После загрузки подложек в камеру для распыления, камеру откачивали до базового давления $\sim 133.32 \times 10^{-7}$ Па, а затем в камеру вводили аргон (Ar) чистотой 99,995% в качестве распыляющего газа. Все напыления пленок проводили при мощности 30 Вт в течение 15 мин и температуре подложки 150°C. После осаждения пленки (IS1) подвергнуты термическому отжигу при температурах 350 (IS1-350) и 450°C (IS1-450) в течение 30 мин. Процесс отжига проводился в атмосфере аргона при давлении 0.315 Па.

Спектры T подложек SLG и пленок на этих подложках измеряли на спектрометрах Perkin Elmer Lambda 2S UV-Vis (200 – 1100 нм, $\theta = 0^\circ$) и PHOTON RT (250 – 826 нм, $\theta = 10^\circ$). Углы ψ и Δ измеряли на эллипсометре UVISEL2 (206.667 – 826.667 нм, $\theta = 60^\circ, 65^\circ$ и 70°). Узкие пучки эллипсометра разделяются подложкой. Программное обеспечение DeltaPsi2 эллипсометра позволяет по измеренным углам ψ, Δ определить ширину запрещенной зоны E_g , показатели преломления $n(\lambda)$ и поглощения $k(\lambda)$, толщину пленки d_f и толщины переходных слоев d_1, d_2 . Для этого используют [5] дисперсионные функции ТЛ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании дисперсионных функций, не содержащих параметр E_g , ширину запрещенной зоны определяют по коэффициенту поглощения (α) графически [6] на основании функции Тауца

$$(\alpha E)^m = A_0 (E - E_g), \quad (1)$$

где $m = 0.5$ или $m = 2$, α – в см^{-1} (λ в нм) [7]

$$\alpha(\lambda) = 4\pi k(\lambda) [\lambda 10^{-7}]^{-1}. \quad (2)$$

Для определения спектра α пленок In_2S_3 используют закон поглощения [8] или формулу из [9] для некогерентной прозрачной ($\alpha_s = 0$) пластины миллиметровой толщины. В [10] для α пленок на прозрачных подложках получена формула:

$$\alpha = \frac{1}{d_f} \ln[(1-R)T^{-1}]. \quad (3)$$

Поглощение света при $E < E_g$ связывают с электронными переходами на уровни примесей и со структурными дефектами материала пленки. Качество пленок характеризуют энергией Урбаха E_u , величину которой рассчитывают по формуле [11]

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp(EE_u^{-1}).$$

Расчеты оптических и геометрических параметров пленок In_2S_3 , поверхностных и переходных слоев выполнили для трехслойной модели и дисперсионной функции ТЛ. В таком случае определили десять неизвестных параметров: $d_1, f_1, d_f, d_2, f_2, E_g, \epsilon_\infty, A, E_0, C$ (табл. 1).

По эллипсометрическим данным $f_1 = 100\%$. Это указывает, что переходным слоем Брюггемана пленка – подложка можно пренебречь, а толщина пленки определяется как сумма d_1 и d_f . С увеличением температуры отжига увеличиваются параметр χ^2 и абсолютная погрешность определения оптических и геометрических характеристик пленок.

Таблица 1

Параметры модели пленок In_2S_3 и функции TL (f_i – компоненты переходных слоев)

Образец	d_1 , (нм)	f_1 , %	d_f , (нм)	d_2 , (нм)	f_2 , %	E_g , (eV)	ε_∞	A, (eV)	E_0 , (eV)	C, (eV)	χ^2
IS1	20.1 ± 7.6	100	98.3 ± 7.6	42.5 ± 1.1	94.3 ± 0.15	1.81 ± 0.01	2.77 ± 0.03	41.64 ± 0.88	5.03 ± 0.03	5.08 ± 0.08	2.31
IS1-35	20.5 ± 14.2	100	102.9 ± 14.2	51.5 ± 1.5	95.1 ± 0.1	2.03 ± 0.02	2.76 ± 0.04	49.5 ± 1.3	4.84 ± 0.04	4.34 ± 0.08	5.60
IS1-45	12.0 ± 10.1	100	106.0 ± 10.1	37.9 ± 2.2	93.1 ± 0.4	2.03 ± 0.01	2.14 ± 0.09	72 ± 2.2	4.92 ± 0.06	4.53 ± 0.1	7.12

На рис.1 приведены измеренные ψ_e , $\cos\Delta_e$ и рассчитанные ψ_{TL} , $\cos\Delta_{TL}$ ($\theta=60^\circ$) эллипсометрические характеристики образца IS1-350. Существенное отличие измеренных от рассчитанных спектров наблюдается в области интерференционных экстремумов и в области прозрачности пленок, которая определяется функцией TL. Это может быть вызвано структурными изменениями в пленках, которые приводят к более сложной дисперсионной зависимости оптических характеристик. По ψ_e , $\cos\Delta_e$ ($\theta = 60^\circ$) с использованием разработанного алгоритма решения обратной задачи SE рассчитали d_f , n_f , k_f однослойной пленки на плоскопараллельной поглощающей подложке SLG и эллипсометрические параметры ψ_{LC} , $\cos\Delta_{LC}$ (рис. 1). Параметр χ^2 для дисперсионной функции с полиномами Лагранжа – Чебышева уменьшился на порядок.

Известно, что метод отражательной SE более чувствителен к дисперсии $n(\lambda)$, а метод ST более чувствителен к дисперсии $k(\lambda)$. В связи с этим, по измеренным T_e ($\theta = 0^\circ$) и показателям преломления, которые были определены по функции TL, рассчитали параметры однослойных пленок d_f , k_f . Соответствие T_e и T_i , оцененное величиной χ^2 не превышает 0.13.

Для расчета ширины запрещенной зоны (рис. 2, а) и энергии Урбаха (рис.2, б) пленок IS1, IS1-350 и IS1-450 использовали: i) спектры k_f , рассчитанные по ψ_e , $\cos\Delta_e$ и T_e ; ii) спектры k_f , расчи-

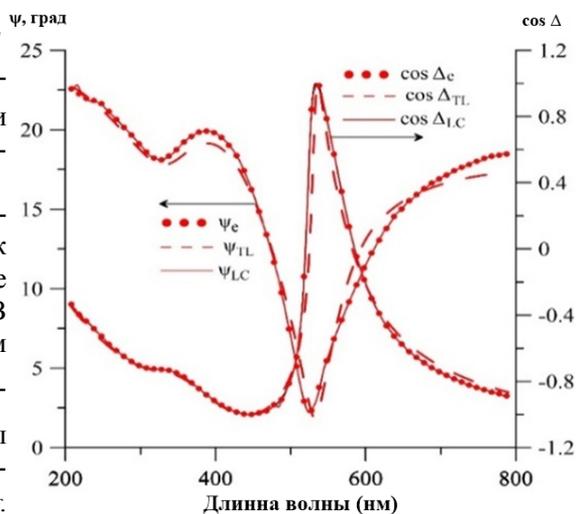


Рисунок 1. Измеренные и рассчитанные эллипсометрические характеристики пленки IS1-350

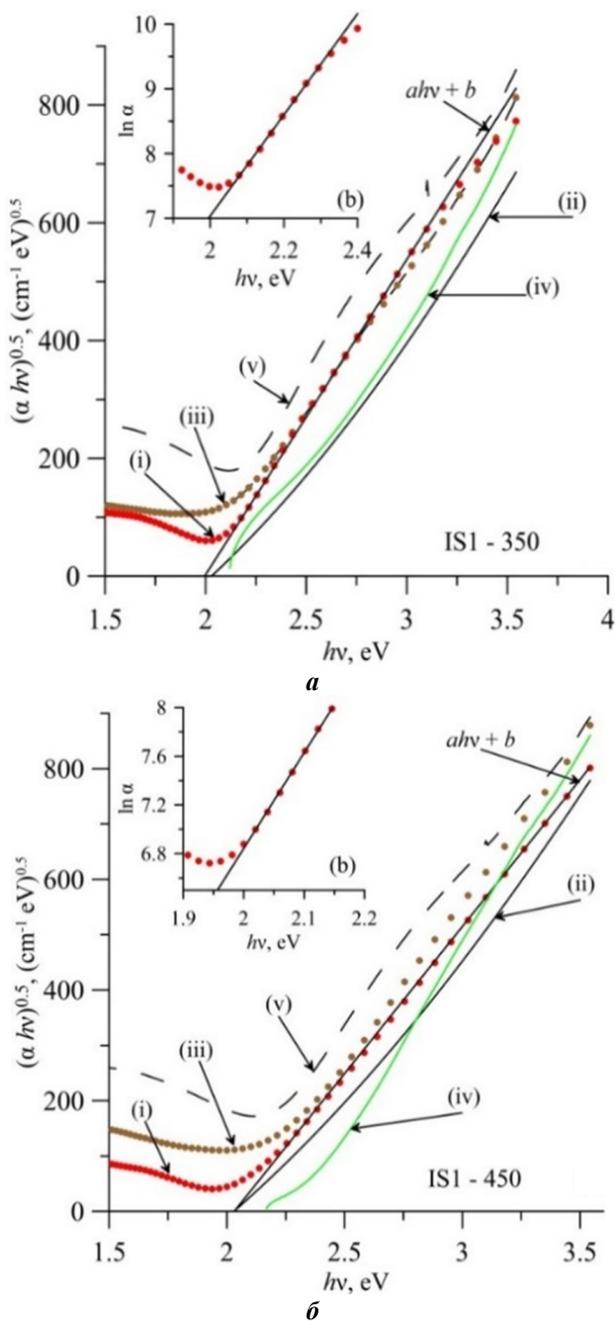


Рисунок 2. Определение ширины запрещенной зоны (а) и энергии Урбаха (б) пленок

танные по ψ_e , $\cos\Delta_e$; iii) спектры $T = (T_{se} + T_{pe}) / 2$ и $R = (R_{se} + R_{pe}) / 2$ и формулу (3); iv) спектры T и R и формулу из [10]; v) спектры T_e и формулу из [8].

В случаях (i) и (ii) учитывалось поглощение подложки, а в случаях (iii) – (v) допускалось $k_s = 0$.

Наиболее широкий линейный участок ($\Delta h\nu$) функции Тауца достигается при $m = 0.5$ для (i) (рис. 2). Функция Тауца для (ii) убывает до нуля при $h\nu = E_g$.

Функции Тауца для (iii)–(v) из-за поглощения подложки имеют малые линейные участки. Это увеличивает погрешность определения ширины запрещенной зоны с помощью приближенных формул, не учитывающих поглощение подложки. Параметр m функции Тауца указывает на преобладание не прямых межзонных переходов над прямыми межзонными переходами электронов при вышеуказанной технологии получения пленок In_2S_3 . Рентгеноструктурный анализ показал, что надмолекулярная структура пленок является аморфно-кристаллической с малым содержанием кристаллической части. При увеличении температуры отжига E_g и $E_{g\alpha}$ увеличиваются, а E_U уменьшается (табл. 2).

Ширина запрещенной зоны и энергия Урбаха пленок In_2S_3

Образец	$E_{g\alpha}$, eV (i)	E_g , eV (ii)	E_U , eV
IS1	1.79±0.01	1.81±0.01	0.165±0.003
IS1-350	2.00±0.01	2.03±0.02	0.131±0.001
IS1-450	2.03±0.01	2.03±0.01	0.127±0.001

Как видим, величина E_g изменяется таким же образом, как при уменьшении толщины пленок при постоянной температуре подложки [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Толщина пленок уменьшается из-за уплотнения при увеличении температуры отжига. Спектры показателя экстинкции имеют минимум, длина волны которого уменьшается с ростом температуры отжига пленок. Это приводит к увеличению отражательной способности и уменьшению прозрачности пленок. Ширина запрещенной зоны пленок увеличивается с повышением температуры отжига от 1,79 эВ до 2,03 эВ, а энергия Урбаха уменьшается от 0,165 эВ до 0,127 эВ. Величина энергии E_U этих пленок значительно меньше соответствующей энергии пленок In_2S_3 , полученных методом термического испарения. Температуру отжига 450 °С можно рассматривать как оптимальную для улучшения структурных, морфологических и оптических свойств пленок In_2S_3 , нанесенных ВЧ-напылением.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «1.15 Фотоника и электроника для инноваций».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. In Situ Low-Temperature Chemical Bath Deposition of CdS Thin Films without Thickness Limitation: Structural and Optical Properties / M. Ouafi, [et al.] // International Journal of Photoenergy. – 2018. – P.1–12.
2. Effect of film thickness on physical properties of RF sputtered In_2S_3 layers / Y. Ji [at al.] // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol 276. – P. 587–594.
3. Combinatorial Reactive Sputtering of In_2S_3 as an Alternative Contact Layer for Thin Film Solar Cells / S. Siol [at al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol.8, № 22. – P. 14004–14014.
4. Investigation of Optical Characteristics of In_2S_3 Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry and Spectrophotometry Methods / N.I. Staskov [at al.] // 3rd International Conference on Light and Light-based Technologies -2022, Ankara, Turkey, 25- 27 May 2022. / eds S. ÖZÇELİK [et al.] – PDOASF, Gazi University, 2022. – P.87-88.
5. Investigation of structural, optical and electrical properties of Cu doped $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ thin films / Z. Zheng [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. –2016. –Vol 27, № 6. – P. 5810–5817.
6. An Ellipsometric Study of the Optical Constants of C60 & C70 / Application Laboratory Team, HORIBA Jobin Yvon S.A.S., Avenue de la Vauve, Palaiseau, France. – P.1-3.
7. Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light /Ed. by M. Born, E. Wolf. – Cambridge University press. – 1999. – 952 p.
8. Characterization of Chemical Bath Deposited Buffer Layers for Thin Film Solar Cell Applications / D. Dwyer [et al.] // Physica Status Solidi (a). – 2010. – Vol. 207, № 10. – P. 2272–2278.
9. Semiconductor Materials and Device Characterization / Ed. by D.K. Shoroder. –New York: Wiley, 1990. – 634 p.
10. Hong, W.Q. Extraction of extinction coefficient of weak absorbing thin films from special absorption / W.Q. Hong // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1989. – Vol. 22 – P. 1384–1385.
11. Effect of annealing on the physical properties of thermally evaporated In_2S_3 thin films / S. Rasool [et al.] // Curr Appl Phys. – 2019. – Vol. 19, № 2. – P. 108–113.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЫ КОНТАКТА ИНДИЙ/ЛЕГИРОВАННЫЙ СУРЬМОЙ КРЕМНИЙ

А. Г. Трафименко¹, А. Л. Данилюк¹, С. Л. Прищепа^{1,2}

¹⁾ *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,*

П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,

²⁾ *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,*

Каширское шоссе 31, 115409 Москва, Россия

e-mail: evdokimovithi@gmail.com)

Представлены результаты моделирования низкотемпературного распределения концентрации инжектированных электронов из индиевого контакта в кремний, легированный сурьмой, с учетом их локализации на нейтральных ловушках в приконтактной области кремния. Показано, что распределение электронного заряда является немонотонным и вырождается в узкий провал на расстоянии немногим более 2 нм от границы раздела, что ведет к возникновению неустойчивости электронной системы. Данный эффект обуславливает осцилляции дифференциального сопротивления при латеральном токопереносе в кремнии.

Ключевые слова: легированный кремний; контакт; индий; сурьма; неустойчивость; ловушечные состояния.

LOW-TEMPERATURE INSTABILITY OF THE ELECTRON SYSTEM OF INDIUM/ANTIMONY-DOPED SILICON CONTACT

A. G. Trafimenko¹, A. L. Danilyuk¹, S. L. Prischepa^{1,2}

¹⁾ *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Browka, 6, 220013 Minsk, Belarus*

²⁾ *National Research Nuclear University "MEPhI" Kashirskoe highway 31, 115409 Moscow, Russia*

Corresponding author: A. G. Trafimenko (evdokimovithi@gmail.com)

The results of modeling the low-temperature distribution of the concentration of injected electrons from the indium contact into antimony-doped silicon, considering their localization on neutral traps in the contact region of silicon, are presented. It is shown that the distribution of the electron charge is nonmonotonic and degenerates into a narrow dip at a distance of a little more than 2 nm from the interface, which leads to instability of the electronic system. This effect causes oscillations of differential resistance during lateral current transfer in silicon.

Key words: doped silicon; contact; indium; antimony; instability; trapped states.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность изучения контактных явлений в настоящее время не снижается. Существующие проблемы, связанные с шумом, нестабильностью, краевыми эффектами, дефектностью требуют углубленного исследования процессов токопереноса в контактных областях. В зоне контактирующих твердых тел с разными работами выхода нарушается пространственная однородность электронной концентрации, что и обуславливает проявление различного рода контактных явлений, связанных с шумом

и неустойчивостью. Большинство исследований контактных явлений посвящено рассмотрению свойств обедненных слоев (слоев Шоттки) непосредственно в зоне контакта [1]. В то время как контактные явления в условиях обогащения остаются сравнительно малоизученными.

Целью работы является моделирование распределения электронной концентрации и напряженности электрического поля в области омического контакта индий/кремний (In/Si) при температуре 2 К с учетом локализации электронов на нейтральных ловушечных состояниях. Для достижения цели применяется подход, развитый в работах [2, 3], согласно которому самосогласованно рассматривается распределение электронов проводимости n и напряженности электрического поля E на интерфейсе металлический контакт/изолятор. В данной работе указанный подход модифицирован с учетом захвата электронов и ионизации состояний сурьмы в кремнии.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим распределение электронной концентрации и напряженности электрического поля в приконтактных областях индия и кремния. В металлическом контакте согласно [2] для параболической зоны и линейного приближения Томаса-Ферми распределение напряженности электрического поля $E_m(x)$ в приконтактной области определяется дифференциальным уравнением вида:

$$\frac{j}{q\mu n_m} = -\frac{2\varepsilon_0\chi_m}{3q^2 n_m} \frac{d^2 E_m(x)}{dx^2} + E_m(x), \quad (1)$$

где n_m , χ_m – концентрация и химический потенциал электронов в объеме металлического контакта, q – элементарный заряд, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. Решение уравнения (1) имеет вид

$$E_m(x) = \left[E_{0m} - \frac{j}{\sigma_m} \right] \exp\left(\frac{x}{l_{TF}}\right) + \frac{j}{\sigma_m} \quad (2)$$

где j – плотность тока, σ_m – удельная проводимость металлического контакта, l_{TF} – радиус экранирования Томаса-Ферми, E_{0m} – напряженность электрического поля на границе раздела в металле, x – координата, нормальная к плоскости контакта; $x=0$ соответствует границе раздела и в кремнии $x>0$.

Распределение инжектированных в кремний электронов при низкой температуре, при которой электронная система является вырожденной, а в кремнии отсутствуют собственные носители заряда, описываем одномерной моделью диффузионно-дрейфового динамического равновесия в сочетании с уравнением Пуассона для напряженности электрического поля в кремнии $E_s(x)$ [4]:

$$j = qn\mu E_s + qD \frac{dn}{dx}, \quad (3)$$

$$\frac{dE_s}{dx} = -\frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0} (n + n_t), \quad (4)$$

где $\mu = q\tau/m_e$ – подвижность электронов в кремнии, $D(n) = E_F\tau / m_e$ – их коэффициент диффузии, $E_F = \hbar^2(3\pi^2 n)^{2/3} / 2m_e$ – энергия Ферми электронов проводимости в

кремнии, τ - время релаксации импульса электронов проводимости, m_e – эффективная масса электрона в кремнии, ε – относительная диэлектрическая проницаемость в приповерхностной области кремния, n_t – концентрация заполненных электронами ловушек, определяемая из уравнения кинетики в стационарном состоянии [4]:

$$\alpha_n n (N_t - n_t) - n_t p(E) = 0, \quad (5)$$

где α_n – темп захвата электронов на ловушки, N_t – полная концентрация ловушек, $p(E)$ – вероятность ионизации ловушечных состояний (D^- состояний). Определяя из (5) концентрацию n_t и подставляя ее в уравнение Пуассона (4), получим систему дифференциальных нелинейных уравнений:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{m_e}{qE_F(n)} \left(j - q^2 n E_s \tau / m_e \right), \quad (6)$$

$$\frac{dE_s}{dx} = - \frac{qn}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(1 + \frac{\alpha_n N_t}{\alpha_n n + p(E_s)} \right). \quad (7)$$

Вероятность ионизации ловушечных состояний в данном случае определяем из модели многофононной ионизации отрицательно заряженных D^- состояний [5]. В случае многофононных переходов с туннелированием электронов вероятность ионизации, в том числе с учетом кулоновского заряда ловушки, можно определить как [5]:

$$p(E_s) = p(0) \exp\left(\frac{q^2 E_s^{22} \tau_2^3}{3hm_e}\right) \exp\left(\frac{2qm_e}{\varepsilon \varepsilon_0 \tau_2 h E_s} \ln \frac{4q^2 E_s^2 \frac{3}{2}}{hm_e}\right). \quad (8)$$

Здесь $p(0)$ – вероятность ионизации при $E_s=0$, h – постоянная Планка, время τ_2 характеризует туннельный переход ловушки из основного состояния в возбужденное, при котором электрон занимает в ловушке наивысший энергетический уровень, но по-прежнему имеет нулевую кинетическую энергию [5]. Темп захвата на нейтральные водородоподобные состояния определяем из [6]:

$$\alpha_n = \frac{\xi^2}{4} \left(\frac{E_c^2}{h\rho_0 s^2} \right) \kappa q^3 \left[A(\kappa, k, q)^2 - B(\kappa, k, q)^2 + \frac{4}{\kappa^2 + (k+q)^2} \frac{1}{\kappa^2 + (k-q)^2} \right], \quad (9)$$

где ξ – коэффициент, близкий к 1, E_c – константа акустического деформационного потенциала, ρ_0 – плотность кремния, s – скорость звука в кремнии, $\kappa = (2m_e E_b)^{1/2}/h$, $k = (3\pi^2 n)^{1/3}$ – волновое число для электронов проводимости, $q = (E_b/h s)[1 + E_F(n)/E_b]$, функции A и B , зависящие от параметров κ , q , k , ввиду их громоздкости не приводим, их вид показан в [6], E_b – энергия связи электрона в D^- состоянии.

Для решения системы уравнений (6)-(9) необходимо задать граничные условия в кремнии на границе раздела E_{s0} , n_{0s} . Кроме того, при $x \rightarrow \infty$, $dE_s/dx \rightarrow 0$. Самосогласованное рассмотрение переноса заряда через границу металл/изолятор требует непрерывности электрического смещения и электрохимического потенциала [2,3]. При переходе через границу раздела нормальная составляющая вектора напряженности электрического поля терпит разрыв, а нормальная составляющая вектора электрической индукции непрерывна. На границе раздела напряженности электрических полей связаны соотношением $\varepsilon E_{s0} = E_{m0}$ и из условия непрерывности электрохимического потенциала [2] получаем следующую взаимосвязь величин n_{s0} , E_{s0}

$$E_F(n_{s0}) + \Delta - (ql_{TF} \varepsilon E_{s0}) = \frac{ql_{TF}}{\sigma_m} j, \quad (10)$$

где Δ – барьер на границе для электронов, равный разности работ выхода кремния и металла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения расчета использовались параметры индия: удельная проводимость $\sigma_m = 1,2 \cdot 10^7$ См/м, работа выхода $\Phi_m = 3,6-4,09$ эВ, концентрация электронов проводимости $n_m = 3,86 \cdot 10^{22}$ см⁻³, химический потенциал (энергия Ферми) 4,176 эВ, длина экранирования Томаса-Ферми $l_{TF} = 0,63$ Å. Параметры кремния взяты из [4]. Получены решения системы уравнений (6)–(10) и результаты расчетов концентрации n_i заполненных электронами ловушек из уравнения (5). Полученные результаты показали, что в приконтактной области кремния концентрация инжектированных электронов проводимости n существенно на несколько порядков снижается на расстоянии немногим более 2 нм, рис. 1. Изменение напряженности электрического поля при этом составляет не более 1 порядка. Концентрация заряженных ловушечных состояний характеризуется немонотонным распределением в области от 1,0 до 2 нм, рис. 1 (кривые 2). На больших чем 2 нм расстояниях распределение электронных концентраций n и n_i вырождается в узкий провал, в котором теряется однозначность решения системы (6), (7). Стягивание решений в вертикальный провал в данном случае свидетельствует, на наш взгляд, о наличии фазового перехода электронной системы в нестационарное состояние. В этом случае теряется возможность совместного существования двух электронных систем: проводимости и локализованных на ловушках. Подтверждением такой ситуации является стремление электронных концентраций n и n_i к равенству между собой, что видимо ведет к нарушению стационарности условия баланса в (5).

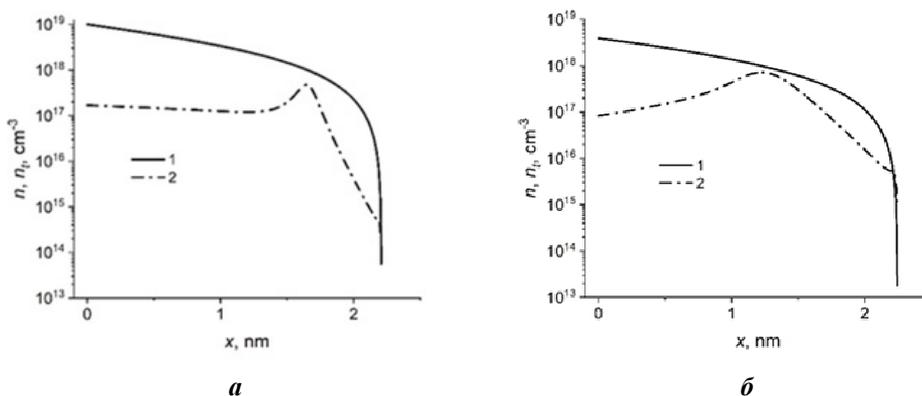


Рисунок 1. Распределение концентраций электронов проводимости n (1) и электронов, захваченных на ловушечные состояния n_i (2) в приконтактной области кремния при $\Phi_m = 3,9$ эВ (а), $\Phi_m = 3,7$ эВ (б)

Причины, вероятнее всего, состоят в существенно нелинейных зависимостях вероятности ионизации D^- состояний от напряженности электрического поля, величина которого самосогласованно связана с распределением электронного заряда, и темпа захвата электронов на нейтральные ловушки от концентрации электронов проводимости. При этом зависимость темпа захвата $\alpha_n(n)$ для низкой температуры, когда электронная система вырождена, от концентрации электронов проводимости, определяющей их энергию, является существенно немонотонной, рис. 2, а.

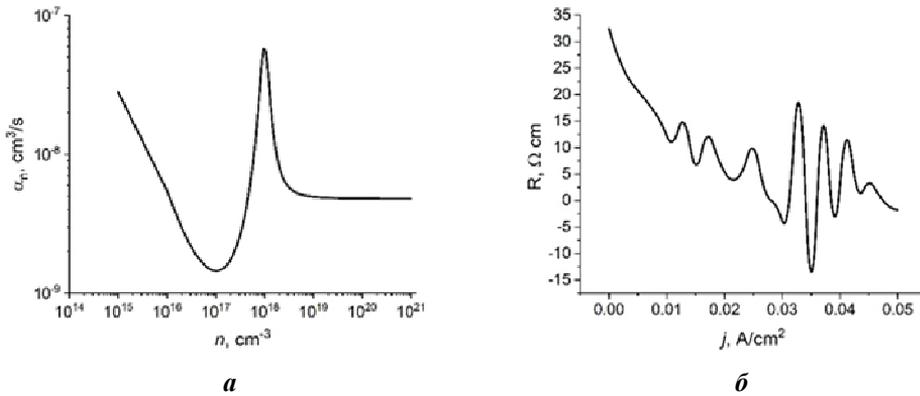


Рисунок 2. (а) Коэффициент захвата электронов на нейтральные ловушки α_n в зависимости от концентрации электронов проводимости n . (б) Дифференциальное сопротивление структуры Si/In в зависимости от плотности тока при температуре 2 К

На рис. 2, б показаны низкотемпературные осцилляции дифференциального сопротивления R , возникающие при латеральном токопереносе в структуре индий/кремний/индий, которые получены из результатов измерений ВАХ кремния, легированного сурьмой с концентрацией 10^{18} см^{-3} . Соответствующие экспериментальные данные при температуре 2 К приведены в [7]. Проведенная обработка экспериментальной ВАХ позволила получить зависимости дифференциального сопротивления от плотности тока, $R(j)$, рис. 2, б. Как можно видеть, до величины плотности тока $j = 0,028 \text{ А/см}^2$ наблюдаются осцилляции $R(j)$, а затем возникает область отрицательного дифференциального сопротивления. Наблюдаемые осцилляции дифференциального сопротивления при латеральном токопереносе в кремнии между двумя индиевыми контактами мы связываем с колебаниями электронного заряда, возникающими в приконтактной области из-за неустойчивости электронной системы, которые распространяются в область вдали от контакта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, электронная система инжектированных из индиевого контакта электронов в кремний при их локализации на нейтральных ловушках характеризуется неустойчивостью. Возмущения электронного заряда $q(n+n_i)$ в приконтактной области кремния возникают за счет конкуренции процессов инжекции, захвата, ионизации и приводят к нарушению динамического равновесия. Указанные факторы на наш взгляд обуславливают возникновение осцилляций дифференциального сопро-

тивления вдали от области контакта при латеральном токопере­носе в системе In/Si/In.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. R.T. Tung, L. Kronik. Quantitative explanation of the Schottky barrier height. Phys. Rev. B – 2021. - Vol. 103, Iss. 3. – P. 035304.
2. Self-consistent theory of unipolar charge-carrier injection in metal/insulator/metal systems/ F. Neumann [et al.] // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100, Iss. 8. – P. 084511.
3. Self-consistent analytical solution of a problem of charge-carrier injection at a conductor/insulator interface/ F. Neumann[et al.] // Phys. Rev. B – 2003. – 75, 205322.
4. Зи, С. Физика полупроводниковых приборов: в 2-х книгах. Кн.1 / С. Зи. - М.: Мир, 1984.- 456 с.
5. Богословский, Н.А. Нелинейность вольт-амперных характеристик халькогенидных стеклообразных полупроводников, обусловленная многофононной туннельной ионизацией U -минус центров/ Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин// Физика и техника полупроводников, 2009, том 43, вып. 10. – С. 1378–1382.
6. Energy dependence of the carrier capture coefficient for neutral shallow impurities in semiconductors/ S. G. Dmitriev [et al.] // Semicond. Sci. Technol. – 1993. – Vol. 8, Iss. 4. - P. 544–548.
7. Negative differential resistance in n -type noncompensated silicon at low temperature/ A.L. Danilyuk, [et al.] // Appl. Phys. Letters. – 2016. - Vol. 109, Iss. 22 – P.222104.

НАНОЕОДНОРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И РЕЛАКСОРОВ

А. В. Филимонов^{1,2}, С. Б. Вахрушев³, Ю. А. Бронвальд³, И. П. Раевский⁴

¹⁾ *Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, ул. Хлопина, 8,
194021 Санкт-Петербург, Россия*

²⁾ *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Политехническая ул., 29, 195251 Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: filimonov@rphf.spbstu.ru*

³⁾ *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Политехническая ул., 26,
194021 Санкт-Петербург, Россия, e-mail: s.vakhrushev@mail.ioffe.ru*

⁴⁾ *Южный Федеральный Университет, ул. Б. Садовая, 105/42
344006, г. Ростов-на-Дону, Россия, e-mail: igorraevsky@gmail.com*

Твердые растворы антисегнетоэлектрик/сегнетоэлектрик (АСЭ/СЭ) и релаксор/антисегнетоэлектрик демонстрируют большое количество различных наноеднородных состояний. В настоящей работе приводятся результаты комплексного исследования несоизоморфных, модулированных и нанодоменных структур в кристаллах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (ЦТС) и $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3)$ (PMN-PSN) методами атомной силовой микроскопии и рассеяния рентгеновского (синхротронного (СИ)) излучения. Прослежено формирование антифазных доменов АСЭ фазы и влияние на них электрического поля. Продемонстрировано разбиение PMN-PSN на субмикронные структурные домены.

Ключевые слова: антисегнетоэлектрик; релаксор; модулированные структуры; рассеяние синхротронного излучения.

NANO-INHOMOGENEOUS STRUCTURES IN SOLID SOLUTIONS OF ANTIFERROELECTRICS AND RELAXORS

A. V. Filimonov¹, S.B. Vakhrushev³, Iu. A. Bronwald², I. P. Raevsky³

¹⁾ *Alferov University, Khlopina str. 8 194021 St. Petersburg, Russia*

²⁾ *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Polytekhnicheskaya str. 29, 195251, St. Petersburg, Russia*

³⁾ *Ioffe Institute Polytekhnicheskaya str. 26 194021 St. Petersburg, Russia*

⁴⁾ *Southern Federal university, Bolshaya Sadovaya Str., 105/42, 344006, Rostov-on-Don, Russia*
Corresponding author: A. V. Filimonov (filimonov@rphf.spbstu.ru)

The antiferroelectric/ferroelectric (AFE/FE) and relaxor/antiferroelectric solid solutions demonstrate a large number of different nanoinhomogeneous states. This paper presents the results of a comprehensive study of incommensurate, modulated and nanodomain structures in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) and $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3)$ (PMN-PSN) crystals using atomic force microscopy and X-ray (synchrotron radiation (SR)) scattering. The formation of antiphase domains of the AFE phase and the influence of the electric field on these domains are traced. The breaking of the PMN-PSN into submicron structural domains has been demonstrated.

Key words: antiferroelectric; relaxor; modulated structures; synchrotron radiation scattering.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из наиболее перспективных и широко исследуемых диэлектрических материалов являются твердые растворы антисегнетоэлектрик/сегнетоэлектрик (АСЭ/СЭ) и релаксор/сегнетоэлектрик (антисегнетоэлектрик). В последние годы интерес к таким системам сместился от морфотропных композиций к составам в области малых концентраций СЭ. Одним из важных моментов является то, что в таких системах формируются нанодоменные или, в более общем случае, нанонеоднородные структуры (модулированные, несоразмерные, нанодвойниковые). Можно предположить, что именно такая нанонеоднородность служит причиной чрезвычайной податливости таких материалов относительно внешних воздействий. Так, приложение слабых относительно поля переключения АСЭ фазы электрических полей приводит в твердом растворе ЦТС (2.4 %) к сдвигу температуры СЭ/АСЭ перехода на несколько десятков градусов, что делает материал перспективным для электрокалорических применений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Все измерения проводились на монокристаллических образцах. Кристаллы были выращены в Южном Федеральном университете. Подготовка образцов включала в себя стачивание до требуемых размеров (тонкие пластинки для АСМ измерений и «иголки» для рентгеновских исследований), полировку и последующее травление в соляной кислоте для удаления поврежденного поверхностного слоя. АСМ измерения проводились с использованием криогенного атомно-силового микроскопа Attocube AttoAFM. Рентгеновские измерения проводились на универсальном дифрактометре PILATUS@SNBL швейцарско-норвежской линии синхротронного источника ESRF. Монокристалл с помощью высокотемпературного керамического клея крепился к кварцевому капилляру, который через медный крепеж фиксировался в гониометре.

Регистрация рассеянного излучения осуществлялась с применением позиционно-чувствительного детектора PILATUS 2M. Сканирование обратного пространства производилось путем вращения образца относительно одной оси, шаг вращения составлял 0.25° , экспозиция при каждом угловом положении 1 секунда. Длина волны падающего излучения составляла 0.6 \AA . Температура на образце контролировалась с помощью нагревателя посредством обдува образца струей азота заданной температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В твердых растворах ЦТС нами была обнаружена модуляция решетки двух типов: (1) – модуляция с волновыми векторами q вблизи $q_\Sigma = (0.25 \ 0.25 \ 0)$ и (2) – модуляция М-типа с волновыми векторами q вблизи $q_\Sigma = (0.5 \ 0.5 \ 0)$. Рассмотрим сначала модуляцию первого типа.

В чистом цирконате свинца (ЦС) при нормальных условиях наблюдалось «схлопывание» к соразмерному значению q_Σ , обусловленное «Umklapp» взаимодействием [1]. В тоже время, приложение гидростатического давления приводит к сосуществованию соразмерной и несоразмерной модуляции, что видно на рис. 1 [2].

В верхней части рисунка показана температурная эволюция диффузного рассеяния. Хорошо видно, что оно формируется в несоразмерной позиции. В нижней части рисунка приведена дифрактограмма при 535 К. Наблюдается комбинация пиков в соразмерной и несоразмерной позициях.

Переход в АСЭ фазу в ЦТС происходит через промежуточную СЭ фазу (в чистом ЦС эта фаза существует в очень узкой температурной области шириной порядка 2 К) Кристалл при этом разбивается на субмикронные нанодомены, которые при переключении не меняют размер [3]. В неполярной АСЭ фазе 180° домены существовать не могут, однако, может возникать сбой в волне ионных смещений, приводящий к формированию полярных антифазных доменных границ (АДГ). Эти границы имеют размер порядка 2 нм, рассматриваются как перспективная основа для создания сегнетопамяти сверхвысокой плотности. Нам удалось продемонстрировать, что охлаждение кристалла в слабых (относительно поля индуцированного перехода в СЭ фазу) полях позволяет получить регулярную систему АДГ [4].

Модуляция 2-го типа. В промежуточной СЭ фазе наблюдаются сверхструктурные отражения типа $(h+1/2 \ k+1/2 \ 0)$, что указывает на сосуществование сегнетоэлектрического и антиферродисторсионного параметров порядка. При этом наряду с М-сверхструктурой возникает набор сателлитных отражений вокруг М-точки (рис. 2). Проведенный нами анализ картины рассеяния указал на формирование собственной несоразмерной структуры [5, 6].

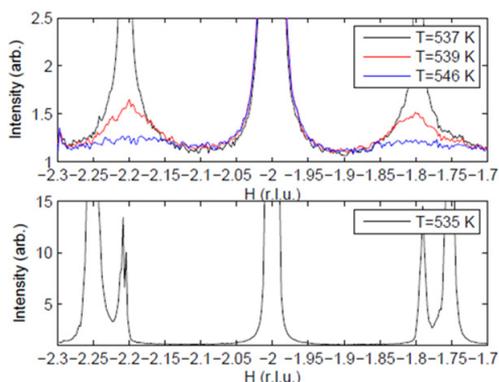


Рисунок 1. Одномерные сечения обратного пространства через точку $(-2\ 0\ 0)$ в направлении $(1\ -1\ 0)$

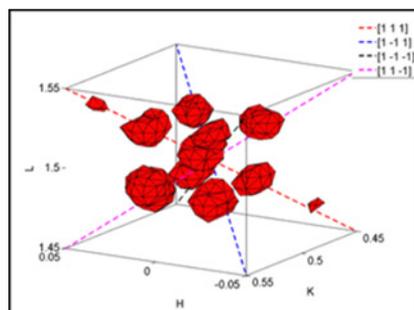


Рисунок 2. Трехмерная реконструкция интенсивности рассеяния СИ вокруг узла $(0\ 0.5\ 1.5)$

Мы исследовали поведение брэгговского и диффузного рассеяния СИ на кристалле PMN-PSN 33%. При температуре ≈ 225 К в части объема кристалла происходит фазовый переход, предположительно в моноклинную фазу. Начиная со 150 К фазовый переход завершается во всем объеме кристалла, при этом кристалл разбивается на «нанодомены» с характерным размером ≈ 30 нм. В кристалле формируется антисегнетоэлектрический параметр порядка, при этом антисегнетоэлектрические области имеют размер даже меньше, чем структурные нанодомены, порядка ≈ 10 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были проведены комплексные исследования ряда твердых растворов антисегнетоэлектрик/сегнетоэлектрик и релаксор/антисегнетоэлектрик. Показано, что во всех исследованных соединениях возникают наноструктурные состояния различного типа. Впервые методом рассеяния СИ выявлено влияние электрического поля на антифазные доменные границы в АСЭ фазе. Для ряда твердых растворов ЦТС продемонстрировано, что промежуточная фаза является смешанной и может быть охарактеризована как несобственная ферриэлектрическая фаза. Впервые прослежены структурные трансформации в соединениях PMN-PSN и показано, что в результате фазового перехода происходит разбиение на структурные субмикронные области, причем переход является обратимым.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00328, <https://rscf.ru/project/22-12-00328/>.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. A.K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S.B. Vakhrushev, A.V. Filimonov, R.G. Burkovsky, A. Shaganov, D. Andronikova, A.I. Rudskoy, A.Q.R. Baron, H. Uchiyama, D. Chernyshov, A. Bosak, Z. Ujma, K. Roleder, A. Majchrowski, J.-H. Ko, N. Setter. The origin of antiferroelectricity in PbZrO_3 // Nature Communications 2013 4, Article number: 2229.
2. Burkovsky R.G., Bronwald Yu., Andronikova D., Wehinger B., Krisch M., Jacobs J., Gambetti D., Roleder K., Majchrowski A., Filimonov A.V., Rudskoy A.I., Vakhrushev S.B., Tagantsev A.K. Critical scattering and incommensurate phase transition in antiferroelectric PbZrO_3 under pressure // Scientific Reports. 2017. 7, 41512

3. N.V. Andreeva, N.A. Pertsev, D.A. Andronikova, A.V. Filimonov, N.G. Leontiev, I.N. Leontyev, and S.B. Vakhrushev. Domain structures and correlated out-of-plane and in-plane polarization reorientations in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ single crystal via piezoresponse force microscopy // AIP ADVANCES 6, 095211 (2016).
4. S.B. Vakhrushev, D.Andronikova, Iu. Bronwald, E.Yu.Koroleva, D. Chernyshov, A.V. Filimonov, S.A. Udovenko, A.I. Rudskoy, D. Ishikawa, A.Q.R Baron, A. Bosak, I.N. Leontiev, A.K. Tagantsev. Electric field control of antiferroelectric domain pattern // Physical Review B. 103, 214108 (2021)
5. D.A. Andronikova, Iu.A. Bronwald, I.N. Leontiev, N.G. Leontiev, D.Yu. Chernyshov, A.V. Filimonov, S.B. Vakhrushev. Incommensurate instability and diffuse scattering at Brillouin zone boundary in Zr-rich lead zirconate titanate // Ferroelectrics. 2019, Vol. 538, P. 65–73.
6. Д.А. Андроникова, Ю.А. Бронвальд, Н.Г. Леонтьев, И.Н. Леонтьев, Д.Ю. Чернышов, А.В. Филимонов, С.Б. Вахрушев. Особенности структуры промежуточной фазы в цирконате-титанате свинца с высоким содержанием циркония // Физика твердого тела, 2019, том 61, вып. 10 с. 1818–1824.

ЛОКАЛЬНЫЙ ИНДУКЦИОННЫЙ НАГРЕВ ШАРИКОВ ПРИПОЯ ДЛЯ FLIP-CHIP МОНТАЖА

А. Д. Хацкевич, В. Л. Ланин

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: dvpodt94@mail.ru, vlanin@bsuir.by*

Для Flip-chip монтажа необходимо формировать контактные бампы для 2,5D и 3D электронных модулей. Воздействие энергии высокочастотных (ВЧ) электромагнитных колебаний позволяет осуществлять высокопроизводительный бесконтактный нагрев в различных процессах пайки электронных компонентов. В результате моделирования тепловых полей шариков припоя в зазоре магнитопровода получены оптимальные значения тока в индукторе 0.9–1.2 А. В частотном диапазоне от 440 кГц до 732 кГц требуется мощность индуктора 20–40 Вт.

Ключевые слова: Flip-Chip; 3D-модули; COMSOL Multiphysics; индукционный нагрев; бампы припоя.

LOCAL INDUCTION HEATING OF SOLDER BALLS FOR FLIP-CHIP MOUNTING

A. D. Khatskevich, V. L. Lanin

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

For Flip-chip mounting, it is necessary to form contact bumps for 2.5D and 3D electronic modules. Exposure to the energy of high-frequency (HF) electromagnetic oscillations allows for high-performance non-contact heating in various processes for soldering electronic components. As a result of modeling the thermal fields of solder balls in the gap of the magnetic circuit, the optimal current values in the inductor were 0.9 – 1.2 A. In the frequency range from 440 kHz to 732 kHz, an inductor power of 20 – 40 W is required.

Key words: Flip-Chip; 3D modules; COMSOL Multiphysics; induction heating; solder bumps.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПОЛЕЙ ШАРИКОВ ПРИПОЯ

Технология Flip-Chip, также известная как C4 (Controlled Collapse Chip Connection – контролируемое соединение чипа методом самовыравнивающейся пайки), представляет собой метод межсоединения полупроводниковых устройств, таких как интегральные микросхемы и микроэлектромеханические системы (МЭМС) [1].

Индукционные системы на магнитопроводе имеют широкий спектр применения. Их можно использовать как для ручной пайки проводов на плату, так и для автоматизированного монтажа BGA-компонентов. Пайка таких элементов традиционными методами осуществляется нагревом непосредственно корпуса и одновременным подогревом печатной платы, что может негативно отразиться на рабочих характеристиках микросхемы, вызвать коробление печатной платы и снизить ресурс работы устройства. Индукционная пайка позволяет осуществлять нагрев только припойных шариков BGA-компонентов. Это позволяет осуществлять процесс пайки без перегрева печатной платы и корпуса компонента [2].

В науке и технике постоянно приходится сталкиваться с проблемой расчета систем, имеющих сложную геометрическую конфигурацию и нерегулярную физическую структуру. Компьютеры позволяют выполнять такие расчеты при помощи приближенных численных методов. Метод конечных элементов (МКЭ) является одним из них. В последние десятилетия он занял ведущее положение и получил широкое применение.

Моделирование производилось в пакете COMSOL Multiphysics [3]. Шарiki припоя диаметром 0,76 мм закрепляются на контактных медных площадках платы из стеклотекстолита FR4 толщиной 1,5 мм и между контактными площадками проложены медные дорожки толщиной 0,2 мм. Плата находится на зазоре нагрева магнитопроводов из ферритов с расстоянием 5 мм. Магнитопровод выполнен из феррита с вырезом под печатную плату. Модель индукционного нагрева с открытым магнитопроводом и модель печатной платы с шариками припоя на медных контактных площадках представлена на рис. 1.

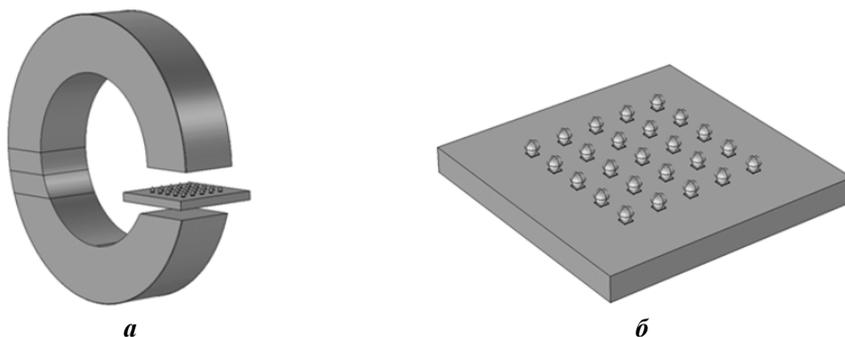


Рисунок 1. Модель индукционного нагревателя: *a* – модель индукционного нагревателя с открытым магнитопроводом, *б* – печатная плата с шариками припоя

На рис. 2. приведено распределение плотности магнитного потока в зазоре магнитопровода; на рис. 3 – распределение температуры в зоне индукционного нагрева.

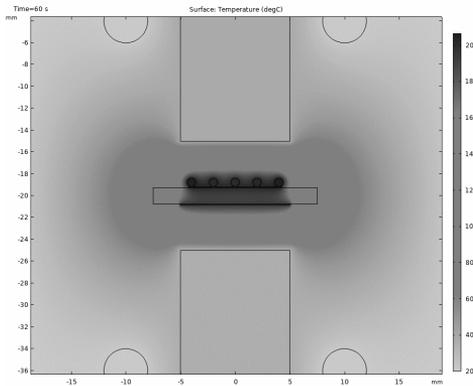


Рисунок 2. Распределение плотности магнитного потока в зазоре магнитопровода, Тл

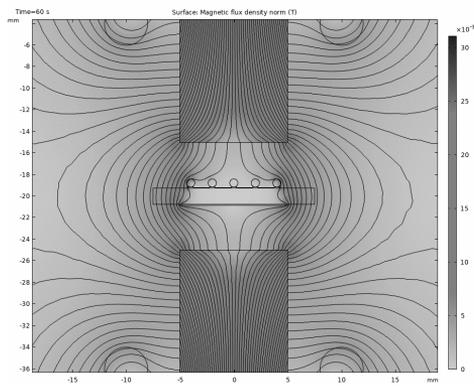


Рисунок 3. – Распределение температуры в зоне индукционного нагрева, °С

Из рис. 2, 3 видно, что в зазоре магнитопровода, при заданных значениях, крайние шарики припоя нагреваются сильнее из-за неравномерного распределения плотности магнитного потока. Из этого можно сделать вывод, что геометрия, форма и размеры магнитопровода оказывают влияние на равномерность нагрева шариков припоя.

Зависимости на рис. 4. показывают, что увеличение частоты тока в индукторе приводит к увеличению эффективности нагрева шариков припоя.

При значениях тока в индукторе выше 1.1 А происходит чрезмерный перегрев шариков припоя, что негативно скажется на качестве пайки. А значит в частотном диапазоне от 440 кГц до 732 кГц требуется невысокая мощность индуктора 20–40 Вт.

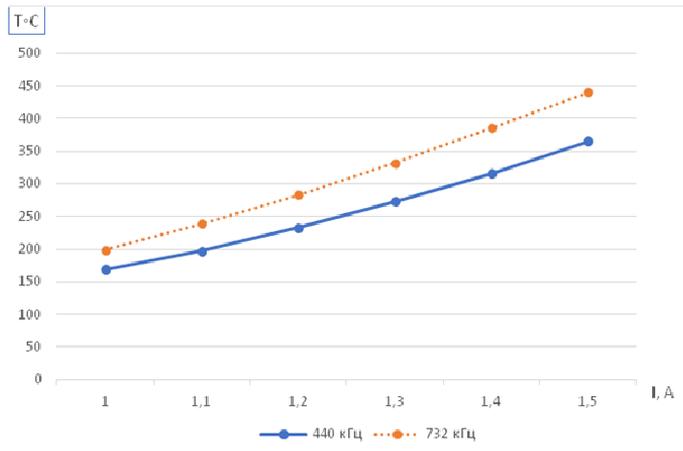


Рисунок 4. Зависимости температуры шариков припоя от силы и частоты тока в индукторе

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование индукционной пайки в зазоре магнитопровода показало, что магнитопровод концентрирует магнитный поток в зоне пайки, что позволяет добиться равномерности нагрева шариков припоя. Геометрические размеры и форма магнитопровода оказывают влияние на распределение плотности магнитного потока, который в свою очередь влияет на равномерность нагрева шариков припоя.

В результате моделирования тепловых полей шариков припоя в зазоре магнитопровода получены оптимальные значения тока в индукторе 0.9–1.2 А, при значениях тока выше 1.2А происходит перегрев шариков припоя. В диапазоне частот от 440 кГц до 732 кГц мощность индуктора 20–40 Вт.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Liu, C., Lee, C. and Chiang, K. Enhancing the reliability of wafer level packaging by using solder joints layout design// IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2006, Vol. 29 No. 4, pp. 877–885.
2. Ланин, В. Формирование шариковых микровыводов припоя с использованием лазерного излучения для Flip-Chip монтажа / В. Ланин, И. Петухов, Ф. В. Тунг // Технологии в электронной промышленности. – 2020. – № 6. – С. 32–38.
3. Ланин, В. Л. Высокочастотный электромагнитный нагрев для пайки электронных устройств / В. Л. Ланин // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – №5. – С. 46–49.
4. COMSOL Multiphysics® [Электронный ресурс]. – Электронные данные. – Режим доступа: <https://www.comsol.ru/comsol-multiphysics>.

МАГНИТНЫЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ИНДАТА ЛАНТАНА

Е. К. Юхно, Г. С. Петров, **Л. А. Башкиров**

*Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а,
220006 Минск, Беларусь, e-mail: palma-2010@yandex.ru*

Получены и исследованы твердые растворы на основе LaInO_3 , легированного ионами редкоземельных элементов Pr^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} . Исследованы магнитная восприимчивость, намагниченность твердых растворов на основе LaInO_3 с содержанием этих ионов не более 10 ат. %. Установлено, что из-за малого содержания парамагнитных ионов Pr^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} парамагнитный вклад этих ионов в намагниченность и магнитную восприимчивость отличается незначительно от диамагнитного вклада LaInO_3 . При комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота получены спектры фотолюминесценции образцов. Показано, что снижение температуры приводит к изменению соотношения интенсивностей полос фотолюминесценции на спектрах. Для увеличения интенсивности излучения ионов редкоземельных элементов были введены в качестве сенсibilизаторов ионы Sb^{3+} . Установлено, что такое легирование индатов ионами Sb^{3+} приводит к значительному увеличению интенсивности полос фотолюминесценции ионов Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} .

Ключевые слова: индаты; твердые растворы; намагниченность; магнитная восприимчивость; фотолюминесценция.

MAGNETIC AND PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF THE LANTHANUM INDATE BASED SOLID SOLUTIONS

E. K. Yukhno, G. S. Petrov, **L. A. Bashkirov**

*Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13a, 220006 Minsk, Belarus,
Corresponding author: E. K. Yukhno (palma-2010@yandex.ru)*

LaInO₃-based phosphors doped by Pr³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺ rare earth ions were synthesized and investigated. The magnetic susceptibility and the magnetization of solid solutions based on LaInO₃ containing not more than 10 at. % of these ions were investigated. It was found that, owing to the small content of the Pr³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺ paramagnetic ions, their paramagnetic contribution to magnetization and magnetic susceptibility differs insignificantly from the diamagnetic contribution of LaInO₃ matrix. The photoluminescence spectra of the samples were obtained at room temperature and at the boiling point of liquid nitrogen. It is shown that temperature decrease leads to a change in the ratio of the intensities of the photoluminescence bands in the spectra. Sb³⁺ ions were introduced as sensitizers to increase the emission intensity of rare earth ions. It was established that such indates doping by Sb³⁺ ions leads to a significant increase in the intensity of photoluminescence bands of Pr³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺ ions.

Key words: indates; solid solutions; magnetization; magnetic susceptibility; photoluminescence.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-химических свойств твердых растворов на основе индата лантана LaInO₃, легированного ионами редкоземельных и ряда других, в том числе переходных, элементов, представляет собой актуальную научную и практическую задачу [1–3]. Разбавленные твердые растворы состава La_{1-x}Ln_xInO₃, где Ln – ион редкоземельного элемента, $x < 0,05$, являются перспективными магнитными и фотолюминесцентными материалами для разработки устройств микроэлектроники, спинтроники и оптоэлектроники. Поэтому в последнее десятилетие значительно повысился интерес к исследованиям спектров возбуждения люминесценции, спектров фотолюминесценции твердых растворов на основе LaInO₃ с кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита, легированного ионами редкоземельных элементов (Pr³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺ и др.) и ионами Bi³⁺, Sb³⁺, излучающих свет в видимой области. При рассмотрении магнитных свойств материалов обычно учитывают только вклады ферро- или парамагнитных ионов. Вкладом же диамагнитных ионов обычно пренебрегают. Но для магниторазбавленных материалов, содержащих небольшие количества, например, парамагнитных частиц, можно ожидать, что вклад диамагнетизма может оказаться сопоставимым со вкладом парамагнитных частиц и даже превышать его (особенно при низких температурах). Известны только единичные случаи экспериментальной проверки данного предположения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе проведен синтез и исследованы магнитные и фотолюминесцентные свойства керамических образцов твердых растворов на основе индата лан-

тана типа $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_3$ (где $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$) с невысокой степенью замещения диамагнитных ионов лантана парамагнитными ионами соответствующих ионов редкоземельных элементов ($x = 0,001\text{--}0,1$).

Синтез образцов проводили керамическим твердофазным методом из соответствующих оксидов высокой чистоты. Оксиды лантана и редкоземельных элементов предварительно прокачивали на воздухе при температуре 1273 К. Рентгенофазовый анализ полученных образцов индатов проводили на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS GmbH, Германия), используемое излучение: $\text{Cu}_{K\alpha}$, интервал 2Θ : 20–80 градусов. Магнитные свойства (удельную магнитную восприимчивость $\sigma_{\text{уд}}$) изучали при температурах от 5 до 50 К в магнитных полях до 14 Тл вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, Великобритания, 4IS) в ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению». На основании полученных данных сделана попытка сопоставления величин вкладов диа- и парамагнитных ионов в магнитные свойства исследованных образцов. Измерения фотолюминесцентных свойств проводили в ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси» на модернизированном спектроизмерительном комплексе СДЛ-2 (ЛОМО, СССР).

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что все они являются однофазными и имеют кристаллическую структуру орторомбически искаженного пировскита. Так как концентрация легирующих ионов в исследованных твердых растворах незначительная, параметры кристаллической решетки всех исследованных твердых растворов отличаются незначительно от соответствующих параметров кристаллической решетки LaInO_3 .

Установлено, что молярные магнитные восприимчивости твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ с $x = 0,001; 0,003; 0,004$ (рис. 1, а), при температурах 25, 60, 73 К соответственно меняют знак и при более высоких температурах становятся отрицательными. Аналогичные температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости наблюдаются также для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_3$ (где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$, с $x = 0,01\text{--}0,05$). Это указывает на то, что для исследованных образцов вклады в магнитную восприимчивость парамагнитных ионов Pr^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} и диамагнитной матрицы LaInO_3 отличаются между собой незначительно, причем парамагнитный вклад ионов Pr^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} при повышении температуры уменьшается, а диамагнитный вклад от температуры не зависит.

Намагниченность большинства исследованных твердых растворов при увеличении напряженности магнитного поля до 14 Тл увеличивается нелинейно с постепенным подходом к магнитному насыщению, которое, однако, не достигается в поле напряженностью 14 Тл. Показано, что при 5 К для твердых растворов $\text{La}_{0,999}\text{Pr}_{0,001}\text{InO}_3$ и $\text{La}_{0,995}\text{Eu}_{0,005}\text{InO}_3$ (рис. 1, б, вставка) увеличение напряженности магнитного поля до 5 Тл приводит к постепенному возрастанию парамагнитной удельной намагниченности.

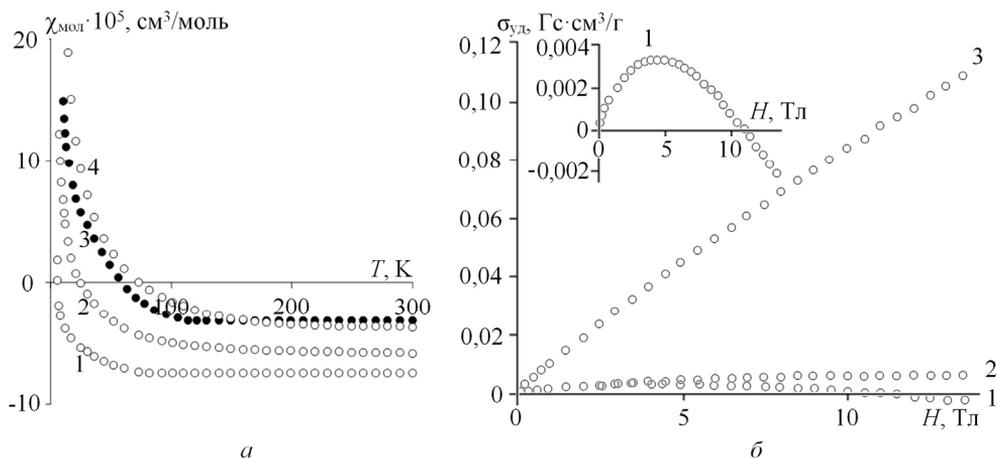


Рисунок 1. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{мол}}$) индатов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ с $x = 0$ (1), 0,001 (2), 0,003 (3), 0,004 (4) (а); полевые зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) при 5 К твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,005$ (1); 0,01 (2); 0,1 (3)) (б)

В дальнейшем при увеличении напряженности магнитного поля происходит снижение величины намагниченности. Это обусловлено тем, что диамагнитный вклад в намагниченность этих твердых растворов становится больше парамагнитного вклада, и в магнитных полях более 11 Тл она переходит в диамагнитную область. Это приводит к формированию на полевых и температурных зависимостях магнитных свойств этих образцов точек компенсации намагниченности и магнитной восприимчивости, характерных для ферримагнетиков с антипараллельно ориентированными магнитными моментами.

Показано, что интенсивность полос фотолюминесценции ($I_{\text{фл}}$) образцов $\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (рис. 2, а), $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, значительно выше интенсивности соответствующих полос твердых растворов на основе индата лантана, не содержащих ионы Sb^{3+} . Возможно, что такое значительное увеличение интенсивности полос фотолюминесценции этих образцов обусловлено сенсбилизационным воздействием ионов Sb^{3+} на фотолюминесценцию ионов Eu^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+} .

Анализ полученных при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота спектров фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 320 \text{ нм}$) индата $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (рис. 2) показывает, что снижение температуры приводит к изменению соотношения интенсивностей полос фотолюминесценции на спектрах. При комнатной температуре интенсивности полос фотолюминесценции с $\lambda_{\text{макс}} = 600$ и 430 нм почти одинаковы. При температуре кипения жидкого азота интенсивность полосы фотолюминесценции при 600 нм почти в два раза больше, чем интенсивность полосы при 430 нм.

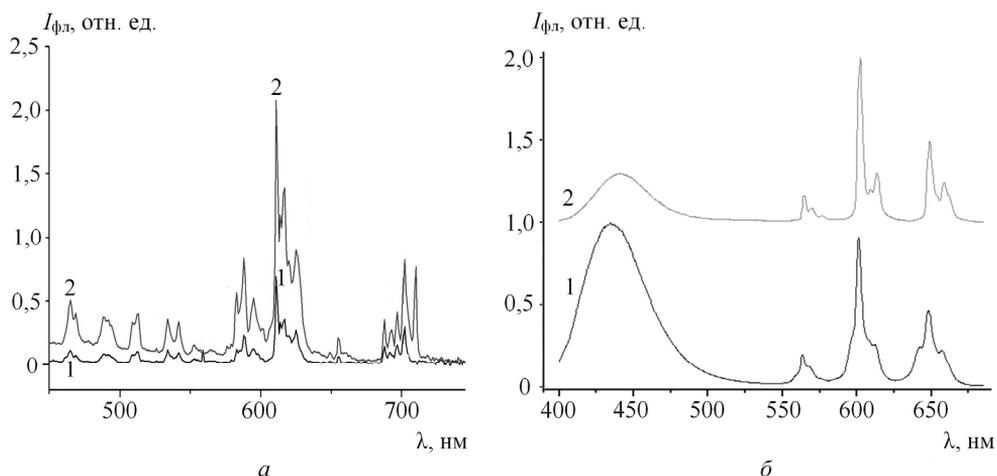


Рисунок 2. Спектры фотолюминесценции твердых растворов $\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2) при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм (а); $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2) (а); $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ при 300 К (1) и 77 К (2) и при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты могут быть использованы при проведении научных работ фундаментального и прикладного характера, посвященных решению проблем физики и химии магнитных материалов, фотолюминофоров на основе LaInO_3 со структурой перовскита, легированного ионами редкоземельных элементов, и их использованию при изготовлении светодиодов белого света и других устройств электронной техники.

Авторы благодарны за помощь в проведении эксперимента Л. С. Лобановскому, С. В. Труханову, М. В. Бушинскому, П. П. Першукевичу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Hu, X. White light emission and energy transfer processes in LaInO_3 doped with Bi^{3+} , Tb^{3+} and Eu^{3+} / X. Hu [et al.] // *J Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 899. – P. 163344.
2. Tang, A. Luminescent properties of novel reddish-orange phosphor $\text{LaInO}_3: \text{Sm}^{3+}$ for white light emitting diodes / A. Tang [et al.] // *Optelec. Adv. Mater. Rapid Comm.* – 2015. – Vol. 9, № 1–2. – P. 20–23.
3. Liu, X. Synthesis and luminescent properties of $\text{LaInO}_3: \text{RE}^{3+}$ (RE = Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays / X. Liu [et al.] // *Solid State Sci.* – 2009. – Vol. 11. – P. 2030–2036.

ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ. РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

EFFECT OF GAMMA IRRADIATION ON ELECTRICAL RESISTIVITY OF INDIUM ANTIMONIDE FILMS

E. A. Kolesnikova¹, V. V. Uglov¹, A. K. Kuleshov¹, D. P. Rusalsky¹,
E. V. Teterukov¹, E. V. Tochilin²

¹ Belarusian State University, Nezavisimosti ave., 4, 220030 Minsk, Belarus,

² SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus»,
19 P. Brovki str., Minsk, 220072, Belarus

Corresponding author: E. A. Kolesnikova (kolesnikova.ar@gmail.com)

This paper presents a study of the effect of Co⁶⁰ gamma irradiation with an energy density of at least 10^{15} – 10^{17} cm⁻² on the electrical resistivity of indium antimonide films formed by explosive thermal evaporation. The irradiation conditions are imitation of radiation exposure in Earth orbit with an absorbed dose of up to 150 kGy. The temperature dependences of electrical resistivity were obtained in the range from RT to 150 °C. It was found that with a gamma irradiation fluence of 10^{16} cm⁻² in a narrow temperature range the resistivity increases. In the case of maximum fluence of gamma irradiation (10^{17} cm⁻²) the resistivity decreases. It is assumed that this is due to a change in the position of the Fermi level during irradiation.

Key words: indium antimonide; films; electrical resistivity; gamma irradiation.

INTRODUCTION

The study of the radiation impact of cosmic radiation, radiation in nuclear power plants, accelerators and other sources on modern electronic components is an urgent scientific and technical task. High-energy and ionizing particles lead to structural phase transformations, generation of radiation defects, leading to many effects in semiconductor devices, for example, a change in the type of conductivity, a decrease in the mobility of charge carriers, an increase in resistance, and other changes. The consequence of such an impact can be both a decrease in performance and a functional failure, which can affect the operation of the entire electronic system. As the complexity of modern devices grows, their responses to exposure to ionizing radiation become more diverse, and new failures in operation under conditions of various types of radiation exposure are regularly observed [1].

Indium antimonide is a narrow-gap semiconductor with a high electron mobility. Changes in the structural, electrophysical properties, accumulation of defects under the influence of various types of radiation exposure, including gamma-quanta, in indium antimonide and similar semiconductor materials of the A^{III}B^V group, are intensively studied in the world's leading scientific centers, due to the wide practical application of indium antimonide, for example, in miniature Hall transducers, including those built into electronic components of a wide class of products [2].

The formation of defects in the crystal lattice of semiconductor materials during irradiation with γ -quanta is caused by the action of secondary electrons emitted during Compton scattering, the photoelectric effect, and the formation of electron-positron pairs. At energies of gamma-quanta in the range of several MeV, Compton scattering predominates [3]. The interaction of secondary electrons with matter leads to the displacement of atoms at the nodes of the crystal lattice, which affects the final electrical and optical properties of semiconductor materials [4–7]. It is known that the irradiation of InAs/GaSb epitaxial structures with gamma rays with energies of 1.17 and 1.33 MeV and a dose of 500 Gy led to a decrease in the mobility and mean free path of charge carriers [4]. Upon irradiation of GaAs with gamma-quanta, a decrease in the mobility and concentration of charge carriers was also observed, which may be due to the appearance during irradiation of additional scattering and recombination centers in the form of radiation defects of the crystal lattice [7]. An increase in the absorbing dose of irradiation with gamma-quanta to high values of 360 kGy for photodetectors based on homoepitaxial *GaAs* films reduces their efficiency by 50% [8]. The aim of this work is to study the effect of irradiation with gamma-quanta of Co^{60} with a fluence in a wide range of 10^{15} – 10^{17} cm^{-2} on the change in the electrical resistivity of samples of epitaxial films of indium antimonide on gallium arsenide substrates. Note that for modern systems of orbital spacecraft, when used under natural radiation conditions, the required radiation resistance is at least 10 kGy for 5 years and for interplanetary spaceflights, the total absorbed dose of radiation over 12 years can be 100 kGy [9].

MATERIALS AND METHODS

The deposition of indium antimonide films was carried out on polished gallium arsenide plates by the method of explosive thermal evaporation of single-crystal *InSb* powder at a substrate temperature of (440.0 ± 2.5) °C [10]. As shown by the data of [10], films deposited in the temperature range of 430–440°C have the best thermoresistive properties. After the films were deposited, their thickness was measured using a MahrMarSurf M400 profilometer. The measured film thickness was (5.00 ± 0.05) μm . Irradiation of indium antimonide films with Co^{60} gamma-quanta with an energy of 1.17 and 1.33 MeV was carried out on the “Issledovatel” gamma-ray installation with a fluence in the range of 10^{15} – 10^{17} cm^{-2} (the estimated absorbed dose is from 1.5 kGy to 150 kGy, respectively).

Measurements of the electrical resistivity of indium antimonide films were carried out in the temperature range from RT to 150 °C. The estimated error in measuring the electrical resistivity does not exceed 2%.

RESULTS AND DISCUSSION

To determine the radiation resistance of the obtained films, the temperature dependence of the electrical resistivity was measured. Figure shows the electrical resistivity of indium antimonide films for both irradiated and non-irradiated samples in the temperature range from RT to 150 °C.

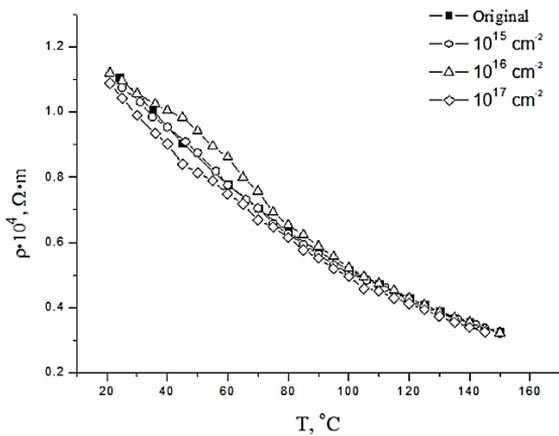
It can be seen from the obtained data that the resistivity of indium antimonide films increases with the growth of the gamma-quantum fluence up to 10^{16} cm^{-2} (absorbing dose of 15 kGy), then at the maximum fluence of 10^{17} cm^{-2} (absorbing dose of 150 kGy) the resistivity of the films decreases relative to the initial values. The change in observed resistivity is more pronounced in 30–75 °C range. It was also observed that at lower dose of 10^{15} cm^{-2} (absorbing dose of 1.5 kGy) resistivity was not affected significantly.

In the general case, the film resistance is an integral characteristic determined by several parameters. One of these parameters is the concentration of charge carriers, which depends on the concentration and nature of radiation defects in the film. According to the amphoteric defect model, the type of dominant defects is determined by the position of the Fermi level E_F relative to the position of the level in the E_{FS} standard [11]. When $E_F < E_{FS}$, the formation energy of charged donor defects decreases, so the formation of intrinsic donor-type defects becomes energetically favorable.

In undoped InSb, antimony vacancies (V_{Sb}) act as an acceptor and indium vacancies (V_{In}) act as a donor, so the results show that in the studied range at a fluence of 10^{16} cm^{-2} , more indium vacancies V_{In} are introduced than antimony vacancies V_{Sb} . In this case, it should be taken into account that the position of the Fermi level during irradiation is unstable and becomes stable when a certain concentration of defects is reached [11]. Therefore, during irradiation, defective complexes of both donor and acceptor types can be formed, corresponding to a decrease in resistivity at the maximum irradiation fluence (10^{17} cm^{-2}).

Unlike perfect single crystals, indium antimonide films have structural features in the form of crystallites, intercrystallite boundaries, the presence of internal stresses, a transitional defective layer between the substrate and the film, etc. These structural features of the films can be effective sinks for radiation defects caused by various ionizing effects (secondary electrons caused by photoemission, the Compton effect, etc.) upon irradiation with gamma rays. Moreover, the annihilation of radiation defects can also occur at room temperature [7, 12]. It is also reported that the annealing of defect states occurs at a temperature of 160–230°C [13].

Thus, the recombination of generated defects on the structural features of indium antimonide films significantly limits the change in the electrical resistivity of irradiated films at maximum absorbing doses of gamma rays to 150 kGy.



The dependence of the electrical resistivity of indium antimonide films on temperature before and after irradiation with gamma-quanta with a fluence in the range of 10^{15} – 10^{17} cm^{-2}

CONCLUSIONS

As a result of the study, it was found that when irradiated with gamma-quanta, the resistivity of indium antimonide films increases with an increase in the fluence of gamma-quanta up to 10^{16} cm^{-2} , then at a maximum irradiation fluence of 10^{17} cm^{-2} , the resistivity of the films decreases relative to the initial values. The observed change in resistivity is more pronounced in 30–75 °C range. It is assumed that this is due to a change in the position of the Fermi level during irradiation, as a result of which the formation of intrinsic defects of the donor (at a fluence of 10^{16} cm^{-2}) or acceptor type (at a fluence of 10^{17} cm^{-2}) is energetically favorable. Further, with an increase in temperature to 150 °C, the values of

resistivity, depending on the fluence of gamma-quanta, change within the error. This behavior may be due to the annealing of defect states. It was also observed that at a lower dose (at a flux density of 10^{15} cm^{-2}) the resistivity did not change significantly due to recombination processes of radiation defects caused by ionizing effects.

ACKNOWLEDGMENT

The work was supported by the State Program of the Scientific Researches «Materials science, new materials and technologies» under the assignment 1.3.2 «Radiation-resistant heteroepitaxial structures of indium antimonide on gallium arsenide substrates».

REFERENCES

1. Duzellier S., Radiation effects on electronic devices in space / S. Duzellier // *Aerospace Science and Technology*. – 2005. – V. 9. – P. 93–99.
2. Bolvanovich, E. I. Semiconductor films and miniature measuring converters / E. I. Bolvanovich. – Minsk: Science and technology, 1981. – 214 p. (in Russian)
3. Gamma and electron NIEL dependence of irradiated GaAs / E. El Allam [et al.] // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2017. – V. 64, no. 3. – P. 991–998.
4. Impact of temperature and gamma radiation on electron diffusion length and mobility in *p*-type InAs/GaSb superlattices / J. Lee [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – V. 123, no. 23. – P. 235104.
5. Effects of irradiation with gamma and beta rays on semiconductor Hall effect device / J. Wang, W. Yang // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2008. – V. 266, no. 16. – P. 3583–3587.
6. Performance analysis of GaAs based solar cells under gamma irradiation / N. Papež [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2020. – V. 510. – P. 145329.
7. Effect of ^{60}Co γ -ray irradiation on electrical properties of GaAs epilayer and GaAs *p-i-n* diode / Sh. K. Khamar [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2011. – V. 269, no. 3. – P. 272–276.
8. Effect of high dose γ -ray irradiation on GaAs *p-i-n* photodetectors / Dixit V. K. [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. – 2015. – V. 785. – P. 93–98.
9. Study of temperature coefficient of resistance of *n*-InSb films on *i*-GaAs (100) substrate and temperature sensors based on them / E. A. Kolesnikova [et al.] // *High Temperature Material Processes*. – 2022. – V. 23, no. 3. – 2022. – P. 31–38.
10. Egorov, D. A. Problems of ensuring the radiation resistance of fiber-optic gyroscopes and ways to improve it (review) / D. A. Egorov, A. V. Rupasov, A. A. Untilov // *Gyroscopy and navigation*. – 2018. – V. 26, no. 4 (103). – P. 23–42. (in Russian)
11. Walukiewicz, W. Intrinsic limitations to the doping of wide-gap semiconductors / W. Walukiewicz // *Physica B*. – 2001. – V. 302. – P. 123–134.
12. Influence of the low energy ion beam milling on the electrical properties of InSb / N. N. Berchenko [et al.] // *Physica status solidi (c)*. – 2005. – V. 4. – P. 1418 – 1422.
13. Korschunov, F. P. The annealing of undoped gallium arsenide irradiated with gamma-quanta Co^{60} and with fast electrons / F. P. Korschunov, N. F. Kurilovich, T. A. Prokhorenko // *Interaction of Radiation with Solids : Proc. of the 5-th International Conference, Minsk, October 6–9, 2003* / Eds. V.M. Anishchik [et al.]. – Minsk: BSU, 2003. – P. 167–169.

ДВИЖЕНИЕ ЗОЛОТОЙ НАНОЧАСТИЦЫ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ NaCl 0,9% ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Л. С. Гайда, Е. В. Матук

*Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, ул. Ожешко, 22, 230023
Гродно, Беларусь, e-mail: Matuk_EV@grsu.by*

Работа посвящена теоретическому исследованию воздействия силы светового давления на управляемое движение золотой сферической наночастицы, находящейся в физиологическом растворе NaCl 0,9%. Рассмотрены основные выражения для расчета трех составляющих силы светового давления: градиентной составляющей, и составляющих обусловленных поглощением и рассеянием излучения, действующих на металлическую сферическую наночастицу в поле сфокусированного лазерного пучка. Полученные зависимости составляющих силы светового давления от положения наночастицы на оси лазерного пучка иллюстрированы графически. Результаты работы могут стать основой для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований по влиянию силы светового давления лазерного излучения на металлические наночастицы в жидкостях.

Ключевые слова: металлическая наночастица; Гауссов пучок; световое давление; лазерное излучение; физиологический раствор.

MOVEMENT OF A GOLD NANOPARTICLE IN PHYSIOLOGICAL SOLUTION 0.9% NaCl SOLUTION UNDER ACTION OF LASER RADIATION

L. S. Gaida, E. V. Matuk

*Yanka Kupala State University of Grodno, Ozheshko str., 22, 230023 Grodno, Belarus,
Corresponding author: E. V. Matuk (Matuk_EV@grsu.by)*

This work is devoted to theoretical investigation of the influence of light pressure force on the controlled movement of a gold spherical nanoparticle in a 0.9% NaCl saline solution. Basic expressions for calculation of three components of light pressure force: gradient component, and components conditioned by absorption and scattering of radiation acting on metallic spherical nanoparticle in the field of focused laser beam are considered. The obtained dependences of the components of the light pressure force on the nanoparticle position on the laser beam axis are illustrated graphically. The results of the work may form the basis for further theoretical and experimental studies on the effect of the laser light pressure force on metallic nanoparticles in liquids.

Key words: metal nanoparticles; Gaussian beam; light pressure; laser radiation; physiological solution.

ВВЕДЕНИЕ

Управление движением нанообъектов лазерным излучением – один из перспективных способов манипулирования наночастиц в кровезамещающих жидкостях. Хорошо известно, что световое давление, вызванное сфокусированным лазерным лучом

[1], позволяют захватывать объекты и производить манипуляцию с ними в среде с силами, которые зависят от оптических свойств не только нанобъектов, но и самой среды [2–5]. В данной работе рассматривается движение золотой сферической наночастицы, находящейся в физиологическом растворе NaCl 0,9%, под действием силы светового давления. Представлены графические зависимости составляющих силы светового давления, действующих на металлическую наночастицу, в зависимости от положения центра масс наночастицы.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Результирующую силу светового давления, действующую на металлическую наночастицу, находящуюся в жидкости можно представить в виде [4]:

$$F = F^{\text{scat}} + F^{\text{abs}} + F^{\text{grad}} \quad (1)$$

где F^{scat} – составляющая силы, возникающая вследствие рассеяния излучения, наночастицей, F^{abs} – составляющая силы, возникающая вследствие поглощения излучения наночастицей, F^{grad} – градиентную составляющую силы светового давления.

Общий вид составляющих силы светового давления, можно представить в следующем виде [6]:

$$\begin{cases} F^{\text{scat}} = \sigma^{\text{scat}} \frac{n_m}{c} I(x, y, z), \\ F^{\text{abs}} = \frac{n_m I(x, y, z) \sigma^{\text{abs}}}{c}, \\ F^{\text{grad}, z} = 2\pi \frac{n_m}{c} \alpha \nabla_z I(x, y, z) \end{cases} \quad (2)$$

где $\sigma^{\text{scat}} = \frac{8}{3} \pi k_m^4 \alpha^2$ – сечение рассеяния наночастицы, $k_m = 2\pi n_m / \lambda$ – волновое число,

n_m – показатель преломления жидкости, $\alpha = \alpha' + i\alpha'' = 3V \frac{n_p^2 - n_m^2}{n_p^2 + 2n_m^2}$ – поляризуемость

металлической наночастицы, λ – длина волны в вакууме, V – объем наночастицы, n_p – показатель преломления материала наночастицы, c – скорость света в вакууме, $I(x, y, z)$ – интенсивность падающего излучения, $\sigma^{\text{abs}} = k_m \alpha''$ – поперечное сечение поглощения наночастицы, ∇_z – оператор градиента, состоящий только из компоненты z .

Входную амплитуду Гауссова пучка, распространяющегося вдоль оси z , в декартовой системе координат (x, y, z) представим в следующем виде:

$$E(x, y, 0) = E_0 \cdot \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\rho_0^2}\right), \quad (3)$$

где E_0 и ρ_0 – соответственно амплитуда и радиус пучка. Поскольку лазерный пучок в рассматриваемой задаче фокусируется тонкой линзой в кювету с наночастицей, выражение для интенсивности падающего электромагнитного поля имеет вид [7, 8]:

$$I(x,y,z) = \frac{I_0}{(1-z/f)^2 + (z/z_0)^2} \cdot \exp\left\{-\frac{x^2 + y^2}{\rho_0^2[(1-z/f)^2 + (z/z_0)^2]}\right\} \quad (4)$$

где f – фокусное расстояние линзы, I_0 – входная интенсивность излучения, $z_0 = k_m \rho_0^2$ – дифракционная длина пучка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки составляющих силы светового давления, действующих на сферическую наночастицу, находящуюся в жидкости, используем следующие условия и числовые значения экспериментальных параметров: лазерное излучение, характеризующееся длиной волны $\lambda = 532$ нм, мощностью 4 Вт и радиусом пучка $0,5 \cdot 10^{-3}$ м, фокусируется на наночастицу радиусом 50 нм линзой с фокусным расстоянием, равным $f = 0,1$ м. Исследуемым объектом является золотая наночастица, комплексный показатель преломления которой, соответствующий длине волны 532 нм, $n_p = \epsilon_p^{1/2} = 0,43 + i2,455$ плотность материала $\rho = 10500$ кг/м³ [9]. Будем рассматривать наночастицу, находящуюся в физиологическом растворе NaCl 0,9%, показатель преломления которого $n_m = 1,4$, а коэффициент динамической вязкости $\eta_m = 1,38 \cdot 10^{-6}$ кг/(см·с) [10].

На рисунках 1–3 представлены зависимости составляющих силы светового давления, действующих на металлическую сферическую наночастицу в зависимости от координаты z , совпадающей с направлением распространения луча, рассчитанные по формулам (2).

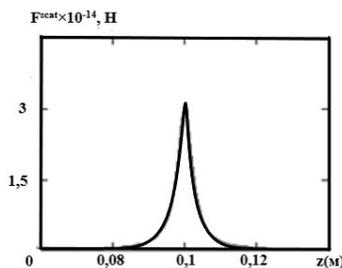


Рисунок 1. Зависимость составляющей силы, обусловленной рассеянием излучения F^{scat} от продольной координаты центра металлической наночастицы

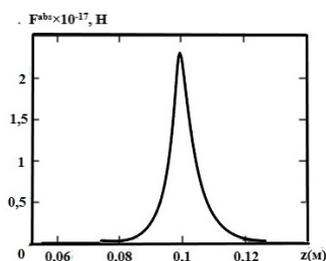


Рисунок 2. Зависимость составляющей силы, обусловленной поглощением излучения F^{abs} от продольной координаты центра металлической наночастицы

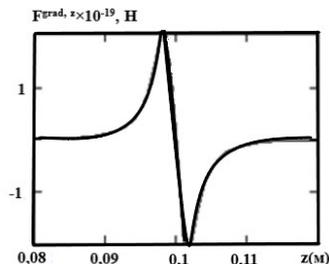


Рисунок 3. Зависимость градиентной составляющей силы $F^{\text{grad},z}$ от продольной координаты центра металлической наночастицы

На рисунке 1 видно, что максимальное значение составляющей силы, обусловленной рассеянием излучения, действующей на наночастицу достигается в области перетяжки лазерного пучка, где интенсивность света максимальна.

Влияние на наночастицу составляющей силы светового давления, связанной с поглощением, показано на рисунке 2. Анализируя рисунок 2 видим, что составляющая силы, обусловленная поглощением излучения, аналогично, как и составляющая силы, обусловленная рассеянием излучения, достигает своего максимального значения

в области перетяжки лазерного луча и имеет минимальное значение вдали от области перетяжки.

На рисунке 3 показана зависимость градиентной составляющей силы $F^{\text{grad},z}$ от координаты z центра наночастицы, смещающейся вдоль направления распространения луча.

Градиентная составляющая силы, действующая на золотую наночастицу до области перетяжки лазерного луча, действует в направлении составляющей силы, обусловленной рассеянием излучения, однако за областью перетяжки становится противоположно направленной [11]. В самой же области перетяжки данная составляющая силы светового давления равна нулю.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе теоретически исследовано движение золотой сферической наночастицы под действием сил светового давления в поле сфокусированного лазерного пучка с гауссовым распределением интенсивности в физиологическом растворе NaCl 0,9%. Получены численные зависимости для трех составляющих силы светового давления, действующих на золотую сферическую наночастицу, находящуюся на оси лазерного пучка от продольной координаты центра сферической наночастицы.

Результаты работы могут стать основой для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований по влиянию сил светового давления лазерного излучения гауссовой формы на металлические наночастицы в жидкостях.

REFERENCES

1. Афанасьев, А. А. О радиационных силах, действующих на прозрачную наночастицу в поле сфокусированного лазерного пучка / А. А. Афанасьев [и др.] // Квантовая электроника. – 2015. – Т. 45, №10. – С. 605–607.
2. Doyle, W. T. Optical properties of a suspension of metal spheres / W. T. Doyle // Phys. Rev. – 1989. – В. 39. – Р. 9852–9858.
3. Rogovin, D. Phase conjugation in liquid suspensions of microspheres in the diffusive limit / D. Rogovin, O. Sari // Phys. Rev. – 1985. – № 31. – Р. 2375–2389.
4. Афанасьев, А. А. Движение серебряных наночастиц в жидкости с различной вязкостью под действием сил светового давления / А. А. Афанасьев [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2016. – № 4 (29). – С. 7–12.
5. Granqvist, C. G. Optical properties of ultrafine gold particles / C. G. Granqvist, O. Hunderi // Phys. Rev. – 1977. – В. 16. – Р. 3513–3534.
6. Матук, Е. В. Исследование действия радиационных сил на металлические наночастицы в лазерном луче гауссовской формы / Е. В. Матук, И. А. Остапчук // Физика конденсированного состояния: материалы XXIV междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 21 апр. 2016 г. / ГрГУ им. Я. Купалы; редкол.: В. Г. Барсуков (гл. ред.) [и др.]. – Гродно, 2016. – С. 166–169.
7. Ахманов, С.А. Физическая оптика / С.А. Ахманов, С.Ю. Никитин. – М.: Наука, 2004. – 654 с.
8. Афанасьев, А. А. Транспортировка сферической прозрачной наночастицы радиационными силами в поле гауссова пучка лазерного излучения / А.А. Афанасьев [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т.120, № 1. – С.53–57.
9. Таблицы физических величин / под ред. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1009 с.
10. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А.Рабинович, З.Я.Хавин. – Изд. «Химия», 1978. – 392 с.
11. Матук, Е. В. Теоретическое исследование действия сил светового давления на полистироловые наночастицы в жидких средах с различной вязкостью / Е. В. Матук, Е. В. Богдевич, Е. Ю. Жолнерчик // Физика конденсированного состояния: материалы XXV междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 20 апр. 2017 г. / ГрГУ им. Я. Купалы. – Гродно, 2017. – С. 78–81.

ВЛИЯНИЕ БУФЕРНЫХ СЛОЕВ SiGe НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР SiC/Si

П. И. Гайдук

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

Исследованы режимы выращивания тонких слоев карбида кремния на кремниевых подложках с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии буферных слоев SiGe и последующего электронно-лучевого испарения углерода на подложку SiGe/Si. Методами просвечивающей электронной микроскопии показано формирование эпитаксиальных слоев кубического карбида кремния, структурное качество которых улучшается при использовании буферных слоев. В частности, буферные SiGe слои на границе раздела Si/SiC приводят к уменьшению плотности микродвойников и уменьшению шероховатости поверхности.

Ключевые слова: эпитаксия карбида кремния; буферные слои SiGe; дефекты структуры.

EFFECT OF SiGe BUFFER LAYERS ON THE FORMATION OF SiC/Si STRUCTURES

P. I. Gaiduk

*Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030, Minsk, Belarus
Corresponding author: P. I. Gaiduk (gaiduk@bsu.by)*

Epitaxial growth of thin SiC layers on silicon substrates with or without SiGe buffer layers is studied. Transmission electron microscopy has shown the formation of epitaxial layers of cubic silicon carbide, the structural quality of which improves when SiGe buffer layers are used. In particular, SiGe buffer layers at the Si/SiC interface lead to a decrease in the density of microtwins and stacking faults and a decrease in surface roughness.

Key words: silicon carbide epitaxy; SiGe buffer layers; structural defects.

ВВЕДЕНИЕ

Гетероэпитаксиальные структуры SiC/Si можно использовать в качестве переходных слоев при выращивании широкозонных полупроводников, таких как нитрид галлия (GaN), нитрид алюминия (AlN), нитрид бора (BN) и оксид цинка (ZnO) на пластинах кремния, что является одной из важнейших задач микро- и оптоэлектроники. [1,2]. Основной проблемой при выращивании слоев SiC на Si являются большое рассогласование постоянной решетки (около 20 %) и сильное различие коэффициентов теплового расширения, которые приводят к формированию протяженных дефектов и микротрещин в эпитаксиальных слоях. Перспективными для улучшения структурного качества эпитаксиальных слоев SiC являются буферные слои, которые расположены между Si-подложкой и слоем SiC, и которые принимают на себя нагрузку по релаксации механических напряжений, связанных с несоответствием параметров решетки и теплового расширения. В этой связи особый интерес представляют «ме-

ханически-мягкие» слои SiGe-сплавов, поскольку потенциально позволяют встраиваться в существующую кремниевую технологию и формировать структуры эпитаксиального качества [3]. В настоящей работе исследованы дефекты структуры, сопровождающие рост слоев SiC на Si с тонким буферным слоем SiGe сплава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование процессов формирования слоев SiC на буферных слоях SiGe проводили на структурах, сформированных в камере молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Для выращивания слоев SiC использованы пластины кремния n-типа проводимости с ориентацией поверхности (111). Выращивание проводилось методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на установке VG Semicon V80. В камере МЛЭ были последовательно проведены следующие операции [3]:

1. На очищенной от оксида поверхности выращен первый буферный слой Si толщиной 100 нм при температуре 850 °С;

2. Второй буферный слой $Si_{1-x}Ge_x$ с композиционным составом $x = 0,23$ и толщиной 10 нм выращен при температуре подложки 550 °С;

3. Пластину удаляли из камеры и разрезали на две половины. Одна половина повторно загружалась в камеру для выращивания слоев SiC вместе с половиной исходной пластины Si;

4. Поверхность образцов повторно очищали *in situ* для удаления естественного слоя оксида и при температуре подложки 960 °С производили испарение углерода электронным пучком в течение 10 минут. Выращенные таким образом структуры SiC/Si исследовались *ex situ* с помощью комплекса экспериментальных методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), резерфордского обратного рассеяния (РОР), атомной силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской дифракции (XRD). Проведены исследования элементного состава, структурного состояния и шероховатости поверхности слоев SiC и границ раздела Si/SiC.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным исследований ПЭМ в поперечном сечении (Х-ПЭМ), толщина слоев SiC, выращенных на Si и SiGe/Si при температуре 960 °С, составляла (160 ± 20) нм и (140 ± 20) нм соответственно. Несколько меньшая толщина пленок SiC, выращенных на буферных слоях SiGe может быть связана с меньшим коэффициентом прилипания атомов углерода на начальных стадиях формирования пленки SiC [4]. Х-ПЭМ исследования выявили формирование столбчатой структуры в пленках SiC (рис. 1 в,д), что указывает на мозаичность пленки в обоих случаях. Электронная дифракция на просвет демонстрирует хорошо разделенные точечные рефлексы и тяжи, которые свидетельствуют о монокристаллической структуре с ростовыми микродвойниками и дефектами упаковки. Количество ростовых дефектов структуры значительно уменьшается при использовании буферных слоев SiGe. На Х-ПЭМ микрофотографиях видно, что дефекты структуры зарождаются вблизи границы раздела SiGe/SiC. На обеих микрофотографиях (рис. 1, в, д)) яркие пятна имеют пространственную протяженность и приводят к мозаичности кристаллической структуры в слое SiC. В нижней части пленки SiC наличие границ указывает на присутствие небольшой несоосности между соседними двойниками. Более того, в слое SiC происходит некоторое локальное выравнивание столбчатых микрокристаллитов.

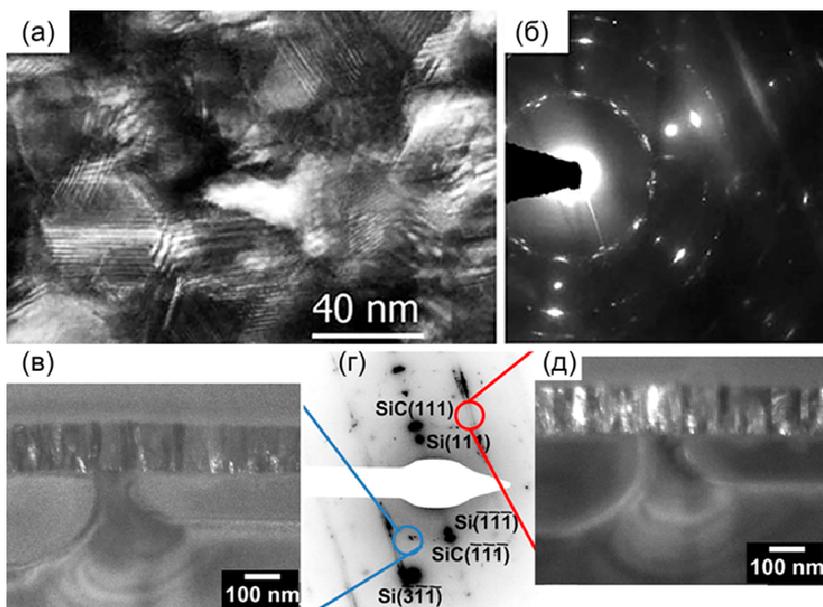


Рисунок 1. Микродвойники и дефекты упаковки в слоях Si/SiGe/SiC. ПЭМ и ПЭД- изображения получены в планарном (а, б) и поперечном (в-д) сечениях. Темнопольные изображения получены в рефлексах от микродвойников (в) и дефектов упаковки (д)

Дифракционные картины содержат рефлексы на $(0,253 \pm 0,005)$ нм и на $(0,153 \pm 0,005)$ нм с углом между ними около $(35,5 \pm 0,3)^\circ$. Значение $0,253$ нм совпадает с межплоскостными расстояниями 3С-SiC (111) и 4Н-SiC (004), а значение $0,153$ нм совпадает с обоими 3С-SiC (220) и 4Н-SiC (110) межплоскостных расстояний. Однако найденный угол между пятнами совпадает только в том случае, если политип является кубическим SiC (для кубических кристаллов угол между плоскостями (111) и (110) составляет $35,26^\circ$). Для гексагонального SiC этот угол должен составлять 90° , и картина дифракции, таким образом, однозначно демонстрирует, что слой SiC, выращенный на подложке Si/SiGe, имеет кубическую фазу.

Для исследования процессов перераспределения и сегрегации атомов Ge в буферном слое SiGe при формировании карбида кремния были проанализированы картины энергодисперсионной рентгенографии (EDX), полученные в сканирующем режиме Х-ПЭМ (STEM) от слоев SiC в структурах Si/SiGe/SiC. На рисунке 2 представлены STEM-EDX изображения элементного состава структуры Si/SiGe/SiC, выращенной в МЛЭ камере при 960°C . Рисунок 2 показывает, что после формирования SiC, атомы Ge остаются преимущественно локализованными на границе раздела SiC-Si толщиной (23 ± 3) нм. Одновременно некоторая часть Ge диффундирует в подложку Si на расстояние (150 ± 10) нм от границы раздела и сегрегирует на стенки пустот (рис. 2 (а, в)).

Для измерения толщины слоев Si/SiGe/SiC и определения их элементного состава были проведены исследования с помощью методов резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Результаты показали образование SiC стехиометрического состава как в образцах с межфазным слоем SiGe, так и без него. Толщина слоев SiC составила (166 ± 5) нм для выращивания на кремниевой подложке и (155 ± 5) нм для подложки

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ соответственно. Установлено, что германий локализован в основном на границе раздела, однако появление хвоста распределения вблизи основного пика указывает на то, что некоторое количество Ge диффундирует глубже в подложку Si. Кроме того, небольшое количество Ge присутствует также и во всем слое SiC: об этом можно сделать вывод по наблюдаемой ненулевой интенсивности сигнала Ge в области пленки. Результаты атомно-силовой микроскопии показывают, что средне-квадратичная шероховатость выращенных слоев SiC на Si и SiGe составляет 3,2 нм и 1,7 нм соответственно, и свидетельствует, что SiC, сформированный на слое SiGe, является более гладким, чем на простой подложке Si.

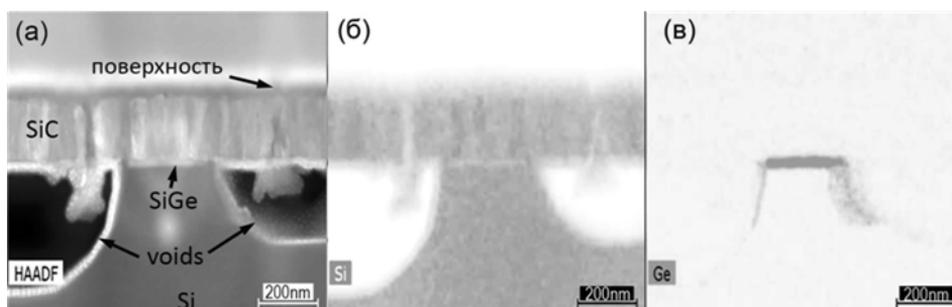


Рисунок 2. STEM-EDX изображения элементного состава структуры Si/SiGe/SiC, выращенной в МЛЭ камере при 960 °С. (а) – Z-контраст (HAADF); (б, в) – темнопольные инвертированные EDX изображения: (б) – Si, (в) – Ge

Настоящее исследование демонстрирует возможность улучшения структурного качества гетероэпитаксиальных слоев SiC, выращенных при 960 °С на кремнии с использованием буферных слоев кремний-германиевых сплавов и нано-пустот на границе раздела [5, 6]. Вероятный механизм роста слоя SiC может быть следующим. Атомы углерода, осаждаемые на подложку, реагируют с атомами Si с образованием комплекса SiC, а запас атомов Si может пополняться только из подложки посредством диффузии, что создает вакансии в подложке. Коалесценция этих вакансий приводит к формированию нано-пустот на границе раздела между слоем SiC и подложкой. Диффузия атомов Si из подложки происходит до тех пор, пока они (атомы Si) необходимы для формирования слоя SiC. Очевидно также, что атомы кремния поставляются из подложки. Но поскольку энергия связи поверхностных атомов с кристаллом ниже, чем объемных, поставка атомов кремния будет происходить преимущественно из уже сформированных нано-пустот на границе раздела. Методами электронной микроскопии нано-пустоты наблюдались как для Si, так и для SiGe/Si-подложек (рис.1 и 2). С одной стороны, нано-пустоты уменьшают величину деформаций в подложке и выращенной пленке SiC. С другой стороны, как диффузия атомов кремния к поверхности, так и соответствующее перемещение, и эволюция вакансий вблизи границ раздела SiC/SiGe и SiC/Si, зависят от распределения деформаций, наличия нано-пустот, а также состава буферного межфазного слоя SiGe. Это обстоятельство открывает возможности для оптимизации качества слоя SiC при наличии буферных слоев SiGe.

Хорошо известно, что химические связи Si–Ge слабее, чем связи Si–Si; это приводит к уменьшению энергии разрыва связей, более легкому отрыву атомов кремния от подложки и их диффузионному перемещению, и, таким образом, снижает температуру, необходимую для реакции углерода с атомами кремния с образованием SiC. В практически важных применениях, предусматривающих дальнейший рост, например, GaN, нано-пустоты потенциально могут помочь уменьшить изгиб пластины и избежать трещин в пленке [1, 2, 7]. Оптимизация размера пустот, возможно, путем дополнительной инъекции атомов Si на некоторой стадии процесса формирования пленки SiC для ограничения роста нанопустот.

Ранее [8] изучалось влияние условий выращивания структур SiC/Si на образование кристаллических дефектов и обнаружено, что формирование дефектов упаковки и микродвойников определяется несоответствием параметров кристаллических решеток Si и SiC и слабо зависит от условий карбонизации. Однако, как следует из результатов исследований, возможности использования буферных слоев SiGe для корректировки зарождения и эволюции этих структурных дефектов с целью их радикального уменьшения представляются существенно иными. В дополнение, присутствие Ge в выращенном слое SiC указывает на то, что Ge может выступать в качестве поверхностно-активного вещества во время роста слоя SiC, и также имеется возможность того, что образование инициируется заменой атомов Ge атомами C в SiGe. Эти освобожденные атомы Ge могут составлять слой поверхностно-активного вещества и взаимозаменяться с атомами C, чтобы тем самым минимизировать поверхностную энергию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами структурного и элементного анализа исследованы слои 3C-SiC/SiGe/Si, сформированные при низкотемпературном выращивании в камере молекулярно-лучевой эпитаксии. Результаты исследований показали, что присутствие буферного слоя SiGe на границе раздела Si/SiC приводит к существенному улучшению кристаллического качества эпитаксиальной пленки SiC, а также границы раздела подложка-пленка. Кроме того обнаружено уменьшение поверхностной шероховатости. Между тем морфология пустот на границе раздела SiC/Si, распределение микродвойников, состав SiC и деформация пленки в структурах с буферным слоем SiGe и без него отличались незначительно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность Дж. Л. Хансену за МЛЭ-выращивание слоев, а также А. Н. Ларсену за полезные обсуждения. Исследования выполнены в рамках проекта Т22-030 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (№ ГР 20221052), а также проекта ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» (проект 3.1.2, № ГР 20212702).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Zhe Chuan Feng. Silicon Carbide: Materials Processing, and Devices / Zhe Chuan Feng, Jian H. Zhao. - London, New York, 2004. - V. 1–2.
2. Severino, A. 3C-SiC Film Growth on Si Substrates / A. Severino, C. Locke, R. Anzalone [et.al.] // ECS Transactions. - 2011. - V. 35. - N 6. – P. 99.
3. R.Rao Juluri, P.I.Gaiduk, J.L. Hansen, A.N. Larsen, B.Julsgaard. Impact of a SiGe interfacial layer on the growth of a SiC layer on Si with voids at the interface // Thin Solid Films. 662 (2018) 103-109.

4. Nader, R. Surface morphology of Ge-modified 3C-SiC/Si films / R. Nader, M. Kazan, E. Moussaed, T. Stauden [et al.] // Surf. Interface Anal. – 2008. – V. 40. – P. 1310–1317.
5. Gaiduk, P.I. Nanovoids in MBE-grown SiGe alloys implanted in situ with Ge⁺ ions / P. I. Gaiduk, J. Lunds-gaard Hansen, A. Nylandsted Larsen, E. A. Steinman // Phys.Rev. B. – 2003. -V. 67. -№23. – P. 235310.
6. 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. – 1239.
7. Сорокин, Л.М., Калмыков, А.Е., Бессолов, В.Н Структурная характеристика эпитаксиальных слоев GaN на кремнии: влияние буферных слоев / Л.М. Сорокин, А.Е. Калмыков, В.Н Бессолов, Н.А. Феоктистов, А.В. Осипов [и др.] // Письма в ЖТФ. - 2011. - Т. 37. - № 7. - С. 72–79.
8. Roy, S., Portail, M. Transmission electron microscopy investigation of microtwins and double positioning domains in (111) 3C-SiC in relation with the carbonization conditions / S. Roy, M. Portail, T. Chassagne, J.M. Chauveau, P. Vennéguès, M. Zielinski //Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 95. - № 8. – P. 081903.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗА: СИЛЬНАЯ ИЛИ СЛАБАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ?

**В. И. Головчук¹, Ю. А. Бумай², А. Д. Величка¹, М. Г. Лукашевич¹,
Н. М. Лядов³, И. А. Файзрахманов³, Р. И. Хайбуллин³**

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, г. Минск, 220050, Беларусь, e-mail: Lukashevich@bsu.by*

²⁾ *Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, г. Минск, 220013, Беларусь, e-mail: yuabumai@bntu.by*

³⁾ *Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия,
e-mail: rik@kfti.knc.ru*

В работе представлены результаты экспериментального исследования и интерполяции температурных зависимостей сопротивления нанокристаллических пленок железа, полученных на кремниевых подложках методом ионно-ассистированного осаждения. Показано, что в низкотемпературном интервале ($5\text{ K} < T < 35\text{ K}$) увеличение сопротивления при понижении температуры обусловлено размерно-зависимыми процессами слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия. Процессы электрон-электронного взаимодействия остаются трехмерными при понижении температуры, в то время как процессы слабой локализации показывают переход к двумерному транспорту при $T \approx 20\text{ K}$, обусловленный превышением характеристической длины слабой локализации толщины пленки.

Ключевые слова: пленка; железо; слабая локализация; сильная локализация; электронный транспорт.

LOW-TEMPERATURE CONDUCTIVITY OF THIN NANOCRYSTALLINE IRON FILMS: STRONG OR WEAK LOCALIZATION?

V. I. Golovchuk¹, Yu. A. Bumai², M. G. Lukashevich¹,
N. M. Lyadov³, I. A. Faizrakhmanov³, R. I. Khaibullin³

¹⁾ Belarusian State University, Nezalezhnosti Ave., 4, Minsk-220050, Belarus

²⁾ Belarusian National Technical University, 65, Independence Ave., Minsk-220013, Belarus

³⁾ Kazan Institute of Physics and Technology. E.K. Zavoisky Federal Research Center Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Siberian Trakt 10/7, 420029 Kazan, Russia

Corresponding author: M. G. Lukashevich (Lukashevich@bsu.by)

The paper presents the results of an experimental study and interpolation of the temperature dependences of the resistance of nanocrystalline iron films obtained on silicon substrates by ion-assisted deposition. It is shown that in the low-temperature range ($5\text{ K} < T < 35\text{ K}$) the increase in resistance with decreasing temperature is due to size-dependent processes of weak localization and electron-electron interaction. The processes of electron-electron interaction have a three-dimensional character with decreasing temperature, while the processes of weak localization show a transition from a three-dimensional to a two-dimensional electronic transport at $T \approx 20\text{ K}$, due to the excess the weak localization characteristic length the film thickness.

Key words: film; iron; weak localization; strong localization; electronic transport.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки и многослойные структуры с магнитным упорядочением, в которых можно реализовать процессы спин-зависимого рассеяния и туннелирования или прыжков носителей заряда, являются базовыми элементами спинтроники [1]. Для их получения наиболее широко используются такие материалы как железо, кобальт и никель. Получаемые различными технологическими методами пленки имеют разное структурное совершенство и могут находиться на металлической или диэлектрической сторонах перехода диэлектрик-металл, а их магнитное состояние и анизотропия может меняться в широких пределах. Спин-зависимый транспорт в таких системах зависит не только от их магнитного состояния, но и от режима локализации электронов (слабая или сильная), т.е. доминирующий механизм электронного транспорта может существенно определять спиновую составляющую процессов переноса. Поэтому установление механизма переноса электронов в таких средах представляется первым и наиболее важным шагом для прогнозирования знака, величины и вида магнитопольной зависимости спин-зависимых гальваномагнитных явлений. В данной работе представлены результаты измерения и установления режима переноса электронов, а также причины увеличения сопротивления нанокристаллических пленок железа на металлической стороне перехода диэлектрик-металл при понижении температуры в области низких температур. Такое увеличение может вызываться рядом причин: слабая [2] или сильная [3, 4] локализация носителей заряда с прыжковым [3, 4] или туннельным переносом [5–7], магнитный фазовый переход [8] или неоднородность магнитной среды [9].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Тонкие (80 нм) нанокристаллические пленки железа были получены методом ионно-ассистированного осаждения на кремниевых подложках. Особенности технологии получения представлены в [10]. Омические контакты к пленкам изготавливались путем ультразвуковой пайки медных проволочек индиевым припоем. Температурная зависимость электросопротивления измерялась в температурном интервале $T = 300\text{--}5$ К. Все измерения проводились на линейном участке вольтамперной характеристики в режиме стабилизации тока, протекающего в плоскости пленки. Анализ экспериментальных результатов проведен в рамках современных представлений о слабой и сильной локализации электронов, межкластерном туннелировании и формировании неоднородной магнитоупорядоченной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изученные в синтезированных пленках температурная зависимость сопротивления и магниторезистивный эффект показали [11], что для них характерен перколяционный металлический режим переноса электронов до температур $T \approx 40$ К. При более низких температурах знак температурного коэффициента сопротивления становится отрицательным, что может вызываться рядом вышеуказанных причин [2–9]. Синтезированные пленки представляют собой наноструктурированный материал, в котором нанокристаллиты α -железа с диаметром порядка ≈ 10 нм, разделены неупорядоченными прослойками аморфной и оксидной фаз железа. В таких средах в первую очередь можно ожидать прыжкового или туннельного переноса электронов для которых характерно экспоненциальное увеличение сопротивления при понижении температуры $R \propto \exp(T_0/T)^p$ с разными коэффициентами T_0 и p [3–7].

На рис. 1 показаны низкотемпературные зависимости сопротивления в арениусовых координатах с разными коэффициентами p , которые характерны для прыжковых и туннельного механизмов проводимости. Как видно хорошей линейаризации экспериментальных кривых не наблюдается для всех возможных теоретических коэффициентов $p = 1, 1/2, 1/3$ или $1/4$.

Другая модель флуктуационно-индуцированного туннелирования [7] также предсказывает экспоненциальную температурную зависимость сопротивления с $p = 1$, но уже с двумя коэффициентами T_0 и T_1 вида: $R \propto \exp(T_0/T + T_1)$. Проведенная интерполяция показала, что наилучшее совпадение с экспериментом, практически совпадает с кривой 1 на рис. 1 и достигается при значениях коэффициентов $T_0 = 5,06$ и $T_1 = 1,11$. Таким образом, проведенная в рамках данной модели интерполяция позволяет утверждать, что исследуемые пленки железа находятся на металлической стороне перехода диэлектрик-металл.

Дополнительным подтверждением этого может служить показанная на рис. 2 температурная зависимость локальной энергии активации, положительный наклон которой свидетельствует о доминировании металлического механизма переноса электронов [12, 13].

На металлической стороне перехода увеличение сопротивления пленки при понижении температуры может вызываться ее слабой разупорядоченностью и, как следствие, наличием в ней размерно-зависимых процессов квантовой интерференции электронных волн, так называемых процессов слабой локализации, приводящих к

увеличению сопротивления при понижении температуры из-за квантовых поправок к проводимости [2].

На рис. 2 показаны экспериментальная температурная зависимость проводимости, нормированная на проводимость при $T = 35$ К, (незаполненные круглые символы) и ее интерполяция в рамках квантовой теории проводимости: $\sigma = \sigma_0 + AT^{1/2}$ (кривая 1) и $\sigma = \sigma_0 + B \ln T$ (кривая 2), учитывающая процессы квантовой локализации и влияние на проводимость электрон-электронного взаимодействия, соответственно.

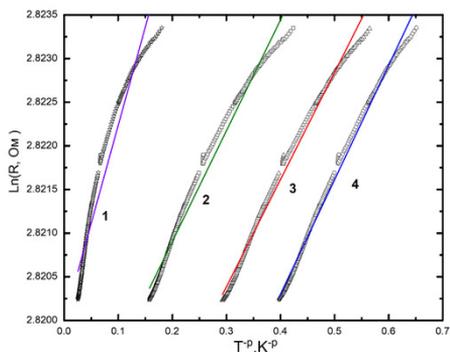


Рисунок 1. Экспериментальные температурные зависимости сопротивления пленки железа (точки) и их интерполяция экспоненциальной зависимостью с разными коэффициентами p : 1 – 1; 2 – 1/2; 3 – 1/3; 4 – 1/4

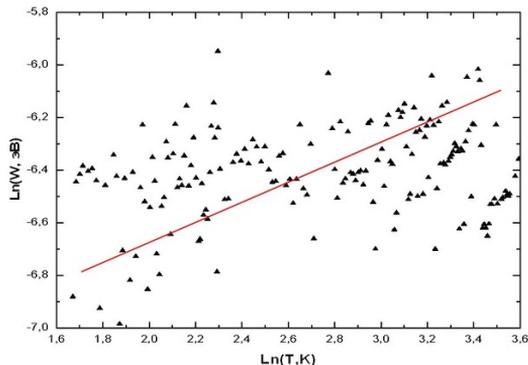


Рисунок 2. Температурная зависимость локальной энергии активации

Как видно, обе теоретические зависимости не дают хорошего согласия с результатами измерений. И только объединённая зависимость $\sigma = \sigma_0 + AT^{1/2} + B \ln T$ (кривая 3), учитывающая аддитивный вклад как процессов слабой локализации, так и электрон-электронного взаимодействия, хорошо согласуется с экспериментом при значениях $A = 2,5 \cdot 10^{-4}$ и $B = 1,18 \cdot 10^{-3}$, т.е. при доминировании логарифмического члена. Согласно теории, учитывающей квантовые поправки в проводимость, первая зависимость описывает трехмерные, а вторая - двумерные процессы слабой локализации [2].

На рис. 3 можно видеть также, что доминирование логарифмического члена наиболее хорошо согласуется с экспериментом при температурах меньше $T \approx 20$ К. Следовательно эту температуру можно связать с переходом от трехмерных к двумерным процессам слабой локализации, в то время как процессы электрон-электронного взаимодействия остаются трехмерными в этом температурном диапазоне.

Высказанное ранее в [9] предположение, что низкотемпературное увеличение сопротивления в островковых пленках железа может быть обусловлено магнитной неоднородностью из-за замораживания направлений спинов на границах островков, в нашей работе не получило ни экспериментального, ни хорошо аргументированного теоретического доказательства. Вместе с тем следует отметить, что исследуемые пленки показывают инверсный гигантский магниторезистивный эффект [11], кото-

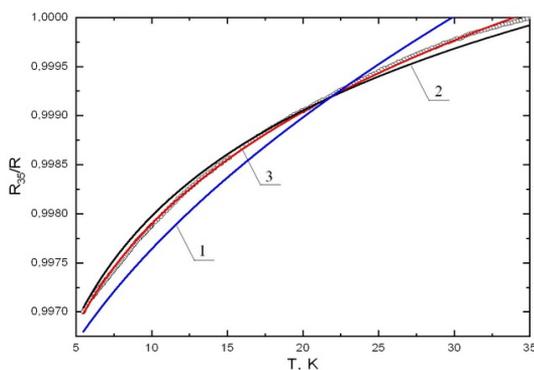


Рисунок 3. Температурная зависимость проводимости, нормированная на проводимость при $T = 35$ К, и ее интерполяция зависимостями:

$$1 - \sigma = \sigma_0 + AT^{1/2}; 2 - \sigma = \sigma_0 + B \ln T;$$

$$3 - \sigma = \sigma_0 + AT^{1/2} + B \ln T;$$

$$(A = 2,64 \cdot 10^{-4}, B = 1,10 \cdot 10^{-3})$$

коэффициента сопротивления и к типичной для совершенных металлов независимости сопротивления от температуры в этом низкотемпературном интервале. Это экспериментальное наблюдение косвенно подтверждает именно слабую разупорядоченность в исходно синтезированной пленке и доминирование процессов слабой локализации на металлической стороне перехода диэлектрик-металл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанокристаллические пленки железа, синтезированные на кремниевых подложках методом ионно-стимулированного осаждения, находятся на металлической стороне перехода диэлектрик-металл. Наблюдаемое экспериментально увеличение сопротивления с понижением температуры в интервале ($5 \text{ К} < T < 35 \text{ К}$) обусловлено процессами слабой электронной локализации и электрон-электронным взаимодействием. Причем процессы электрон-электронного взаимодействия остаются трехмерными при понижении температуры, в то время как для процессов слабой локализации при $T \approx 20 \text{ К}$ наблюдается переход от трехмерного к двумерному случаю из-за превышения характеристической длины сбоя фазы волновой функции над толщиной исследуемой пленки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Zutic, I. Spintronics: Fundamentals and application / Igor Zutic // Rev. Mod. Phys.–2004. – Vol. 76.– № 2.– P. 323-386.
2. Bergman, G. Weak localization in thin films / G. Bergman // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 107, № 1. – P. 1 – 58.
3. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах/ Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – 664 с.
4. Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников/ Б. И. Шкловский, Ф. Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
5. Abeles, B. Structural and electrical properties of granular metal films / B. Abeles, P. Sheng, M. Coutts, Y. Arie // Adv. Phys. – 1975. – Vol. 24. – P. 407 – 461.
6. Sheng, P. Hopping conduction in granular metals / P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie // Phys. Rev. Lett. – 1973. – Vol. 33, № 21. – P. 44–47.

рый характерен для магнитно-неоднородных сред [14]. Найти сведений о магнитном фазовом переходе в железе и его оксидах в области температур $T \approx 40 \text{ К}$, который также может привести к аномалии в температурной зависимости сопротивления магнитоупорядоченной среды, не удалось.

В заключение отметим, что последующий высокотемпературный отжиг синтезированных пленок железа в условиях вакуума, приводящий к существенному улучшению их структурного совершенства, приводит к исчезновению отрицательного температурного

7. Sheng, P. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials / P. Sheng // Phys. Rev. Lett. – 1980. – Vol. 21, № 6. – P. 2180 – 2195.
8. Вонсовский, С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971. – 1031 с.
9. Sefrioui, Z. Correlation between magnetic and transport properties in nanocrystalline Fe thin films: A grain-boundary magnetic disorder effect // Physical Review. – 2001.–Vol. 64. – P. 224431-224431-4.
10. Lyadov, N.M. // N.M. Lyadov, F.G. Vagizov, I.R. Vakhitov, A.I. Gumarov, Sh. Z. Ibragimov, D.M. Kuzina, I.A. Faizrakhmanov, R.I. Khaibullin, V.A. Shustov // Vacuum. – 2019. – Vol. 168. – P. 108860.
11. Головчук, В.И. Корреляция электрических, гальваномагнитных и магнитных характеристик нанокристаллических пленок железа, полученных методом ионно-ассистированного осаждения / Головчук В.И. [и др.] // Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63, № 12. – С. 2096-2105.
12. Забродский, А. Г. Низкотемпературная проводимость и переход металл – диэлектрик в компенсированном германии / А. Г. Забродский, К. Н. Зиновьева // ЖЭТФ. – 1984. – Т. 59, № 3. – С. 727-742.
13. Heines, A. Conductivity of weakly insulating amorphous nickel – silicon films below the metal – insulator transition / A. Heines [et al.] // Phys. Stat. Sol (B). – 1998. – Vol. 205. – P. 237 – 240.
14. Hongshi Li, Xuan Li Damping constant measurement and inverse giant magnetoresistance in spintronic devices with Fe₄N / Xuan Li, Hongshi Li, Mahdi Jamali // Aip advances. – 2017. – Vol. 7. – P. 125303.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ В ВАКУУМЕ НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ДЕФЕКТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Г. А. Гусаков¹, Г. В. Шаронов¹, И. И. Азарко²

¹⁾ *Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Беларусь, e-mail: gga68@rambler.ru*

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, e-mail: azarko@bsu.by*

Исследовано влияние постростовой термообработки в вакууме на дефектно-примесную структуру монокристаллов НРНТ-алмаза, выращенных методом температурного градиента в системе Ni-Fe-C. Показано, что исходные кристаллы НРНТ-алмаза, содержат примесь никеля не только в форме одиночных атомов, но и в форме наноразмерных кластеров. В процессе вакуумного отжига при $T \geq 800$ °С начинается диссоциация этих кластеров. Этот процесс полностью завершается при $T = 1000$ °С. При $T > 1100$ °С начинается процесс агрегации примесных атомов никеля и азота с образование сложных дефектных комплексов.

Ключевые слова: монокристаллы синтетического алмаза; примеси азота и никеля; вакуумный отжиг.

EFFECT OF VACUUM HEAT TREATMENT ON NICKEL-CONTAINING DEFECTS IN SYNTHETIC DIAMOND SINGLE CRYSTALS

G. A. Gusakov¹, G. V. Sharonov¹, I. I. Azarko²

¹⁾ *A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Kurchatovst., 7, 220045, Minsk, Belarus*

²⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*
Corresponding author: G. A. Gusakov (gga68@rambler.ru)

The effect of post-growth vacuum heat treatment on the defect-impurity structure of HPHT-diamond single crystal grown by the temperature gradient method in the Ni-Fe-C system has been studied. It has been shown that initial HPHT diamond crystal contain nickel impurity not only in the form of single atoms, but also in the form of nanosized clusters. During vacuum annealing at $T \geq 800$ °C, the dissociation of these clusters begins. This process is completed at $T = 1000$ °C. At $T > 1100$ °C, the process of aggregation of impurity atoms of nickel and nitrogen begins with the formation of complex defect complexes.

Key words: synthetic diamond single crystals; nitrogen and nickel impurities; vacuum annealing.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается неуклонный рост применения однокристалльного алмазного инструмента сверхточной обработки изделий из современных конструкционных композиционных материалов, керамики, цветных металлов и сплавов [1-3]. Длительное время для изготовления однокристалльного алмазного инструмента использовались преимущественно высококачественные природные алмазы. Однако снижение объемов добычи природных алмазов и развитие технологий синтеза крупных монокристаллов алмаза поставило вопрос о замене натуральных кристаллов их синтетическим аналогом [1, 4]. Тем не менее, несмотря на очевидную важность вопроса, данные о влиянии примесей на механические характеристики монокристаллов алмаза не многочисленны и вопрос критериев отбора синтетического сырья для изготовления высококачественного алмазного инструмента остается открытым. Ранее нами было установлено [5], что износостойкость и стойкость кристаллов синтетического алмаза к раскалыванию в процессе механо-термической обработки существенно зависит от содержания в них примеси никеля (прежде всего в форме одиночных атомов в положении замещения). Вместе с тем известно [6], что при термообработке синтетических алмазов примесь никеля активно взаимодействует с другими примесями (прежде всего с примесью азота) с образованием сложных дефектных комплексов. Исходя из этого, целью настоящей работы являлось изучение влияния постростовой термообработки в вакууме на дефектно-примесную структуру монокристаллов HPHT-алмаза с целью улучшения их механических характеристик.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе исследовались кристаллы синтетического алмаза, выращенные методом температурного градиента в системе Ni-Fe-C с использованием аппаратов высокого давления типа «разрезная сфера». Примесный состав алмазов исследовался методом поглощения света в ИК- и видимом диапазонах спектра, а также методом ЭПР. Для проведения экспериментов было отобрано 6 образцов HPHT-алмаза с различным содержанием примеси никеля в виде одиночных атомов в положении замещения. Исходные образцы представляли собой плоскопараллельные пластины с площадью поверхности от 10 до 25 мм² и толщиной от 0,5 до 1 мм. Отбор кристаллов производился по спектрам поглощения света в видимом диапазоне спектра (интенсивность полосы поглощения 658 нм). Характеристики исходных образцов приведены на рисунке 1 и в таблице. Все исследованные кристаллы относились к типу Ib с высоким содержанием примеси азота преимущественно в форме C-дефекта (одиночный атом в положении замещения). Общая концентрация примеси азота варьировалась в диапазоне от 140 до 280 ppm (частиц на миллион атомов углерода). Интенсив-

ность поглощения в системе полос 658 нм, связанной с одиночными атомами никеля в положении замещения, варьировалась в пределах одного порядка от 0,27 до 1,92 относительных единиц.

Примесный состав исследованных кристаллов синтетического алмаза

№ образца	Содержание примеси азота, ppm				Содержание примеси никеля		
	С-дефект	А-дефект	Дефект N ⁺	Общее содержание примеси	S _{658nm} , отн.ед.	S _{732nm} , отн.ед.	W8, спин/см ³
1	132,5	31,35	12,65	176,5	0,27	0,02	8,2E17
5	120	16,5	7,7	144,2	0,42	0	1,25E17
6	155	18,15	15,95	189,1	1,92	0	2,4E18
7	172,5	8,25	10,45	191,2	1,72	0	1,13E18
9	137,5	26,4	9,9	173,8	0,3	0,01	1,22E18
10	162,5	102,3	15,4	280,2	0,46	0,04	1,51E18

Отжиг образцов проводился в вакуумной печи СШВЭ2,5 (ВакЭТО, Россия) при остаточном давлении газов 10⁻² Па в температурном интервале от 800 до 1300 °С. Длительность термообработки (время нахождения при максимальной температуре) во всех экспериментах составляла 1 час. Остывание образцов происходило вместе с печью. Перед регистрацией спектров образцы обрабатывались в хромовой смеси при T = 120 °С в течение 2 часов, а затем многократно промывались дистиллированной водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов приведены на рисунках 2–4. Какой-либо выраженной зависимости результатов отжига от примесного состава исходных образцов не наблюдалось. Поэтому приведенные кривые получены путем усреднения данных по всем исследованным образцам.

На рисунке 2 приведены зависимости концентрации примеси азота в НРНТ-алмазах в форме одиночных атомов в положении замещения от температуры вакуумного отжига по данным ЭПР и ИК-спектроскопии. Видно, что при T > 800 °С эти зависимости существенно различаются. Ранее нами было показано, что на интенсивность сигнала ЭПР Р1-центра оказывает сильное влияние зарядовое состояние дефектной системы в исследуемых кристаллах алмаза [7]. Таким образом, можно предположить, что в результате вакуумного отжига при T > 800 °С происходит изменение зарядового состояния дефектов в монокристаллах НРНТ-алмаза.

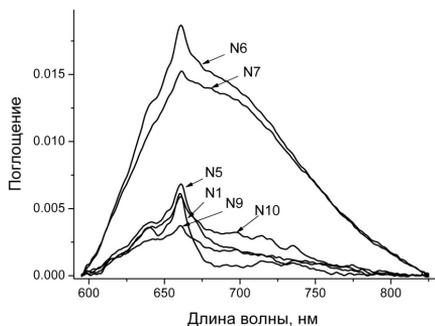
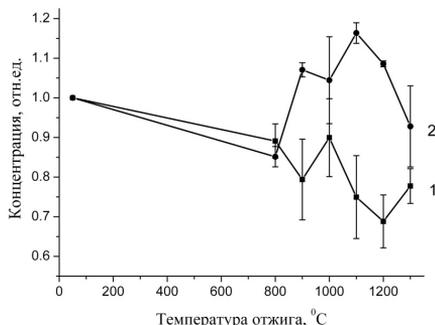


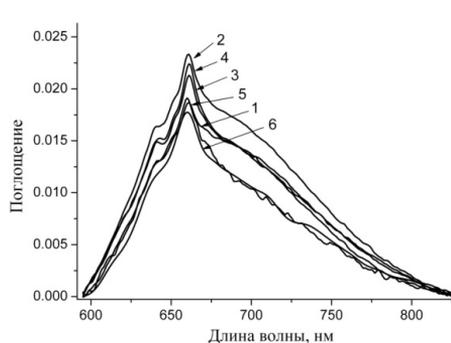
Рисунок 1. Спектры поглощения исследованных кристаллов синтетического алмаза в видимой области



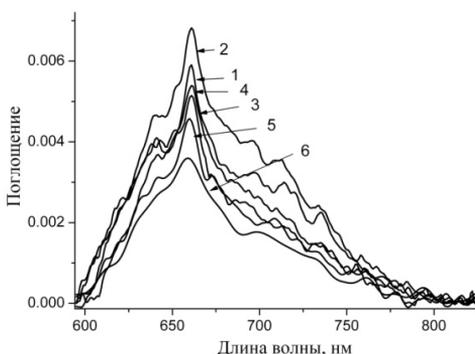
1 – интенсивность сигнала дефекта P1 в спектрах ЭПР;
2 – интенсивность полосы C-дефекта в спектрах ИК-поглощения

Рисунок 2. Зависимости концентрации в НРНТ-алмазах примеси азота в форме одиночных атомов в положении замещения от температуры вакуумного отжига по данным ЭПР и ИК-спектроскопии

На рисунке 3 показано изменение концентрации атомов никеля в положении замещения с ростом температуры вакуумного отжига для кристаллов НРНТ-алмаза с различным содержанием примеси.



а



б

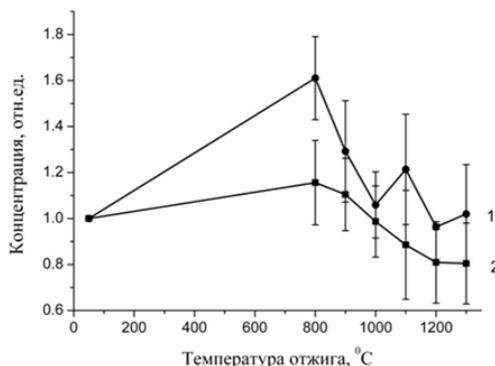
1 – исходный; 2 – $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$; 4 – $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$; 5 – $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$; 6 – $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 3. Изменение поглощения в системе полос 658 нм с ростом температуры вакуумного отжига для кристаллов НРНТ-алмаза с высоким (а) и низким (б) содержанием примеси никеля

Видно, что вне зависимости от начальной концентрации примеси никеля эти зависимости имеют схожий характер. Для начальной температуры отжига ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) наблюдается увеличение интенсивности поглощения в системе полос 658 нм. При дальнейшем повышении температуры отжига происходит постепенное снижение

концентрации примеси никеля в форме одиночных атомов в положении замещения. Причем этот процесс заметно усиливается при $T > 1100^\circ\text{C}$. Результаты оптической спектроскопии хорошо согласуются с данными ЭПР (рис. 4).

Детальный анализ спектров поглощения образцов в видимой области спектров позволил выявить относительно слабые изменения в диапазоне длин волн 540–550 нм, которые происходят с ростом температуры вакуумного отжига. При $T \geq 800^\circ\text{C}$ в спектре появляется слабая полоса с максимумом ~ 541 нм, которая полностью исчезает при $T = 1000^\circ\text{C}$. По данным [8] полоса 541 нм может быть связана с дефектом, включающим два близкорасположенных атома никеля в положении замещения и атом углерода в междоузлии.



1 – интенсивность сигнала дефекта W8 в спектрах ЭПР;
2 – интенсивность системы полос 658 нм в спектрах поглощения света

Рисунок 4. Зависимости концентрации примеси никеля в положении замещения в НРНТ-алмазе от температуры вакуумного отжига по данным ЭПР и поглощения света в видимой области спектра

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая приведенные выше экспериментальные данные можно сделать следующие выводы. Исходные кристаллы НРНТ-алмаза, по-видимому, содержали примесь никеля не только в форме одиночных атомов, но и в форме наноразмерных кластеров. В процессе вакуумного отжига при $T \geq 800^\circ\text{C}$ начинается диссоциация этих кластеров. При этом увеличивается концентрация одиночных атомов никеля, регистрируемая методами оптической спектроскопии и ЭПР. На промежуточных стадиях возможно образование дефектов, включающих два близкорасположенных атома никеля (полоса 541 нм). Этот процесс полностью завершается при $T = 1000^\circ\text{C}$. При $T > 1100^\circ\text{C}$ начинается процесс агрегации примесных атомов никеля и азота с образование сложных дефектных комплексов. При максимальной исследованной температуре ($T = 1300^\circ\text{C}$) процесс комплексообразования еще не завершается. Таким образом, для полного связывания примеси никеля необходимы более высокие температуры вакуумного отжига. Эти исследования будут выполнены на следующем этапе работы. Планируется также провести сравнительные испытания износостойкости исходных образцов и образцов, подвергнутых дополнительной термообработке в вакууме.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Obata, K. Single-crystal diamond cutting tool for ultra-precision processing/ K. Obata// SEI Technical Review. – 2016. –V.82.–P.82–88.
2. Cutting forces, tool wear and surface finish in high speed diamond machining/ E. Brinksmeier [et al.]// Precision Engineering.–2017.–V.49.–P. 293–304.
3. New technology for cutting ferrous metal with diamond tools/ Q. Tang [et al.]// Diamond and Related Materials.–2018. –V.88.–P.32–42.

4. Study of HPHT single crystal diamond as precision cutting tool material/ Z.Y. Wang [et al.]// Precision Engineering. – 2012. –V.36.–P.162–167.
5. Гусаков, Г. А. Влияние примесного состава на износостойкость монокристаллов синтетического алмаза / Г.А. Гусаков, Г.В. Шаронов, И.И. Азарко// Актуальные проблемы прочности: материалы международной научной конференции, Витебск, 23-27 мая 2022 года / под ред. В.В. Рубаника.–Минск: –2022.– С. 29–31.
6. Yelisseyev, A. Optical centers related to 3d transition metal in diamond / A. Yelisseyev, H. Kanda // New Diamond and Frontier Carbon Technology. –2007. –V.17.– P.128–178.
7. Влияние электронного облучения на никельсодержащие дефекты в алмазе / И.И. Азарко [et al.]// Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 14-й Междунар. конф., посвящ. 100-летию Белорус. гос. ун-та, Минск, Беларусь, 21–24 сент. 2021 г. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: В. В. Углов (гл. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2021.– С.132–136.
8. Zaitsev, A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook /A.M. Zaitsev. –Berlin, Springer. –2001–502 p.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ЦЕНТРОВ В КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЕВЫХ СПЛАВАХ *p*-ТИПА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ АЛЬФА-ЧАСТИЦАМИ

**Д. Н. Жданович¹, Н. Е. Жданович¹, С. Б. Ластовский¹, В. П. Маркевич²,
И. Ф. Медведева³, Д. А. Огородников¹, Е. А. Фадеева¹**

¹⁾ *Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь, d_jdanovich@physics.by;*

²⁾ *Университет г. Манчестер, M13 9PL Манчестер, Англия, V.Markevich@manchester.ac.uk*

³⁾ *Белорусский государственный медицинский университет, 220116, пр. Дзержинского, 83, Минск, Беларусь, medvedeva@ifftp.bas-net.by*

Показано, что при облучении альфа частицами обратно-смещенных диодных структур на основе кристаллов *p*-SiGe скорость удаления основных носителей заряда значительно снижена в области пространственного заряда (ОПЗ) диодов по сравнению с квазинейтральной областью. Наблюдаемый эффект связан с инжекционно-ускоренной миграцией собственных межузельных атомов кремния и их взаимодействием с другими дефектами решетки в ОПЗ диодов во время облучения.

Ключевые слова: кремний-германиевый сплав; альфа-частица; глубокий уровень; радиационно-индуцированный центр; DLTS-спектроскопия.

EFFECT OF ELECTRIC FIELD ON FORMATION OF RADIATION-INDUCED DEFECTS IN *p*-TYPE SILICON-GERMANIUM ALLOYS UPON IRRADIATION WITH ALFA PARTICLES

**D. N. Jdanovich¹, N. E. Jdanovich¹, S. B. Lastovskii¹, V.P. Markevich²,
I. F. Medvedeva³, D. A. Aharodnikau¹, A. A. Fadzeyeva¹**

¹⁾ *Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus*

²⁾ *The University of Manchester, Manchester M13 9PL, United Kingdom*

³⁾ *Belarusian State Medical University, Minsk, Republic of Belarus*

Corresponding author: D. N. Jdanovich (zhdanovich_d@ifftp.bas-net.by)

It is found that the removal rate of majority charge carriers is significantly reduced in depleted regions of reverse-biased SiGe-based n^+p -diodes compared to that in the neutral regions upon irradiation with alpha particles. The observed effect is related to injection-enhanced mobility of Si self-interstitial atoms and their interactions with other lattice defects in the depleted regions of the diodes during irradiation.

Key words: silicon-germanium alloy; alpha particle; deep level; radiation-induced center; DLTS spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] на основании анализа вольт-фарадных зависимостей рассмотрено изменение распределения концентрации дырок $p(x)$ в базовых областях кремниевых диодных n^+p -структур в результате облучения α -частицами в режимах обратных смещений ($U_{см} = -5 \div -10$ В), а также без смещения при температуре 290 К. Установлено, что на зависимостях $p(x)$ n^+p -структур, облучаемых под обратным смещением, возникает участок немонотонности, который обусловлен меньшей скоростью удаления дырок в области пространственного заряда (ОПЗ) по сравнению с квазинейтральной частью базы. Участок немонотонности на зависимостях $p(x)$ исчезает после инъекции неосновных носителей заряда в базовую p -область. Методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней показано, что различие в скоростях удаления дырок в ОПЗ и квазинейтральной части базы в процессе облучения связано с особенностями термического и стимулированного инжекцией неосновных носителей заряда (ННЗ) отжига собственных междуузельных атомов кремния (Si_i) в материале p -типа. Интерес представляет исследование влияния на этот процесс примеси германия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследований использовались диффузионные n^+p -структуры, изготовленные на пластинах $Si_{10,954}Ge_{0,046}$ p -типа, легированных бором в концентрации $[B] = 4\text{--}5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Облучение образцов проводилось альфа-частицами с энергией 5 МэВ при температуре 290–295 К. Одна часть образцов облучалась при обратных смещениях $U_{см} = -8$ и -16 В, вторая – без обратного смещения. Отжиг облученных образцов при 100 °С в течение 30 минут проводился в печи на воздухе.

В работе определялось распределение концентрации носителей заряда $p(x)$ в базовых областях диодных n^+p -структур до и после облучения из анализа вольтфарадных характеристик. Барьерная емкость измерялась при $T = 300$ К на частоте 1 МГц с помощью измерителя LCR E7-12.

Определение характеристик радиационных дефектов (энергия активации эмиссии и сечение захвата носителей заряда) в базовой области n^+p -структур на основе $p\text{-}Si_{1-x}Ge_x$ осуществлялось методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (Deep Level Transient Spectroscopy – DLTS). Спектры измерялись при значении окна скорости эмиссии $e_m = 19 \text{ с}^{-1}$ и длительности импульса заполнения ловушек 10^{-2} с в диапазоне температур 80–300 К. Спектры записывались в режимах заполнения ловушек как основными (дырки), так и неосновными (электроны) носителями заряда. Использовались разные значения напряжений смещения $U_{см}$ и заполнения $U_{зап}$. Для образцов, облучаемых при обратных смещениях $U_{см} = 0$ и -8 В сравнение типов и концентраций ловушек в пределах ОПЗ осуществлялось при

$U_{см} = -5$ и $U_{зап} = -1$ В, в вне ОПЗ — $U_{см} = -16$ и $U_{зап} = -10$ В. В режимах заполнения ловушек неосновными носителями заряда спектры записывались при $U_{см} = -5$ и $U_{зап} = +2$ В для всех облученных образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты CV-измерений. На рис. 1 показаны профили концентрации подвижных носителей заряда $p(x)$ в базовой p -области диодных n^+p -структур на $p\text{-Si}_{0,954}\text{Ge}_{0,046}$ до и после облучения альфа-частицами в течение 720 минут без смещения, пропускания прямого тока $I_{пр} = 0,2$ А при 300 К и термического отжига при $T_{отж} = 100$ °С в течение 30 минут. После облучения концентрация дырок в $p\text{-Si}_{0,954}\text{Ge}_{0,046}$ уменьшается. При $x = 2$ мкм она уменьшилась в 1,15 раза. После пропускания прямого тока значение p частично восстанавливается. Так, при $x = 2$ мкм оно увеличилось примерно в 1,1 раза. Последующий термический отжиг образцов ведет к весьма незначительным уменьшениям p (особенно при $x \geq 1,3$ мкм).

На рис. 2 представлены профили концентрации подвижных носителей заряда в базовой области диодных n^+p -структур на $p\text{-Si}_{0,954}\text{Ge}_{0,046}$ до и после облучения альфа-частицами в течение 720 минут при различных значениях обратного смещения. В целом, полученные результаты повторяют данные, полученные в [2,3] для барьерных структур на $p\text{-Si}$. Участок немонотонности на зависимостях $p(x)$ облученных образцов смещается в глубину p -области с ростом обратного смещения. Значения x , соответствующие этим участкам, совпадают приблизительно с толщинами областей пространственного заряда n^+p -структур при обратных смещениях, равных $U_{см} = -8$ и -16 В. Во всех случаях скорость введения радиационных дефектов в ОПЗ обратных смещенных n^+p -структур на $p\text{-Si}_{0,954}\text{Ge}_{0,046}$ ниже, чем в нейтральной части p -базы.

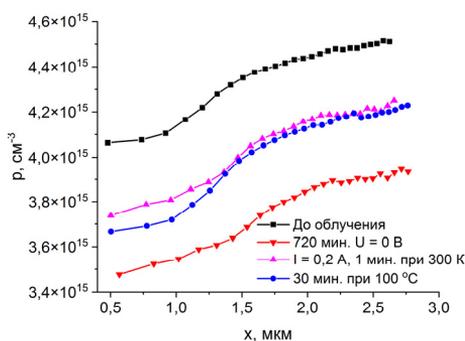


Рисунок 1. Профили концентрации подвижных носителей заряда в базовой области диодных n^+p -структур на $p\text{-Si}_{0,954}\text{Ge}_{0,046}$ до и после облучения альфа-частицами в течение 720 минут без смещения, пропускания прямого тока $I_{пр} = 0,2$ А при 300 К и термического отжига при $T_{отж} = 100$ °С в течение 30 мин

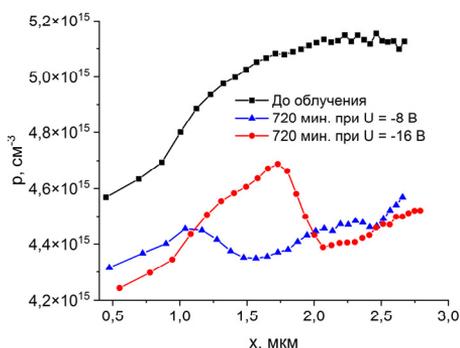


Рисунок 2. Профили концентрации подвижных носителей заряда в базовой области диодных n^+p -структур на $p\text{-Si}_{0,954}\text{Ge}_{0,046}$ до и после облучения альфа-частицами в течение 720 минут при различных значениях обратного смещения

Данные DLTS-измерений. На рис. 3 представлены DLTS-спектры n^+p -структуры на $p\text{-Si}_{0,954}\text{Ge}_{0,046}$ после облучения альфа-частицами в течение 720 минут без обратного

го смещения, пропускания прямого тока $I_{пр} = 0,05$ А при 300 К в течение 1 мин. и отжига при 100 °С в течение 30 мин. В результате облучения в базовую область диодных n^+p -структур вводятся радиационные дефекты с глубокими уровнями, перезарядка которых приводит к появлению на спектрах максимумов и минимумов. Типы ловушек, ответственных за возникновение на спектрах пиков, указаны на рисунке и описаны нами в [2–3]. После инжекционной обработки возросли амплитуды пиков ловушки междоузельный углерод C_i , а после термической — появились пики комплекса междоузельный углерод - междоузельный кислород C_iO_i (рис. *a* и *б*). Данный эффект проявляется при измерении спектров при разных значениях обратного смещения, то есть по всей глубине p -базы. Спектр в режиме инжекции измерялся только после инжекционной и термической обработок (рис. *в*).

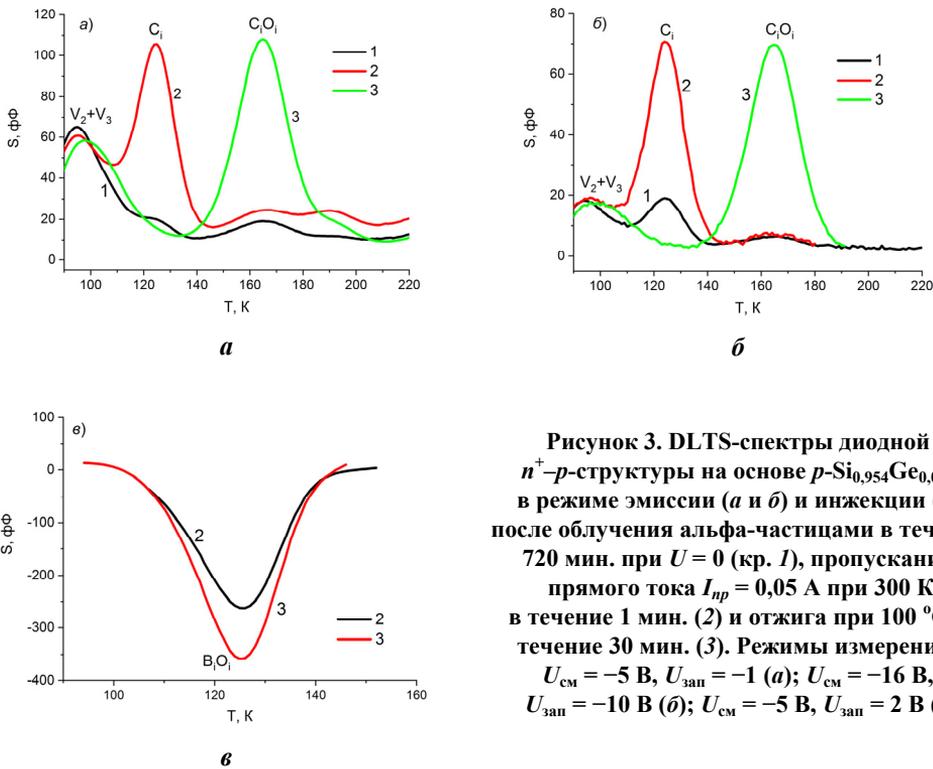


Рисунок 3. DLTS-спектры диодной n^+p -структуры на основе $p\text{-Si}_{0,954}\text{Ge}_{0,046}$ в режиме эмиссии (*a* и *б*) и инжекции (*в*) после облучения альфа-частицами в течение 720 мин. при $U = 0$ (кр. 1), пропускания прямого тока $I_{пр} = 0,05$ А при 300 К в течение 1 мин. (2) и отжига при 100 °С в течение 30 мин. (3). Режимы измерения: $U_{см} = -5$ В, $U_{зап} = -1$ (*a*); $U_{см} = -16$ В, $U_{зап} = -10$ В (*б*); $U_{см} = -5$ В, $U_{зап} = 2$ В (*в*)

На рис. 4 показаны DLTS-спектры n^+p -структуры после облучения альфа-частицами в течение 720 минут при $U_{см} = -8$ В, пропускания прямого тока $I_{пр} = 0,05$ А при 300 К в течение 1 мин. и отжига при 100 °С в течение 30 мин. Вид спектров сразу после облучения на рис. *a* и *б* не отличается. То есть, в ОПЗ и квазинейтральную область p -базы вводятся одни и те же типы дефектов. Однако есть существенное различие в амплитудах пиков, соответствующих ловушке C_i . Видно, что в ОПЗ преимущественно ввелась ловушка C_i (рис. *a*). Ее амплитуда почти в два раза больше суммарной амплитуды ловушек вакансионного типа V_2+V_3 . В остальной части базы также присутствуют ловушки C_i , но в значительно меньшей степени (рис. *б*).

После инжекционной обработки возрастает амплитуда пика S_i в спектре, измеренном главным образом за пределами ОПЗ (рис. 4, б).

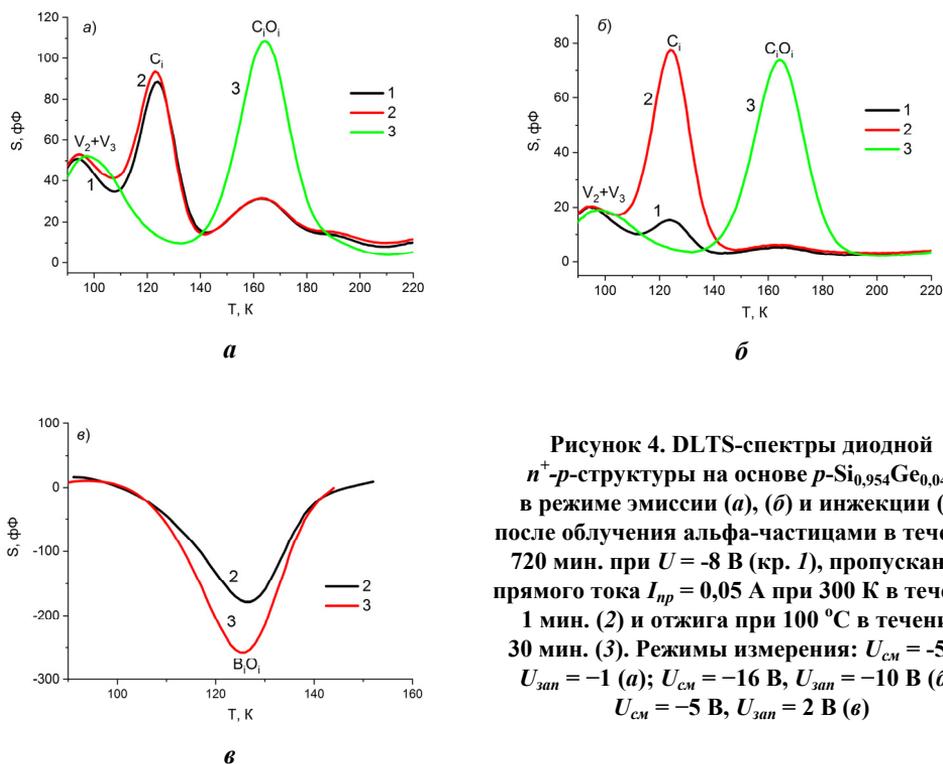


Рисунок 4. DLTS-спектры диодной n^+p -структуры на основе $p\text{-Si}_{0,954}\text{Ge}_{0,046}$ в режиме эмиссии (а), (б) и инжекции (в) после облучения альфа-частицами в течение 720 мин. при $U = -8$ В (кр. 1), пропускания прямого тока $I_{np} = 0,05$ А при 300 К в течение 1 мин. (2) и отжига при 100 °С в течение 30 мин. (3). Режимы измерения: $U_{см} = -5$ В, $U_{зан} = -1$ (а); $U_{см} = -16$ В, $U_{зан} = -10$ В (б); $U_{см} = -5$ В, $U_{зан} = 2$ В (в)

Сравнение результатов на рис. 3, б и 4, б показывает, что для обоих режимов облучения образцов спектры практически совпадают вне ОПЗ после всех обработок как по виду, так и по амплитудам пиков. Что же касается ОПЗ (рис. 3, а и 4, а), то здесь амплитуды пиков дефектов V_2 , C_i и C_iO_i практически одинаковы только после инжекционной и термической обработок. Однако сразу после облучения на спектрах, записанных в режиме перезарядки ловушек дырками, образца, облучаемого без смещения, практически отсутствуют пики ловушек междуузельного типа. Сравнение спектров, записанных в режиме инжекции (рис. 3, в и 4, в), показывает, что амплитуды пика ловушки B_iO_i после всех обработок в 1,4 раза меньше у облученного под обратным смещением образца по сравнению с облученным без смещения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено облучение альфа-частицами диодных n^+p -структур на $p\text{-Si}_{0,954}\text{Ge}_{0,046}$ с удельным сопротивлением 3–4 Ом·см в режимах обратных смещений ($U_{см} = -8 \div -16$ В) и без смещения, при температуре 293 К. Из анализа вольтфарадных характеристик показано, что у образцов облучаемых в режиме обратных смещений на профилях концентрации подвижных носителей заряда $p(x)$ возникают участки не монотонности, совпадающие с границей области пространственного заряда.

Методом *DLTS*-спектроскопии показано, что различие в скорости удаления дырок в ОПЗ и квазинейтральной части базы в процессе облучения альфа частицами при обратном смещении n^+p -структур на основе $p\text{-Si}_{0,954}\text{Ge}_{0,046}$ связано с инжекционно-стимулированной миграцией собственных междоузельных атомов кремния Si_i^{++} и их взаимодействием с другими дефектами решетки в ОПЗ при облучении. Такие же особенности наблюдались ранее в облученных n^+p -диодах на основе $p\text{-Si}$ без примеси германия [1–3].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Кучинский, П.В. Инжекционная, электрополевая и термическая перестройка радиационных дефектов в p -кремнии / П.В. Кучинский, В.М. Ломако, А.П. Петрунин // ФТП. - 1989. – Т. 23, № 9. – С. 1625–742.
2. Огородников, Д.А. Влияние электрического поля на образование радиационно-индуцированных центров в кремнии p -типа при облучении α -частицами / Д.А. Огородников и др. // Труды 29-ой Междунар. конф. «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 8–13 июля 2019 г.), под ред. Бондаренко Г.Г. - Москва, 2019. С. 160-169.
3. Aharodnikau, D.A. The role of Si self-interstitial atoms in the formation of electrically active defects in reverse-biased silicon n^+p diodes upon irradiation with alpha particles / D.A. Aharodnikau [et al.] / *Physica Status Solidi A*. – 2021. – <https://doi.org/10.1002/pssa.202100104>.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ВАКАНСИЙ В АЛМАЗЕ

Н. М. Казючиц¹, В. Н. Казючиц¹, М. С. Русецкий¹,
А. В. Мазаник¹, В. А. Скуратов², А. М. Зайцев^{3,4}

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*

³⁾ *The College of Staten Island / CUNY, 2800 Victory Blvd., Staten Island, NY 10312, USA
e-mail: alexander.zaitsev@csi.cuny.edu*

⁴⁾ *Gemological Institute of America, 50 W 47th St #800, New York, NY 10036, USA*

Обнаружена фотолюминесценция (ФЛ) в алмазе, связанная с отрицательно заряженными вакансиями – $ND1$ -центром. Излучение $ND1$ -центра состоит из узкой бесфононной линии (БФЛ) на длине волны 393.5 нм (3.150 эВ) и серии линий фононных повторений с энергией квазилокальных колебаний 76 мэВ. Интенсивность ФЛ $ND1$ -центра линейно связана с флюенсом облучения алмаза высокоэнергетическими ионами Хе и электронами. Спектры ФЛ и поглощения $ND1$ -центра являются зеркально симметричными. Энергии квазилокальных колебаний $ND1$ -центра одинаковы как для люминесценции, так и для поглощения.

Ключевые слова: алмаз; облучение; $ND1$ -центр; фотолюминесценция; электронно-колебательное взаимодействие.

PHOTOLUMINESCENCE OF NEGATIVELY CHARGED VACANCIES IN DIAMOND

N. M. Kazuchits¹, V. N. Kazuchits¹, M. S. Rusetsky¹,
A. V. Mazanik¹, V. A. Skuratov², A. M. Zaitsev^{3, 4}

¹⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,

²⁾ Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie 6, 141980 Dubna, Russia

³⁾ The College of Staten Island / CUNY, 2800 Victory Blvd., Staten Island, NY 10312, USA

⁴⁾ Gemological Institute of America, 50 W 47th St #800, New York, NY 10036, USA

Corresponding author: N. M. Kazuchits (kazuchits@bsu.by)

Photoluminescence (PL) of negatively charged vacancies, the ND1 center, has been found in diamond. The emission from the ND1 center consists of narrow zero-phonon line (ZPL) at a wavelength of 393.5 nm (3.150 eV) and vibrational replicas related to quasilocal vibrations of an energy 76 meV. The PL intensity of the ND1 center is linearly related to the fluence of diamond irradiation by high-energy Xe ions and electrons. PL and absorption spectra of ND1 center exhibit very close mirror symmetry. The energies of the quasilocal vibrations of ND1 center are the same for both luminescence and absorption.

Key words: diamond; irradiation; ND1-center; photoluminescence; electron-vibrational interaction.

ВВЕДЕНИЕ

Находящимся в нейтральном зарядовом состоянии вакансиям в алмазе соответствует характерное ФЛ излучение в ближней инфракрасной области спектра при 741 нм – GR1-центр [1]. Центр GR1 проявляет себя как в поглощении, так и в люминесценции. Вакансии в отрицательном зарядовом состоянии регистрируют как ND1-центр с БФЛ при 393.5 нм. До недавнего времени считалось, что ND1-центр не активен в ФЛ [2, 3]. Его наблюдали методами поглощения, фотопроводимости, электронного парамагнитного резонанса, но не ФЛ. В спектрах ФЛ облученных алмазов иногда регистрировали слабое излучение при 393 нм, но отсутствие четкого спектра электрон-фононной полосы не позволяло идентифицировать это излучение как ND1-центр. Сообщение [4] было, вероятно, первым, в котором ФЛ с БФЛ при 393 нм и её фононное повторение с энергией 80 мэВ была приписана ND1-центру.

Нами проведены эксперименты по обнаружению ФЛ ND1-центра в алмазах. В экспериментах использовали образцы природных алмазов типа Ia и типа IIa, а также образцы синтетических НРНТ алмазов типа Ib. Вакансии в образцах были созданы облучением электронами (0.7–8.3 МэВ) и ионами Хе (167 МэВ) [5] в широком диапазоне флюенсов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спектры ФЛ регистрировали по схеме обратного рассеяния с использованием микрорамановского спектрометра Nanofinder HE (LOTIS ТП Japan-Belarus), совмещенного со сканирующим конфокальным микроскопом. Спектральное разрешение спектрометра составляло около 3 см⁻¹. Для возбуждения ФЛ использовали излучение лазера с длиной волны 355 нм мощностью 4 мВт. Излучение лазера фокусировали 20^x объективом с числовой апертурой 0.45 в пятно диаметром около 1 мкм [6]. Время

накопления сигнала охлаждаемой до -59°C кремниевой CCD-матрицей составляло от 2 до 10 с. Образцы алмазов находились при комнатной температуре (*RT*) или при температуре жидкого азота (*LNT*).

Спектры поглощения регистрировали в диапазоне 200–1000 нм с разрешением 0.4 нм при *RT* и при *LNT*. В качестве фотоприемника использовали кремниевый фотодиод. Диаметр диафрагмы, ограничивающей область измерения, составлял 0.8 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эволюция спектров ФЛ вдоль облученного ионами *Xe* слоя алмаза показана на рисунке 1, *a* для флюенса $1.0 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Структура спектров ФЛ при комнатной температуре образована двумя широкими полосами с максимумами в окрестности 420 нм и 520 нм. До облучения спектры ФЛ содержали только интенсивную узкую линию *R* от комбинационного рассеяния света (КРС). Из рисунка 1, *a* видно, что широкие полосы ФЛ при 420 нм и 520 нм наблюдали только в облученном ионами *Xe* слое. За проективным пробегом (*Rp*) ионов *Xe* интенсивность обеих полос быстро убывала. Из этого следует, что полосы ФЛ при 420 нм и 520 нм имеют радиационную природу.

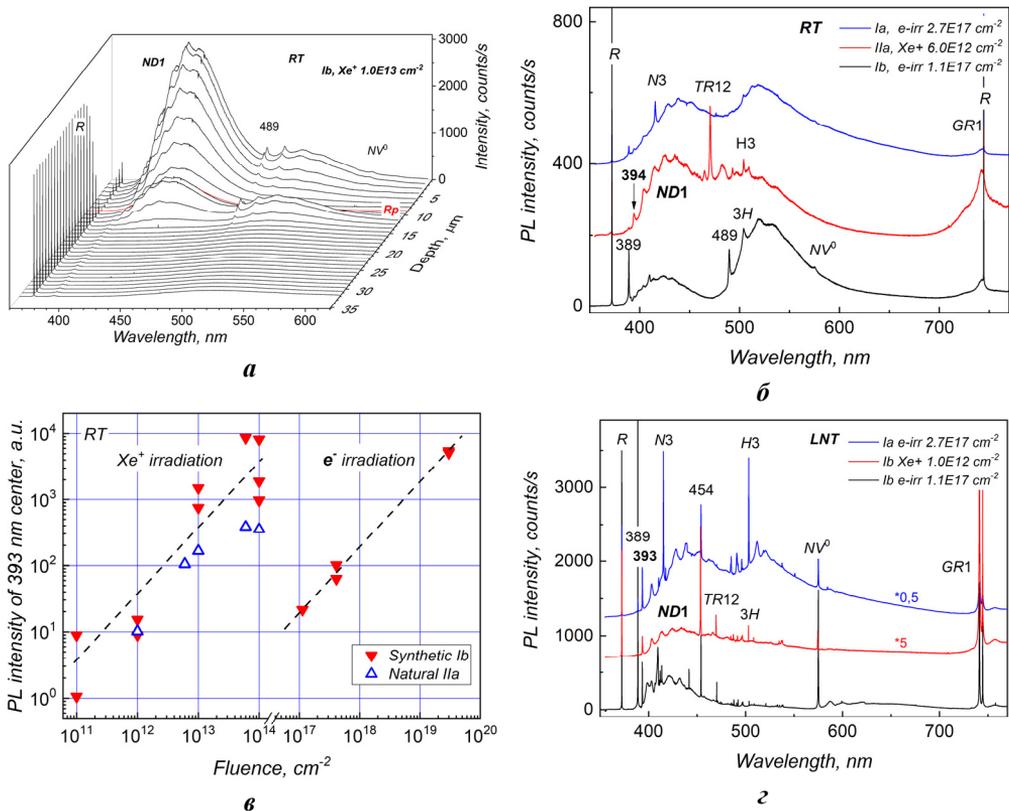


Рисунок 1. Эволюция спектров ФЛ в облученном ионами *Xe* алмазе (*a*), спектры ФЛ алмазов разных типов после облучения электронами или ионами *Xe* при *RT* (*б*) и *LNT* (*в*), зависимость интенсивности центра 393 нм от флюенса облучения (*г*)

Облучение алмазов электронами в диапазоне энергий 0.7–8.3 МэВ формировало такую же структуру спектров ФЛ, как и облучение ионами Хе. Спектры ФЛ от разных типов алмазов после облучения электронами или ионами Хе приведены на рисунках 1б и 1, г для *RT* и *LNT*, соответственно. Как видно, наряду с известными радиационными центрами *GR1*, *3H*, *TR12* и 389 нм [2, 3], все спектры ФЛ содержали излучение в спектральном диапазоне 390–470 нм. Структура этого излучения не зависела от типа алмаза и вида радиационного повреждения. При *RT* и *LNT* она состояла из узкой линии с максимумом при 393 нм и широкой структурированной полосы излучения с отчетливо выраженными максимумами, примыкающими к линии 393 нм с длинноволновой стороны. Такая структура спектра ФЛ является характерной для внутрицентровых излучательных переходов электрона из возбужденного состояния в основное [7]. Она состоит из узкой БФЛ и более широких линий электрон-фононных переходов с участием локальных фононов центра и/или фононов кристаллической решетки.

Интенсивность центра 393 нм относительно интенсивности других центров зависела от концентрации азота. В желтом синтетическом НРНТ алмазе типа *Ib* с высоким содержанием *C*-дефектов интенсивность центра 393 нм превышала интенсивность *GR1* центра в сотни раз, тогда как в бесцветном алмазе типа *Ib* с низким содержанием *C*-дефектов интенсивности обоих центров были сравнимы. В природных алмазах типа *IIa* и типа *Ia* с низкой и высокой концентрацией *A*-дефектов, соответственно, интенсивности центров 393 нм и *GR1* также были сравнимы.

Следует отметить, что нам не удалось обнаружить катодолюминесценцию (КЛ) в спектральном диапазоне 390–470 нм, возбуждая исследуемые алмазы потоком электронов с энергией 10 кэВ.

Объединение данных для всех исследованных образцов, облученных электронами и ионами Хе, позволило обнаружить линейное возрастание интенсивности центра 393 нм с увеличением флюенса облучения (рисунок 1, в). Сильный разброс точек для облучения ионами Хе скорее всего вызван неоднородностью распределения азота в образцах.

Спектральное положение БФЛ при 393 нм в спектрах ФЛ облученных алмазов совпадало с положением БФЛ *ND1*-центра в спектрах поглощения. Структура электронно-колебательного ансамбля этих центров хорошо видна из сравнения спектров ФЛ и спектров поглощения, которые приведены для *RT* и *LNT* на рисунках 2, а и 2, б, соответственно. Для обеих температур спектры ФЛ и спектры поглощения были зеркально симметричными относительно БФЛ. Деконволюция спектров ФЛ и поглощения с использованием функции Лоренца для БФЛ и функции Гаусса для фононных повторений показана на рисунке 2, б штриховой линией. Полученные из аппроксимации спектральное положение и ширина (FWHM) линий сведены в таблицу.

Как видно из рисунка 2, б, электронно-колебательная структура центров *ND1* и 393 нм практически полностью сформирована взаимодействием электрона с локальными фононами этих центров, энергия которых равна 76 мэВ. Высокоэнергетические фононы есть результат суперпозиции 2, 3, и т.д. фононов с энергией 76 мэВ. Фононное крыло почти полностью «заполнено» локальными фононами центра и, следовательно, с фононами решетки центры *ND1* и 393 нм почти не взаимодействует.

Электронно-колебательная структура центров ND1 и 393 нм при LNT

№	ФЛ (393 нм)				Поглощение (ND1)			
	λ , нм	E , эВ	ΔE , мэВ	$FWHM$, мэВ	λ , нм	E , эВ	ΔE , мэВ	$FWHM$, мэВ
0	393.5	3.151	0	3.45	393.4	3.152	0	3.18
1	403.2	3.075	76	30.7	384.1	3.228	76	41.9
2	413.0	3.002	149	58.0	375.3	3.304	152	64.9
3	423.4	2.928	223	60.3	366.7	3.381	229	77.2
4	433.8	2.858	293	67.4	357.9	3.464	312	105.9
5	444.4	2.790	361	56.2	348.5	3.558	406	92.6

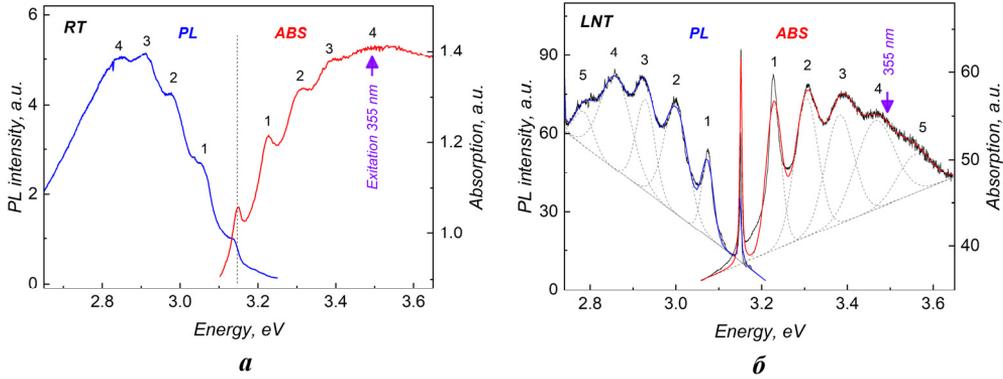


Рисунок 2. Структура спектров поглощения и ФЛ центров ND1 и 394 нм при RT (а) и LNT (б)

Экспериментальные данные наших исследований подтверждают сделанное в [4] предположение о том, что ФЛ в спектральном диапазоне 390–470 нм с БФЛ при 393 нм является ND1-центром [8]. Образование этого центра непосредственно в процессе облучения и линейная зависимость его интенсивности от флюенса облучения (рисунок 1, в) согласуются с отнесением его к простым первичным радиационным дефектам – одиночным вакансиям. Реакция интенсивности ND1-центра на легирование азотом в форме С-дефектов типична для отрицательно заряженных центров. Центр ND1 очень интенсивный в алмазах типа Ib и слабый в алмазах типа IIa.

Сравнивая спектры ФЛ и поглощения ND1-центра, можно видеть их близкую зеркальную симметрию относительно БФЛ (рисунок 2, таблица). В обоих случаях электронно-колебательные полосы образованы квазилокальными колебаниями с энергией 76 мэВ. Практически одинаковые энергии квазилокальных колебаний в ФЛ и поглощении свидетельствуют о том, что положения атомов и сила межатомных связей в отрицательно заряженной вакансии остаются одинаковыми в основном и возбужденном состояниях.

Остается открытым вопрос почему люминесценцию ND1-центра так долго не удавалось обнаружить. Для возбуждения люминесценции алмазов в ультрафиолетовом (УФ) спектральном диапазоне, как правило, использовали потоки электронов. Однако, ND1-центр не возбуждается в КЛ. Попытка возбудить ФЛ ND1-центра УФ излучением ртутной лампы (длина волны 365 нм) также не удалась [9]. Однако ND1-центр эффективно возбуждался излучением лазера с длиной волны 355 нм. Эти дли-

ны волн близки и обе находятся в полосе поглощения $ND1$ -центра. Существенное различие между этими источниками состоит в плотности мощности возбуждениями, которая для лазера, как минимум, на три порядка больше, чем для ртутной лампы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные экспериментальные данные указывают на то, что обнаруженная в спектральном диапазоне 390–450 нм серия линий ФЛ с узкой БФЛ при 393.5 нм и её фонными повторениями с энергией квазилокальных колебаний 76 мэВ непосредственно связана с излучательной рекомбинаций вакансий в отрицательном зарядовом состоянии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Walker J. Optical absorption and luminescence in diamond / J Walker // Reports on progress in physics. – 1979. – Vol. 42. – №. 10. – P. 1605.
2. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: A data handbook, 1–3 Springer-Verlag Berlin Heidelberg // New York. – 2001. – 502 p.
3. Dischler B. Handbook of spectral lines in diamond: volume 1: tables and interpretations. – Springer Science & Business Media, 2012. – 466 p.
4. Photoluminescence microscopy of TEM irradiated diamond / J.W. Steeds. [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2000. – Vol. 9. – №. 3-6. – P. 397 – 403.
5. 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. – Vol. 472. – P. 19 – 23.
6. Размеры области формирования сигнала в микрорамановском спектрометре «Nanofinder HE» / А.А Борисевич [и др.] // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния: материалы шестой Международной научно-практической конференции, г. Минск, 20 – 21 мая 2021 г. / редкол.: В.И. Попечиц (гл. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2021. – С. 10 – 12.
7. Пека Г.П. Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов. / Г.П. Пека, В.Ф. Коваленко, В.Н. Куценко – Киев: Техника, 1986. – 152 с.
8. Luminescence of negatively charged single vacancies in diamond: ND1 center / N.M. Kazuchits [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2022. – Vol. 121. – P. 108741.
9. Davies G. The symmetry properties of the ND1 absorption centre in electron-irradiated diamond / G. Davies, E.C. Lightowers // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1970. – Vol. 3. – №. 3. – P. 638.

АП-КОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ТИТАНАТЕ БАРИЯ, ЛЕГИРОВАННОМ ЭРБИЕМ И ИТТЕРБИЕМ

Ю. Д. Корнилова¹, Н. В. Гапоненко¹, Е. И. Лашковская¹, Л. В. Судник²,
П. А. Витязь², А. Р. Лученок², В. Д. Живулько³, А. В. Мудрый³

¹⁾ *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: garopenko@bsuir.by*

²⁾ *Институт порошковой металлургии им. академика О. В. Романа НАН Беларуси,
ул. Платонова, 41, 220005 Минск, Беларусь,*

³⁾ *ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь*

Проведен анализ ап-конверсионной люминесценции трехвалентных ионов эрбия в пленочных структурах и материалах, сформированных золь-гель методом. Пленочные структуры и мишень, на основе ксерогеля с составом $Ba_{0.76}Er_{0.04}Yb_{0.20}TiO_3$, демонстрируют видимую невооруженным глазом ап-конверсионную люминесценцию при возбуждении на длине волны 980 нм с полосами люминесценции 410, 523, 546 и

658 нм, соответствующих переходам ${}^2H_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, ${}^2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ трехвалентных ионов эрбия Er^{3+} . Интенсивность люминесценции стабильна и наблюдается после хранения образцов в комнатных условиях в течение полугода.

Ключевые слова: ап-конверсия; эрбий; иттербий; титанат бария; люминесценция; золь-гель; ксерогель.

UPCONVERSION LUMINESCENCE IN BARIUM TITANATE DOPED WITH ERBIUM AND YTTERBIUM

Yu. D. Karnilava¹, E. I. Lashkovskaya¹, N. V. Gaponenko¹, L. V. Sudnik²,
P. A. Vityaz², A. R. Luchanok², V. D. Zhivulko³, A. V. Mudryi³

¹⁾ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki Street 6,
220013 Minsk, Belarus,

²⁾ State Scientific Institution "Powder Metallurgy Institute named after academician O. V. Roman",
Platonova Street 4, 220005 Minsk, Belarus,

³⁾ Scientific-Practical Materials Research Centre of National Academy of Sciences of Belarus,
P. Brovki Street 19, 220072 Minsk, Belarus,
Corresponding author: N. V. Gaponenko (gaponenko@bsuir.by)

Up-conversion luminescence in film structures and materials formed by the sol-gel method is reported. Thin film multilayer structures and target, corresponding to the xerogel $Ba_{0.76}Er_{0.04}Yb_{0.20}TiO_3$ demonstrate visible to the naked eye erbium upconversion luminescence index excitation at 980 nm with the bands at 410, 523, 546 and 658 nm, corresponding to the ${}^2H_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, ${}^2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ and ${}^4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ transitions of Er^{3+} ions. Luminescence intensity is stable and observed after storage of samples in room conditions for six month.

Key words: upconversion; erbium; ytterbium; barium titanate; luminescence; sol-gel; xerogel.

ВВЕДЕНИЕ

Легированные лантаноидами материалы и пленочные структуры представляют интерес для различного практического применения, в частности, для разработки лазеров, оптических усилителей и конвертеров излучения для солнечных элементов. Ап-конверсионная люминесценция эрбия (преобразование ИК-излучения в области 0,98 и 1,5 мкм в видимое) вызывает значительный интерес для развития пленочных преобразователей излучения для солнечных элементов. Возможность усиления ап-конверсионной люминесценции эрбия получена в многослойных пленочных микрорезонаторах типа Фабри-Перо [1]. Для создания многослойных структур в виде брэгговских отражателей и микрорезонаторов в качестве материала с высоким показателем преломления нами было предложено использовать пленки титаната бария, сформированные золь-гель методом [2–4]. В данной работе приведены результаты апконверсионной люминесценции в пленочных структурах с ксерогелем титана бария состава $Ba_{0.76}Er_{0.04}Yb_{0.20}TiO_3$ и мишени такого же состава, изготовленной методом взрывного прессования порошка ксерогеля.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для сравнения интенсивности ап-конверсионной люминесценции были выбраны различные подложки: монокристаллический кремний КДБ-10 (образцы №1, №2) и кварцевые подложки (№3). Для получения пленок титаната бария (ВАТ) использовался золь на основе тетраизопророксида титана и ацетата бария, которые последовательно растворяли в смеси уксусной кислоты и ацетилацетона, массовая концентрация для золь составляла 60 мг/мл. В золе были дополнительно растворены легирующие компоненты ацетата эрбия $\text{Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$ и ацетата иттербия в соотношении $\text{Er}:\text{Yb} = 1:5$ для получения пленок состава $\text{Ba}_{0,76}\text{Er}_{0,04}\text{Yb}_{0,20}\text{TiO}_3$. Для пленок оксида кремния был приготовлен золь на основе этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), тетраэтилорто-силиката ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$), дистиллированной воды (H_2O) и соляной кислоты (HCl).

Для получения пленок методом центрифугирования золи наносились на подложки. После нанесения каждого слоя проводилась сушка в течение 10 мин при 200°C и последующая термообработка в течение 30 минут при 450°C или 800°C .

Образец №1 представляет собой многослойную структуру микрорезонатора с чередующимися слоями BaTiO_3 и SiO_2 , средний слой титаната бария в которой является полуволновым и легирован эрбием и иттербием в указанной выше пропорции: $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/2\text{BaTiO}_3:\text{Er, Yb}/\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3$.

Образец №2 представляет собой двухслойную пленку $\text{Ba}_{0,76}\text{Er}_{0,04}\text{Yb}_{0,20}\text{TiO}_3$. на кремнии с термообработкой в режиме 5 часов при 450°C и последующей термообработкой 30 мин при 800°C . Образец №2 был изготовлен для корректного сравнения с многослойным образцом №1, совокупный отжиг образца №2 составил 5 часов.

Образец №3 также в виде микрорезонатора формировался подобно образцу №1 с использованием подложки из кварцевого стекла и включал по три пары чередующихся слоев $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ в верхнем и нижнем брэгговских зеркалах с окончательной термообработкой при температуре 600°C . [4]. Микрорезонаторы изготавливались в режимах, при которых резонансная мода находится в видимом диапазоне. Также методом взрывного прессования была изготовлена мишень (образец №4) из порошка $\text{Ba}_{0,76}\text{Er}_{0,04}\text{Yb}_{0,20}\text{TiO}_3$, полученного путем многоступенчатой термообработки исходного золя по методике [5] с окончательной термообработкой при 1000°C .

Возбуждение ап-конверсионной люминесценции эрбия в полученных образцах осуществлялась сфокусированным излучением лазерного диода на длине волны ~ 980 нм мощностью ~ 200 мВт в непрерывном режиме. Длина волны этого излучения соответствует полосе поглощения при переходе электронов из основного состояния трехвалентных ионов эрбия $^4\text{I}_{15/2}$ во второе возбужденное состояние $^4\text{I}_{11/2}$, а также переходу $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ трехвалентных ионов иттербия. В качестве детектора использовался фотоэлектронный умножитель R9110 ("Hamamatsu", Япония). Морфологию образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Japan).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1. представлено РЭМ-изображение типичной многослойной структуры микрорезонатора со средним полуволновым слоем (образец №3). Полученные пленочные структуры (образцы №1–№3), а также мишень (образец №4) демонстрируют

ап-конверсионную люминесценцию ионов Er^{3+} . Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов № 1, № 2 и № 4 приведены на рис. 2. Люминесценция ионов эрбия в пленочных структурах и мишени титаната бария характеризуется полосами 410, 523, 546 и 658 нм, наиболее интенсивная из которых наблюдается на 658 нм. Наблюдаемые полосы соответствуют переходам ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ трехвалентных ионов эрбия. Спектры образца №2 при термообработке 450 °С не приведены, поскольку ФЛ зарегистрировать не удалось. Для тонких пленок на кремниевых подложках ап-конверсия наблюдалась только после термообработки 800 °С (рис. 2, образец № 2). Для структур микрорезонаторов удалось зарегистрировать видимую ап-конверсионную люминесценцию, начиная с температуры термообработки 450 °С: образец N1 на монокристаллическом кремнии и образец № 3 – на кварцевой подложке [4], которая имеет сопоставимую интенсивность ФЛ с образцом №2. Интенсивность ФЛ в микрорезонаторах возрастает после их термообработки до 800 °С на порядок. Толщина легированного слоя в образце № 1 составляла 160 нм, как и для образца № 2.

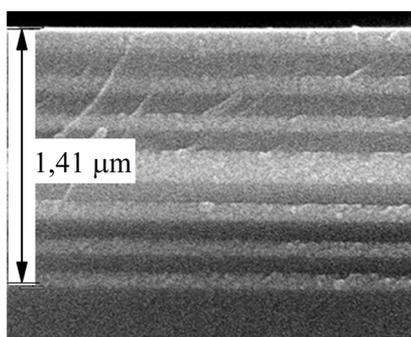


Рисунок 1. РЭМ-изображение микрорезонатора $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ толщиной 1,4 мкм (образец № 3)

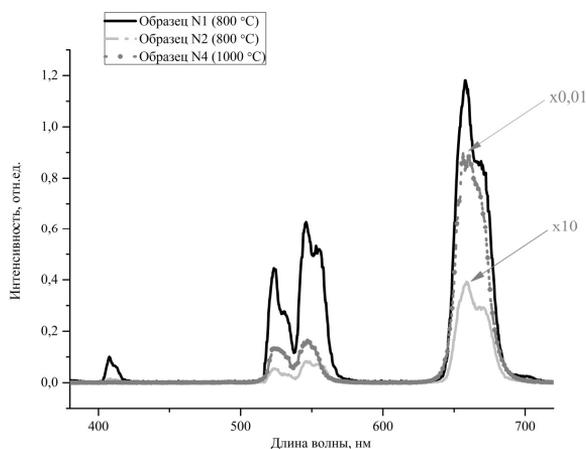


Рисунок 2. Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов № 1, 2, 4

Для сравнения интенсивности ФЛ была подготовлена мишень (образец № 4) из порошка такого же состава $\text{Ba}_{0,76}\text{Er}_{0,04}\text{Yb}_{0,20}\text{TiO}_3$. Мишень демонстрирует яркую видимую невооруженным глазом апконверсионную люминесценцию, интенсивность которой на два порядка превышает люминесценцию пленочных структур. Следует отметить, что введение иттербия в состав золья повышает интенсивность ап-конверсионной люминесценции мишени в 6 раз по сравнению с мишенью, приготовленной по такой же технологии без иттербия [5]. Мишень и микрорезонатор на кремнии (образцы № 4 и № 1 соответственно) сохраняют ап-конверсионную люминесценцию в течение полугода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зарегистрирована ап-конверсионная люминесценция эрбия для длины волны возбуждения 980 нм в тонких пленках, многослойных структурах и мишени титаната бария с составом $\text{Ba}_{0,76}\text{Er}_{0,04}\text{Yb}_{0,20}\text{TiO}_3$. Установлено, что интенсивность ап-

конверсионной люминесценции эрбия может усиливаться на порядок для пленочного микрорезонатора с резонансной модой в видимом диапазоне. Пленочные структуры и мишени, демонстрирующие ап-конверсионную люминесценцию, представляют интерес для визуализаторов ИК-излучения, а также его преобразования в видимое для фоточувствительных структур электроники.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Up-conversion enhancement in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped 1-D microcavity based on alternating aluminosilicate glass and titania sol-gel layers / R.E. Rojas-Hernandez [et al.] // *Ceram. Int.* – 2020. – V. 46. – P. 26273–26281.
2. Sol-gel fabrication and luminescence properties of multilayer Eu-doped $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ xerogel nanostructures / Yu.D. Karnilava [et al.] // *Int. J. Nanosci.* – 2019. – V. 18. – P. 1940044 (4 pages).
3. Enhanced luminescence of europium in sol-gel derived $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ multilayer cavity structure / N.V. Gaponenko [et al.] // *Opt. Mater.* – 2019. – V. 96C. – P. 109265 (5 pages).
4. Optical properties and upconversion luminescence of BaTiO_3 xerogel structures doped with erbium and ytterbium / E.I. Lashkovskaya [et al.] // *Gels.* – 2022. – V. 8. – P. 347 (15 pages).
5. Ап-конверсионная люминесценция ионов Er^{3+} в порошке ксерогеля титаната бария и мишени, сформированной методом взрывного прессования / Н.В. Гапоненко [и др.] // *ЖПС.* – 2022. – Т. 89, № 2. – С. 184–190.

ВЛИЯНИЕ ГАММА-КВАНТОВ НА ТЕМНОВОЙ ТОК КРЕМНИЕВЫХ ФОТОУМНОЖИТЕЛЕЙ С ОПТИЧЕСКОЙ ИЗОЛЯЦИЕЙ ЯЧЕЕК

Д. А. Огородников¹, Ю. В. Богатырев¹, С. Б. Ластовский¹,
А. М. Лемешевская², В. С. Цымбал², А. В. Кетько², С. В. Шпаковский²

¹) Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: ogorodnikov@iftpr.bas-net.by

²) ОАО «Интеграл», ул. Казинца, 121А, 220108 Минск, Беларусь, e-mail: office@bms.by

Представлены результаты исследования влияния гамма-излучения Co^{60} на темновой ток кремниевых фотоэлектронных умножителей (Si ФЭУ). Активные ячейки Si ФЭУ представляли собой оптически изолированные друг от друга p^+-n-n^+ -структуры. Оптическая изоляция ячеек осуществлялась канавками, которые после пассивации стенок слоями SiO_2 и Si_3N_4 заполнялись вольфрамом. Вывод металла канавки электрически соединялся с n^+ -областью ячейки. Установлено, что наиболее сильные изменения обратной вольтамперной характеристики наблюдаются у образцов Si ФЭУ, облучаемых в активном электрическом режиме. Показано, что изменения темнового тока с ростом поглощенной дозы носят немонотонный характер. Полученные результаты объясняются влиянием электрического поля на величину выхода дырочного заряда в диэлектрических слоях канавок.

Ключевые слова: кремниевый фотоумножитель; гамма-излучение; темновой ток; обратная вольт-амперная характеристика.

INFLUENCE OF GAMMA RAYS ON THE DARK CURRENT OF OPTICALLY INSULATED SILICON PHOTOMULTIPLIERS

D. A. Ogorodnikov¹, Yu. V. Bogatyrev¹, S. B. Lastovskij¹, A. M. Lemeshevskaja²,
V. S. Tsymbal², A. V. Ket'ko², S. V. Shpakovskiy²

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@ifftp.bas-net.by)

The results of experimental studies of dark current of p^+-n-n^+ -silicon photomultiplier (SiPM) with optical isolation of cells by metallized trenches under the influence of gamma radiation of Co^{60} are presented. Optical isolation of the cells was performed by trenches, which were filled with tungsten after passivation of the walls with layers of SiO_2 and Si_3N_4 . The output of the trench metal was electrically connected to the n^+ -region of the cell. It was found that the strongest changes in the reverse current-voltage characteristic were observed for SiPM samples irradiated in the active electrical mode. It is shown that the changes in the dark current with an increase in the absorbed dose are non-monotonic in nature. The results obtained can be explained by the influence of the electric field on the hole charge yield in the dielectric layers of the trenches.

Key words: silicon photomultiplier; gamma radiation; dark current; reverse current-voltage characteristic.

ВВЕДЕНИЕ

Кремниевые фотозлектронные умножители (Si ФЭУ) относятся к приборам с внутренним усилением и предназначены для регистрации предельно слабого оптического излучения. Прибор содержит 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. Si ФЭУ находят весьма широкое практическое применение, в том числе в приемниках детектирования ионизирующих частиц, космическом приборостроении и астрофизических исследованиях [1].

Одним из недостатков Si ФЭУ является оптическая связь между ячейками (Crosstalk) [2]. Генерируемые при лавинном пробое ячеек «горячими» носителями заряда фотоны распространяются внутри объема Si ФЭУ и вызывают срабатывание других соседних ячеек, что вызывает появление ложных импульсов на выходе прибора. Одним из способов устранения этого недостатка является оптическая изоляция ячеек между собой разделительными канавками [3], в том числе заполненными металлом.

Основное влияние ионизирующих излучений на параметры Si ФЭУ проявляется в ухудшении счетных характеристик приборов в результате увеличения темновых токов [4]. Генерируемые электроны и дырки в области пространственного заряда обратно смещенных ячеек посредством глубоких уровней вводимых радиационных дефектов создают ложные счетные импульсы. В работе [5] исследовалось влияние гамма-излучения Co^{60} на величину темнового тока Si ФЭУ, ячейки которых представляли n^+-p-p^+ -структуры с оптической изоляцией металлизированными канавка-

ми. Авторами показано, что при положительном потенциале на металле канавки темновой ток увеличивается с ростом дозы облучения в результате усиления поверхностных токов утечки вблизи границ ячеек с окислом разделительных канавок. В данной работе представлены результаты исследований влияния гамма-излучения Co^{60} на темновой ток Si ФЭУ с ячейками типа p^+-n-n^+ -структур, оптически разделенных металлизированными канавками.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом испытаний являлись опытные образцы малогабаритного кремниевого фотоумножителя, изготовленные в ОАО «ИНТЕГРАЛ» — управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ». Размеры кристаллов Si ФЭУ составляли $S_{\text{кр}} = 1,44 \times 1,44$ мм², со светочувствительной площадью 1×1 мм² и размером одного пикселя 35×35 мкм² (всего 1004 пикселя). Fill-factor образцов Si ФЭУ равен 61,6%. Пиксели представляют собой p^+-n-n^+ -диодные структуры, изготовленные в эпитаксиальной плёнке сформированной на низкоомной подложке n-типа. Последовательно в цепи с каждым диодом выполнен высокоомный гасящий резистор. Фотоактивная поверхность диода покрыта слоями составного окисла с целью получения просветляющего покрытия, обладающего минимальным коэффициентом отражения на длине волны $\lambda \sim 450\text{--}550$ нм. Напряжение лавинного пробоя исследуемых Si ФЭУ составляло порядка $U_{\text{проб}} = 25 \pm 1,0$ 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. Канавки U-типа формировались ионно-плазменным реактивным травлением кремния в хлорсодержащей среде. Стенки получаемой канавки покрывались слоями окисла. С целью оптической экранировки канавка заполняется вольфрамом. Вывод металла канавки соединялся с n^+ -областью ячейки. Кристаллы Si ФЭУ помещались в стандартные корпуса ТО-1-2.

Облучение проводилось в активном и пассивном электрических режимах. В активном режиме на образцы подавалось обратное смещение $U_{\text{обр}}$, превышающее значение $U_{\text{проб}}$. Испытания проводились при значениях превышающего напряжения $|U_{\text{обр}} - U_{\text{проб}}| = 3$ В. Также отдельные образцы облучались при $U_{\text{обр}} < U_{\text{проб}}$. Значение обратного (темнового) тока $I_{\text{обр}}$ во время облучения регистрировалось вольтметром. 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 образцов Si ФЭУ до и после воздействия гамма-излучения Co^{60} в пассивном электрическом режиме представлены на рис. 1, а. До облучения гамма-квантами Si ФЭУ имеют типичный для кремниевых диодов вид обратной характеристики, на которой можно выделить два характерных участка. На первом участке ток утечки слабо зависит от прикладываемого обратного напряжения $U_{\text{обр}}$, а на втором —

резко увеличивается с ростом $U_{обр}$, что соответствует механизму лавинного умножения подвижных носителей заряда.

Обратная ВАХ образцов Si ФЭУ в результате воздействия гамма-излучения Co^{60} в пассивном режиме (рис. 1, а) изменяется, главным образом, в допробойной области. С ростом поглощённой дозы гамма-квантов наблюдается практически монотонное увеличение $I_{обр}$. На рисунке 1, б представлены зависимости величины $I_{обр}$ при различных значениях $U_{обр}$ от поглощённой дозы. Видно, что при $D = 10^6$ рад значение $I_{обр}$ увеличилось всего лишь на 4–5 нА при $U_{обр} = 25$ В.

На рис. 2, а приведены обратные характеристики образца Si ФЭУ, облучаемого гамма-квантами Co^{60} в активном электрическом режиме. Здесь зависимости $I_{обр}(D)$ имеют немонотонный вид (рис. 2, б). До дозы $D = (2-6) \cdot 10^4$ рад значение обратного тока при $U = 25$ В увеличивается на 4 порядка, а при $D = (6-20) \cdot 10^4$ рад уменьшается до $I = 10^{-8}$ А, после чего остается практически неизменным вплоть до дозы $D = 1 \cdot 10^6$ рад.

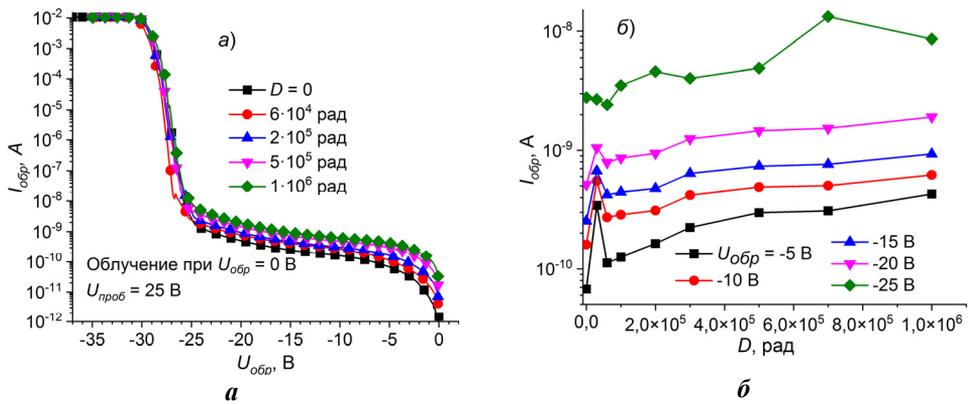


Рисунок 1. Изменения обратной ВАХ (а) и обратного тока (б) при разных значениях $U_{обр}$ образца Si ФЭУ в результате облучения гамма-квантами Co^{60} в пассивном электрическом режиме

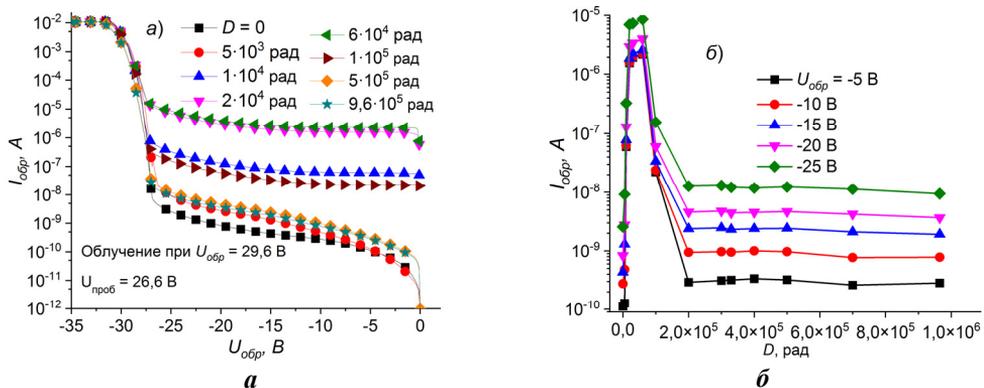


Рисунок 2. Изменения обратной ВАХ (а) и обратного тока (б) при разных значениях $U_{обр}$ образца Si ФЭУ в результате облучения гамма-квантами Co^{60} в активном электрическом режиме

В слоях окислов, граничащих с p^+ -областью ячеек, при обратном смещении образцов Si ФЭУ вектор напряженности электрического поля направлен от металла канавки к границе p^+ -области кремния и окисла. Наблюдаемые особенности зависимости $I_{обр}(D)$ при активном режиме облучения, вероятнее всего, связаны с влиянием электрического поля на скорость накопления положительного заряда в слоях окислов разделительных канавок и на границе раздела кремний-окисел.

Проводилось моделирование распределения электрического поля в окисле разделительной канавки. Использовалась двумерная модель двух ячеек Si ФЭУ с разделительной канавкой между ними (рис. 3). Цифрой 1 обозначена p^+ -область ячеек, 2 – n -область, 3 – n^+ -область подложки и 4 – слой окисла SiO₂. Области структуры отделены друг от друга вертикальными линиями. Толщины областей на рисунке указаны в соответствии с масштабом по осям OX и OY (мкм). Толщина вольфрама в канавке (прямая Y = 0) составляла 0,05 мкм, а толщина слоев окисла с каждой стороны металла 0,375 мкм.

Расчет осуществлялся в программном комплексе «Silvaco» [6]. Воздействие на ячейки Si ФЭУ рентгеновских квантов с энергией 10 кэВ до поглощенной дозы 10⁵ рад моделировалось в программном модуле «VictoryDevice». Мощность поглощенной дозы составляла 1 рад/с. Облучение проводилось в активном и пассивном электрических режимах. В активном режиме облучения приборы находились под обратным смещением $U_{обр} = -30$ В, а в пассивном — смещение отсутствовало ($U_{обр} = 0$ В). Напряженность электрического поля в слое SiO₂ облученных Si ФЭУ рассчитывалась во всех случаях при обратном смещении $U_{обр} = -30$ В.

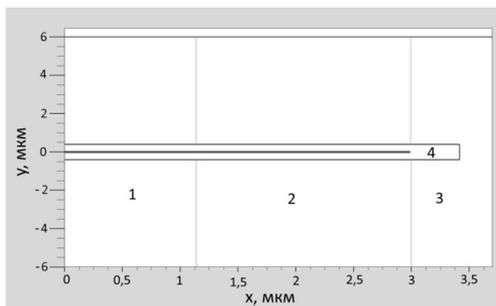


Рисунок 3. Двумерная модель двух ячеек Si ФЭУ с разделительной канавкой между ними

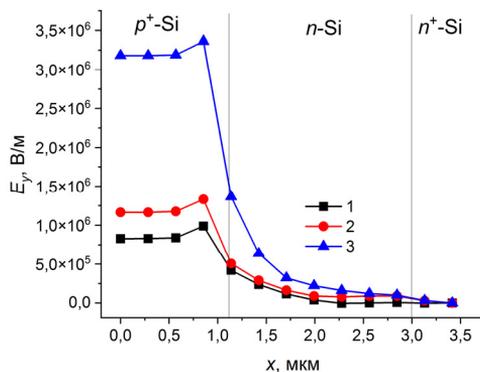


Рисунок 4. Распределение проекции напряжённости электрического поля на ось OY в слое окисла SiO₂ двумерной модели ячеек

На рис. 4 приведено распределение вдоль оси OX проекции напряжённости электрического поля на ось Y в слое окисла на расстоянии 0,1 мкм от границы раздела для двумерной модели ячеек Si ФЭУ до (кривая 1) и после облучения в пассивном (2) и в активном (3) электрических режимах. Для наглядности на графике выделены области ячеек, с которыми граничит окисел вдоль оси OX в соответствии с рис. 3. В целом рассчитанные зависимости 1–3 имеют одинаковый характер. Как и предполагалось, максимальные значения E_y соответствуют участку окисла, граничащего с p^+ -областью ячейки. Далее с ростом координаты x значение E_y вначале участка, граничащего с областью пространственного заряда p - n -перехода, немного увеличивается,

а потом монотонно уменьшается на несколько порядков на всех остальных участках. Облучение меняет вид кривых $E_y(x)$ и наиболее значимо это сказывается при активном режиме. Так, при пассивном режиме облучения значения E_y при $x \leq 0,85$ мкм возросли в 1,3 раза, а в активном — 3,4 раза. Столь существенное увеличение при активном режиме облучения напряженности электрического поля обусловлено более эффективным накоплением дырочного заряда вблизи границы p^+ -окисел. Этот накопленный заряд усиливает напряженность электрического поля и в приграничной области активных ячеек, что увеличивает темновой ток Si ФЭУ.

Наряду с процессами накопления положительного заряда в окислах в процессе облучения и без него происходит также нейтрализация этого заряда посредством механизмов термогенерации и туннелирования носителей заряда на уровни поверхностных ловушек [7]. Уменьшение темнового тока образцов Si ФЭУ, облучаемых в активном электрическом режиме, вероятнее всего вызвано туннелированием электронов из валентной зоны p^+ -Si на уровни дырочных ловушек окисла вблизи границы раздела и, следовательно, уменьшением напряженности электрического поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние гамма-излучения Co^{60} на темновой ток кремниевых фотомножителей. Активные ячейки Si ФЭУ представляли собой оптически изолированные друг от друга p^+n-n^+ -структуры. Оптическая изоляция ячеек осуществлялась канавками, которые после пассивации стенок слоями окисла заполнялись вольфрамом. Вывод металла канавки электрически соединялся с n^+ -областью ячейки. Установлено, что темновой ток образцов, облучаемых в пассивном электрическом режиме, весьма незначительно увеличивается с ростом поглощенной дозы: при $D = 10^6$ рад значение $I_{обр}$ увеличилось всего лишь на 4–5 нА (при $U_{обр} = 25$ В). Наиболее сильные изменения обратной вольтамперной характеристики наблюдаются у образцов Si ФЭУ, облучаемых в активном электрическом режиме. Показано, что изменения обратного тока с ростом поглощенной дозы носят немонотонный характер: до дозы $D = (2 \div 6) \cdot 10^4$ рад значение $I_{обр}$ увеличивается на 4 порядка, а при $D = (6 \div 20) \cdot 10^4$ рад уменьшается до $I_{обр} = 10^{-8}$ А (при $U_{обр} = 25$ В), после чего остается практически неизменным вплоть до дозы $D = 1 \cdot 10^6$ рад.

Для объяснения полученных результатов в программном комплексе «Silvaco» проведено моделирование распределения электрического поля в окисле разделительной канавки на примере двумерной модели двух ячеек SiФЭУ с канавкой между ними. Показано, что в процессе облучения в активном режиме электрическое поле в слое окисла канавки увеличивает скорость накопления положительного поверхностного заряда на границе кремний-окисел, что увеличивает темновой ток. Нейтрализация поверхностного заряда в результате туннелирования электронов из валентной зоны Si на уровни ловушек уменьшает величину напряженности поля и, следовательно, обратные токи.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Гулаков, И.Р. Фотоприемники квантовых систем / И.Р. Гулаков. — Минск: УО ВГКС, 2012. — 276 с.
2. Hampel, M.R. Optical crosstalk in SiPMs / M.R. Hampel, A. Fuster, C. Varela, M. Platino A. Almela, A. Lucero, B. Wundheiler, A. Etchegoyen // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A976. —2020. —P. 164-262.
3. Popova, E. The cross-talk problem in SiPMs and their use as light sensors for imaging atmospheric Cherenkov telescopes. / E. Popova, P. Buzhan, B. Dolgoshein, A. Ilyin, V. Kaplin, S. Klemin, R. Mirzoyan, M. Teshima // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A610. —2009. —P. 131-134.

4. Garutti, E. Radiation damage of SiPMs / E. Garutti, Y. Musienko // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A926. –2019. –Р. 69-84.
5. Огородников, Д.А. Радиационные эффекты в кремниевых фотоэлектронных умножителях. / Д.А. Огородников, Ю.В. Богатырев, А.В. Кетько, С.Б. Ластовский, А.М. Лемешевская, В.С. Цымбал. // Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. IX Междунар. науч. конф., Минск, БГУ, 14 – 17 окт. 2020 г. С. 189-192.
6. SILVACO International. ATLAS User's Manual. Device Simulation Software. [Электронный ресурс]. Доступно по адресу: <http://www.silvaco.com>. (Дата обращения 13.05.2021).
7. Таперо К.И. Радиационные эффекты в кремниевых интегральных схемах космического применения / К.И. Таперо, В.Н. Улимов, А.М. Членов. — Москва: БИНОМ, 2012. — 304 с

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ *p-i-n*-ФОТОДИОДОВ

**В. Б. Оджаев¹, Н. И. Горбачук¹, С. Б. Ластовский², А. Н. Петлицкий³,
В. С. Просолович¹, Н. С. Ковальчук³, М. И. Тарасик¹, Д. В. Шестовский³,
В. Ю. Явид¹, Ю. Н. Янковский¹**

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

²⁾ *Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П.Бровки, 19,
220072, Минск, Беларусь, e-mail: lastov@physics.by*

³⁾ *ОАО «Интеграл» - управляющая компания холдинга «Интеграл», ул. И.П. Казинца,
121А, 220108, Минск, Беларусь, e-mail: 1279489@mail.ru*

Исследовано воздействие γ -излучения ^{60}Co на электрофизические характеристики *p-i-n*-фотодиодов на основе кремния с вертикальной структурой и охранным кольцом. Приборы изготавливались на кремнии *p*-типа проводимости ориентации (100) с $\rho = 1000 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, выращенном методом бестигельной зонной плавки. Установлено, что в результате облучения *p-i-n*-фотодиодов дозой $10^{15} \text{ квант/см}^2$ обратный ток возрос более, чем на порядок. Форма кривой вольт-амперной характеристики качественно не изменилась – имеют место три области с различной зависимостью тока от напряжения, которая во всех случаях удовлетворительно описывается $I_R \sim (V_R)^n$. Возрастание обратного тока в области I обусловлено образованием в процессе облучения рекомбинационных центров радиационного происхождения. В области II, связанной с остаточными технологическими дефектами, значение n изменяется от 2 до 4,4. Вероятно, в процессе облучения остаточные дефекты «оделись в шубу» из радиационных дефектов. Область III, связанная с остаточными дефектами, также претерпела существенные изменения, величина n возрастает от 0,8 до 2,2. Измерением вольт-фарадных характеристик установлено, что область обеднения при напряжениях смещения менее 1 В увеличилась, а при напряжениях свыше 1 В – уменьшилась. Это обусловлено изменением контактной разности потенциалов при облучении вследствие компенсации радиационными дефектами *i*-области.

Ключевые слова: *p-i-n*-фотодиоды; вольт-амперные характеристики; вольт-фарадные характеристики; облучение гамма-квантами.

SPECIFIC FEATURES OF GENERATION-RECOMBINATION PROCESSES IN THE DEPLETION REGION OF $p-i-n$ -PHOTODIODES

V. B. Odzhaev¹, N. I. Gorbachuk¹, S. B. Lastovskiy², A. N. Pyatlitski³,
V. S. Prosolovich¹, N. S. Kovalchuk³, M. I. Tarasik¹, D. V. Shestovsky²,
V. Yu. Yavid¹, Yu. N. Yankovsky¹

¹) Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

²) Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Belarus, 19 P. Brovki st.,
220072, Minsk, Belarus

³) JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company, 121A Kazintsa st.,
220108, Minsk, Belarus

Corresponding author: V. S. Prosolovich (prosolovich@bsu.by)

The effect of ^{60}Co γ -irradiation on the electrophysical characteristics of $p-i-n$ -photodiodes based on silicon with a vertical structure and a guard ring was investigated. The devices were made on silicon of p-type conductivity of orientation (100) with $\rho = 1000 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$, grown by the method of non-dielectric zone melting. It was found that as a result of irradiation of $p-i-n$ -photodiodes with a dose of 10^{15} quanta/cm² the reverse current increased by more than an order of magnitude. The shape of the CVC curve did not change qualitatively - there are three regions with different dependence of current on voltage, which in all cases is satisfactorily described by $I^R \sim (V_R)^n$. The increase of the reverse current in region I is due to the formation of recombination centers of radiation origin in the process of irradiation. In region II, associated with residual technological defects, the value of n varies from 2 to 4.4. Probably, in the process of irradiation the residual defects "put on a coat" of radiation defects. Region III associated with residual defects has also undergone significant changes and the value of n increases from 0.8 to 2.2. By measuring the volt-farad characteristics, it was found that the depletion area at bias voltages less than 1 V increased and decreased at voltages over 1 V. This is due to a change in the contact potential difference during irradiation due to compensation by radiation defects in the i -region.

Key words: $p-i-n$ -photodiodes; volt-ampere characteristics; volt-farad characteristics; gamma-quantum irradiation.

ВВЕДЕНИЕ

Применение $p-i-n$ -фотодиодов в аппаратуре космического назначения в качестве навигационных и сенсорных детекторов оптического и ИК диапазона, в системах LIDAR [1], а также в оптических межспутниковых каналах связи [2], приводит к воздействию на них солнечной радиации. Ранее было показано [3], что воздействие γ -излучения на $p-i-n$ -фотодиод приводит к росту величины обратного тока и наклона его вольт-амперной характеристики (ВАХ). Предположено, что как для исходных, так и для облученных образцов отклонение формы обратной ветви ВАХ от идеальной связано с неравномерным распределением как легирующих, так и технологических примесей. Установлено также [4], что для $p-i-n$ -фотодиодов заметная зависимость величины барьерной ёмкости (C_0) (на частоте 1 кГц) и размеров области обеднения (W) от температуры наблюдается только при приложенных обратных напряжениях, не превышающих контактную разность потенциалов ($V_{bi} \leq 1 \text{ В}$). На частотах

более 100 кГц при $V \leq V_{bi}$ наблюдается уменьшение C_0 , обусловленное проявлением влиянием диффузионной ёмкости. На ВАХ при обратном смещении можно выделить три области изменения тока в зависимости от приложенного напряжения: сублинейную, суперлинейную и линейную, обусловленные различными механизмами генерационно-рекомбинационных процессов в области обеднения p - n -перехода и неоднородным распределением технологических (фоновых) примесей по объёму кристалла. К настоящему времени невыясненным является влияние технологических примесей на изменение электрофизических параметров p - i - n -фотодиода при воздействии γ -излучения. В работе исследовано влияние γ -излучения ^{60}Co на электрофизические параметры p - i - n -фотодиодов на основе кремния с вертикальной структурой и охранным кольцом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Приборы изготавливались на пластинах кремния p -типа проводимости ориентации (100) с $\rho = 1000 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, выращенным методом бестигельной зонной плавки. Область p^+ -типа анода (изотипный переход) создавалась имплантацией ионов B^+ во всю поверхность непланарной стороны пластины, области катода n^+ -типа и охрannого кольца – диффузией фосфора из газовой фазы в планарную сторону пластины. Облучение γ -квантами производилось от источника ^{60}Co дозой 10^{15} квант/см². Измерения ВАХ и вольт-фарадных характеристик (ВФХ) проводились на измерителе параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A с зондовой станцией Cascade Summit 11000B-AP.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены вольт-амперные характеристики p - i - n -фотодиодов исходных и облученных γ -квантами дозой 10^{15} квант/см² в двойном логарифмическом масштабе.

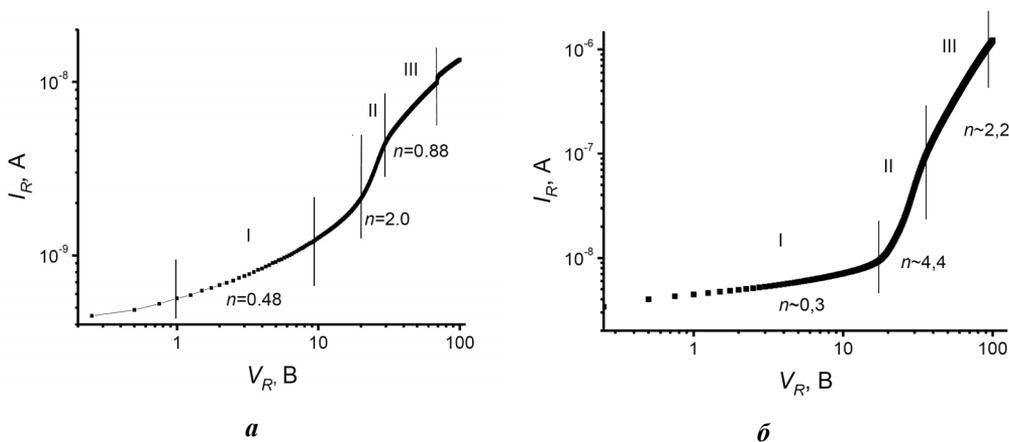


Рисунок 1. ВАХ темновых токов при $T = 20^\circ\text{C}$ необлученного p - i - n -фотодиода (а) и после облучения γ -квантами ^{60}Co дозой 10^{15} квант/см² (б)

Видно, что в результате облучения обратный ток возрос более, чем на порядок. Однако форма кривой зависимости тока от приложенного обратного напряжения качественно не изменилась, т.е. имеют место три области с различной зависимостью

тока от напряжения. Данная зависимость во всех случаях удовлетворительно описывается зависимостью $I_R \sim (V_R)^n$. Возрастание обратного тока в области I (напряжение смещения составляет 0-10 В) скорее всего связано с образованием в процессе облучения новых рекомбинационных центров радиационного происхождения. Небольшое уменьшение n в процессе облучения возможно связано с изменением градиента концентрации носителей заряда на границе области обеднения. Наибольшие изменения претерпела область II (напряжение смещения от 20 до 35 В), связанная, как ранее предполагалось [4], с остаточными технологическими дефектами (дислокации, дислокационные петли, стержнеобразные дефекты и т.п.). Значение n изменилось от 2 до 4.4. Вероятно в процессе облучения произошла трансформация остаточных дефектов: они оделись в «шубу» из радиационных дефектов, которые в свою очередь проявились как рекомбинационные центры. Область III также претерпела существенные изменения и величина n возросла от 0,8 до 2,2. По-видимому, в этой области (напряжение смещения от 35 до 70 В), так же как и в области II, это связано с остаточными дефектами, но в данном случае это два различных типа дефектов. Из данных измерения ВФХ следует, что зависимость барьерной ёмкости исследуемого прибора от приложенного обратного напряжения не изменила свой характер и имеет вид $1/C^2 \sim V_R$. Однако, как видно из рис.2, при напряжении внешнего смещения $V_R \leq 1$ В в результате воздействия γ -квантов происходит увеличение C_b по сравнению с исходным образцом.

В то же время при приложении внешнего смещения от 1 В до 20 В величина барьерной ёмкости после облучения снизилась по сравнению с исходной. Поскольку размеры области пространственного заряда p - n -перехода обратно пропорциональны его барьерной ёмкости ($W \sim 1/C$) [5], то, как видно из рис. 3, область обеднения в результате облучения изменила свою толщину.

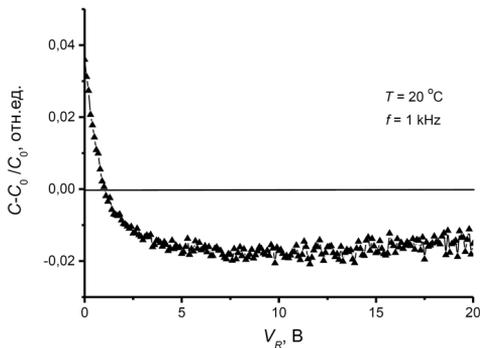


Рисунок 2. Зависимость относительного изменения барьерной ёмкости p - i - n -фотодиода от приложенного обратного напряжения после облучения γ -квантами ^{60}Co дозой 10^{15} квант/см 2

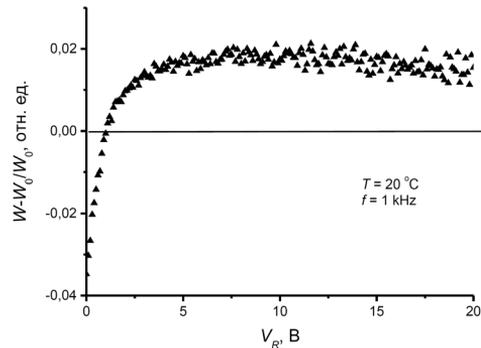


Рисунок 3. Зависимость относительного изменения области обеднения p - i - n -фотодиода от приложенного обратного напряжения после облучения γ -квантами ^{60}Co дозой 10^{15} квант/см 2

При напряжениях смещения менее 1 В она уменьшилась, а при напряжениях свыше 1 В – возросла. Для объяснения наблюдаемых изменений барьерной емкости и области обеднения в результате воздействия радиации был проведен анализ поведения контактной разности потенциалов, определяемой из выражения [5]:

$$qV_{bi} = E_g - (qV_n + qV_p) = kT \ln\left(\frac{n_{n0}p_{p0}}{n_i^2}\right) \approx kT \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right),$$

где E_g – ширина запрещенной зоны; qV_n и qV_p – положение уровня Ферми в запрещенной зоне относительно дна зоны проводимости в полупроводнике n -типа и относительно потолка валентной зоны в полупроводнике p -типа; n_{n0} и p_{p0} – равновесные концентрации электронов и дырок в n -типе и дырок в p -типе, соответственно; N_D и N_A – концентрации доноров и акцепторов; n_i – собственная концентрация носителей заряда в полупроводнике.

Установлено, что контактная разность потенциалов в результате облучения уменьшилась на 0,0592 В вследствие уменьшения концентрации основных носителей заряда в i -области, которая снизилась на $3,1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, т.е. произошла компенсация основной легирующей примеси в базе диода вследствие генерации радиационных дефектов. Это привело к уменьшению области обеднения при $V_R < V_{bi}$ и, как следствие, увеличению барьерной ёмкости после облучения. При $V_R > V_{bi}$ вследствие компенсации радиационными дефектами i -области толщина области обеднения увеличилась, а барьерная ёмкость соответственно уменьшилась. Таким образом, проведенный анализ емкостных измерений показал, что возрастание тока не может быть связано с компенсацией i -области и увеличением размеров области обеднения, т.к. имеет место очень малое изменение концентрации свободных носителей заряда. Основной причиной является конденсация радиационных дефектов на технологических остаточных дефектах структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в результате облучения p - i - n -фотодиодов γ -квантами ^{60}Co дозой 10^{15} квант/см² обратный ток возрос более, чем на порядок. Однако форма кривой зависимости тока от приложенного обратного напряжения качественно не изменилась – имеют место три области с различной зависимостью тока от напряжения, которая во всех случаях удовлетворительно описывается зависимостью $I_R \sim (V_R)^n$. Возрастание обратного тока в области I скорее всего связано с образованием в процессе облучения рекомбинационных центров радиационного происхождения. Небольшое уменьшение n в процессе облучения возможно связано с изменением градиента концентрации носителей заряда на границе области обеднения. Наибольшие изменения претерпела область II, связанная с остаточными технологическими дефектами. Вероятно, в процессе облучения произошла трансформация остаточных дефектов: они «оделись в шубу» из радиационных дефектов, которые в свою очередь проявились как рекомбинационные центры. Область III, связанная с остаточными дефектами, также претерпела существенные изменения, однако это другой типа дефектов. Зависимость барьерной ёмкости от приложенного обратного напряжения в результате облучения не изменила свой характер и имеет вид $1/C^2 \sim V_R$. Однако, при напряжениях смещения менее 1 В она уменьшилась, а при напряжениях свыше 1 В – возросла. Соответственно область обеднения при напряжениях смещения менее 1 В увели-

чилась, а при напряжениях свыше 1 В – уменьшилась. Это обусловлено изменением при облучении контактной разности потенциалов вследствие компенсации радиационными дефектами i -области.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Imaging lidars for space applications / J. Pereira do Carmo [and etc.] // Novel Optical Systems Design and Optimization XI. –2008. – V. 7061. – P. 70610J-01–70610J-12.
2. Intersatellite link for earth observation satellites constellation / P.M. De Carlo [and etc.] // SPACEOPS, Roma, Italy. – 2006. – P. 19–23.
3. Влияние γ -облучения на вольт-амперные характеристики p - i - n -фотодиодов /Н.И. Горбачук, С.Б. Ластовский, В.Б. Оджаев, А.Н. Петлицкий, В.С. Просолович, Н.С. Ковальчук, В.А. Филипеня, В.В. Черный, Д.В. Шестовский, Ю.Н. Янковский // Материалы 13-й Международной научно-технической конференции «Приборостроение – 2020» Минск,18-20 нояб. 2020 г. –Минск: БНТУ, 2020. – С.325–326.
4. Электрофизические параметры p - i - n -фотодиодов / В.Б. Оджаев, А.Н. Петлицкий, В.С. Просолович, В.А. Филипеня, Д.В. Шестовский, В.Ю. Явид, Ю.Н. Янковский, Г.Х. Мавланов, Б.К. Исмаилов, З.Т. Кенжаев // Сборник научных трудов II международной научной конференции «Наноструктурные полупроводниковые материалы в фотоэнергетике», Ташкент, Узбекистан, 19-20 ноября 2021 г.–Ташкент:ТашГТУ, 2021.– С. 24–29.
5. Sze, S.M. Semiconductor Devices: Physics and Technology / S.M. Sze, Lee M.K. – Pub. 3. – John Wiley & Sons Singapore Pte. Limited. 2012. – 582 p.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛА TlGaSe_2 , ЛЕГИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ

А. П. Одринский

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

Метод фотоэлектрической релаксационной спектроскопии (*PICTS*) использован для исследования процессов делокализации заряда в 2D-структурированном монокристалле сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{TlGaSe}_2:\text{Al}$. Обнаружено семь процессов делокализации заряда. Сравнением с результатами ранних исследований на легированном кристалле установлено четыре процесса предположительно связанные с введением примеси алюминия.

Ключевые слова: центры локализации заряда; *PICTS*, $\text{TlGaSe}_2:\text{Al}$; сегнетоэлектрики-полупроводники; фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия.

PHOTOINDUCED CURRENT TRANSIENT SPECTROSCOPY OF TlGaSe_2 CRYSTAL DOPED BY ALUMINIUM

A. P. Odrinsky

*Institute of Technical Acoustic NAS Belarus, Ludnikova av.13, 210717 Vitebsk, Belarus
Corresponding author: A. P. Odrinsky (a.odrinsky@gmail.com)*

Photo-induced current transient spectroscopy (*PICTS*) technique is applied for studying the processes of charge delocalization in 2D-structured single crystal of $\text{TlGaSe}_2:\text{Al}$ ferro-

electric-semiconductor. The seven delocalization processes are recognized. That was compared with results of early researches on undoped crystal of TlGaSe_2 . It is established four processes presumably connected with introduction of the aluminium impurity.

Key words: charge localization centers; PICTS; $\text{TlGaSe}_2:\text{Al}$; ferroelectric-semiconductors; photo-induced current transient spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы TlGaSe_2 исследуются на протяжении достаточно длительного времени. Обнаружение фотогальванической эдс в TlGaSe_2 [1] открыло перспективу построения сегнетоэлектрического фотовольтаического преобразователя солнечной энергии принципиально нового типа [2]. В настоящее время дефекты кристаллической структуры, а также примесные атомы, способные выступать в роли центров локализации носителей заряда (ЦЛЗ) в TlGaSe_2 , изучены недостаточно хорошо. Вместе с тем, участие ЦЛЗ в формировании пространственной электрической неоднородности кристалла способно влиять на регистрацию действия фотогальванической эдс во внешней электрической цепи, что послужило мотивацией настоящих исследований.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследовали кристалл TlGaSe_2 легированный алюминием в концентрации 0,1%. Образец имел размеры $6,5 \times 3 \times 1,1$ мм и обладал проводимостью p -типа. Омические контакты формировались карбоновой пастой на торцевых поверхностях образца. Геометрия протекания тока - вдоль слоев кристалла. Световое возбуждение падало перпендикулярно поверхности кристалла – плоскости скола. Энергия фотонов составляла $h\nu = 1,22$ эВ и $2,4$ эВ при плотности потока фотонов на поверхности образца $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Измерительная установка и методика измерений описаны в [3]. Регистрация релаксации фотоотклика проводилась в процессе нагрева образца со скоростью ~ 2 К/мин в диапазоне температур $78\text{--}330$ К с шагом 1 К. При регистрации проводилось поточечное накопление и усреднение кинетики сигнала (60 реализаций), содержащей 2000 отсчетов, расположенных через фиксированный интервал времени $\Delta t = 5,63 \cdot 10^{-5}$ с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны наборы PICTS-спектров, полученных на кристалле $\text{TlGaSe}_2:\text{Al}$.

Прямыми линиями отмечено смещение температурной позиции максимума в спектрах, соответствующих различным характеристическим временам релаксации, идентифицирующее регистрацию процесса активации термоэмиссии с ЦЛЗ.

В спектрах, полученных при возбуждении с $h\nu = 1,22$ эВ (рис. 1, а), явно различимы пять процессов, обозначенные как $L1\text{--}L5$. Доминирующий в спектрах интенсивный пик $L3$ имеет размытую форму, что вероятно связано с наложением регистрации нескольких процессов термоэмиссии. С целью получения более полной информации о наборе ЦЛЗ в кристалле, следуя подходу [4, 5] проведены также исследования с использованием возбуждения с энергией фотонов $h\nu \geq E_g$. Соответствующие спектры представлены на рис. 1, б, где наблюдающиеся процессы активации термоэмиссии, обозначены как $M1\text{--}M5$.

На рис. 2 представлено сравнение активации термоэмиссии обнаруженных процессов с данными, полученными на нелегированном кристалле TlGaSe_2 из работы [3]. В области температуры фазовых переходов из соразмерной сегнетоэлектриче-

ской фазы в несоизмерную $T = 107$ К и из несоизмерной сегнето-фазы в параэлектрическую $T = 120$ К [3] графики Аррениуса процессов $L1$ и $L2$ фактически совпадают с данными для $A1$ и $A2$, что свидетельствует об идентичности соответствующих ЦЛЗ. Аналогично можно интерпретировать процесс $L5$, сопоставимый с наблюдавшейся ранее перезарядкой ЦЛЗ $A6$, а также сопоставить $M4$ и $A5$. Таким образом, ответственные за эти процессы ЦЛЗ следует идентифицировать как собственные дефекты кристалла либо характерные технологические примеси.

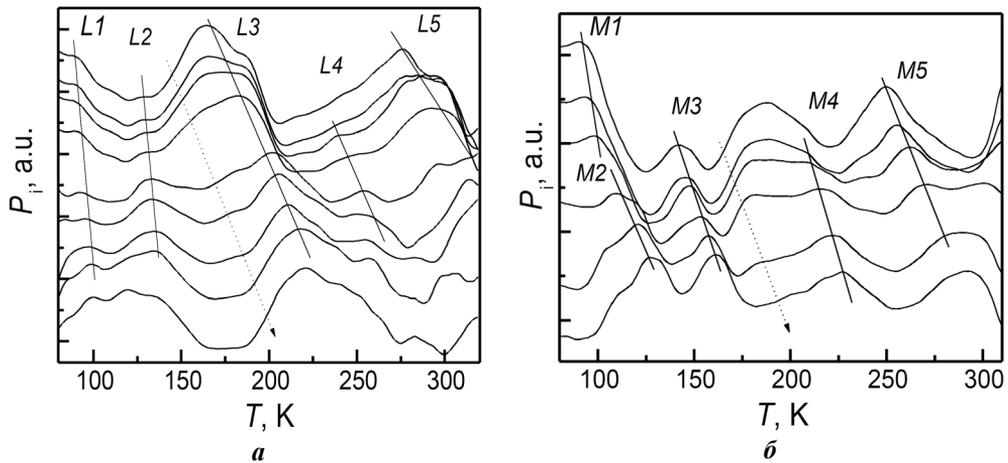


Рисунок 1. Набор *PICTS*-спектров кристалла $\text{TiGaSe}_2:\text{Al}$, соответствующих различным характеристическим временам релаксации, полученных при возбуждении с $h\nu = 1.22$ эВ (*a*) и 2.4 эВ (*б*). Спектры нормированы по высоте доминирующего максимума и последовательно смещены по оси ординат. Пунктирной стрелкой указана последовательность характеристического времени релаксации спектра: *a*) 31.4 мс; 22.2 мс; 18.1 мс; 11.9 мс; 2.87 мс; 1.84 мс; 1.18 мс; 0.72 мс; и 0.46 мс; *б*) 33.9 мс; 20.1 мс; 11.9 мс; 6.3 мс; 2.1 мс и 1.18 мс

Параметры обнаруженных в кристалле $\text{TiGaSe}_2:\text{Al}$ ЦЛЗ приведены в таблице. Здесь E_t – значения энергии термоактивации перезарядки, σ_t – эффективное сечение захвата, ΔT – диапазон температуры регистрации термоэмиссии с ЦЛЗ.

Отметим, что применение возбуждения с $h\nu = 2.4$ эВ позволило идентифицировать в процессах делокализации вклад наблюдавшегося ранее ЦЛЗ $A5$. Однако и в данном случае форма пика (см. рис. 1, *б*) свидетельствует о сложном характере процесса делокализации, участии в процессе вклада от ЦЛЗ иной природы. Также следует учи-

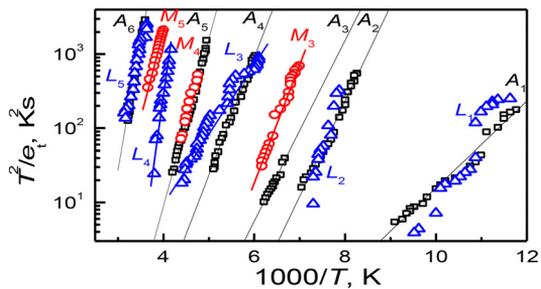


Рисунок 2. Зависимость от температуры скорости делокализации заряда обнаруженных на $\text{TiGaSe}_2:\text{Al}$ процессов: $L1 - L5$ при возбуждении $h\nu = 1.22$ эВ и $M3 - M5$ при $h\nu = 2.4$ эВ. Также приведены данные термоэмиссии с ЦЛЗ $A1 - A6$ нелегированного кристалла TiGaSe_2 из работы [3]

тывать возможность влияния на делокализацию заряда электрической неоднородности образца, характерной для TlGaSe_2 в данном диапазоне температуры [1, 2]. В пользу этого свидетельствуют большие значения сечения захвата для $L4$ и $M3$, полученные по стандартной для нестационарной спектроскопии глубоких уровней методике, не сопровождающиеся соответствующими особенностями спектра [6].

Параметры ЦЛЗ кристалла $\text{TlGaSe}_2:\text{Al}$

	ΔT (К)	E_t (эВ)	σ (см ²)	Природа ЦЛЗ
$L1$	86–105	0.20	$2.9 \cdot 10^{-12}$	$A1$ [3]
$L2$	127–137	0.44	$4.4 \cdot 10^{-6}$	$A2$ [3]
$L3$	164–227	0.18	$1.5 \cdot 10^{-18}$	Связан с Al?
$L4$	240–263	0.77	$2.9 \cdot 10^{-9}$	Связан с Al?
$L5$	275–315	0.52	$4.9 \cdot 10^{-15}$	$A6$ [3]
$M3$	143–163	0.34	$5.2 \cdot 10^{-12}$	Связан с Al?
$M4$	210–228	0.45	$4.5 \cdot 10^{-13}$	$A5$ [3]
$M5$	250–273	0.46	$3.3 \cdot 10^{-15}$	Связан с Al?

Более детально влияние электрической неоднородности кристалла на процессы делокализации заряда планируется исследовать в дальнейшем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, на легированном кристалле TlGaSe_2 обнаружены не наблюдавшиеся ранее процессы $L3$, $L4$, $M3$ и $M5$. Можно заключить, что введение в кристалл алюминия ведет к образованию центров локализации заряда, ответственных за данные процессы и представляющих собой либо дефект внедрения атома примеси, либо дефект замещения, либо более сложный комплексный дефект с участием атома примеси алюминия.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант №Ф22-127.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Параметрический резонанс и фотогальванические токи в слоистом кристалле TlGaSe_2 . / А.П. Одринский [и др.] // ФТТ. – 2017. – Т. 59, №3. – С. 447–452.
2. Одринский, А.П. Фотогальванические токи и электрическая неоднородность 2-D структурированного монокристалла. / А.П. Одринский // ФТТ. – 2021. – Т. 63, №8. – С. 1024–1029.
3. Identification of Intrinsic Deep Level Defects Responsible for Electret Behavior in TlGaSe_2 Layered Semiconductor / M.-H. Yu. Seyidov [et al.] // Physica B. – 2016. – Vol. 483. – P. 82–89.
4. Ikeda, K. Studies of photon energy dependence of photocurrent in semi-insulating GaAs materials by means of Photo Deep Level Fourier Spectroscopy and Photosensitivity Transient Spectroscopy / K. Ikeda, Y. Ishii. // Jap. J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 26, № 3. – P. 377–382.
5. Одринский, А.П. Критический анализ исследования ГУ в высокоомных монокристаллах CdS методом PICTS. / А.П. Одринский // ФТП. – 2004. – Т. 38, № 3. – С. 310–315.
6. Одринский, А.П. Нестационарная спектроскопия альфа центров Рывкина. / А.П. Одринский // ФТП. – 2011. – Т. 45, № 7. – С. 886–889.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПАРАМАГНЕТИЗМ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ИОНАМИ АЗОТА И ОТОЖЖЕННОЙ В ПРОЦЕССЕ БТО ПЛЕНКИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

А. Н. Олешкевич, В. Б. Оджаев, В. С. Просолович,
Т. М. Лапчук, Н. М. Лапчук

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

Анализировались спектры ЭПР кремниевого образца с пленкой диоксида кремния, имплантированной ионами азота с энергией 40 кэВ и дозой $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, с последующим процессом БТО при $T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 с на воздухе, до и после облучения УФ излучением. Исследовалась стабильность модифицированного поверхностного слоя кремния к воздействию ультрафиолетового излучения с длиной волны 254 нм.

Ключевые слова: пленки диоксида кремния; ионы азота; быстрый термический отжиг; парамагнетизм; ультрафиолетовое излучение.

EFFECT OF ULTRAVIOLET RADIATION ON THE PARAMAGNETISM OF A SILICA FILM MODIFIED BY NITROGEN IONS AND ANNEALED IN THE BTO PROCESS

A. N. Oleshkevich, V. B. Odzhaev, V. S. Prosolovich,
T. M. Lapchuk, N. M. Lapchuk

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. N. Oleshkevich (oleshevich @bsu.by)*

The EPR spectra of a silicon sample with a silicon dioxide film implanted with nitrogen ions with an energy of 40 keV and a dose of $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ were analyzed, followed by a RTA process at $T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ for 15 s in air, before and after UV irradiation. The stability of the modified surface layer of silicon to the action of ultraviolet radiation with a wavelength of 254 nm was studied.

Key words: silicon dioxide films; nitrogen ions; fast thermal annealing; paramagnetism; ultraviolet radiation.

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии управляемого изменения атомного состава для преобразования полупроводников в диэлектрики под действием ионного облучения позволяют производить модификацию поверхностных слоев полупроводниковых кристаллов, используемых в электронике [1–3]. В работе [4] показано, что окисленный диэлектрический слой кремния является аморфным, а между монокристаллом и оксидом кремния существует дефектный слой неокисленного кремния, характеризующийся наличием дефектов упаковки и зон разориентации отдельных монокристаллических блоков. Такие структуры в отличие от монокристаллического кремния приводят к неустойчивым локальным напряжениям на границах раздела SiO_2/Si , которые с

течением времени уменьшаются за счет релаксации. Диагностировать протекание релаксационных процессов в таких системах до и после внешних воздействий на них возможно с помощью метода ЭПР [5].

Цель работы – методом ЭПР изучить влияние УФ излучения на стабильность модифицированного ионной имплантацией поверхностного слоя кремния после процесса быстрого термического отжига.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследовались образцы КДБ с ориентацией (111) и удельным сопротивлением 12 Ом·см. Пленки диоксида кремния, сформированные на поверхности монокристаллического образца кремния, облучались ионами азота с энергией 40 кэВ и дозой $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, с последующим процессом БТО при $T = 1050^\circ\text{C}$ в течение 15 с на воздухе.

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 100 кГц; чувствительность спектрометра $\approx 3 \times 10^{12}$ спин/мТл. Параметры спектров ЭПР рассчитывались с учетом изменения добротности резонатора при анализе линии ЭПР эталона рубина, закрепленного на стенке резонатора. Плоскость образца при измерении ориентирована перпендикулярно направлению внешнего поляризующего магнитного поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исследованных образцах кремния спектры ЭПР с характерным фактором спектроскопического расщепления 2,0055 не наблюдались. После облучения образцов УФ излучением мощностью 36 Вт и длиной волны 254 нм в течение 20 мин. со стороны окисной пленки кремния спектры ЭПР также не были обнаружены.

Однако на образец, до и после облучения УФ излучением, во время измерений оказывают влияние СВЧ излучение и поляризующее магнитное поле. Поэтому, процессы, влияющие на парамагнетизм исследуемого образца во время регистрации спектров ЭПР (например, изменение удельного сопротивления образца, а, следовательно, изменение добротности резонатора и резонансной частоты) были обнаружены и контролировались по изменению трех, не зависимых друг от друга, параметров:

1. амплитуда эталонного образца рубина, закрепленного на стенке резонатора;
2. амплитуда сигнала ЭПР, регистрируемого в кварцевом стержне, на который крепился образец;
- 3) регистрируемая с помощью частотомера ЯЗЧ-54 частота клистрона.

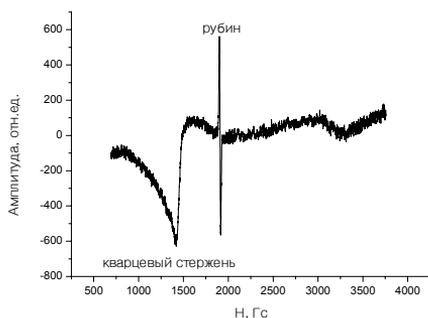


Рисунок 1. Спектр ЭПР, зарегистрированный в исследуемом образце кремния, облученном ионами азота с энергией 40 кэВ и дозой $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, с последующим процессом БТО при $T = 1050^\circ\text{C}$ в течение 15 с на воздухе

На рисунке 1 представлен спектр ЭПР, зарегистрированный в исследуемом образце кремния, облученном ионами азота с энергией 40 кэВ и дозой $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, с последующим процессом БТО при $T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 с на воздухе.

Первая линия, наблюдаемая в спектре ЭПР в районе магнитного поля 1500 Гс, принадлежит кварцевому стержню, на который крепился образец. Узкий симметричный сигнал, регистрируемый в магнитном поле порядка 2000 Гс, принадлежит эталонному образцу.

После облучения образца УФ излучением в течение 20 минут со стороны окисной пленки кремния регистрация спектров ЭПР проводилась с одинаковым интервалом по времени. Всего осуществлялось шесть циклов измерений: два цикла до облучения УФ и четыре цикла после облучения. Обработка спектров ЭПР показала, что чувствительными к воздействию УФ излучения, магнитного поля и поля СВЧ-излучения, являются такие параметры, как амплитуда сигнала ЭПР эталонного образца и резонансная частота. Изменение амплитуды сигнала ЭПР кварцевого держателя обусловлено, в основном, увеличением добротности резонатора.

На рисунке 2 приведена зависимость амплитуды сигнала ЭПР эталонного образца рубина, закрепленного на стенке резонатора (1) и кварцевого держателя с закрепленным на нем образцом кремния (2).

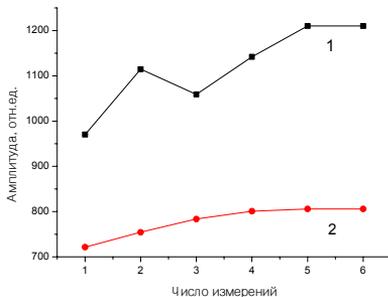


Рисунок 2. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР: 1 – эталонного образца рубина, закрепленного на стенке резонатора; 2 – кварцевого держателя с закрепленным на нем образцом кремния

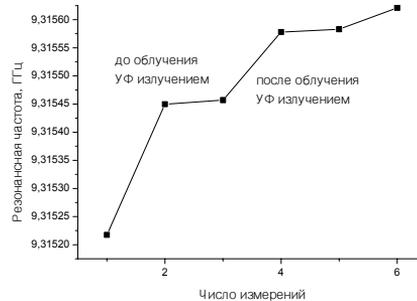


Рисунок 3. Зависимость частоты резонатора при регистрации спектров ЭПР в образце кремния до и после его облучения УФ излучением

Из рисунка 2 видно, что в процессе измерений амплитуды сигналов ЭПР эталонного образца и кварцевого держателя изменяются нелинейно, увеличиваются по мере увеличения числа измерений и выходят на насыщение. Стоит отметить, что эталонный образец фиксирует изменение ситуации в резонаторе, обусловленной вносимыми нерезонансными потерями измеряемым объектом. В нашем случае измеряемый объект – это кварцевый держатель и закрепленный на нем образец. Сам кварцевый держатель не подвергается УФ облучению, следовательно, он вносит одинаковые потери при каждом последующем измерении. Его амплитуда будет зависеть только от добротности резонатора. Тогда амплитуда сигнала ЭПР эталонного образца будет

зависеть только от изменения электрофизических свойств исследуемого образца кремния.

На рисунке 3 показана зависимость частоты резонатора при регистрации спектров ЭПР в образце кремния до и после его облучения УФ излучением. Из рисунка 3 видно, что в процессе измерений резонансная частота изменяется нелинейно – увеличивается по мере увеличения числа измерений, имея участки насыщения до и после облучения УФ излучением. Эта зависимость коррелирует с изменением амплитуды сигнала ЭПР эталонного образца (рис. 2, кривая 1).

Рост амплитуды регистрируемых сигналов ЭПР и выходом ее зависимости на участок насыщения можно объяснить изменением сопротивления образца кремния под действием внешних факторов, таких как изменение величины поляризующего магнитного поля и воздействие УФ излучения. Увеличение сопротивления кремния до облучения может быть вызвано снятием напряжений в модифицированной пленке диоксида кремния, обусловленных неравномерным распределением электрического заряда на границе раздела SiO_2/Si под действием магнитного поляризующего поля и поглощаемого образцом магнитной компоненты СВЧ поля. После поглощения УФ излучения на границе раздела окисел/кремний может уменьшиться концентрация кислорода, уходящего на нескомпенсированные связи внутри окисного слоя. Это приведет к дальнейшему увеличению сопротивления образца за счет восстановления химической связи. При последующих измерениях сопротивление стабилизируется и на графике наблюдается участок насыщения, как частоты, так и амплитуды эталонного образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что, используя метод ЭПР, можно косвенным образом, при отсутствии сигнала ЭПР в исследуемом образце кремния, установить степень стабильности любой модифицированной структуры до и после воздействия на нее внешних факторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Воронкова В.И., Батурина А.В., Воронков В.В., Головина В.Н., Гуляева А.С., Тюрина М.Г., Мильвидский Н.Б. Влияние отжига на электрические свойства легированных азотом монокристаллов кремния, выращенных методом безстигельной зонной плавки. / Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 11.
2. Zinchenko O, Saad A., Drozdov N., et.al. Formation of insulating oxygen-containing layer on a silicon wafer surface using low-temperature hydrogenation // Mater Sci: Mater Electron. – 2008. Vol.19, p. S273 – S276.
3. Diniz J.A., Tatsch P.J., Kretly L.C., et.al. Formation of ultra-thin silicon oxynitride films by low-energy nitrogen implantation // Mat. Res.Soc.Symp.Proc. Vol. 396 – 1996 – С. 249 – 254.
4. Пилипенко В.А. Быстрые термические обработки в технологии СБИС // Минск. БГУ. 2004
5. Лебедев Я.С., Муромцев В.И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. Изд. Химия, М.: 1973. – 256 с.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЛУЧЁННЫХ ИОНАМИ ФОСФОРА С $E = 60$ КЭВ ПЛЁНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

А. Н. Олешкевич¹, Н. М. Лапчук¹, Т. М. Лапчук¹, В. С. Волобуев²

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

²⁾ *Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а,
220006 Минск, Беларусь, e-mail: vlasname@belstu.by*

Исследование методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) релаксационных процессов в имплантированных ионами фосфора пленках полиэтилентерефталата (ПЭТФ) проводилось с целью изучения стабильности модифицированных ионной имплантацией поверхностных слоев образцов ПЭТФ при их длительном хранении. Было показано увеличение времени парамагнитной релаксации, что свидетельствует о структурировании и частичной кристаллизации имплантированных слоев пленок ПЭТФ за время их хранения в лабораторных условиях в течение одного года.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс; полиэтилентерефталат; имплантация; ионы фосфора.

RELAXATION PROCESSES IN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS IRRADIATED WITH $E = 60$ KeV PHOSPHORUS IONS

A. N. Oleshkevich¹, T. M. Lapchuk¹, N. M. Lapchuk¹, V. S. Volobuyev²

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

²⁾ *Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13a, 220006 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. N. Oleshkevich (oleshkevich @bsu.by)*

An EPR study of relaxation processes in PET films implanted with phosphorus ions was carried out in order to study the stability of the surface layers of PET samples modified by ion implantation during their long-term storage. An increase in the paramagnetic relaxation time was shown, which indicates structuring and partial crystallization of the implanted layers of PET films during their storage. under laboratory conditions for one year.

Key words: polyethylene terephthalate; electron paramagnetic resonance; ion implantation; phosphorus ions.

ВВЕДЕНИЕ

При применении модифицированных имплантацией ионов полимерных структур важно знать, насколько они стабильны в процессе хранения при обычных лабораторных условиях. После внедрения атомов примеси в полимер естественными будут процессы релаксации напряженных областей на границе раздела облученного слоя и исходной матрицы. Контролировать такие процессы на уровне нескомпенсированных спинов атомов в полимерных слоях возможно с помощью метода ЭПР, поскольку любые перестройки в системе созданных имплантаций ионов, например, проводящих структур, будут влиять на параметры спектров ЭПР.

Цель работы – исследовать влияние дозы имплантации и времени хранения в лабораторных условиях имплантированных пленок полиэтилентерефталата на времена спин-спиновой и спин-решеточной парамагнитной релаксации, свидетельствующих о стабильности основных параметров спектров ЭПР имплантированных полимерных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исходной пленке, а также в пленке ПЭТФ, облученной ионами фосфора дозой 100 мкКл ($6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $1 \text{ мкКл} = 6 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$) сигнал ЭПР не был обнаружен.

Начиная с дозы 200 мкКл ($1,2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$), в спектре ЭПР облученных пленок появляется одиночная линия, параметры которой меняются в зависимости от дозы облучения. Основные параметры линии ЭПР, которые свидетельствуют о структурных пере-

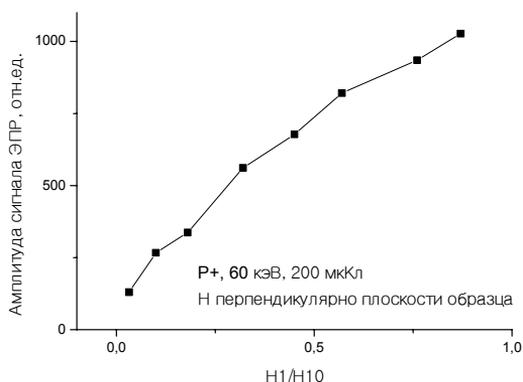


Рисунок 1. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР пленки ПЭТФ, имплантированной ионами фосфора с энергией 60 кэВ и дозой 200 мкКл от мощности СВЧ излучения (поляризующее магнитное поле перпендикулярно плоскости образца ПЭТФ; H_1 – магнитная компонента СВЧ поля, H_{10} – соответствует максимальной мощности СВЧ излучения 200 мВт)

(спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1) [2] нами изучалась кинетика насыщения спиновой системы имплантированной пленки ПЭТФ, т.е. влияние мощности излучения СВЧ на амплитуду сигнала ЭПР пленки (рис. 1).

Из приведенной зависимости можно рассчитать время спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной (T_1) релаксации по следующим формулам:

$$T_1 = \frac{1,97 \cdot 10^{-7} \cdot \Delta H_{\max}}{g \cdot H_1^2}, \quad (1)$$

где H_1^2 – мощность в резонаторе, при которой наступает насыщение сигнала ЭПР.

В нашем случае зависимость слабо насыщающаяся, т.е. мы можем говорить, что насыщение начинает наступать при мощности порядка 200 мВт, т.е. при максимальной

ширина линии, фактор спектроскопического расщепления, изменение резонансной частоты. Изменение омических потерь в резонаторе при внесении в него исследуемых образцов полиэтилентерефталата контролировалось косвенно по изменению амплитуды эталонного образца рубина, наклеенного на стенку резонатора и резонансной частоты. Считается, что электропроводимость образца пропорциональна СВЧ потерям в резонаторе при помещении в него исследуемого образца [1].

Для расчета времен парамагнитной релаксации

мощности СВЧ излучения генератора (клистрона), используемого в нашей установке; ΔH_{\max} – ширина линий ЭПР при насыщении, т.е. когда амплитуда максимальна.

В нашем случае $\Delta H_{\max} = 4,59$ Гс, а g -фактор при этой мощности равен 2,00201, тогда $T_1 = 2,16 \cdot 10^{-6}$ с.

Расчет T_1 для пленки, измеренной приблизительно год назад, показал следующее значение: $T_1 = 1,84 \cdot 10^{-6}$ с, т.е. время спин-решеточной релаксации за период хранения имплантированной ионами фосфора с флюенсом 200 мкКл/см^2 пленки ПЭТФ в лабораторных условиях в течение года увеличилось в 1,17 раза.

Время спин-спиновой релаксации рассчитывалось по формуле:

$$T_2 = \frac{1,3131 \cdot 10^{-7}}{g \cdot \Delta H_{\min}}, \quad (2)$$

где ΔH_{\min} – ширина линии сигнала ЭПР в отсутствии насыщения.

В нашем случае отсутствует насыщение при 30 dB и при этой мощности параметры линии ЭПР следующие: $\Delta H_{\min} = 4,5$ Гс, а $g = 2,00201$, тогда $T_2 = 1,81 \cdot 10^{-8}$ с.

Расчет T_2 для пленки, измеренной приблизительно год назад, показал следующее значение: $T_2 = 1,7 \cdot 10^{-8}$ с, т.е. время спин-спиновой релаксации за период хранения имплантированной ионами фосфора с дозой 200 мкКл пленки ПЭТФ в лабораторных условиях в течение года увеличилось в 1,1 раза.

Приведенные ниже графики (рис. 2–3) отражают кинетику релаксационных процессов в пленках для трех выбранных доз облучения: 200, 1500 и 2000 мкКл.

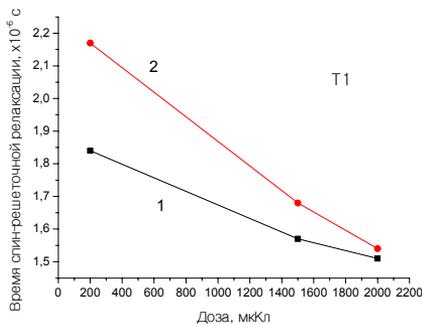


Рисунок 2. Зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 от дозы имплантации ионов фосфора в пленки ПЭТФ, рассчитанные в разные периоды регистрации спектров ЭПР: 1 – первые измерения после имплантации; 2 – повторные измерения тех же пленок через год. Пленки хранились в обычных лабораторных условиях при комнатной температуре в темноте

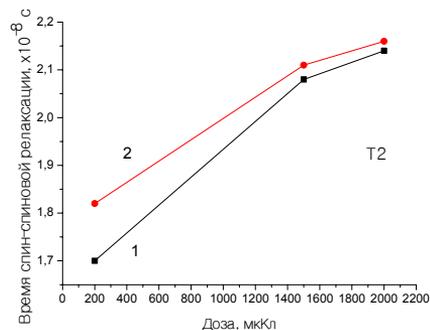


Рисунок 3. Зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 от дозы имплантации ионов фосфора в пленки ПЭТФ, рассчитанные в разные периоды регистрации спектров ЭПР: 1 – первые измерения после имплантации; 2 – повторные измерения тех же пленок через год. Пленки хранились в обычных лабораторных условиях при комнатной температуре в темноте

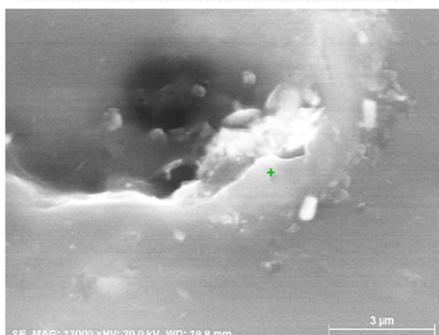


Рисунок 4. Поверхность пленки ПЭТФ, облученной ионами фосфора с энергией 60 кэВ и дозой 2000 мкКл

Увеличение времени спин-спиновой релаксации T_2 при максимальной дозе облучения ионами фосфора пленок ПЭТФ может свидетельствовать о частичной кристаллизации имплантированных слоев пленок ПЭТФ. Это хорошо видно из фрагмента микроскопического снимка образца ПЭТФ (рис. 4), имплантированного ионами фосфора с энергией 60 кэВ и дозой 2000 мкКл.

На поверхности пленки при проявлении эффекта блистеринга [3], четко видны кристаллы, имеющие форму параллелепипеда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование релаксационных процессов в имплантированных ионами фосфора пленках ПЭТФ свидетельствует о стабилизации модифицированных ионами фосфора слоев полимерных пленок. Максимально заметно процесс релаксации в пленках наблюдался для дозы 200 мкКл. Изменение времени парамагнитной релаксации, как видно, не очень существенно, но даже незначительное увеличение, например, спин-решеточной релаксации свидетельствует о структурировании и, возможно, частичной кристаллизации имплантированных слоев пленок ПЭТФ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии: Пер. с англ. – Мир, 1970.
2. Лебедев Я.С., Муромцев В.И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. Изд. Химия, М.: 1973. – 256 с.
3. Primak W., Luthra J. Radiation blistering: Interferometric and microscopic observation of oxides, silicon, and metals. *Journal of Applied physics* 1966;37(6):2287–2294

ИМПЕДАНС БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУР ПЕРЕХОДНОЙ МЕТАЛЛ/*n*-Si, ОБЛУЧЕННЫХ АЛЬФА-ЧАСТИЦАМИ

**Н. А. Поклонский¹, К. В. Усенко¹, А. И. Ковалев¹,
Н. И. Горбачук¹, С. Б. Ластовский²**

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

²⁾ *ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: lastov@ifftp.bas-net.by*

Методом импедансной спектроскопии исследованы диоды Шоттки 5КЭФ-0.9, 5.5КЭФ-1 (Mo/*n*-Si) и 8КЭФ-2.7 (Pd/*n*-Si) производства ОАО «Интеграл». Измерения индуктивности проводились на исходных диодах и диодах, облученных альфа-частицами с кинетической энергией $E_a \leq 5.147$ МэВ. На переменном токе в интервале частот от 20 Гц до 2 МГц определены значения максимумов индуктивности диодов

при соответствующих им постоянных токах смещения 10 и 40 мкА. Получены зависимости максимума низкочастотной индуктивности от флюенса облучения.

Ключевые слова: диод Шоттки; отрицательная дифференциальная емкость; альфа-облучение.

IMPEDANCE OF TRANSITION METAL/*n*-Si BARRIER STRUCTURES IRRADIATED WITH ALPHA PARTICLES

N. A. Poklonski¹, K. V. Usenko¹, A. I. Kovalev¹, N. I. Gorbachuk¹, S. B. Lastovski²

¹⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti Ave., 4, 220030 Minsk, Belarus

²⁾ SSPA "Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus",
ul. P. Brovki, 19, 220072 Minsk, Belarus

Corresponding author: N. A. Poklonski (poklonski@bsu.by)

Schottky diodes Mo/*n*-Si (epitaxial layer thin 5 μm, resistivity 0.9 Ohm-cm and 5.5 μm, resistivity 1 Ohm-cm) and Pd/*n*-Si (epitaxial layer thin 8 μm, resistivity 2.7 Ohm-cm) produced by JSC "Integral" were studied by impedance spectroscopy. Inductance measurements were carried out on the as manufactured diodes and diodes irradiated with alpha particles with kinetic energy $E_a \leq 5.147$ MeV. The maximum values of the inductance of the Schottky diodes at the corresponding DC bias currents of 10 and 40 μA were measured on AC in the frequency range from 20 Hz to 2 MHz. The dependences of the maximum low-frequency inductance on the irradiation fluence are obtained.

Key words: Schottky diode; negative differential capacitance; alpha irradiation.

ВВЕДЕНИЕ

В микроэлектронике для создания интегральной индуктивности формируют пленочные спирали круглой или прямоугольной форм. Однако максимальная удельная индуктивность таких спиралей на низких частотах ограничена значением порядка десятков мкГн/см², при этом их диаметр может иметь единицы миллиметров [1]. Еще одним способом создания интегральной индуктивности являются гираторы – устройства на основе операционных усилителей, имитирующие индуктивность [2]. Несмотря на то, что такие решения внедрены в производство интегральных микросхем, актуальной является задача поиска элементов с большей удельной индуктивностью. Это позволит более рационально использовать полезную площадь микросхем.

Альтернативой пленочным катушкам может стать эффект отрицательной дифференциальной емкости (т.е. индуктивности) [3,4], наблюдаемый в различных полупроводниковых структурах: кремниевых фотодиодах, облученных нейтронами, многослойных гетероструктурах, халькогенидных пленках, транзисторных структурах, границах раздела металл–полупроводник и др. [5].

Цель работы – исследование импеданса диодов Шоттки (переходной металл/*n*-Si) с радиационными дефектами при разных уровнях прямого смещения и флюенса α-частиц (максимальная кинетическая энергия α-частицы 5.147 МэВ).

ИССЛЕДУЕМЫЕ ПРИБОРНЫЕ СТРУКТУРЫ

Исследовались бескорпусные диоды Шоттки 5КЭФ-0.9, 8КЭФ-2.7 и 5.5КЭФ-1 производства ОАО «Интеграл» [6]. Диоды изготавливались на пластинах монокристаллического кремния *n*-типа проводимости, легированного фосфором и выращенного методом Чохральского. Толщина пластин составляла 460 мкм. На подложке

эпитаксиально наращивался слой кремния n -типа. Затем в вакууме напылялся молибден (Mo) толщиной 0.3 мкм для диодов 5КЭФ-0.9 и 5.5КЭФ-1 и палладий (Pd) толщиной 0.1 мкм для диодов 8КЭФ-2.7 (см. рис. 1 и таблицу). К молибдену/палладию осуществлялся омический контакт напылением алюминия (Al) толщиной 3.3 мкм. С обратной стороны омический контакт формировали напылением металлического электрода Ti/Ni/Ag (0.1/0.5/0.6 мкм). Перед напылением тылового омического контакта для диодов 5КЭФ-0.9 и 8КЭФ-2.7 пластина утончалась до 270 и 350 мкм соответственно. Затем пластина скрайбировалась на чипы (в случае 8КЭФ-2.7 по 2 спаренных диода на одной подложке). После измерения исходных характеристик диоды облучались неколлимированным альфа-излучением (энергия распада 5.147 МэВ) флюенсом от $3.6 \cdot 10^{11}$ до $2.1 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$. Длина проективного пробега α -частиц в кремнии не превышала 24 мкм.

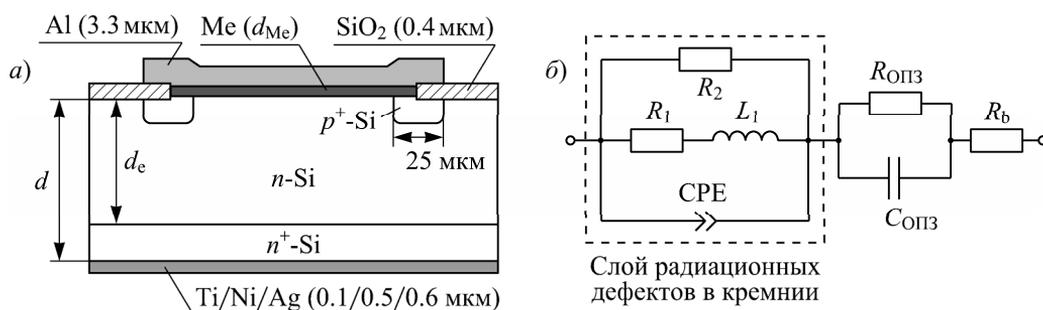


Рисунок 1. а) вид диода Шоттки в разрезе; б) эквивалентная электрическая схема облученного диода 5.5КЭФ-1 при прямом смещении $U_{dc} = 50\text{--}100$ мВ ($I_{dc} = 10$ мкА)

Основные характеристики исследуемых диодов при лабораторных условиях

	5КЭФ-0.9	8КЭФ-2.7	5.5КЭФ-1		
Удельное электрическое сопротивление эпитаксиального слоя, Ом·см	0.9	2.7	1		
Толщина эпитаксиального слоя d_e , мкм	5	8	5.5		
Металл (Me) перехода Me/ n -Si	Mo	Pd	Mo		
Толщина металла перехода d_{Me} , мкм	0.3	0.1	0.3		
Толщина образца d , мкм	270	350	460		
Площадь барьера (перехода) S , мм 2	7.25	8.6	5.25		
Барьерная емкость, нФ	2.6	1.25	0.95	1.25	1.48

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерение зависимостей действительной Z' и мнимой Z'' частей импеданса $Z = Z' + iZ''$ от частоты переменного тока f (в диапазоне от 20 Гц до 2 МГц) и напряжения постоянного смещения U_{dc} (в диапазоне от 0 до 400 мВ) проводилось на LCR-измерителе Agilent E4980A. Амплитуда переменного сигнала $U_{ac} = 40$ мВ. При измерениях импеданса Z диоды находились при лабораторных условиях (в темноте). Постоянный ток I_{dc} изменялся от 0 до 10 мА; выделялись характеристики при смещении с наибольшей индуктивностью. Расчет индуктивности диодов L проводился по мето-

диком [7–9] с использованием последовательной эквивалентной LR -схемы замещения (см., например, [10]).

Максимум низкочастотной индуктивности как в исходных, так и в облученных диодах был обнаружен при токе ≈ 40 мкА для образцов 5КЭФ-0.9 и токе ≈ 10 мкА для остальных диодов. Согласно рис. 2, а, 3, а и 4, а, в, д зависимость индуктивности L от частоты f измерительного сигнала при таких токах имеет 2 экстремума: первый в низкочастотной области I (75 Гц), второй — в области II (1–10 кГц) при емкостном импедансе. (Отрицательной индуктивности двухполюсника соответствует емкость.)

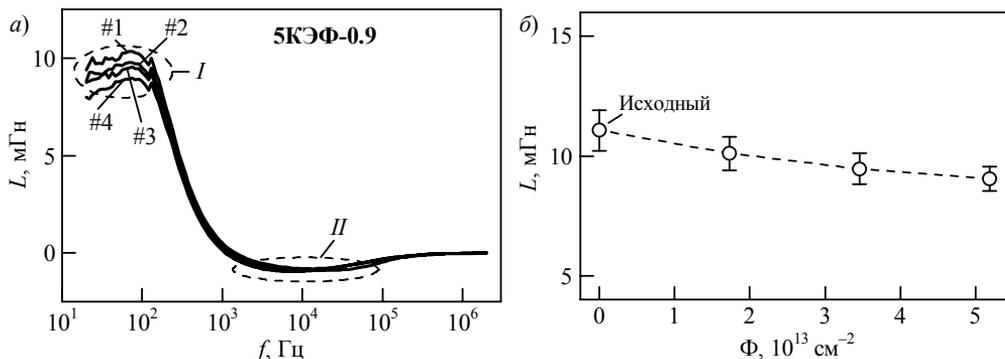


Рисунок 2. Частотные зависимости индуктивности L (а) и зависимости максимума индуктивности от флюенса α -частиц Φ при частоте переменного сигнала $f = 75$ Гц (б) диодов 5КЭФ-0.9. Номера кривых на рисунке (а) соответствуют флюенсам α -частиц Φ , 10^{11} см $^{-2}$: #1 — 0; #2 — 172.8; #3 — 345.6; #4 — 518.4

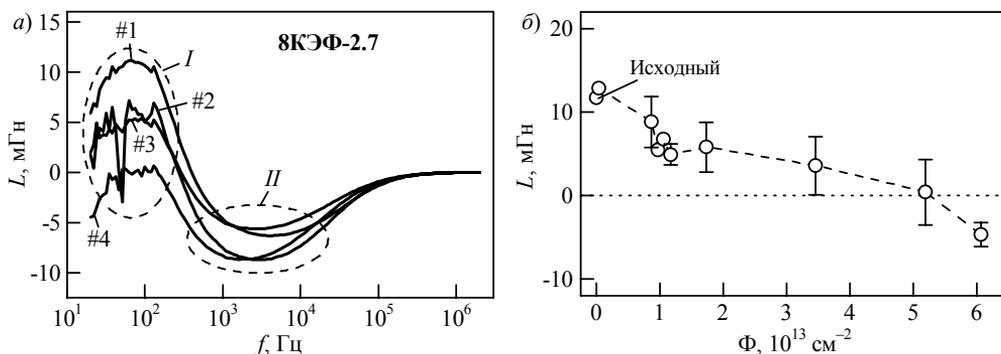


Рисунок 3. Частотные зависимости индуктивности L (а) и зависимости максимума индуктивности от флюенса α -частиц Φ при частоте переменного сигнала $f = 75$ Гц (б) диодов 8КЭФ-2.7. Номера кривых на рисунке (а) соответствуют флюенсам α -частиц Φ , 10^{11} см $^{-2}$: #1 — 0; #2 — 172.8; #3 — 345.6; #4 — 518.4

На рис. 2, б, 3, б и 4, б, г, е показаны зависимости регистрируемого на частоте $f = 75$ Гц максимума индуктивности от флюенса облучения. Для диодов 5КЭФ-0.9 (рис. 2, б) и 8КЭФ-2.7 (рис. 3, б) при увеличении флюенса облучения наблюдается уменьшение индуктивности. Для 8КЭФ-2.7 вблизи значения флюенса $1 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ наблюдается участок немонотонности, при увеличении флюенса происходит переход в емкостной тип импеданса. Индуктивность диодов 5КЭФ-0.9 и 8КЭФ-2.7 находится в пределах 12 мГн.

На рис. 4 представлены частотные зависимости индуктивности и зависимости максимальной индуктивности от флюенса для трех групп диодов 5.5КЭФ-1 с разной концентрацией легирующей примеси: $(3; 4.7; 7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, отвечающей значениям барьерной емкости: 0.95; 1.25; 1.48 нФ. Для первых двух групп легирования после облучения наблюдается значительное увеличение индуктивности, которая затем уменьшается с увеличением дозы. Для флюенсов от $2.8 \cdot 10^{13}$ до $4.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ наблюдается провал индуктивности с переходом импеданса в емкостной тип.

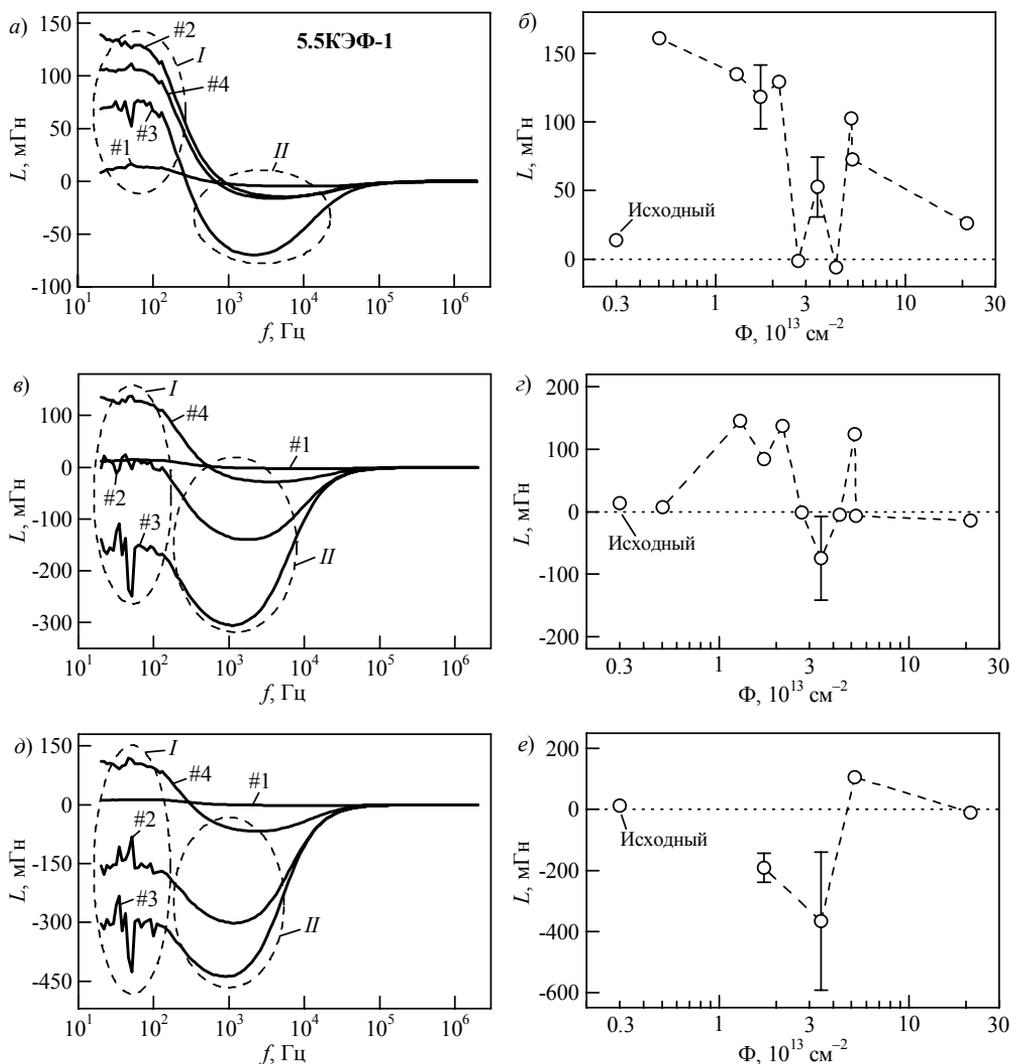


Рисунок 4. Частотные зависимости индуктивности L (а, в, д) и зависимости максимума индуктивности от флюенса α -частиц Φ при частоте переменного сигнала $f = 75$ Гц (б, з, е) диодов 5.5КЭФ-1. Номера кривых на рисунках (а, в, д) соответствуют флюенсам α -частиц Φ , 10^{11} см^{-2} : #1 — 0; #2 — 172.8; #3 — 345.6; #4 — 518.4.

Концентрация атомов фосфора составляла, 10^{15} см^{-3} : 3 (а, б); 4.7 (в, з); 7 (д, е)

Как видно из рис. 4, *a, в, д* с увеличением дозы облучения возрастает емкостной вклад. При достижении флюенса $\Phi = 5.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ все три группы приобрели индуктивный импеданс в низкочастотной области. Итак: 1) емкостной вклад возрастает с увеличением флюенса облучения и концентрации легирующей примеси; 2) индуктивный вклад возрастает с увеличением флюенса облучения и уменьшается с увеличением концентрации атомов фосфора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в исследованном интервале флюенсов (доз) облучения α -частицами (до $\Phi = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) диоды 5КЭФ-0.9 и 8КЭФ-2.7 имеют монотонно убывающую зависимость индуктивности от флюенса α -частиц. Для диодов 5.5КЭФ-1 наблюдается значительное увеличение индуктивности L (на порядок при флюенсе $\Phi \approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$), которая постепенно уменьшается с увеличением флюенса облучения α -частицами. На зависимостях индуктивности от флюенса присутствует переход импеданса в емкостной тип, причем интервал флюенсов перехода и емкость исследованных барьерных структур зависят от степени легирования. Показано, что емкость и индуктивность облученных α -частицами диодов Шоттки (переходной металл/ n -Si) зависят от концентрации легирующей примеси. Наблюдаемая на облученных α -частицами диодах 5.5КЭФ-1 максимальная удельная индуктивность, измеренная на частоте $f = 75 \text{ Гц}$, составляет $\approx 3 \text{ Гн/см}^2$, что на пять порядков превышает типичное значение $\approx 10 \text{ мкГн/см}^2$ для пленочных спиралей индуктивности из металла.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» Республики Беларусь.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Жигальский, А.А. Проектирование и конструирование микросхем / А.А. Жигальский. – Томск: ТУСУР, 2007. – 195 с.
2. Свирид, В.Л. Проектирование аналоговых микроэлектронных устройств / В.Л. Свирид. – Минск: БГУИР, 2013. – 296 с.
3. Пенин, Н.А. Отрицательная емкость в полупроводниковых структурах / Н.А. Пенин // ФТП. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 626–634.
4. Отрицательная емкость (импеданс индуктивного типа) кремниевых p^+-n -переходов, облученных быстрыми электронами / Н.А. Поклонский [и др.] // ФТП. – 2006. – Т. 40, № 7. – С. 824–828.
5. Влияние экстракции дырок из базовой области кремниевого $p-n-p$ -транзистора на его реактивный импеданс / Н.И. Горбачук [и др.] // Приборы и методы измерений. – 2019. – Т. 10, № 4. – С. 322–330.
6. Поклонский, Н.А. Физика электрического контакта металл/полупроводник / Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук, Н.М. Лапчук. – Минск: БГУ, 2003. – 52 с.
7. Mankin, R.W. Derivation of equations which relate the effective surface charge density of a dielectric or electret to measurable parameters / R.W. Mankin, P.S. Callahan // J. Appl. Phys. – 1977. – Vol. 48, № 3. – P. 1372–1374.
8. Эквивалентная схема замещения кремниевых диодов, облученных высокими флюенсами электронов / Н.А. Поклонский [и др.] // ЖТФ. – 2010. – Т. 80, № 10. – С. 74–82.
9. Поклонский, Н.А. Основы импедансной спектроскопии композитов / Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. – Минск: БГУ, 2005. – 130 с.
10. Ng, K.K. Complete guide to semiconductor devices / K.K. Ng. – New York: Wiley-IEEE Press, 2002. – xxiv+740 p.

ЛЮМИНОФОРЫ В СВЕТОДИОДНЫХ УСТРОЙСТВАХ ГОЛОВНОГО ОСВЕЩЕНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

С. П. Сернов, Д. В. Балохонов

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

Рассматриваются существующие и перспективные люминофоры и способы их использования в конструкциях светодиодных устройств головного освещения транспортных средств. Формулируются рекомендации для создания эффективных люминофорных преобразователей для использования в светодиодных устройствах головного освещения транспортных средств, основными из которых являются применение преобразователей с удаленным люминофором и использование преобразователей такого размера, чтобы плотность мощности падающего на люминофор излучения не превышала $0,6 \text{ Вт/мм}^2$.

Ключевые слова: светодиод; устройство головного освещения транспортных средств; люминофор.

PHOSPHORS FOR VEHICLE LIGHT-EMITTING DIODE HEADLAMPS

S. P. Sernov, D. V. Balokhonov

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

State-of-the-art and future phosphors and means to use them in vehicle light-emitting diode headlamps are considered. A set of guidelines to create efficient phosphor-based light transducers to use in light-emitting diode-based headlamps for vehicles is presented. The most important of said recommendations are to use remote phosphor-based designs and to create them in such a size that radiant power density of incident light is equal to $0,6 \text{ W/mm}^2$ or less.

Key words: light-emitting diode; vehicle headlamp; phosphor.

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с требованиями по гармонизации ТНПА (технических нормативных правовых актов) в рамках Нового и Глобального подходов по испытаниям светотехнического оборудования автотранспортных средств, техническими комитетами ЕЭК ООН были разработаны новые Глобальные Технические Правила ООН (ГТП ООН) для устройств световой сигнализации (УСС), устройств освещения дороги (УОД) и светоотражающих устройств (СОУ) в виде Правил ООН №№148-150 [1-3]. В ноябре 2019 года вступили в силу в качестве приложения к Соглашению 1958 г. Правила ООН № 149 «Единообразные предписания, касающиеся официального утверждения устройств (огней) и систем освещения дороги для механических транспортных средств» регламентирующие требования к фарам дальнего и ближнего света, адаптивных систем переднего освещения (АСПО) транспортных средств; передним противотуманным фарам; огням подсветки поворота, в которых представлена

вся номенклатура систем освещения, в зависимости от пространственного распределения света и используемых источников излучения. Кроме традиционных газоразрядных и ламп накаливания, выделены требования к сменным и несменным модулям света на основе белых светодиодов, спектр излучения которых является результатом сложения излучений синих кристаллов (InGaN) и желтых люминофоров на основе модифицированных вариантов иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), легированного трехвалентным церием с доминантной длиной волны в диапазоне от 540 до 575 нм [4]. Однако даже применение светодиодов не решает проблему перегрева устройств головного освещения, поскольку обеспечение стабильного светового потока требует активного охлаждения, отказ которого приводит к постепенной деградации и катастрофическим отказам.

В связи с этим актуальной становится проблема выбора люминофоров, способных эффективно преобразовывать излучение синих и ультрафиолетовых светодиодов (включая лазерные диоды) и получения на основе этих люминофоров конструкций, которые смогут увеличивать эффективность преобразования излучения светодиодов в видимый свет с заданными параметрами. Решение этой проблемы позволит уменьшить энергозатраты на освещение (особенно у тяжелых транспортных средств для работы в сложных погодных условиях), увеличить время наработки светодиодов до отказа за счет понижения их тока инжекции и уменьшения их температуры. Кроме этого, при малых токах инжекции вместо активного охлаждения можно будет применять пассивное, что снизит вероятность отказов светотехнических изделий головного освещения транспортных средств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Применение люминофоров для получения белого света не является новой технологией и известно достаточно давно, что отражено в соответствующей литературе [5]. Сразу же после появления сверхярких светодиодов благодаря работам Ш. Накамуры были получены светодиоды белого цвета свечения на базе тройных соединений нитрида галлия и индия с применением люминофоров желтого цвета свечения. Однако квантовый выход применяемых люминофоров был слишком мал, чтобы использовать их в фарах и мощных фонарях, поэтому в области головного освещения транспортных средств доминировали конструкции с применением ламп накаливания и газоразрядных ламп. Существовали проекты по использованию многокристалльных светодиодов, которые создавали белый цвет путем сложения зеленого, красного и синего излучения кристаллов светодиода, однако их недостатком была зависимость цвета и светового потока от температуры.

С увеличением номинального тока инжекции синих и ультрафиолетовых светодиодов стало понятно, что свойства этих кристаллов значительно слабее зависят от температуры, чем свойства кристаллов красных и зеленых светодиодов, что связано с большей шириной запрещенной зоны, и может быть использовано для создания источников света с высоким квантовым выходом, независимых от повышения температуры. Для преобразования ультрафиолетового излучения в белый свет используется люминофор.

Как известно, люминофор представляет собой кристаллический материал, зонная структура которого способна переизлучать попавший в материал свет на требуемой длине волны за счет рекомбинации возбужденных этим излучением носителей заряда, причем этот материал обычно легируют активаторами для управления временем

послесвечения [9]. Очевидно, что люминофор для использования в головном освещении транспортных средств должен обладать коротким временем послесвечения, так как фара должна иметь возможность быстро включаться и выключаться. Обычно для светодиодов белого цвета свечения на основе синих или ультрафиолетовых кристаллов применяют люминофоры систем $YAG:Ce^{3+}$, $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, добавление в которые кислорода влияет на цвет их свечения, смещая его в желтую сторону [10]. Эффективность преобразования может ухудшаться и при насыщении люминофора, что часто случается при преобразовании больших излучаемых мощностей [11], и связано с опустошением низкоэнергетических состояний при большом уровне возбуждения (около 0,6–0,7 Вт/мм²).

В настоящее время существует возможность создавать люминофоры со структурой перовскита, оптические свойства которых можно «настроить» путем изменения параметров получения (например, давление, размер кристалла и др.) так, что они будут обеспечивать заданную длину волны света при преобразовании. Применительно к белому свету это означает наличие зерен разного размера в суспензии люминофора, которую наносят на деталь.

Существует два способа использования люминофоров для преобразования излучения светодиодов [8]. Первый способ заключается в нанесении люминофора прямо на излучающий кристалл. Это позволяет преобразовать почти все излучение кристалла, так как оно просто не может пройти мимо слоя люминофора, однако из-за неравномерности нанесения люминофора наблюдается цветовой растр, то есть цвет преобразованного излучения зависит от толщины слоя люминофора на кристалле, которая не является постоянной. Нагрев кристалла, особенно в присутствии кислорода и материала корпуса светодиода, часто вызывает деградацию люминофора. Это происходит из-за изменения валентности церия и остальных входящих в состав люминофора химических элементов, что повышает вероятность рекомбинации без испускания света с нужной длиной волны. Таким образом, этот способ хорошо подходит для светодиодов с небольшим током инжекции (до 200 мА), нагрев которых незначителен, а размеры невелики, что не позволяет появиться значительному цветовому растру.

Второй способ заключается в применении прозрачных деталей, покрытых люминофорной суспензией на базе собственно частиц люминофора и биндера (полимер или легкоплавкое стекло для закрепления частиц люминофора). Такие детали называют преобразователем с удаленным люминофором, и они позволяют улучшить преобразование излучения, получив выигрыш в равномерности преобразования и в его эффективности за счет улавливания большего количества излучения. Кроме этого, за счет выноса на отдельную деталь уменьшается деградация люминофора за счет нагрева. Этот способ применяется для светодиодов большой мощности (более 1 Вт), в которых из-за нагрева люминофор, нанесенный прямо на кристалл, быстро деградирует. Особенно хорошо данный способ работает при использовании керамических материалов на основе системы $SiAlON$, которые, будучи легированы редкоземельными металлами (например, европием) или покрыты люминофором, обеспечивают повышенную устойчивость полученной детали к окислению и нагреву. Сообщается также, что создание многослойных структур из люминофора также может привести к выигрышу в эффективности преобразования (около 20 % при расположении на расстоянии 0,4 мм от кристалла) и улучшению цветопередачи [9].

Следует отметить, что исследования в данной области ведутся как за рубежом, так и в Республике Беларусь (ГГТУ им. П. Сухого), и они показывают, что получение белого света с помощью преобразователей с удаленным люминофором вполне перспективно, причем эти детали вполне могут обеспечить требуемые для головного освещения световые потоки при приемлемом сроке службы [10, 11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим основные особенности применения люминофоров для создания устройств головного освещения транспортных средств.

Для использования в устройствах головного освещения транспортных средств люминофор должен использоваться в качестве удаленного преобразователя, что подразумевает применение в качестве несущей детали для преобразователя пластика или стекла. При этом целесообразным является расположить деталь для преобразования излучения в видимый свет между светодиодом и деталями вторичной оптики, предназначенными для формирования заданного распределения силы света. Причиной этому является то, что люминофор излучает свет как ламбертовский источник, то есть он не сохраняет распределение силы света которое является контролируемым параметром при проверке фар на соответствие требованиям безопасности. Кроме того, детали вторичной оптики для белого света не требуют сложных в применении и дефицитных материалов. Исключается также фактор деградации оптических деталей от воздействия ультрафиолета (его практически полностью преобразует люминофор).

Чтобы достичь максимального охвата светодиода, конструкция детали с люминофором должна быть полусферической и многослойной. Это позволит преобразовать максимальную долю излучения в свет. Материал детали должен пропускать преобразованный свет.

Состав люминофоров для покрытия деталей должен не только обеспечивать высокую эффективность преобразования излучения, но и долговечность люминофора. В частности, биндер люминофора должен быть устойчив к воздействию кислорода при нагреве, так как одним из основных факторов, влияющих на срок службы люминофора, является окисление. Это позволит использовать высокое время наработки до отказа светодиодов (50–100 тысяч часов).

По возможности следует обеспечить защиту люминофора от окисления путем герметичного соединения люминофорного преобразователя и основания изделия, причем так, чтобы люминофор был внутри и не контактировал с окружающей средой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, применение люминофоров при освещении их единичным мощным светодиодом (потребляемая мощность 1 Вт или более) вполне способно обеспечить работу устройств головного освещения транспортных средств и соответствие их характеристик современным требованиям по безопасности.

Для обеспечения рационального использования излучаемого светового потока и достижения максимальной эффективности фар с люминофорными источниками света, предлагается использовать следующие рекомендации:

1. В качестве люминофоров применять кристаллические модификации на основе редкоземельных элементов (например, на основе системы $YAG:Ce^{3+}$) или материалы со структурой перовскита. В люминофоры добавлять активаторы для уменьшения

времени послесвечения. Это позволит увеличить устойчивость фары к перегреву и одновременно уменьшить температурную нестабильность люминофора.

2. При конструировании фары использовать принцип преобразователя с удаленным люминофором, что не только позволяет повысить эффективность светодиода, но и изменить его распределение силы света к более равномерному без появления цветового раstra. Форма удаленного преобразователя должна быть полусферической.

3. Следует принимать меры против насыщения люминофора и располагать деталь-преобразователь на таком расстоянии от излучающего кристалла, чтобы плотность энергии на люминофоре не превышала $0,6 \text{ Вт/мм}^2$.

4. В качестве деталей вторичной оптики применять детали по типу рефлекторов полного внутреннего отражения из материалов, имеющих максимальную прозрачность и максимальный коэффициент преломления для видимого света, например, полиметилметакрилатов или поликарбонатов оптического качества.

5. Обеспечить герметизацию устройства таким образом, чтобы затруднить доступ кислорода к слою люминофора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Concerning the Adoption of Harmonized Technical United Nations Regulations for Wheeled Vehicles, Equipment and Parts which can be Fitted and/or be Used on Wheeled Vehicles and the Conditions for Reciprocal Recognition of Approvals Granted on the Basis of these United Nations Regulations. Addendum 147 – UN Regulation No. 148. Uniform provisions concerning the approval of light-signalling devices (lamps) for power-driven vehicles and their trailers // UNECE [Electronic resource]. – 2019. – <https://unece.org/sites/default/files/2021-05/R148e.pdf> – Date of access : 01.10.2022
2. Concerning the Adoption of Harmonized Technical United Nations Regulations for Wheeled Vehicles, Equipment and Parts which can be Fitted and/or be Used on Wheeled Vehicles and the Conditions for Reciprocal Recognition of Approvals Granted on the Basis of these United Nations Regulations. Addendum 148 – UN Regulation No. 149. Uniform provisions concerning the approval of road illumination devices (lamps) and systems for power-driven vehicles // UNECE [Electronic resource]. – 2019. – Mode of access : <https://unece.org/sites/default/files/2021-05/R149e.pdf> – Date of access : 01.10.2022
3. Concerning the Adoption of Harmonized Technical United Nations Regulations for Wheeled Vehicles, Equipment and Parts which can be Fitted and/or be Used on Wheeled Vehicles and the Conditions for Reciprocal Recognition of Approvals Granted on the Basis of these United Nations Regulations. Addendum 149 – UN Regulation No. 150. Uniform provisions concerning the approval of retro-reflective devices and markings for power-driven vehicles and their trailers // UNECE [Electronic resource]. – 2019. – Mode of access : <https://unece.org/sites/default/files/2021-05/R150e.pdf> – Date of access : 01.10.2022
4. Феолентов, А. Желтые люминофоры, применяемые в производстве белых светодиодов / А. Феолентов // НПФ Рубикон [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: <http://led22.ru/ledstat/lumi/lumi.html>. – Дата доступа: 01.10.2022
5. Phosphor Handbook. Fundamentals of Luminescence / Ed. By Ru-Shi Liu, Xiao-Jun Wang. – Boca Raton FL: CRC Press, 2022. – 373 p.
6. Ayoub, I. Rare-earth-activated phosphors for LED applications / I. Ayoub [et al.] // Rare-Earth-Activated Phosphors. - Elsevier Inc. – 2022 – P.206–240.
7. Saturation Mechanisms in Common LED Phosphors / M.A. van der Haar [et al.] // ACS Photonics. – 2021. – № 8. – P. 1784–1793.
8. T. ur Raman, T. An Emerging White LED Technology and associated Thermal Issues – A Review / T. ur Rahman, S. R. Mazhar Saeed, S. Jameel // Journal of Applied and Emerging Sciences. – 2019. – V.09, №2. – P.106–120.
9. Selection of Remote Phosphor Led Packages for Improving Luminous Flux / Ming Jui CHEN [et al.] // Journal of Advanced Engineering and Computation. – 2020. – V.04, №2. – P.118–124.

10. Урецкая, О.В. Получение и свойства люминофорных покрытий на основе наноструктурированного иттрий-алюминиевого граната и легкоплавкого стекла / О.В. Урецкая, Н.Е. Дробышевская, Е.Н. Подденежный, Т.Н. Савкова, А.И. Кравченко // Тонкие химические технологии, – 2015, –Т.10, №3. – С.85–90.
11. Давыдова, О.В. Получение и спектрально-люминесцентные характеристики композиционных материалов на основе YAG:Ce для светодиодных преобразователей / О.В. Давыдова [и др.] // Вестник Гомельского гос. техн. ун-т им. П.О. Сухого. – Гомель. – 2016. –№3(66), – С.24–31.

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ ПЛЕНКИ МЕТАЛЛА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОСТРУКТУР Ni/n⁺-GaAs

Е. В. Телеш

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

Проведено исследование влияния энергии и тока ионов аргона при бомбардировке растущей пленки никеля на электрофизические характеристики гетероструктур Ni/n⁺-GaAs. Перед нанесением металла осуществлялась ионная очистка поверхности арсенида галлия в течение 10 минут. При токе ионов свыше 45 мкА и ускоряющем напряжении 1,4 кВ происходило некоторое увеличение высоты барьера, что может быть связано с увеличением степени аморфизации приповерхностной области арсенида галлия. Установлено, что высота барьера монотонно росла от 0,372 до 0,399 эВ при увеличении ускоряющего напряжения с 1,4 до 3,0 кВ, что можно объяснить аморфизацией приповерхностного слоя полупроводника на большую глубину. Высокие значения коэффициента идеальности обусловлены наличием глубоких состояний, вызванных туннелированием электронов и рекомбинационными механизмами.

Ключевые слова: гетероструктуры Ni/GaAs; ионная бомбардировка; энергия ионов; электрофизические характеристики; аморфизация.

EFFECT OF ION BOMBARDMENT OF A METAL FILM ON THE ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF Ni/n⁺-GaAs HETEROSTRUCTURES

E. V. Telesh

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki st. 6, 220013, Minsk, Belarus
Corresponding author: E.V. Telesh (etelesh@bsuir.by)*

The effect of the energy and current of argon ions upon bombardment of a growing nickel film on the electrical characteristics of Ni/n⁺-GaAs heterostructures has been studied. Before metal deposition, ion cleaning of the gallium arsenide surface was carried out for 10 minutes. At an ion current of more than 45 μA and an accelerating voltage of 1.4 kV, there was a slight increase in the barrier height, which may be due to an increase in the degree of amorphization of the near-surface region of gallium arsenide. It was found

that the barrier height increased monotonically from 0.372 to 0.399 eV with an increase in the accelerating voltage from 1.4 to 3.0 kV, which can be explained by amorphization of the near-surface layer of the semiconductor to a greater depth. The high values of the ideality coefficient are due to the presence of deep states caused by electron tunneling and recombination mechanism.

Key words: Ni/GaAs heterostructures; ion bombardment; ion energy; electrophysical characteristics; amorphization.

ВВЕДЕНИЕ

Метод нанесения материала контакта с барьером Шоттки сильно влияет на характеристики получаемых контактов. Это объясняется тем, что закрепление уровня Ферми на поверхности полупроводника зависит от плотности поверхностных состояний, которая определяется условиями конденсации первых монослоев металла. Свойства гетероструктур металл-арсенид галлия сильно зависят от условий формирования пленки металла, прежде всего от энергии конденсирующихся атомов металла. Введение дополнительной энергии в зону конденсации за счет ионной бомбардировки растущей металлической пленки может существенно изменить параметры гетероструктуры. При воздействии потока ионов на растущую пленку могут иметь место такие процессы, как повышение энергии адатомов, увеличение интенсивности десорбции, активация поверхности полупроводника, распыление инородных включений, внедрение ионов в пленку и подложку, повышение химической активности атомов материала пленки, образование дефектов и электрически заряженных центров в полупроводнике, ионно-стимулированная диффузия атомов металла в арсенид галлия. Вышеуказанные процессы способствуют увеличению адгезии пленки металла к арсениду галлия, снижению уровня загрязнения в пленке и уменьшению удельного сопротивления последней, увеличению плотности покрытия [1]. Ранее автором было показано, что ионная бомбардировка привела к повышению воспроизводимости высоты барьера ϕ_b [2] и уменьшению толщины переходного слоя между металлом и GaAs [3]. Задачей настоящих исследований является изучения влияния ионной бомбардировки на высоту барьера ϕ_b и коэффициент идеальности n гетероструктур Ni/n⁺-GaAs.

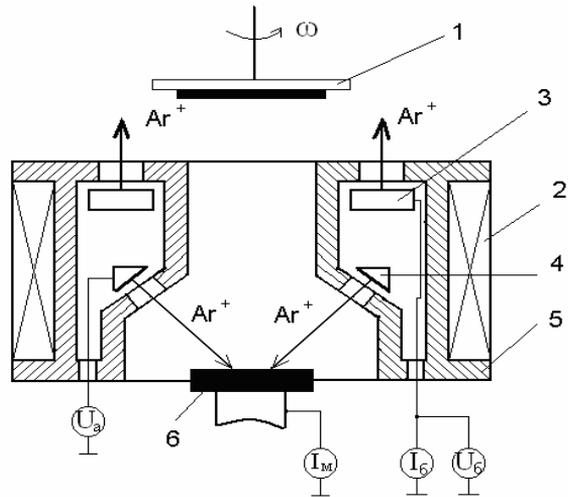
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Формирование гетероструктур Ni/n⁺-GaAs осуществляли на модернизированной установке вакуумного напыления УРМ 3.279.017. Вакуумный объем откачивался диффузионным насосом, что обеспечило получение остаточного вакуума $2,5 \cdot 10^{-3}$ Па. Ионный источник был смонтирован в подколпачном объеме вакуумной установки. Он позволял формировать два независимых пучка ионов: из верхней ступени в виде полого цилиндра и конусообразный из нижней ступени (рис. 1). Первый пучок предназначен для ионных очистки и бомбардировки, второй – для распыления мишени. В качестве рабочего газа использовался аргон газообразный, чистый марки «А», ГОСТ 10157-73. В качестве материала мишени использовался никель марки НПА1 ГОСТ 492-200.

Для исследования использовались эпитаксиальные структуры арсенида галлия, выращенные на высоколегированной подложке n-n⁺ типа АГЭ ЕТО.035.026 ТУ. Толщина активного слоя составляла 0,3–0,5 мкм, а концентрация электронов – $(4-8) \cdot 10^{16}$ см⁻³, подвижность – 4500 В·см²·с. Концентрация носителей в подложке составляла около 10^{18} см⁻³. Омические контакты к n⁺-подложке формировали на основе

сплава Ag-Sn (90:10). Конфигурацию контактов из никеля получали с использованием съемной металлической маски. Площадь контактов составляла $\sim 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$. Перед напылением металла осуществлялась химическая очистка поверхности арсенида галлия, которая включала химическое травление поверхности полупроводника в серно-перекисном растворе в течение 15–20 с с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой на центрифуге.

Были сформированы гетероструктуры Ni/n-n⁺-GaAs при нанесении пленки никеля с применением чередующегося ионного покрытия, т.е. пленка металла наносилась на движущуюся подложку и подвергалась бомбардировке ионами аргона в течение 5 минут, после чего нанесение никеля проходило на неподвижную подложку в течение 3 минут. Перед нанесением металла осуществлялась ионная очистка поверхности арсенида галлия в течение 10 минут. Ускоряющее напряжение при очистке составляло 1,25 кВ, ток – 40 мкА.



1 – подложкодержатель; 2 – соленоид;
3 – анод верхней ступени; 4 – анод нижней ступени;
5 – магнитопровод; 6 – мишень из никеля

Рисунок 1. Схема проведения экспериментов по нанесению пленки никеля

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2, а представлены зависимости $\phi_{\text{в}}$ и n от величины тока при ионной бомбардировке. Ускоряющее напряжение при этом составляло 1,4 кВ. Ионная бомбардировка приводит к разупорядочению кристаллической структуры приповерхностного слоя GaAs, внедрению ионов аргона, нарушению стехиометрии состава полупроводника в сторону обеднения мышьяком. Вакансии мышьяка действуют как доноры, что приводит к увеличению концентрации электронов, снижению времени их жизни и подвижности. Токотенос в контакте осуществляется посредством туннелирования электронов через сниженный в результате вышеуказанных процессов потенциальный барьер. При токе ионов свыше 45 мкА происходило некоторое увеличение высоты барьера, что может быть связано с увеличением степени аморфизации приповерхностной области арсенида галлия.

На рисунке 2, б представлена зависимость $\phi_{\text{в}}$ и n от величины ускоряющего напряжения при бомбардировке. Ток бомбардирующего пучка при этом составлял 30 мкА.

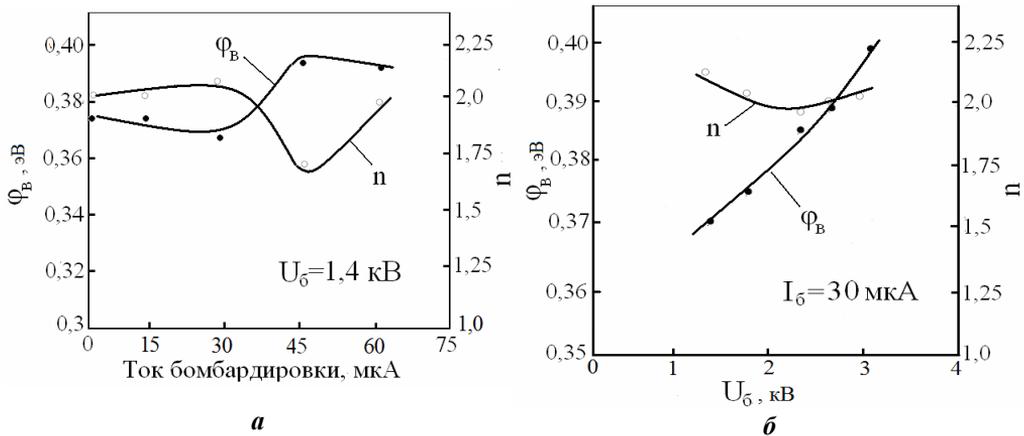


Рисунок 2. Зависимости характеристик гетероструктур Ni/n-n⁺-GaAs от тока ионов (а) и напряжения на аноде (б) при ионной бомбардировке растущей пленки никеля

Установлено, что высота барьера монотонно росла от 0,372 до 0,399 эВ при увеличении ускоряющего напряжения (энергии ионов) с 1,4 до 3,0 кВ. Это также можно объяснить аморфизацией приповерхностного слоя полупроводника на большую глубину. В тоже время коэффициент идеальности практически не изменялся. Высокие значения n обусловлены наличием глубоких состояний, вызванных туннелированием электронов и рекомбинационными механизмами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что энергия ионов аргона, бомбардирующих растущую пленку никеля, оказывает значительное влияние на высоту потенциального барьера гетероструктур Ni/n-n⁺-GaAs. Ионная очистка поверхности полупроводника и бомбардировка пленки металла вызывают генерацию дефектов в приповерхностном слое GaAs, что приводит к снижению Φ_B и росту коэффициента идеальности. Для получения приемлемых электрофизических параметров гетероструктур необходима их последующая термообработка при 723–773 К.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Marinov, M. Effect of ion bombardment on the initial stages of thin film growth/ M. Marinov//Thin Solid Films. – 1977. – V.46. – No 3. – P. 267 – 274.
2. Телеш, Е.В. Ионно-лучевой синтез контактов металл-GaAs с повышенной воспроизводимостью/ Е.В. Телеш // Электроника-инфо. – 2012. – №3 (93). – С. 30–32.
3. Телеш, Е.В. Исследование влияния ионной бомбардировки на толщину переходного слоя контакта Ni/n-GaAs/ Е.В. Телеш // Взаимодействие излучений с твердым телом: ВИТТ-95: Тез. конф. (16 – 19 окт. 1995 г.) / Редкол.: В.М. Анищик (отв. ред.) и др. – Минск, 1995.– С. 96.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ХРОМА В ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ TGS

А. Л. Толстихина¹, Р. В. Гайнутдинов¹, А. К. Лашкова¹, Д. А. Золотов¹,
Б. С. Рошин¹, В. Н. Шут², С. Е. Мозжаров², И. Ф. Кашевич³

¹⁾ *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова*

ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия, e-mail: admir@crys.ras.ru

²⁾ *Витебский государственный технологический институт, Витебск, Беларусь, e-mail: isap@vstu.by*

³⁾ *Витебский государственный университет им. П.М. Машерова, Витебск, Беларусь,
e-mail: kashevich@tut.by*

Путем периодического доращивания затравки кристалла в растворах разного состава получены кристаллы триглицинсульфата, послойно легированные неизоморфной примесью ионов хрома (TGS-TGS+Cr). Впервые методами рентгенофлуоресцентного анализа исследовано пространственное распределение примесного состава кристаллов триглицинсульфата TGS-TGS+Cr с ростовой периодической примесной структурой. Установлено, что примесь в кристалле распределена по синусоидальному закону. Выявлена корреляция образования регулярной доменной структуры и характера распределения примеси для слоистых кристаллов TGS-TGS+Cr. Формирование доменных стенок происходит преимущественно на участках, соответствующих изменению градиента концентрации примеси, причем в местах изменения знака с положительного на отрицательный формируются гладкие стенки, а с отрицательного на положительный – граница доменов имеет изрезанный, неровный контур.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические кристаллы; доменная структура; распределение примеси; рентгеновская микроскопия; зондовая микроскопия.

CHROMIUM IMPURITY DISTRIBUTIONS IN DOPED LAYERED FERROELECTRIC TGS CRYSTALS

A. L. Tolstikhina¹, R. V. Gainutdinov¹, A. K. Lashkova¹, D. A. Zolotov¹,
B. S. Roschin¹, V. N. Shut², S. E. Mozharov², I. F. Kashevich³

¹⁾ *Institute of Crystallography. A. V. Shubnikov Federal Research Center
“Crystallography and Photonics” RAS, Moscow*

²⁾ *Vitebsk State Institute of Technology, Vitebsk, Belarus*

³⁾ *Vitebsk State University P.M. Masherova, Vitebsk, Belarus
Corresponding author: I. F. Kashevich (kashevich@tut.by)*

Triglycine sulfate crystals layer-by-layer doped with a non-isomorphic impurity of chromium ions (TGS-TGS+Cr) were obtained by periodically growing the crystal seed in solutions of different compositions. For the first time, the spatial distribution of the impurity composition of triglycine sulfate TGS-TGS+Cr crystals with a growth periodic impurity structure has been studied by X-ray fluorescence analysis. It is established that the impurity in the crystal is distributed according to a sinusoidal law. A correlation was found between the formation of a regular domain structure and the nature of the impurity distribution for layered TGS-TGS+Cr crystals. The formation of domain walls occurs mainly in

areas corresponding to a change in the impurity concentration gradient, and in places where the sign changes from positive to negative, smooth walls are formed, and from negative to positive, the domain boundary has a rough, uneven contour.

Key words: ferroelectric crystals; domain structure; impurity distribution; X-ray microscopy; scanning probe microscopy.

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия, под влиянием успеха теории полупроводниковых сверхрешеток и квазисинхронизма (ГВГ), сегнетоэлектрическая сверхрешетка стала актуальной темой в материаловедении и фотоэлектронике. Сегнетоэлектрические композиционные сверхрешетки могут состоять из двух видов сегнетоэлектрических материалов или из сегнетоэлектрических и не сегнетоэлектрических материалов, составленных поочередно слой за слоем, образуя так называемые гетероструктуры [1]. Однако большинство из них состоит из материала того же типа, такого как монокристаллы, в котором доменная структура модулируется, например, периодическим внешним воздействием или изменением концентрации легирующих примесей. Сегнетоэлектрические кристаллы со структурой сверхрешетки состоят из модулированных доменов микронного размера, контролируемых современными методами.

Интерес к сегнетоэлектрическим сверхрешеткам лежит не только в области их фундаментальных исследований, но и в практических приложениях. Некоторые из этих сверхрешеток используются в новых оптических и акустических устройствах, совместимых с современной электрооптической технологией.

Принципиальная возможность получать регулярные доменные структуры имеется в любых сегнетоэлектриках, т.к. полидоменная структура более выгодная. Но реально сегнетоэлектрические сверхрешетки с регулярной доменной структурой, которые находят практическое применение в нелинейной оптике, получены на высокотемпературных кристаллах ниобата и танталата лития [2, 3]. Монодоменное состояние может быть вызвано охлаждением кристалла в электрическом поле вдоль полярной оси через точки Кюри до комнатной температуры. Поскольку сегнетоэлектрическая сверхрешетка состоит из 180-дюймовых антипараллельных ламинарных доменов, расположенных регулярно, описанный выше подход не подходит для ее изготовления. Были разработаны различные методы управления доменами в сверхрешеточных материалах во время или после роста, метод полосчатого роста, метод поляризации внешнего электрического поля, бомбардировка электронами и поляризация коронным разрядом. Несмотря на этот прогресс, многие из этих методов остаются полупирическими, в которых механизмы обращения поляризации плохо изучены.

В этом плане создание регулярной доменной ламинарной структуры со 180-градусными доменами на сегнетоэлектрических кристаллах, выращиваемых из растворов почти не проводится, хотя такие кристаллы могут служить как модельными объектами для фундаментальных исследований, так и функциональным материалом для практической реализации.

Целью работы явилось получение слоистых сегнетоэлектрических монокристаллов триглицинсульфата, легированных хромом, и исследование профильного распределения примесей хрома по объему кристаллов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом исследования явились сегнетоэлектрические кристаллы, выращиваемые из растворов, послойно легированные неизоморфной примесью ионов хрома (TGS-TGS+Cr). Формирование слоистой периодической структуры проводилось непосредственно в процессе роста кристалла при последовательном наращивании слоев измененного состава, путем поочередного погружения кристалла в растворы различного состава. При методе периодического погружения появляется возможность получения слоистых структур с достаточно резкими различиями состава в соседних слоях и возможность получения слоев, толщина которых может варьироваться в широких пределах, т.к. она определяется исключительно временем наращивания при заданной скорости роста [4].

Выяснение механизма влияния пространственного изменения состава на доменную структуру и характеристики сегнетоэлектрических кристаллов может быть осуществлено только при условии прецизионного исследования неоднородного распределения примеси по объему кристалла. Несмотря на большое количество развитых современных методик, многие из них оказались неприменимы для исследования в отношении кристаллов TGS-TGS+Cr. Это связано с тем, что в большинстве методов для проведения таких исследований требуется создание высокого вакуума, в котором образцы легированных кристаллов TGS, как показала практика, изменяют окраску, прозрачность, что свидетельствует о нарушении кристаллической структуры.

Проведенный в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) и использование методов зондовой микроскопии позволили получить данные о ширине полос, концентрации примеси и характере профильного распределения примеси в слоистых кристаллах TGS-TGS+Cr.

Распределение примеси в кристаллах контролировалось методами РФА (TGS-TGS+Cr) и рентгеновской топографии (РТ). Для исследования методом РФА использовался дифрактометр «ДРШ» с двумерным детектором. Методом РТ измерения проводились на дифрактометре «ДИТОМ-М» с двумерным детектором, разработанным в ИК РАН. Поверхность образцов изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Prima (НТ-МДТ). Поиск границ полос с примесью и без осуществлялся методами СМП и СЕСМ с использованием кремниевых кантилеверов (НА_FM/Pt, балка В, Tipsnano, Эстония), покрытых Pt, со следующими характеристиками: резонансная частота $f = 140$ кГц, жесткость $k_{tip} = 3.5$ Н/м, радиус закругления острия $R < 30$ нм. Измерения зависимости силы от расстояния проводились в контактном режиме АСМ в центре каждой из полос (легированной и чистой), чтобы исключить влияние возможной диффузии примеси вблизи их границ. Перед измерениями получали исходное топографическое изображение поверхности в прерывисто-контактном режиме, еще свободной от деструкции под воздействием жесткого кантилевера. Затем атомно-силовой микроскоп переключался в контактный режим, и измерялась зависимость силы от расстояния. Для каждой из полос силовые кривые получали в 25 точках поверхности, которые затем усреднялись. Перемещение между точками осуществляли при отсутствии контакта острия кантилевера с поверхностью, чтобы избежать ее разрушения или модификации вследствие жесткого контакта с острием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

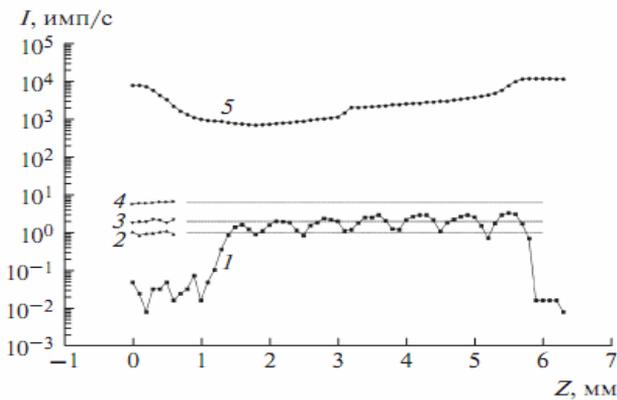


Рисунок 1. Зависимости интенсивностей выхода флуоресцентного излучения линии CrKa (1) и прошедшего сквозь кристалл TGS-TGS+Cr излучения (5) и от вертикального положения кристалла. Зависимости, показанные треугольниками, получены при калибровочных измерениях кристаллов рубина с концентрацией ионов хрома 0.05 (2), 0.12 (3) и 0.7 (4) мас. %.

Пунктиром показаны рассчитанные из калибровочных измерений соответствующие средние значения интенсивности для каждой концентрации.

Z – область измерения, мм

полосы с примесью, минимум – внутри полосы без примеси. Для количественной оценки концентрации примеси в полосчатом кристалле было проведено калибровочное измерение серии образцов кристаллов рубина с известной концентрацией Cr: ~ 0.05, 0.12 и 0.7 мас. % . Оценочная концентрация хрома в полосе TGS+Cr составила 0.12 – 0.14 мас. %, в полосе TGS – 0.04–0.06 мас. %.

Таким образом, РФА в отличие от традиционных методов рентгеновского микроанализа позволяет определить содержание примеси в кристалле с точностью 0.02 мас. %. Эта точность определяется как разбросом экспериментальных значений, так и размером сканирующего рентгеновского пучка.

Проведено сравнение полученных результатов по корреляции распределения примеси и формирования доменных границ с аналогичными процессами создания РДС в высокотемпературных кристаллах ниобата лития (LN) путем модулированного введения примесей иттрия. В работе [5] связь между флуктуациями растворенного вещества и сегнетоэлектрической доменной структурой в кристаллах ниобата лития была выявлена с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрального анализа (EDS) над полосами роста. Было показано, что доменные стенки всегда расположены в местах, где градиент концентраций растворенного вещества Y меняет знак с плюса на минус или наоборот. Причем, границы доменных стенок имеют различный характер, а именно – гладкие и изрезанные в зависимости от смены знака градиента концентрации примеси.

Результаты исследований профильного распределения примеси ионов хрома в кристаллах TGS-TGS+Cr РФА методом представлены на рисунке 1. Расстояние между минимумами на кривой 2 составляет 0.7 мм, что соответствует периодичности полос роста, наблюдаемой в оптическом микроскопе и на рентгенотопографическом изображении. Шаг передвижения рентгеновского пятна по образцу 0.1 мм и его размер 150 мкм по вертикали и 5 мм по горизонтали позволили выявить микроскопическую картину распределения примеси. Максимум концентрации хрома приходится на середину

Аналогичные результаты были получены и для кристаллов TGS-TGS+Cr. Установлено, что примесь в кристалле распределена по синусоидальному закону. Выявлена корреляция образования регулярной доменной структуры и характера распределения примеси для слоистых кристаллов TGS-TGS+Cr. Формирование доменных стенок происходит преимущественно на участках, соответствующих изменению градиента

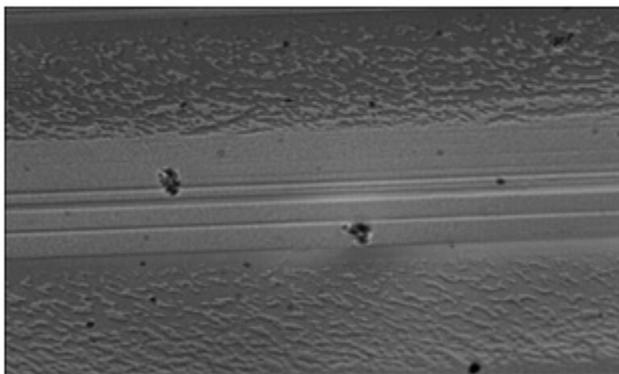


Рисунок 2. Фрагмент доменной структуры кристалла TGS-TGS+Cr с различным типом доменных стенок

концентрации примеси, причем в местах изменения знака с положительного на отрицательный формируются гладкие стенки, а с отрицательного на положительный – граница доменов имеет изрезанный, неровный контур (рисунок 2).

Авторами работы [5] предложен градиентный механизм формирования доменных стенок в слоистых кристаллах, однако до сих пор до конца не выяснен вопрос о корреляции доменной и примесной структуры. Поэтому в дальнейшем планируется провести практическое изучение и теоретические расчеты по влиянию градиента примеси на формирование доменной структуры и разработать рекомендации по получению РДС в сегнетоэлектрических кристаллах, выращиваемых из растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской топографии была проведена оценка степени равномерности вхождения примеси в объеме неоднородных кристаллов TGS-TGS+Cr, а также установлена ширина легированной и чистой полосы. Изучены доменные границы методами оптической и атомной силовой микроскопии. Установлено, что примесь в кристалле распределена по синусоидальному закону. Выявлена корреляция образования регулярной доменной структуры и характера распределения примеси для слоистых кристаллов TGS-TGS+Cr.

Установлено, что формирование доменных стенок происходит преимущественно на участках, соответствующих изменению градиента концентрации примеси, причем в местах изменения знака с положительного на отрицательный формируются гладкие стенки, а с отрицательного на положительный – граница доменов имеет изрезанный, неровный контур.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Лебедев, А.И. Основное состояние и свойства сегнетоэлектрических сверхрешеток на основе кристаллов семейства перовскита/ Лебедев А.И.// Физика твердого тела.- 2010. -Т.52, В.7.- С. 1352–1364.
2. Mantese, J.V. Graded Ferroelectrics, Transpacitors and Transponents/ Mantese, J.V., Alpay S.P.- Springer Science+Business Media, Inc., 2005. — 160 p..
3. Периодическая доменная структура в кристаллах LiNbO₃:Y, выращиваемых методом Чохральского/ Евланова Е.Ф. [и др.] // Физика твердого тела.- 2000. -Т.42, В.9.- С.1678–1681.

4. Формирование регулярной доменной структуры в кристаллах TGS–TGS + CR с профильным распределением примеси / Н. В. Белугина, И. Ф. Кашевич [и др.] // Кристаллография. – 2015. – Т. 60, № 4. – С. 609–615.
5. Fabrication of LiNbO₃ phase gratings by excimer laser ablation through a silica phase mask / Ya-lin Lu, Yan – ging Lu [et al.] // Appl. Phys. Lett.,- 1996.- V.68, 6 May.- P. 2642–2644.

ИНЖЕНЕРИЯ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗЕ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

А. А. Хомич¹, Р. А. Хмельницкий^{1,2}, М. В. Козлова³, Х.-J. Ну⁴, А. В. Хомич¹

-
- ¹⁾ *Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, пл. Введенского, 1, 141190 Фрязино, Россия, e-mail: antares-610@yandex.ru*
- ²⁾ *Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский просп., 53, 117924 Москва, Россия, e-mail: khmelnitskyra@lebedev.ru*
- ³⁾ *Московский государственный университет, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, 119991 Москва, Россия, e-mail: marija-kozlova@yandex.ru*
- ⁴⁾ *Zhejiang University of Technology, 18 Chaowang Rd, Xiacheng District Hangzhou, Zhejiang 310014, People's Republic of China, e-mail: huxj@zjut.edu.cn*

Исследованы спектры фотолюминесценции природных алмазов, имплантированных ионами гелия с набором энергий и доз, обеспечивающих однородное радиационное повреждение в приповерхностном слое алмазов. Показано, что гелий в радиационно-модифицированном алмазе формирует многочисленные дефектные комплексы, проявляющиеся в виде довольно узких линий в спектрах люминесценции и что состав и концентрация этих дефектных центров изменяются при повышении температуры вакуумного отжига образцов. Обнаружено, что наиболее интенсивные линии с максимумами вблизи 536 и 561 нм (HR1 и HR2) имеют различающиеся зависимости от интенсивности возбуждающего излучения, что позволило выделить спектральную форму фононных крыльев полос HR1 и HR2.

Ключевые слова: алмаз; гелий; ионная имплантация; фотолюминесценция; центры окраски.

DEFECT ENGINEERING IN HELIUM IMPLANTED DIAMONDS

A. A. Khomich¹, R. A. Khmelnitsky^{1,2}, M. V. Kozlova³, X.-J. Hu⁴, A. V. Khomich¹

-
- ¹⁾ *Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, pl. Vvedenskogo 1, 141190 Fryazino, Russia, e-mail: antares-610@yandex.ru*
- ²⁾ *Lebedev Physical Institute RAS, Leninskii prospekt 53, 117924 Moscow, Russia, e-mail: khmelnitsky-ra@lebedev.ru*
- ³⁾ *Moscow State University, Leninskie Gory 1, 119991 Moscow, Russia, e-mail: marija-kozlova@yandex.ru*
- ⁴⁾ *Zhejiang University of Technology, 18 Chaowang Rd, Xiacheng District Hangzhou, Zhejiang 310014, People's Republic of China, e-mail: huxj@zjut.edu.cn*
Corresponding author: A. A. Khomich (antares-610@yandex.ru)

The photoluminescence spectra of natural diamonds implanted with helium ions with a set of energies and doses that ensure uniform radiation damage in the near-surface layer of diamonds are studied. It is shown that helium in radiation-modified diamond forms numerous defect complexes, which appear as rather narrow lines in the luminescence spectra, and that the composition and concentration of these defect centers change with an increase in the vacuum annealing temperature of the samples. It was found that the most intense lines with maxima near 536 and 561 nm (HR1 and HR2) have different dependences on the intensity of the exciting radiation, which made it possible to distinguish the spectral shape of the HR1 and HR2 phonon sidebands.

Key words: diamond; helium; ion implantation; photoluminescence; color centers.

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз – кристалл, характеризуемый чрезвычайно прочными межатомными связями. Для него характерны очень малые равновесные параметры растворимости примесей и их коэффициенты диффузии, поэтому использование ионной имплантации как альтернативного метода легирования применительно к алмазу представлялось естественным уже сравнительно давно [1–2]. Высокодозовая ионная имплантация и последующие отжиги обеспечивает фазовый переход 1 рода алмаз-графит. Гелий при энергиях в сотни кэВ как легкий ион, проникающий в алмаз на глубины в сотни нанометров, широко используется для создания алмазных микроструктур для задач микроэлектроники, акустоэлектроники и квантовой электроники. В частности, ионные пучки гелия с высокими флюенсами применяются для формирования проводящих графитизированных межсоединений [3–4]. Применение для этих задач более легкого водорода затруднено из-за его химической активности. Дело в том, что при имплантации ионов изотопов водорода в алмазе наблюдаются блистеринг и островковая графитизация [5].

Интерес к центрам фотолуминесценции, формирующимся в алмазе в результате имплантации гелия, обусловлен также тем, что для формирования наиболее востребованных на сегодняшний день NV-центров применяется облучение алмаза ионами гелия или водорода. При этом предполагалось, что ионы гелия химически инертны и не изменяют ощутимо фотофизические свойства алмазов, создавая при этом на порядок больше вакансий, чем ионы H^+ [6]. Однако и гелий в алмазе оказался химически активным. Впервые это было показано в [7–8], где в спектрах катодолуминесценции имплантированных ионами гелия природных алмазов наблюдались узкие интенсивные линии с максимумами вблизи 536 и 561 нм (HR1 и HR2- от Helium Related). Исследования [8] показали, что кристаллическое поле в решётке алмаза настолько сильно, что даже атомы благородных газов при встраивании в решётку алмаза, теряют свою химическую инертность и образуют ковалентно-связанные дефекты с окружающими атомами, формируя оптически активные центры. Вступление атома инертного газа в химическую связь с атомом кристаллической решётки объяснялось проявлением размерного эффекта – влиянием несоответствия размеров ковалентных радиусов атома примеси и атомов кристаллической решётки на параметры и свойства примесно-дефектных центров.

Центры с бесфононными линиями (БФЛ) на 536 и 561 нм (HR1 и HR2) с низким значением фактора Хуанга-Риса также наблюдались в спектрах электролюминесценции [9] и фотолуминесценции [10–11] осажденных из газовой фазы (chemical vapor deposited – CVD) алмазов, имплантированных ионами гелия. Однако интенсивность

полос в спектрах люминесценции была невысокой, поскольку ионная имплантация выполнялась с фиксированными энергиями (от 1.0 до 1.8 МэВ) и, следовательно, источником люминесценции была узкая область в объеме алмазов. Кроме того, CVD алмазы содержали примесь одиночного азота в состоянии замещения (центры NV, вызывающие интенсивную фотолюминесценцию примерно в том же спектральном диапазоне – БФЛ на 575 нм), что также затрудняло анализ спектров в области полос HR1 и HR2. В [10–11] было подтверждено, что полосы HR1 и HR2 обусловлены гелийсодержащими центрами в алмазах, определены оптимальные дозы имплантации гелия и температуры последующего отжига, а также исследованы спектры возбуждения люминесценции, однако неоптимальные условия ионной имплантации в [9–11] не позволили получить новые данные о строении гелийсодержащих центров в алмазе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Измерения проводились на образцах природного алмаза типа 2a (беспримесных), имплантированных ионами гелия в полиэнергетическом режиме [12]. Было выполнено десять циклов имплантаций с набором энергий (от 24 до 350 кэВ) и доз, обеспечивающих однородное радиационное повреждение в слое толщиной 670 нм с суммарной дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, что соответствовало расчетная концентрация вакансий на уровне $(3-4) \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ по всей области радиационного повреждения. Далее образцы отжигали в печи с графитовыми стенками по 60 мин при каждой температуре в вакууме 10^{-5} Торр. Спектры фотолюминесценции с возбуждением на длинах волн 473 и 488 нм измерялись при комнатной температуре с помощью спектрометра LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon, Франция) в конфокальной конфигурации со спектральным разрешением 0.5 см^{-1} и пространственным разрешением $\sim 1 \text{ мкм}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, а представлены трансформации спектров фотолюминесценции алмаза, имплантированного ионами гелия в полиэнергетическом режиме. Все спектры нормированы по интенсивности алмазной полосы в спектрах комбинационного рассеяния света.

Максимальная интенсивность БФЛ HR1 и HR2 (относительно алмазной линии в спектрах комбинационного рассеяния) наблюдалась после отжига при температуре 950°C , как и в работах [7–8]. Помимо БФЛ HR1 и HR2 в спектрах фотолюминесценции природного алмаза типа Па (беспримесного) после отжигов в диапазоне $600-900^\circ\text{C}$ присутствует по меньшей мере две серии слабоинтенсивных узких полос фотолюминесценции, имеющих близкие по форме зависимости их интенсивностей в зависимости от температуры отжига. Многочисленность полос на рис. 1, б не удивительна, поскольку это характерно для оптических спектров алмазов с довольно высоким уровнем радиационного повреждения [13–14]. Как и в [8], такое обилие близко расположенных полос в спектрах фотолюминесценции мы связываем с малыми размерами гелия, которые могут позволить ему диффундировать в сверхплотной радиационно-разупорядоченной алмазной решетке, создавая различные примесно-дефектные фотоактивные комплексы, в том числе включающие в свою структуру атомы азота [7–8]. Помимо полос, обусловленных гелийсодержащими центрами в спектрах фотолюминесценции (рис. 1) также присутствовали полосы радиационного центра 3Н с бесфононной линией (БФЛ) на 503.4 нм – спаренные междоузлия [15], а после отжига выше 1000°C – примесного центра НЗ с БФЛ на 503.2 нм – спаренный азот с вакансией [15].

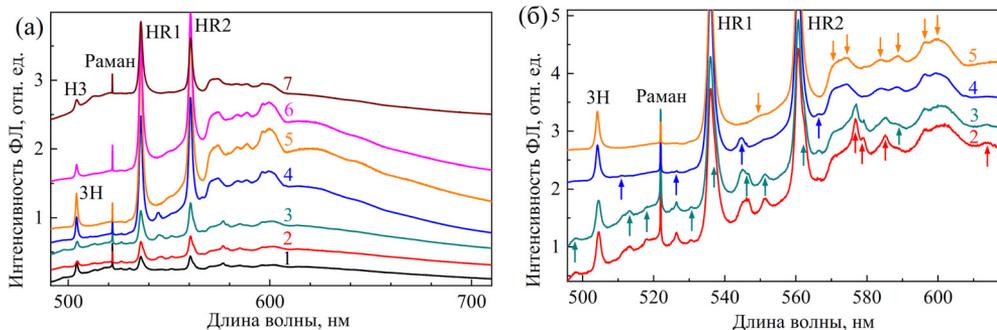


Рисунок 1. Трансформация спектров фотолюминесценции алмаза, имплантированного ионами гелия с суммарной дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в процессе изохронных отжига в вакууме при: (1) 625, (2) 725, (3) 775, (4) 875, (5) 950, (6) 975 и (7) 1040 °С. На (б) стрелками обозначены три группы полос, имеющих близкие по форме зависимости их интенсивностей в зависимости от температуры отжига. Спектры записаны при комнатной температуре с возбуждением на длине волны 488 нм и смещены по вертикали для ясности представления

После отжига при температуре 950 °С одновременно с погасанием полосы 3Н в спектрах люминесценции имплантированных гелием алмазов гаснут узкие полосы, обозначенные на рис. 1, б стрелками зеленого и фиолетового цвета. Судя по температуре отжига, эти две серии полос могут быть обусловлены комплексами гелия и междоузлий.

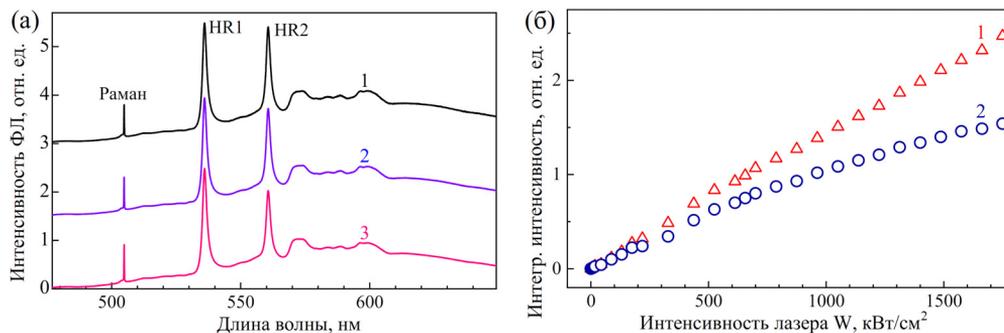


Рисунок 2. (а) Спектры фотолюминесценции имплантированного гелием и отожжённого при 1040 °С природного алмаза, измеренные при различных мощностях лазера: (1) 450, (2) 1150 и (3) 1750 кВт/см². Спектры записаны при комнатной температуре с возбуждением на длине волны 473 нм и смещены по вертикали для ясности представления. (б) Зависимость интегральных интенсивностей фотолюминесценции бесфонных линий для HR1 (1) и HR2 (2) от интенсивности лазерного излучения W_{ex}

Структура полос, наблюдающихся после отжига при температуре выше 900–950 °С в спектрах люминесценции имплантированных гелием алмазов [1–2, 8–10, 15] в целом подобна, однако соотношение амплитуд БФЛ HR1 и HR2 чувствительно к условиям имплантации и условиям возбуждения люминесценции. Воспользовавшись тем, что фотолюминесценция БФЛ HR1 и HR2 демонстрирует различающиеся зависимости от интенсивности возбуждающего излучения (рис. 2, б), мы смогли выделить спектральную форму фоновых крыльев БФЛ HR1 и HR2 (рис. 3, б).

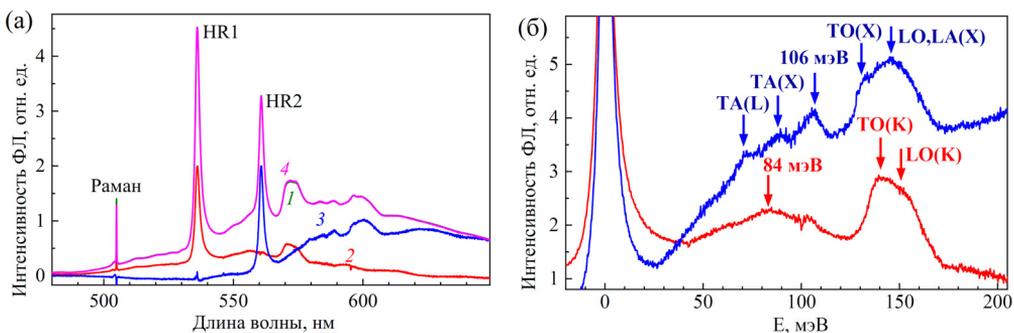


Рисунок 3. (а) Спектры фотолюминесценции имплантированного гелием и отожжённого при 1040 °С природного алмаза (1); нормированные по амплитуде компоненты, соответствующие БФЛ HR1 (2) и HR2 (3); сумма $2.27 \times$ компоненту HR1 + $1.15 \times$ компоненту HR2 (4). (б) Вероятная интерпретация особенностей на фоновом крыле БФЛ HR1 (красный спектр) и БФЛ HR2 (синий спектр). Спектры записаны при комнатной температуре с возбуждением на длине волны 473 нм

Как видно из рис. 3, а, совпадение исходного спектра (1) с суммой обоих компонент (4) практически идеальное. На рис. 3, б приведена вероятная интерпретация спектральных особенностей обеих компонент, которые преимущественно взаимодействуют с разными фононами алмазной решётки – центр HR1 с фононами, относящимися к точке X ($\langle 100 \rangle$), а центр HR2 с фононами, относящимися к точке К ($\langle 110 \rangle$). В спектрах на рис. 3, б отсутствуют особенности вблизи 40–45 мэВ, характерные в алмазе для центров, содержащих в своей структуре вакансию. Заметим, что ранее особенность, соответствующую TO(K) в спектре полосы HR1 (рис. 3, б) относили к полосе HR2, и, на основании энергетического зазора в 43 мэВ [15] предполагали, что в состав гелиевого центра входит вакансия [3]. Наши данные по спектральной форме HR1 и HR2, их термостабильности [16] и зависимости от механических напряжений свидетельствуют в пользу того, что БФЛ HR1 и HR2 относятся к двум различным гелийсодержащим центрам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гелий при ионной имплантации и последующем отжиге формирует в кристаллах алмаза оптически активные центры, проявляющиеся в спектрах фотолюминесценции в диапазоне 500–600 нм узкими линиями с низким значением фактора Хуанга-Риса. Для получения интенсивных линий люминесценции необходимы относительно высокие дозы, полиэнергетический режим имплантации и оптимальная (950–1000 °С) температуры последующего отжига. Обнаружено, что фотолюминесценция БФЛ HR1 и HR2 имеют различающиеся зависимости от интенсивности возбуждающего излучения, что впервые позволило выделить спектральную форму фоновых крыльев БФЛ HR1 и HR2.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Engineering single photon emitters by ion implantation in diamond / B. Naydenov [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 95. – P. 181109.
2. CVD diamond for spintronics / M.L. Markham [et al.] // *Diamond and Related Materials.* – 2011. – Vol. 20, № 2. – P. 134–139.
3. Formation and characterization of graphitized layers in ion-implanted diamond / A.A. Gippius [et al.] // *Diamond and Related Materials.* – 1999. – Vol. 8, № 8–9. – P. 1631–1634.
4. Fabrication and electrical characterization of three-dimensional graphitic microchannels in single crystal diamond / F. Picollo [et al.] // *New J. Phys.* – 2012. – Vol. 14. – P. 053011.
5. Diamond–graphite transformation induced by light ions implantation / A.A. Gippius [et al.] // *Diamond and Related Materials.* – 2003. – Vol. 12, № 3–7. – P. 538–541.
6. Helium ion microscope generated nitrogen-vacancy centres in type Ib diamond / D. McCloskey [et al.] // *Applied Physics Letters.* – 2014. – Vol. 104. – P. 031109.
7. Defects production and interaction in ion-implanted diamond / A.A. Gippius [et al.] // *Physica B+C.* – 1983. – Vol. 116 № 1–3. – P. 187–194.
8. Tkachev V.D. Chemical activity of noble gases in diamond / V.D. Tkachev, A. M. Zaitsev, V. V. Tkachev // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1985. – Vol. 129. – P. 129–133.
9. Electrical stimulation of non-classical photon emission from diamond color centers by means of sub-superficial graphitic electrodes / J. Forneris [et al.] // *Scientific Reports.* – 2015. – Vol. 5. – P. 15901.
10. Creation and characterization of He-related color centers in diamond / J. Forneris [et al.] // *Journal of Luminescence.* – 2016. – Vol. 179. – P. 59–63.
11. Photo-physical properties of He-related color centers in diamond / G. Prestopino [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2017. – Vol. 111. – P. 111105.
12. Mechanical stresses and amorphization of ion-implanted diamond / R.A. Khmel'nitsky [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* – 2013. – Vol. 304. – P. 5–10.
13. Poklonskaya O.N. Raman scattering in a diamond crystal implanted by high-energy nickel ions / O.N. Poklonskaya, A.A. Khomich // *Journal of Applied Spectroscopy.* – 2013. – Vol. 80, № 5. – P. 715–720.
14. Raman scattering in natural diamond crystals implanted with high-energy ions and irradiated with fast neutrons / O.N. Poklonskaya [et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy.* – 2015. – Vol. 81, № 6. – P. 969–977.
15. *Optical Properties of Diamond. A Data Handbook* / A.M. Zaitsev. – Berlin: Springer, 2001. – 502 p.
16. Study of color centers in radiation-modified diamonds / M.V. Kozlova [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2021. – Vol. 2103. – P. 012223.

НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОСТРУКТУРЫ, КВАНТОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ. НАНОЭЛЕКТРОНИКА. ПРИБОРЫ НА КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТАХ

IMPACT OF THE ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL PARAMETERS UPON THE MORPHOLOGY OF ANODIZED ZINC OXIDE

E. V. Monaico¹, G. V. Colibaba²

¹⁾ *National Center for Materials Study and Testing, Technical University of Moldova,
Bd. Stefan cel Mare 168, MD-2004, Chisinau, Republic of Moldova*

²⁾ *Moldova State University, str. A. Mateevici 60, Chisinau MD-2009, Republic of Moldova
Corresponding author: E. V. Monaico (eduard.monaico@cnstm.utm.md)*

The influence of the nature of used electrolyte as well as the applied potential in the anodization process of polar ZnO crystals were studied. Micro- and nanostructures obtained by electrochemical etching of O-face ZnO crystals were investigated by scanning electron microscopy. The morphology selectivity depending on the nature of the electrolyte was demonstrated. For the first time, a columnar ZnO nanostructures obtained by electrochemical etching was reported. The transversal dimensions and their density depend on applied anodization potential. The obtained results will give the possibility for development of semiconductor nanotemplates based on anodized ZnO crystals.

Key words: zinc oxide; anodization; morphology; pyramidal structures, porous, current-voltage curves.

INTRODUCTION

Nowadays, for many concrete applications in electronics, photonics, sensors, the materials and devices at the nano-scale are indispensable. The nanotechnology offers the possibilities to obtain nanomaterials with different morphologies and aspect ratio leading to improved or even completely new material properties due to the high surface area to volume ratio [1]. Zinc oxide (ZnO) is a direct bandgap semiconductor compound ($E_g = 3.37$ eV at $T = 300$ K) and is intensively studied during the last two decades due to its wide band gap, high bond energy (60 meV), high mechanical and thermal stability at room temperatures which make it a perfect candidate for applications in electronics and optoelectronics [2]. A versatility of nanostructures obtained by different deposition approaches was reported [3-6]. The ZnO nanostructures are obtained via bottom-up approaches in which high temperatures, sophisticated electrolytes, activation of the surface leading to the contamination are used.

During the last three decades it was demonstrated that electrochemical etching represents a cost-effective and simple technology for nanostructuring of III-V and II-VI semiconductor compounds in a controlled fashion [7]. Moreover, the environmentally-friendly electrochemical nanostructuring of InP [8], CdSe [9], GaAs [9], and GaN [10] in NaCl-based neutral electrolyte was demonstrated. The electrochemical nanostructuring of ZnO is less studied due to its low chemical stability. Despite this, attempts for nanostructuring of

ZnO on O-face and Zn-face via anodization were reported recently [11]. Accordingly to the reported data, the anodization behavior is different on anodized O-face and Zn-face of polar ZnO. The obtained morphologies are characterized by micro- and nanostructures of pyramidal form on the O-face, and inversed pyramids or tunnels on Zn-face exhibiting a significant enhancement of light emission in the prepared nanostructures. To mention that the form of produced structures corroborates with reported data of wet chemical etching of polar ZnO [12, 13]. The dependence of the morphology from the anodized polar surface also was reported for anodized HVPE grown free-standing GaN substrates [14] and (111) oriented GaAs substrates [9].

The goal of this paper was to investigate the dependence of obtained morphology of anodized ZnO crystals on O-face in different electrolytes and to optimize the applied voltage. A systematic investigation of the morphology and chemical composition were performed by means of scanning electron microscopy.

MATERIALS AND METHODS

ZnO crystals having a hexagonal structure of wurtzite type were grown by chemical vapor transport technique. H_2 (2 atm) + HCl (2 atm) gas mixture was used as a transport agent, growth temperature was 1020 °C, and undercooling was about 50 °C [15]. A post-growth annealing in air at 1000 °C was performed to reduce Zn excess in the grown crystals. This annealing decreases the concentration of intrinsic donor defects (oxygen vacancies and interstitial zinc), and increases the transparency of crystals in a visible spectral range. The concentration of free electrons, estimated from Hall effect measurement, was $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, as reported in [16]. The grown crystals were cut into plates with 1 mm thickness, which were polished with 1 μm diamond paste. These polished plates were etched in an HCl aqueous solution and annealed in air to decrease a damaged layer generated by polishing. The *c* axis of the hexagonal structure was oriented perpendicularly to the plate surface, hence the investigated surface corresponded to [000 $\bar{1}$] (O-face) planes in all cases. The type of the surface was determined by the shape of etch pits, as presented elsewhere.

Anodization of the O-face was carried out in 5% HCl, 1M HNO₃, and K₂Cr₂O₇ (1g K₂Cr₂O₇:10 ml H₂SO₄:100 ml H₂O) aqueous solutions for 2 min, in a potentiostatic mode, under different applied voltages selected based on I-V curves. The anodization of ZnO crystals was carried out in a common two-electrode cell, where the sample served as working electrode as described elsewhere [17]. Briefly, an electrical contact with a conductive silver paste was made on the backside of the samples. From the top side, the sample was pressed by an O-ring to leave a surface with an area of 0.15 cm² exposed to the electrolyte. A mesh with the surface of 6 cm² from platinum wire with 0.5 mm diameter was used as counter electrode. All experiments were performed inside a fume hood at room temperature. A Keithley's Series 2400 Source Measure Unit was used as potentiostat.

A Vega Tescan 5130 MM Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an Oxford Instruments INCA Energy EDX system operated at 20 kV was used to investigate the morphology of anodized ZnO crystals.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1a shows the current-voltage (I-V) curves of the electrochemical dissolution behaviors of O-face ZnO crystals in HCl, HNO₃ and K₂Cr₂O₇ electrolytes. The behavior of polarization curves in HCl and HNO₃ electrolytes is practically the same. At the beginning of anodization, a very low anodic current level flow through the sample till the potential

4 V is reached. In this interval the applied potentials are slower than pore formation potential. With further increase of the applied voltages an exponential increase of the current can be observed reaching a plateau at 8 V in the case of HNO₃ electrolyte.

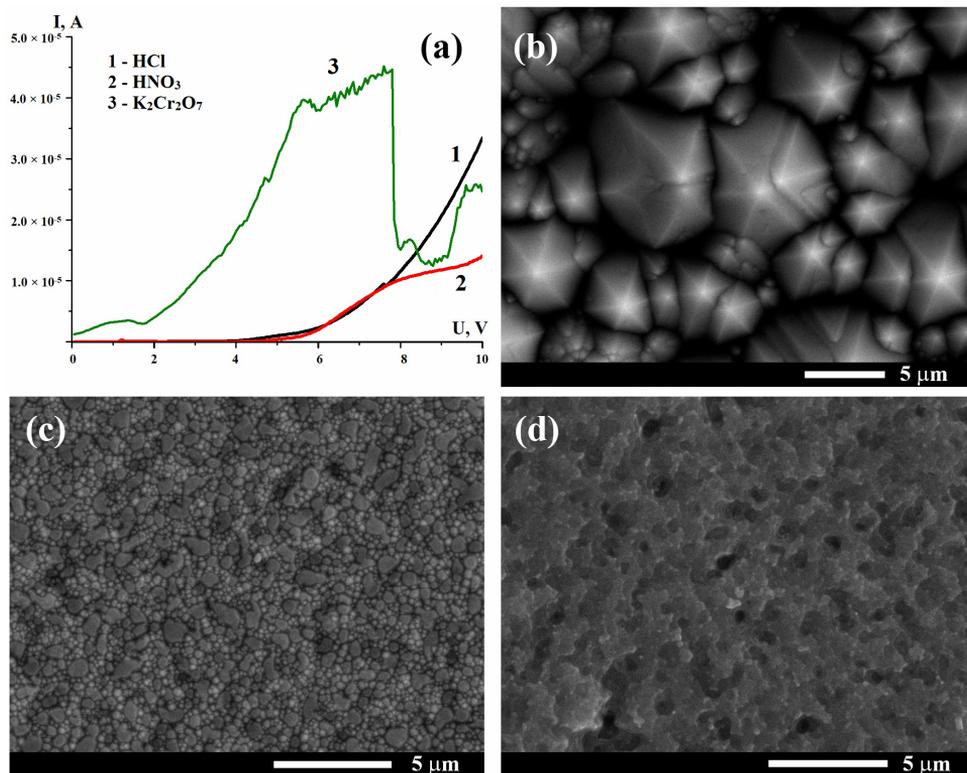


Figure 1. (a) The polarization curves measured with a slope $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ at the beginning of the electrochemical anodization of ZnO substrates on O-faces in different electrolytes. SEM images of anodized O-face ZnO crystals in HCl (b), HNO₃ (c) and K₂Cr₂O₇ (d) electrolytes at applied potential of 5 V

The situation is quite different for K₂Cr₂O₇ electrolyte, where a small current is registered at the beginning of the I-V curve. One can see that with applied low voltages current increase reaching a maximum value at nearly 8 V, the further decrease of the current after the peak is usually explained by the oxide formation making difficult the current flow. At a certain threshold voltage, a reduction of oxide occurs leading to an increase of current. This behavior is characteristic for another III-V and II-VI semiconductor compounds, e.g. InP [8], GaAs [9], CdSe [18]. It is proposed that the anodization of ZnO in a strong oxidizing media can occur via the following chemical reaction $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{ZnO} = \text{Zn}(\text{Cr}_2\text{O}_7) + \text{K}_2\text{O}$. At higher anodization potentials an isotropic electrochemical polishing of ZnO substrates was observed.

For anodization the potentials of 5 V and 8 V was chosen based on the results from the I-V curves and to compare the obtained results with early reported data of anodization in HCl electrolyte [11]. As can see from the Figure 1b, the anodization at 5 V in HCl electrolyte results in formation of microstructures consisting from hexagonal pyramids with a base of 1–5 μm. Anodization in HNO₃ electrolyte results in morphology with submicrometric

islands as can be seen from Figure 1, *c*, while a sponge like morphology is obtained at anodization in $K_2Cr_2O_7$ electrolyte (Figure 1, *d*).

To mention that applied voltage 5 V is close to the pore formation potential estimated at about 3.3 V. In order to investigate the evolution of the morphology at higher applied voltage, the anodization was performed at 8 V. One can see from Figure 2, *a* that the large hexagonal pyramids with a base 10–20 μm are formed for anodization in HCl electrolyte. The obtained results corroborate with previously published results [11]. It is well known that the nature of electrolyte attacks the semiconductor crystals surface in a different way. In our case, the anodization in HNO_3 electrolyte substantially change the obtained morphology. As can be seen from Figure 2, *b*, a columnar morphology is observed rather than hexagonal pyramids, and is reported for the first time for electrochemical etching of ZnO. The ZnO columns possess a diameter from 400 nm up to 1–2 μm and a length about 5 μm as was estimated from the SEM images. At the same time, no essential changes in the morphology occurs during the anodization in $K_2Cr_2O_7$ electrolyte. An increase of etching pits and density of pores at anodization potential 8 V can be observed in Figure 2, *c*. The elemental chemical composition analysis performed before and after electrochemical etching demonstrated stoichiometric composition of the nanostructured ZnO crystals (see Figure 2, *d*).

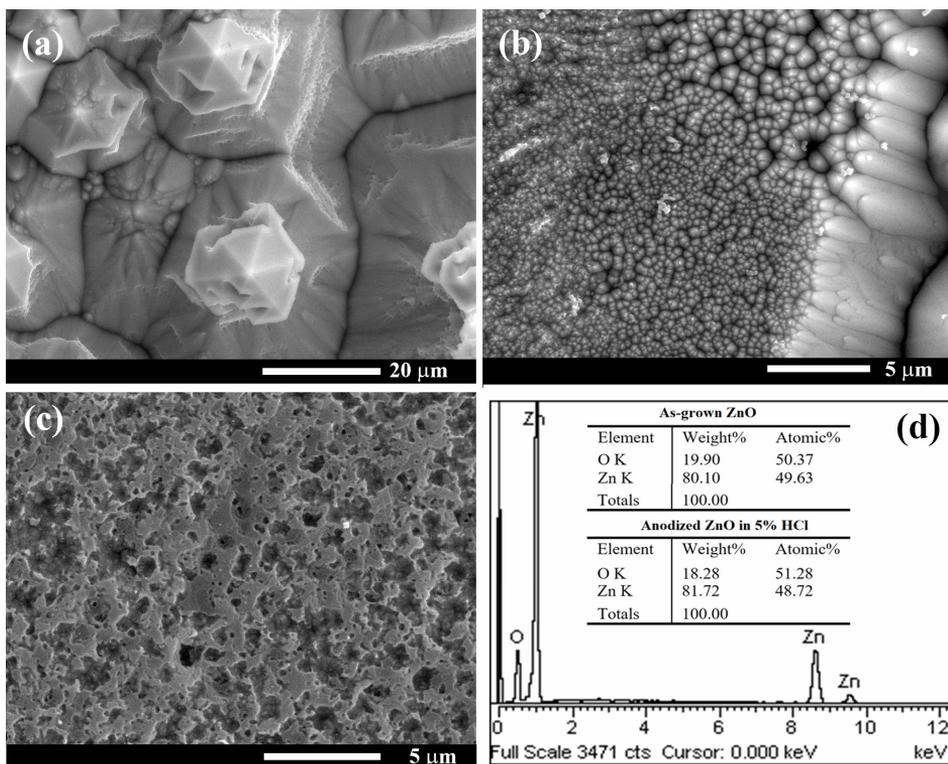


Figure 2. SEM images of anodized O-face ZnO crystals in HCl (*a*), HNO_3 (*b*) and $K_2Cr_2O_7$ (*c*) electrolytes at applied potential of 8 V. (*d*) EDX spectrum and elemental analysis for the as-grown and anodized in HCl electrolyte O-face ZnO crystal

In contrast to O-face, our preliminary results of anodization on Zn-face demonstrated no to strong influence of the nature of electrolyte upon the obtained morphology demonstrat-

ing porous structure like in Figure 2, *c*. Beside this, the formation of hexagonal tunnels, their growth and dissolution at the same time was observed. A further optimization of the electrolyte concentration will be performed for the porous morphology optimization.

CONCLUSIONS

The micro- and nanostructures with controlled morphology of anodized O-face ZnO is demonstrated in a controlled fashion via cost effective and simple technology. As was demonstrated, the nature of electrolyte strongly influences the shape of obtained ZnO nanostructures, while the applied anodization voltage influences their geometrical dimensions and nucleation density. For the first time, a columnar morphology obtained by electrochemical etching in HNO₃ electrolyte was reported. The preliminary results of anodization on Zn-face ZnO showed not so strong influence of the electrolyte upon morphology. In all three electrolytes the hexagonal tunnels were obtained with their subsequently dissolution. The further optimization of the electrolyte concentration will be performed. The chemical composition analysis demonstrated stoichiometric composition of the nanostructured ZnO. An enlargement of the surface after anodization of the ZnO crystals will give the possibilities to increase the area of their application in gas sensors, optoelectronic and photovoltaic.

FUNDING

The authors acknowledge financial support from the Ministry of Education, Culture and Research of Moldova under the Grants #20.80009.5007.16 “Photosensitizers for applications in pharmaceutical medicine and photovoltaics” and #22.80013.5007.4BL “Nano- and hetero-structures based on zinc oxide and A3B5 compounds for optoelectronics, photonics and biosensorics”. E.M. acknowledge financial support for his postdoctoral grant #21.00208.5007.15/PD “Micro- and nano-engineering of semiconductor compounds based on electrochemical technologies for electronic and photonic applications”.

REFERENCES

1. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations / J. Jeevanandam [et al.] // *Beilstein journal of nanotechnology*.— 2018.— V. 9. P. 1050–1074. Doi: <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>.
2. A review on ZnO: Fundamental properties and applications / D.K. Sharma [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. —2022.— V. 49.— P. 3028–3035. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.238>.
3. The effect of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films / E. Bacaksiz [et al.] // *Alloy. Compd.*— 2008.— V. 466.— P. 447–450. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.061>.
4. Synthesis and characterization of multipod, flower-like, and shuttle-like ZnO frameworks in ionic liquids / J. Wang [et al.] // *Mater. Lett.* 2005. — Vol. 59. — P. 1405–1408. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.062>.
5. Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: A new nanomaterial family for nanotechnology / Wang Z.L. // *ACS Nano*.— 2008.— V. 2.— P. 1987–1992. Doi: <https://doi.org/10.1021/nn800631r>.
6. Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review / A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski // *Materials*. — 2014. — V. 7. — P. 2833–2881. doi: <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
7. Porous semiconductor compounds / E. Monaico, I. Tiginyanu, V. Ursaki // *Semicond. Sci. Technol.* — 2020. — 35. — 103001 (63 pp.). Doi: <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab9477>.
8. Ordered arrays of metal nanotubes in semiconductor envelope / I. Tiginyanu, El. Monaico, Ed. Monaico // *Electrochem. Comm.* — 2008. — V.10. — P. 731–734. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.02.02>.

9. Electrochemical nanostructuring of (111) oriented GaAs crystals: from porous structures to nanowires / E.I. Monaico [et al.] // Beilstein J. Nanotechnol. — 2020. — V. 11. — P. 966–975. Doi: <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.81>.
10. Towards uniform electrochemical porosification of bulk HVPE-grown GaN / Ed. Monaico [et al.] // Journal of the Electrochem. Soc.— 2019.— V. 166, № 5. — P. H1–H8. Doi: <https://doi.org/10.1149/2.0251905jes>.
11. Enhanced emission properties of anodized polar ZnO crystals / V. Zalamai [et al.] // Journal of Surface Engineering and Applied Electrochemistry.— 2021.— V. 57, № 1.— P. 117–123. Doi: <https://doi.org/10.3103/S1068375521010166>.
12. Formation of Hexagonal Pyramids and Pits on V-/VI-Polar and III-/II-Polar GaN/ZnO Surfaces by Wet Etching / S.-Ch. Han [et al.] // J. Electrochem. Soc.— 2010.— V. 157.— P. D60–D64. Doi: <https://doi.org/10.1149/1.3253564>.
13. Controlled Etching Behavior of O-Polar and Zn-Polar ZnO Single Crystals / M. Mehta, C. Meier // J. Electrochem. Soc. — 2011. —V. 158.— P. H119–H123. Doi: <https://doi.org/10.1149/1.3519999>.
14. Self-organized three-dimensional nanostructured architectures in bulk GaN generated by spatial modulation of doping. I. Tiginyanu [et al.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2016. — V. 5, № 5. — P. 218–227. Doi: <https://doi.org/10.1149/2.0091605jss>.
15. Halide-hydrogen vapor transport for growth of ZnO single crystals with controllable electrical parameters / G.V. Colibaba // Mater. Sci. Semicond. Process. — 2016. — V. 43. — P. 75–81. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.12.005>.
16. Effects of impurity band in heavily doped ZnO:HCl / G.V. Colibaba [et al.] // Physica B: Condens. Matt. — 2019. — V. 553. — P. 174–181. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.10.031>.
17. Evolution of pore growth in GaAs in transitory anodization regime from one applied voltage to another one / E.I. Monaico [et al.] // Journal of Surface Engineering and Applied Electrochemistry.— 2021.— V. 57, № 2. — P. 165–172. Doi: <https://doi.org/10.3103/S106837552102006X>.
18. Pore Etching in III-V and II-VI Semiconductor Compounds in Neutral Electrolyte / I.M. Tiginyanu [et al.] // Electrochem. Solid-State Lett. — 2007. — V. 10, № 11. — P. D127–D129. Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2771076>.

FABRICATION OF DIAMETER MODULATED GALLIUM ARSENIDE NANOWIRES VIA ANODIZATION

E. I. Monaico

*National Center for Materials Study and Testing, Technical University of Moldova,
Bd. Stefan cel Mare 168, MD-2004, Chisinau, Republic of Moldova
Corresponding author: E. I. Monaico (elena.monaico@cncstm.utm.md)*

In this paper, the technological approach for diameter modulated GaAs nanowires fabrication via electrochemical etching representing simple and cost-effective technology is demonstrated. At optimized applied potential, in the same technological process, the growth of GaAs nanowires oriented perpendicular to the crystal surface occurs. At the same time, simultaneously growing tilted pores penetrate the nanowires resulting in modulation of nanowires along the whole length. In 40 min of anodization the as long as 200 μm nanowires were obtained. A selective modulation of nanowires via anodization at two different applied potentials is demonstrated. The tree-dimensional modulation of diameter will give the possibility to increase the area of their applications.

Key words: gallium arsenide; porous GaAs; electrochemical etching; morphology; current line oriented pores; perforated nanowires.

INTRODUCTION

Gallium arsenide represent an important technological material due to its electrical and optical properties finding in a variety of electronic and optoelectronic at high-speed applications. The reduction of size of the material give rise to enhanced or even new unusual properties. During the two decades a lot of technological approaches were elaborated for low-dimensional materials obtaining. The electrochemical etching proved to be the most cost-effective and simple technology for nanostructuring of III-V and II-VI semiconductor materials [1]. Different morphologies of porous GaAs were reported [2, 3] including the formation of nanowires via anodization [4–7]. The nanostructuring of GaAs via anodization in NaCl based electrolyte proved to be environmentally-friendly approach [7, 8]. It is worth to mention that up to now, no current line oriented pores were reported in anodized GaAs.

To increase the area of GaAs nanowires application a lot of effort have been focused to modulation of diameter along the nanowire length aiming to improve the thermoelectric properties [9] as well as their functionalization with metals [10, 11] or semiconductor materials [12].

The goal of this paper is to demonstrate a simple and cost-effective in one-step approach for diameter modulated GaAs nanowires fabrication.

MATERIALS AND METHODS

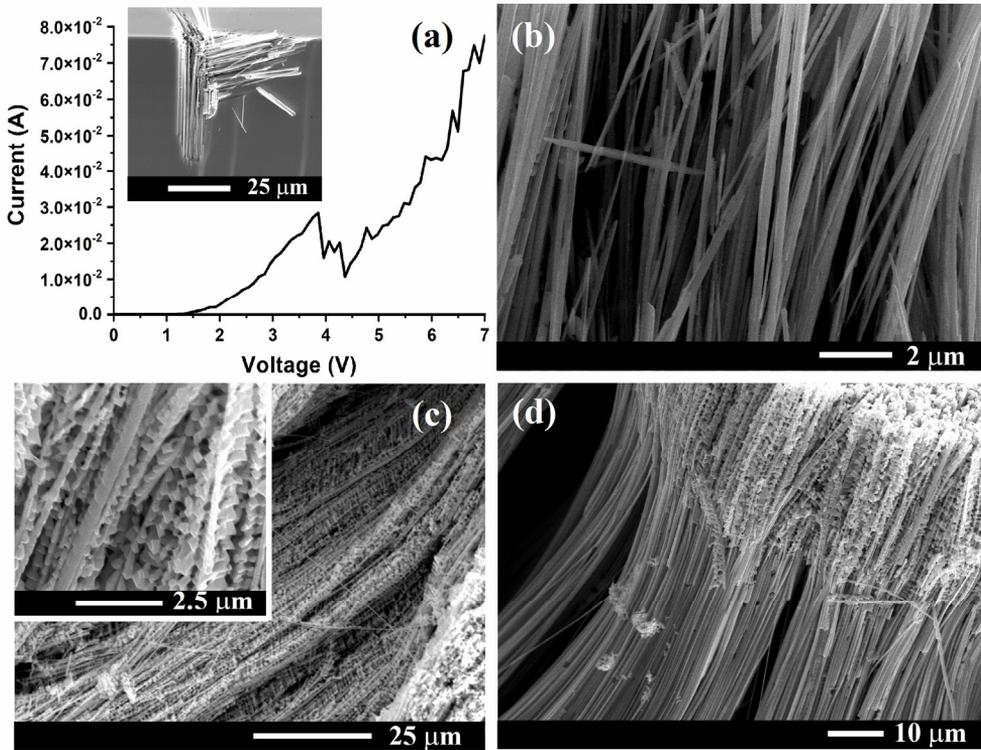
Crystalline 500 μm thick (111)B-oriented n-GaAs substrates with a free electron concentration of $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ were used. The samples were sonicated in acetone for 15 min, cleaned in distilled water and dried. In order to remove the native oxide from the surface, the samples were dipped in a HCl:H₂O solution with ratio (1:3) for 2 min. The anodization of GaAs crystals was carried out in a common two-electrode cell, where the sample served as working electrode. The design of electrochemical cell and description can be found in early published paper [2]. A Keithley's Series 2400 Source Measure Unit was used as potentiostat. The current – voltage polarization curve was measured at a slope scan of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. A Vega Tescan 5130 MM Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an Oxford Instruments INCA Energy EDX system operated at 20 kV was used to investigate the morphology and chemical composition analysis of anodized GaAs crystals.

RESULTS AND DISCUSSION

In Figure 1a the current-voltage (I–V) curve of the electrochemical dissolution behavior of (111)B GaAs substrate is presented. From the I-V curve clearly can be seen that the interval of pore formation in from 2 V up to 5 V followed by exponential increase of the current leading to the electropolishing. The mechanism of pore formation and transition from the porous GaAs structures to nanowire arrays was discussed in early published papers [2,7]. It should be mentioned that in semiconductor compounds three types of pores were reported: crystallographically oriented pores; current line oriented pores; and fractal pores. Up to now, no current line oriented pores were reported for anodized GaAs. The characteristic for GaAs crystallographically oriented pores, in contrast to current line oriented pores, can intersect each other and grow at low applied potentials or current densities.

The inset image in Figure 1a demonstrate the formation of pores during the anodization at applied voltage 2 V that grow perpendicular to the (111)B oriented GaAs surface. As mentioned above, the crystallographically oriented pores can intersect each other and at optimized anodization parameters the formation of GaAs pores occurs concomitantly with

the grow of pores that intersect the primary pores. With the further increase of the applied potential interval 3–4 V the formation of GaAs nanowires with the diameter 200–300 nm occurs (see Figure, *b*). At a certain applied voltage, 4.5 V in our case, a combination of cristo pores aligned perpendicularly to the sample surface and tilted pores intersecting them occurs; similarly to the pores growth from the inset in Figure, *a*. As a result, the diameter modulated nanowires or perforated nanowires are obtained as is presented in Figure, *c*. The anodization process strongly depends upon the applied voltage. Taking into account this behavior, the formation of perforated and smooth GaAs nanowires arrays in the same technological process at two different applied voltages is demonstrated as is presented in Figure, *d*.



(a) The polarization curves measured at the beginning of the electrochemical anodization of (111)B oriented GaAs substrate in 1M HNO₃ electrolyte. The inset in (a) represent SEM image of anodized GaAs at applied potential 2 V. (b) SEM image of anodized GaAs sample at 3 V resulting in formation of nanowires with a smooth wall. (c) SEM image of diameter modulated GaAs nanowires with a length of 200 μm produced at 4.5 V with the enlarged SEM view in the inset. SEM image of anodized GaAs substrate at 4.5 V for 5 min with formation of perforated GaAs nanowires followed by reducing the applied potential to 3 V for smooth nanowires obtaining

CONCLUSIONS

The formation of diameter modulated GaAs nanowires via anodization of (111)B oriented GaAs substrates is demonstrated in a single step process. The morphology and chemical composition were systematically investigated by means of scanning electron microscopy. The approach is based on anodization at optimized applied potential allowing simultaneous growth of pores oriented perpendicular and tilted to the GaAs surface. The key factor allowing to modulate the GaAs nanowire diameter is the feature of crystallographically oriented pores to intersect each other. A selective modulation of nanowires via anodization at two different applied potentials is demonstrated. The three-dimensional modulation of diameter will give the possibility to increase the area of their applications.

FUNDING

The authors acknowledge financial support from the Ministry of Education, Culture and Research of Moldova under the Grant #20.80009.5007.20.

REFERENCES

1. Porous semiconductor compounds / E. Monaico, I. Tiginyanu, V. Ursaki // *Semicond. Sci. Technol.* – 2020. – 35. – 103001 (63 pp.). Doi: <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab9477>.
2. Evolution of pore growth in GaAs in transitory anodization regime from one applied voltage to another one / E.I. Monaico [et al.] // *Journal of Surface Engineering and Applied Electrochemistry.*— 2021.— V. 57, № 2. — P. 165–172. Doi: <https://doi.org/10.3103/S106837552102006X>.
3. Formation of tetrahedron-like pores during anodic etching of (100) oriented n-GaAs / S. Langa [et al.] // *Electrochem. Solid-State Lett.*— 2002.— 5.— P. C14–C17. Doi: <https://doi.org/10.1149/1.1423803>.
4. Electrochemically etched pores and wires on smooth and textured GaAs surfaces / X. Li [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56. – P. 5071–5079. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.084>.
5. High-aspect-ratio vertically aligned GaAs nanowires fabricated by anodic etching / H. Asoh, S. Kotaka, S. Ono // *Mater. Res. Express.* – 2014. – V. 1. – P. 045002 (6 pp). Doi: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/4/045002>.
6. High-aspect-ratio GaAs pores and pillars with triangular cross section / H. Asoh, S. Kotaka, S. Ono // *Electrochem. Commun.* – 2011. – V. 13. – P. 458–461. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.02.020>.
7. Electrochemical nanostructuring of (111) oriented GaAs crystals: from porous structures to nanowires / E.I. Monaico [et al.] // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2020. – V. 11. – P. 966–975. Doi: <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.81>.
8. Pore Etching in III-V and II-VI Semiconductor Compounds in Neutral Electrolyte / I.M. Tiginyanu [et al.] // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2007. – V. 10, № 11. – P. D127–D129. Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2771076>.
9. Impact of nucleation conditions on diameter modulation of GaAs nanowires / S.C. Crawford [et al.] // *Nanotechnology.*— 2015.— V. 26.— P. 225604. Doi: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/22/225604>.
10. Core-Shell GaAs-Fe Nanowire Arrays: Fabrication Using Electrochemical Etching and Deposition and Study of Their Magnetic Properties / E.V. Monaico [et al.] // *Nanomaterials.*— 2022.— V. 12.— P. 1506 (11 pp). <https://doi.org/10.3390/nano12091506>.
11. Magnetic Properties of GaAs/NiFe Coaxial Core-Shell Structures / E.V. Monaico [et al.] // *Materials.*— 2022.— V. 15.— P. 6262 (9 pp). <https://doi.org/10.3390/ma15186262>.
12. Core-shell structures prepared by atomic layer deposition on semiconductor GaAs nanowires / V.V. Ursaki [et al.] // *Crystals.*— 2022.— V. 12.— P. 1145 (10 pp). <https://doi.org/10.3390/cryst12081145>.

ДВОЙНОЙ ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК В СВИНЦОВО-СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ, ЛЕГИРОВАННОМ RuO₂

Г. Абдурахманов¹, Г. С. Вохидова², А. Дехконов¹, М. Турсунов¹, Р. Галиулин¹

¹) Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174 Ташкент, Узбекистан, e-mail: gulmirzo@mail.ru

²) Негосударственное образовательное учреждение Альфаком,
100084 Ташкент, Узбекистан, e-mail: gvokhidova@mail.ru

Исследована температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ и коэффициента термоЭДС $S(T)$ свинцово-силикатного стекла, легированного двуокисью рутения (ЛСС), а также рентгенограммы этих стекол при температурах до 1123 К. Показано, что ЛСС является уникальным материалом, в котором при повышении T от гелиевых до 1100 К последовательно наблюдаются два перехода металл-изолятор. Первый переход изолятор-металл ($T < 700$ К) плавный и после него часто наблюдается «металлическая» проводимость $\rho(T) \sim T^\nu$, $1 \leq \nu \leq 2$, и $S(T) \approx 15\text{--}20$ мкВ/К. Второй переход – металл-изолятор ($700 \text{ К} < T < 1000 \text{ К}$) – резкий, сопровождаемый полупроводниковым состоянием с энергией активации 0,5-1,5 эВ в зависимости от состава стекла, а $S(T)$ возрастает до 1,7 мВ/К. Предполагается, что первый переход обусловлен электрон-фононной связью, приводящей к слиянию примесной зоны с валентной зоной стекла, а второй - структурными переходами нанокристаллов силикатов в стекле. Размеры нанокристаллов, претерпевающих структурные переходы, не превышают 1-2 нм.

Ключевые слова: электрон-фононная связь; нанокристаллы; структурные переходы; электропроводность; термоЭДС; примесная зона; металлическая проводимость.

DOUBLE METAL-DIELECTRIC TRANSITIONS IN THE LEAD-SILICATE GLASS, DOPED BY RuO₂

G. Abdurakhmanov¹, G. Vokhidova², A. Dekhkonov¹, M. Tursunov¹, R. Galiulin¹

¹) National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, 100174 Tashkent, Uzbekistan

²) Non-state educational institution Alfakom, 100084 Tashkent, Uzbekistan
Corresponding author: G. Abdurakhmanov (gulmirzo@mail.ru)

The temperature dependences of electrical resistivity $\rho(T)$ and thermopower $S(T)$ of lead-silicate glass doped by ruthenium dioxide (DLSG) as well as X-ray diffraction patterns up to 1123 K have been investigated. It was found that DLSG is a unique material in which, as T increases from helium to 1000 K, two metal-insulator transitions are successively observed. The first insulator-metal transition ($T < 700$ K) is smooth and followed by “metallic” conductivity $\rho(T) \sim T^\nu$, $1 \leq \nu \leq 2$ and $S(T) \approx 15\text{--}20$ $\mu\text{V/K}$. The second transition - metal-insulator ($700 \text{ K} < T < 1100 \text{ K}$) – is sharp and followed by semiconducting state, having activation energy 0.5–1.5 eV as consequence of glass composition, $S(T)$ increases up to 1.7 mV/K. It is assumed that first transition originated from electron-phonon coupling, which leads to the merging of the impurity band with the glass valence band, while the second one is due to structural transitions of silicate

nanocrystals in glass. The sizes of nanocrystals undergoing structural transitions do not exceed 1–2 nm.

Key words: electron-phonon coupling; nanocrystals; structure transitions; electrical conductivity; thermopower; impurity band; metallic conductivity.

ВВЕДЕНИЕ

Физика переходов металл-диэлектрик в различных материалах и структурах является одним из актуальных и интригующих направлений исследований в современной физике. Эти переходы отличаются многообразием проявлений, могут происходить из-за изменений структуры, состава материала или свойств электронной подсистемы без перестройки в атомной системе, например, переход Андерсона в неупорядоченных материалах. Исследованы такие переходы в кристаллических веществах [1]–[5] и неупорядоченных материалах [6], [7].

Одним из примеров неупорядоченных материалов с электронной проводимостью является свинцово-силикатное стекло, легированное оксидами переходных металлов, в основном двуокисью рутения или рутенатами (далее – ЛСС) [8], [9]. Этот материал хорошо известен в электронике под названием «толсто пленочный резистор». Интересной особенностью электрических свойств ЛСС является температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ [9], на которой последовательно по мере повышения T наблюдаются (i) участок $\rho(T) \sim \exp(T_0 / T)^\zeta$, $\zeta \approx 0.4 \dots 0.8$ с наиболее вероятным значением $\zeta = 0.5$ при низких температурах ($15 \text{ mK} \leq T \leq 50 \text{ K}$) [10]; (ii) минимум $\rho(T)$ при умеренных температурах ($100 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$) [11]; (iii) резкий максимум удельного сопротивления при высоких температурах ($T \approx 900 \dots 1100 \text{ K}$), где $\rho(T)$ возрастает от 2 до 10 раз, а коэффициент термоЭДС S – от +10 $\mu\text{V/K}$ [11] до +100...1700 $\mu\text{V/K}$ [12]. Между этими экстремумами может наблюдаться «металлический» участок, где удельное сопротивление меняется как $\rho(T) \sim T^\nu$ ($1 \leq \nu \leq 2$) [13]–[15], а коэффициент термоЭДС S составляет около +10 $\mu\text{V/K}$ и почти не меняется (металлическая проводимость) [16], [17].

Ниже будут рассмотрены экспериментальные результаты, показывающие, что появление металлического состояния и экстремумов $\rho(T)$ обусловлены главным образом свойствами самого стекла, а легирование позволяет этим свойствам проявиться четче.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы ЛСС были изготовлены по стандартной толсто пленочной технологии на подложке из 96%- Al_2O_3 и имели размеры 10×5 мм при толщине около 25 μm . На подложку предварительно наносились контакты из серебряносодержащей пасты ПП-1. После спекания (длительность $\tau = 10$ мин при температуре $T_f = 1123 \text{ K}$, общая продолжительность 60 мин) получалась монолитная стекловидная пленка толщиной около 25 μm , в которой распределены остатки частиц лигатуры (оценки предела растворимости RuO_2 в свинцово-силикатном стекле у разных исследователей сильно различаются от 10^{-4} до 7 масс. % [18]–[20]).

Порошки RuO_2 получали термическим разложением рутения гидрооксихлорида $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ на воздухе при температуре 1100 K в течение 2 часов (с промежуточным измельчением).

Отметим, что такие образцы ЛСС можно считать объемными, так как длина свободного пробега дырок не превышает 1 μm [11].

С другой стороны, корунд не имеет структурных переходов в области температур 700–1100 К, где наблюдается резкий максимум $\rho(T)$ ЛСС.

Были исследованы стекла А (состав в вес %): SiO₂ – 33; PbO – 67; В (SiO₂ – 27; PbO – 67; BaO – 4; MgO – 2) и марки 279-2.

В зависимости от содержания лигатуры ρ ЛСС меняется от 10^{-2} до 10^9 Ом·см, причем стекло Б после легирования показывало примерно на 3 порядка меньшее значение ρ , а 279-2 – на порядок большее, чем стекло А (в исходном стекле А $\rho > 10^{16}$ Ом·см).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассеяние рентгеновских лучей в порошках исходного стекла показывает [21], что в нем существуют области когерентного рассеяния с размерами 0,8–1 нм в соответствии с формулой Шерера [22]. После легирования эти области увеличиваются до 1,6–2 нм.

Температурная зависимость сопротивления $R(T)$ легированного стекла А (рис. 1), содержащего 16 и 30 вес% RuO₂ обнаруживает минимум около 550 К и максимум около 890 К. Начало резкого роста сопротивления соответствует структурным переходам в нанокристаллах [23].

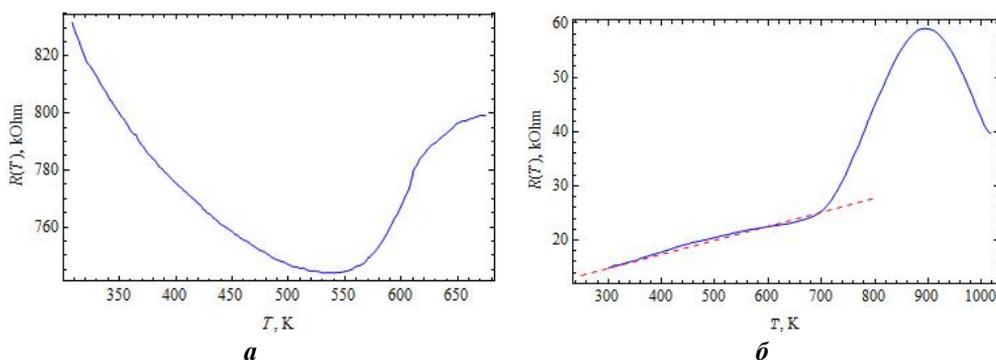


Рисунок 1. Температурная зависимость сопротивления ЛСС (стекло А) с содержанием RuO₂ (масс%): 16 (а) и 30 (б). Прямая линия – функция $R(T) = 7,01 + 0,0259T$

ЛСС на основе стекла Б (плотность 4 г/см³), содержащее 50 вес% RuO₂ (плотность 7,95 г/см³), находится за порогом протекания (около 30 масс % RuO₂) и поэтому проводимость по стеклу подавлена, структурные переходы нанокристаллов не проявляются (рис. 2, б).

Из рис. 3, б видно, что введение 4 вес % Al₂O₃ вместо PbO в стекле А подавляет структурные переходы в нанокристаллах и максимум $R(T)$ проявляется слабо. Это хорошо согласуется с тем, что Al₂O₃ в силикатных стеклах препятствует кристаллизации [24].

Положение минимума $R(T)$ зависит от уровня и режима легирования, сдвигаясь к низким температурам при увеличении содержания RuO₂ или температуры легирования T_f (т. е. при повышении проводимости ЛСС). Повторная термообработка при температуре около T_f оказывает на положение минимума такое же влияние, как и повышение T_f (рис. 3).

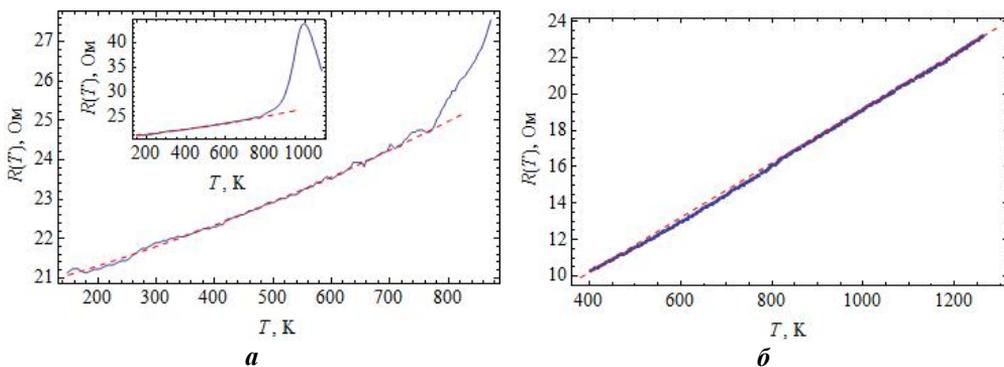


Рисунок 2. Температурная зависимость сопротивления ЛСС (стекло Б), содержащего RuO_2 (масс %): 20 (а) и 50 (б). Во вставке – то же с охватом максимума.
 Пунктирная линия – функция $R(T) = 20,46 - 3764 \cdot 10^{-6} T + 2,345 \cdot 10^{-6} T^2$ (а) и $R(T) = 4,209 + 0,015 T$ (б)

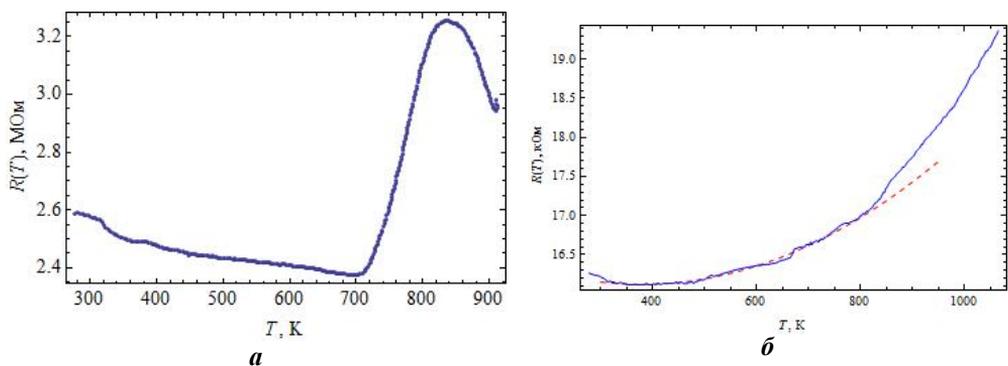


Рисунок 3. Температурная зависимость сопротивления ЛСС (стекло 279-2) с 15 масс % RuO_2 (а) и влияние 4 масс % Al_2O_3 на структурный переход в стекле А (рис. 1а).
 Пунктирная линия – функция $R(T) = 16,81 - 0,00365 T + 4,82 \cdot 10^{-6} T^2$

В [12] было показано, что наличие нанокристаллов в стекле, играющих роль центров локализации, и создание узкой примесной зоны вследствие легирования приводят к одновременному действию прыжкового и термоактивационного механизмов проводимости. Поэтому электропроводность ЛСС при низких температурах меняется как

$$\sigma(T) \sim \exp[-(T_0 / T)^\zeta], \quad (1)$$

$\zeta \approx 0.4 \dots 0.8$ с наиболее вероятным значением $\zeta = 0.5$, что подтверждается экспериментом [10]. При этом учтено, что ширина энергетической щели между примесной зоной и валентной зоной стекла может уменьшаться с ростом температуры [12] из-за электрон-фононной связи [25], и при некоторой температуре

$$T_m = \frac{\langle \hbar \omega \rangle}{k \ln(1 + 2\xi \langle \hbar \omega \rangle / E_G(0))}, \quad (2)$$

энергетическая щель между примесной подзоной и валентной зоной стекла исчезает (рис. 3), и образуется единая частично заполненная зона, как в нормальных металлах. Уровень Ферми E_F оказывается в валентной зоне стекла – ЛСС превращается в “металл”.

Из рис. 1–3 видно также влияние состава стекла на начало структурных переходов – в стекле 279-2 со сложным составом эти переходы начинаются около 700 К, тогда как в стекле Б – около 800 К.

Другим следствием из этих рисунков является то, что максимум $R(T)$ обусловлен именно стеклом, а не RuO_2 – при высоком содержании последнего максимум практически исчезает (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Наличие нанокристаллов в силикатном стекле и образование примесной зоны в процессе легирования превращают стекло в систему, где последовательно наблюдаются переходы изолятор-металл (из-за перестройки энергетических уровней без изменений структуры) и металл-изолятор (из-за структурных переходов в нанокристаллах).

2. Температура начала структурных переходов в нанокристаллах подвержена влиянию состава стекла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства инновационного развития Узбекистана (гранты БФ-2-017 и Uzb-Ind-2021-78).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. N. F. Mott. Metal-Insulator Transitions. 2^ded. London-New York-Philadelphia, Taylor and Francis, 1990.
2. V. Dobrosavljević. Introduction to Metal-Insulator Transitions. Oxford University Press, 2011. arXiv:1112.6166v1 [cond-mat.str-el] 28 Dec 2011.
3. J. G. Vale. The nature of the metal-insulator transition in 5d transition metal oxides. PhD Thesis, London's Global University, London, 2016.
4. P. P. Edwards, Johnston R. L., C. N. R. Rao, D. P. Tunstall and F. Hensel (1998) Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 356, 5-22. doi: 10.1098/rsta.1998.0146.
5. M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura (1998) Rev. Mod. Phys. 70 (4) 1039–1263. Doi: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.70.1039>.
6. C. Villagonzalo, R. A. Römer, M. Schreiber and A. MacKinnon (2000) Phys.Rev.B62(24) 2000-II, 16446–16452. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.16446>.
7. P. Henseler. Interplay of Anderson Localization and Strong Interactions in Disordered Systems. PhD Thesis. Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, Bonn, 2009. <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5N-20400>.
8. Printed films: materials science and applications in sensors, electronics and photonics. M. Prudenziati and J. Hormadaly (Eds.). Woodhead Publishing, 2012.
9. G. Aburakhmanov. Electrical Conduction in Doped Silicate Glass (Thick Film Resistors). Ch. 6 in: New Insights into Physical Sciences. V. 4, 47-71 (2020). BPI, 2020. DOI: 10.9734/bpi/nips/v4.
10. W. Schoepe (1990) Physica B 165&166, 299–300.
11. G. E. Pike and C. H. Seager (1977) J. Appl. Phys. 48(12) 5152–5169.
12. G. Aburakhmanov (2014) WJCM. 4 (3), 166-178. DOI: 10.4236/wjcm.2014.43021.
13. K. Bobran, A. Kusy, A. W. Stadler and G. Wilczynski (1995) Int. J. Electronics 78, 113.
14. A. Kusy, A. W. Stadler, K. Mlechno et al., (1999) Ann. Phys. (Leipzig), 8, 507.
15. Kusy (1997) Physica B240, 226.
16. M. Prudenziati and A. Cattaneo (1976) Electrocomp. Sci. Technol. 3 181-193.
17. G. Aburakhmanov (2011) American J. Materials Sci. 1(1) 12-17. DOI: 10.5923/j.materials.20110101.01.
18. P. Palanisamy, D. H. R. Sarma, R. W. Vest (1989) J. Amer. Ceramic Soc. 72 (9), 1755–1756.
19. H. D. Schreiber, F. A. Settle, Jr. P. L. Jamison, J. P. Eckenrode and G. W. Headley (1986) J. Less-Common Metals. 115 (1) 145–154.
20. K. Adachi, S. Iida, K. Hayashi (1994) J. Mater. Res. 9 (7) 1866-1878.
21. G. Aburakhmanov (2011) WJCM 1 (2), 19-23. DOI: 10.4236/wjcm.2011.12004.

22. V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, 2005.
23. G. Aburakhmanov, N. G. Abdurakhmanova (2005) *Phys. Stat. Sol.(a)* 202(9) 1799–1802.
24. А.А. Аппен. *Химия стекла*. Изд-во Химия, Ленинград, 1974.
25. K. P. O'Donnell and X. Chen (1991) *Appl. Phys. Lett.* 58 (25) 2924–2926.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДВУХСЛОЙНОГО ГРАФЕНА И ДРУГИХ 2D-МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СИСТЕМЫ NANODEV

И. И. Абрамов, В. А. Лабунов, Н. В. Коломейцева, И. Ю. Щербак

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

В докладе рассмотрено моделирование полевых графеновых транзисторов на двухслойном графене и гетероструктур на основе 2D-материалов с вертикальным транспортом. Для моделирования транзисторов на двухслойном графене в квантовой диффузионно-дрейфовой модели использовался предложенный метод расчета квантовой емкости. Приведены результаты моделирования вольт-амперных характеристик (ВАХ) резонансно-туннельных диодов (РТД) на основе GaN/AlGaN с вертикальным транспортом с использованием предложенной комбинированной модели. Модель основана на численном решении уравнений Шредингера и Пуассона в активной области прибора. Рассмотрены случаи барьеров AlGaN различной толщины и различных ширин GaN квантовой ямы. Все расчеты проведены с помощью системы моделирования нанoeлектронных приборов NANODEV, разрабатываемой в БГУИР с 1995 года.

Ключевые слова: двухслойный графен; 2D-материалы; моделирование; полевой графеновый транзистор; гетероструктура с вертикальным транспортом.

SIMULATION OF DEVICE STRUCTURES BASED ON BILAYER GRAPHENE AND OTHER 2D-MATERIALS WITH THE USE OF SYSTEM NANODEV

I. I. Abramov, V. A. Labunov, N. V. Kalameitsava, 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)*

In the paper simulation of field-effect transistors based on bilayer graphene and heterostructures based on 2D-materials with vertical transport has been carried out. The proposed method for calculating the quantum capacitance was used to simulate transistors based on two-layer graphene in the quantum diffusion-drift model. The report presents the simulation results of IV-characteristics of resonant tunneling diodes (RTDs) based on GaN/AlGaN with vertical transport using the proposed numerical combined model. The model is based on the numerical solution of the Schrodinger and Poisson equations in the

active region of the device. Cases with AlGa_N barriers of various thicknesses and Ga_N quantum wells of various widths are considered. All calculations were carried out using the NANODEV nanoelectronic devices simulation system, which has been developed at BSUIR since 1995.

Key words: bilayer grapheme; 2D-materials; simulation; modeling; graphene field-effect transistor; heterostructures with vertical transport.

ВВЕДЕНИЕ

Графен рассматривается как перспективный материал для изготовления канала в полевых графеновых транзисторах (ПГТ) вследствие высокой скорости носителей и скорости насыщения в нем. Однако применение ПГТ было ограничено несколькими факторами, в частности, сравнительно высокой проводимостью стока вследствие нулевой запрещенной зоны, высоким контактным сопротивлением графен/металл. Улучшенные характеристики ПГТ были получены рядом исследователей при использовании в качестве канала двухслойного графена. При приложении вертикального электрического поля происходит открытие настраиваемой запрещенной зоны в канале прибора.

Нитриды третьей группы считаются одними из самых перспективных материалов для микроэлектронной промышленности. Нитрид галлия, в частности, используется для изготовления оптических приборов в видимой коротковолновой и УФ-области. Гетероструктуры Ga_N/AlGa_N перспективны для высокоомощных и высокочастотных усилителей. Благодаря большому разрыву зоны проводимости (1,75 эВ между Al_N и Ga_N) и высокой энергии LO-фононов (92 мэВ для Ga_N), нитриды третьей группы могут использоваться в квантовых каскадных лазерах, которые могут функционировать при комнатной температуре в терагерцовом диапазоне частот. В связи с изложенным, перед исследователями стоит задача разработки адекватных численных моделей, подходящих для расчета ВАХ указанных приборов.

МОДЕЛИ

Исследование полевых транзисторов на двухслойном графене было проведено с помощью квантовой диффузионно-дрейфовой модели [1–3], представляющей собой комбинацию физико-топологической и электрической моделей [4]. В модифицированной модели применен предложенный метод расчета квантовой емкости в ПГТ на двухслойном графене. Полевой транзистор представляется в виде электрической схемы, на основе которой согласно законам Кирхгофа записываются уравнения для нахождения электростатического потенциала. На электрической схеме двухслойный графен, который используется в качестве токопроводящего канала транзистора, представляется в виде квантовой емкости. Путем аппроксимаций получено уравнение, имеющее существенное отличие от аналогичного уравнения для полевых транзисторов на монослойном графене. Рассмотрено три случая для нахождения коэффициента α при квантовой емкости в зависимости от приложенных смещений, а, следовательно, и от ширины запрещенной зоны. Далее на основе электростатического потенциала проводится расчет выходных характеристик ПГТ. Также рассмотрены три случая, учитывающие токоперенос электронами, дырками, и одновременно электронами и дырками.

Также рассмотрено моделирование гетероструктур на основе 2D-материалов с вертикальным транспортом с использованием модели, основанной на самосогласо-

ванном решении уравнений Шредингера и Пуассона [5–7]. Проведено исследование влияния уровня Ферми на вольт-амперные характеристики РТД на двухбарьерной гетероструктуре $\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$ и исследование влияния размеров активных областей на вольт-амперные характеристики РТД на двухбарьерной гетероструктуре GaN/AlGaN .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведен расчет выходных характеристик ПГТ на двухслойном графене [8]. При расчетах использовались следующие параметры исследуемой структуры прибора: длина канала 12 мкм, ширина канала 60 мкм, толщина верхнего подзатворного диэлектрика 25 нм (Al_2O_3) и его диэлектрическая проницаемость $9,1\epsilon_0$, толщина нижнего подзатворного диэлектрика 85 нм (SiO_2) и его диэлектрическая проницаемость $3,9\epsilon_0$, сопротивление на стоке 200 Ом, сопротивление на истоке 200 Ом, температура окружающей среды 300 К.

На рис. 1 показаны выходные характеристики исследуемого прибора при фиксированном напряжении на верхнем затворе -3 В и различных напряжениях на нижнем затворе. Кривая 1 соответствует напряжению -60 В, кривая 2 – напряжению -40 В, кривая 3 – напряжению 0 В. Полученные результаты качественно согласуются с результатами экспериментальных данных работы [8].

Также проведены расчеты вольт-амперных характеристик РТД на гетероструктурах с вертикальным транспортом на основе материальной системы $\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$. При расчетах были использованы следующие параметры: высота потенциальных барьеров в исследуемой структуре $3,3$ эВ (SiO_2) [9], ширина барьеров $1,7$ нм, ширина квантовой ямы (MoS_2) $3,6$ нм, что соответствует 6 слоям MoS_2 [10], диэлектрическая проницаемость SiO_2 $3,9\epsilon_0$, диэлектрическая проницаемость MoS_2 $7,2\epsilon_0$. Приконтактные области MoS_2 протяженностью $20,0$ нм легированы донорной примесью.

На рис. 2 показаны вольт-амперные характеристики РТД на гетероструктуре $\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$ рассчитанные с помощью модели [7] модифицированной для случая РТД на гетероструктурах с вертикальным транспортом при различных значениях уровня Ферми.

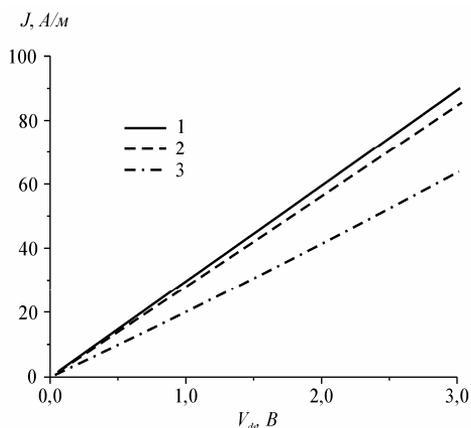


Рисунок 1. Выходные характеристики ПГТ на основе двухслойного графена при различных напряжениях на нижнем затворе:

1 – $V_{bg} = -60$ В; 2 – $V_{bg} = -40$ В;
3 – $V_{bg} = 0$ В

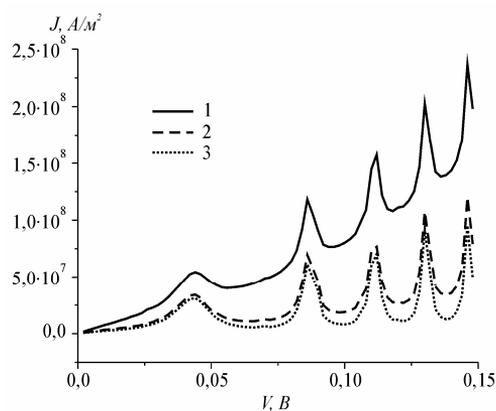


Рисунок 2. Вольт-амперные характеристики РТД на двухбарьерной гетероструктуре $\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$ с вертикальным транспортом при различных значениях уровня Ферми:

1 – $E_F = 2,55$ эВ; 2 – $E_F = 2,50$ эВ;
3 – $E_F = 2,45$ эВ

Кривая 1 соответствует значению 2,55 эВ, кривая 2 – значению 2,50 эВ, кривая 3 – значению 2,45 эВ. При значениях уровня Ферми выше 2,55 эВ пиковые токи становятся маловыраженными.

Рассмотрен РТД на гетероструктуре GaN/AlGaN, который состоит из активной области квантовой ямы из нелегированного GaN шириной 1 нм, которая ограничена барьерами из $Al_{0,4}Ga_{0,6}N$, толщина которых варьируется от $BW = 0,5$ нм до $BW = 2$ нм с шагом 0,5 нм. Активная область прибора отделена от легированных контактов из n^+ -GaN спейсерными слоями из нелегированного GaN толщиной 5 нм. Проведен анализ влияния толщины барьеров. На рис. 3 приведены результаты расчета ВАХ такого РТД. Видно, что ВАХ чувствительна к изменению размеров барьеров. Плотности тока пика и долины уменьшаются, а контрастность ВАХ увеличивается по мере увеличения размеров барьеров.

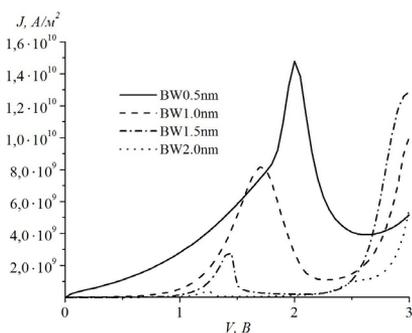


Рисунок 3. Расчеты ВАХ РТД на гетероструктуре GaN/Al_{0,4}Ga_{0,6}N для случаев с различной толщиной барьеров

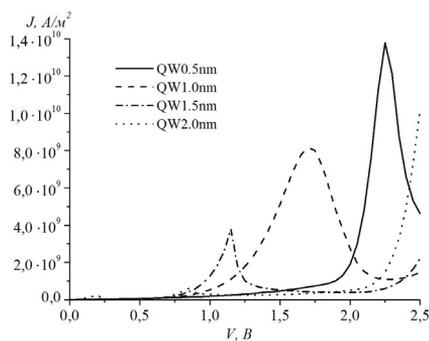


Рисунок 4. Расчеты ВАХ РТД на гетероструктуре GaN/Al_{0,4}Ga_{0,6}N для случаев с различной шириной квантовой ямы

Был проведен анализ влияния ширины квантовой ямы аналогичного РТД на гетероструктуре GaN/AlGaN. В этом случае толщина барьеров $Al_{0,4}Ga_{0,6}N$ равна 1 нм, а ширина квантовой ямы GaN варьируется от $QW = 0,5$ нм до $QW = 2$ нм с шагом 0,5 нм. Результаты расчета на рис. 4 показывают, что плотности тока пика и долины уменьшаются, а контрастность ВАХ увеличивается по мере увеличения размеров барьеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная модель ПГТ на двухслойном графене позволяет рассчитывать электростатический потенциал в канале исследуемого прибора, ширину запрещенной зоны, открываемую в графене при приложении вертикального электрического поля, а также его электрические характеристики в зависимости от различных параметров, а именно: геометрических параметров структуры, температуры окружающей среды, параметров материалов и приложенных смещений. Рассчитаны вольт-амперные характеристики двухзатворного ПГТ на двухслойном графене.

С помощью программы, реализующей модель РТД на вертикальных гетероструктурах на основе двумерных материалов, проведено моделирование РТД на материальной системе SiO_2/MoS_2 . Также проведено исследование влияния различных фак-

торов на характеристики РТД на основе GaN/AlGaN. Полученные результаты показывают, что ВАХ чувствительна как к изменению размеров барьеров, так и ширины квантовой ямы. Предложенную модель можно использовать для подбора оптимальной структуры РТД с вертикальным транспортом. Программы, реализующие эту модель и модель ПГТ включены в систему моделирования наноэлектронных устройств NANODEV [11].

Работа подготовлена по результатам исследования, проведенного в рамках Государственных программ научных исследований Республики Беларусь "Конвергенция" и "Микроэлектроника".

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. 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.
2. Quantum drift-diffusion models for dual-gate field-effect transistors based on mono- and bilayer graphene / I. I. Abramov [et al.] // Proc. of SPIE. — 2022. — V. 12157. — P. 121570X (6 pp.).
3. Влияние диэлектриков затворов полевых графеновых транзисторов на вольт-амперные характеристики / И. И. Абрамов [и др.] // Микроэлектроника. — 2021. — Т. 50, № 2. — С. 127—134.
4. Абрамов, И. И. Основы моделирования элементов микро- и наноэлектроники. / И. И. Абрамов. — Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016. — 444 с.
5. 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. Simulation of graphene field-effect transistors and resonant tunneling diodes based on carbon nanomaterials / I. I. Abramov [et al.] // Proc. of SPIE. — 2019. — V. 11022. — P. 110220F (11 pp.).
7. Simulation of various nanoelectronic devices based on 2D materials / I. I. Abramov [et al.] // Proc. of SPIE. — 2022. — V. 12157. — P. 121570U (9 pp.).
8. Enhanced intrinsic voltage gain in artificially stacked bilayer CVD graphene field effect transistors / H. Pandey [et al.] // Ann. Phys. (Berlin). — 2017. — P. 1700106 (9 pp.).
9. Band offset and negative compressibility in Graphene-MoS₂ heterostructures / S. Larentis [et al.] // Nanoletters. — 2014. — Vol. 14. — P. 2039—2045.
10. Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk / A. Laturia // Nature. 2D Materials and Applications. — 2018. — Vol. 4, N 28. P. 1—6. <https://doi.org/10.1038/s41699-020-00163-3>.
11. A nanoelectronic device simulation software system NANODEV: New opportunities / I. I. Abramov [et al.] // Proc. of SPIE. — 2010. — Vol. 7521. — P. 75211E1 (11 pp.).

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОНО- И БИСЛОЕВ ТРИКЛИННОГО ДИСУЛЬФИДА РЕНИЯ

А. В. Баглов^{1,2}, Л. С. Хорошко^{1,2}

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

²⁾ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: khoroshko@bsu.by

Методами из первых принципов в приближении локальной плотности исследована электронная структура моно- и бислоев триклинного дисульфида рения. Показа-

но, что при переходе к монослою ширина запрещенной зоны увеличивается на 0,21 эВ до 1,47 эВ вследствие влияния квантового размерного эффекта. Моно- и бислою дисульфида рения перспективны для создания гетероструктур и элементной базы стрейнтроники.

Ключевые слова: дихалькогениды тугоплавких металлов; рений; дисульфид рения; методы из первых принципов.

ELECTRONIC STRUCTURE OF MONO- AND BILAYERS OF TRICLINIC RHENIUM DISULPHIDE

A. V. Baglov^{1,2}, L. S. Khoroshko^{1,2}

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,*

²⁾ *Belarusian State University Informatics and Radioelectronics, P. Browka str. 4, 220013 Minsk, Belarus*
Corresponding author: A. V. Baglov (baglov@bsu.by)

The electronic structure of mono- and bilayers of triclinic rhenium disulfide has been studied by ab initio methods in the local density approximation. It is shown that the band gap increases by 0.21 eV to 1.47 eV upon transition to a monolayer due to the influence of the quantum size effect. Mono- and bilayers of rhenium disulfide are promising for creating hetero-structures and the element base of straintronics.

Key words: dichalcogenides of refractory metals; rhenium; rhenium disulfide; ab initio methods.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальное сочетание слоистой структуры, оптических и электронных свойств в дихалькогенидах тугоплавких металлов (ДТМ) делает их перспективными для различного применения, благодаря чему они уже длительное время привлекают интерес значительного числа исследователей. Наиболее широко изученными, по совокупности опубликованных работ, являются дисульфиды молибдена (MoS_2) и вольфрама (WS_2), которые исследовались в качестве катализаторов для получения водорода путем электрохимического разложения воды, в составе композитов для анодов литий-ионных аккумуляторов, в качестве материалов для создания газовых сенсоров и транзисторов субнанометровой «пост-кремниевой» электроники и т.д. [1–5].

Наряду с этим, число публикаций, посвященных изучению дисульфида рения (ReS_2), значительно меньше. Среди них выделим работы по использованию наноструктурированного дисульфида рения в качестве перспективного (фото)катализатора, материала для литий-серных аккумуляторов, высокочувствительного детектора поляризованного света, полевого и фототранзистора [6–11].

Как было недавно нами показано, многообразие свойств данного соединения связано со сложным электронным строением, обусловленным низкосимметричной элементарной ячейкой [12]. Совокупность экспериментальных и теоретических данных позволяет считать материал весьма многообещающим для будущих фундаментальных и прикладных приложений.

Большой интерес для практического применения также представляют двумерные наноструктуры слоистых ДТМ, состоящие из малого числа слоев (вплоть до монослоя), поскольку на их электронные свойства оказывает большое влияние квантовый

размерный эффект. Двумерные наноструктуры из дисульфида рения исследованы слабо и неравномерно, а степень влияния квантового размерного эффекта на их электронную структуру и вовсе не известна.

В данной работе мы исследовали электронную структуру моно- и бислоев триклинного дисульфида рения методами из первых принципов (*ab initio*).

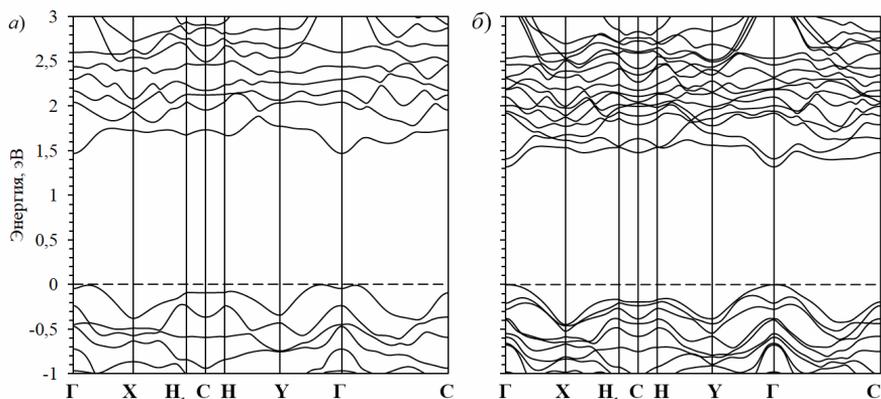
МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численное моделирование проводили в рамках теории функционала плотности и теории псевдопотенциала, реализованных в пакете OpenMX [13–15]. Исходные данные для построения элементарной ячейки брали из работы [13]. Толщина вакуумного слоя составляла 15 Å. Критерий сходимости расчета самосогласованного поля составлял 10^{-6} эВ/ион. Интегрирование в первой зоне Бриллюэна (ЗБ) проводили по Г-центрированной регулярной сетке k -точек размером $1 \times 5 \times 5$. Сетка для численного интегрирования выбиралась такой, чтобы приблизительно соответствовать среднему значению энергии обрезания 2100 эВ. Псевдопотенциалы включали в качестве валентных: 5s-, 5p-, 5d- и 6s-электроны для рения, а также 3s- и 3p-электроны для серы. Базисный набор строили в виде линейной комбинации псевдоатомных орбиталей с использованием двух оптимизированных базисных функций для каждого валентного электрона с одной дополнительной оптимизированной базисной функцией в качестве поляризационной для более аккуратного учета химической связи в кристалле и корректного воспроизведения дисперсии энергетических зон. Численное моделирование проводили в рамках приближения локальной плотности. Перед расчетом электронных свойств проводили структурную оптимизацию (релаксацию) элементарной ячейки с фиксированным объемом и изменяемыми позициями ионов до тех, пока любая компонента сил, действующих на ионы, не становилась менее 0,01 эВ/Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что величина межзонного зазора объемного дисульфида рения триклинной сингонии в рамках первопринципных расчетов (1,26 эВ) хорошо согласуется с обычно принимаемым значением $\approx 1,4$ эВ [12]. С понижением размерности дисульфида рения до бислоя наблюдается незначительное увеличение ширины запрещенной зоны до 1,32 эВ с сохранением прямозонного характера. При этом, экстремумы валентной зоны и зоны проводимости перемещаются с края ЗБ в центр. Дальнейшее понижение размерности приводит к резкому возрастанию ширины запрещенной зоны на 0,15 эВ (до 1,47 эВ) с изменением типа первого перехода с прямого на непрямой. При этом минимум зоны проводимости сохраняет свое положение в центре ЗБ (точка Г), в то время как максимум валентной зоны частично смещается из точки Г в направлении точки X. Тем не менее первый прямой переход остается в точке Г и его величина составляет 1,51 эВ. Учитывая, что разница между первым прямым и непрямым переходами имеет порядок kT , следует ожидать достаточно выраженного влияния температуры на монослой ReS_2 , что следует учитывать при их исследовании. В сравнении с объемным материалом для моно- и бислоев наблюдается менее выраженная дисперсия зон с сохранением многодолинного характера, что может означать анизотропию электрофизических свойств низкоразмерных структур из дисульфида рения и может найти практическое применение в изделиях наноэлектроники. Менее выраженная, «уплощенная» дисперсия зон объясняется уменьшением взаимодействия между слоями (для бислоя) или полным его отсут-

вием (для монослоя). Тем не менее, более выраженное изменение дисперсии зон в сравнении с MoS_2 и WS_2 может быть связано с меньшей ролью Ван-дер-Ваальсова взаимодействия в ReS_2 .



Зонная структура моно- (а) и бислоя (б) триклинного дисульфида рения

Следует отметить, что в литературе принято считать дисульфид рения прямозонным, однако, как мы ранее отмечали [12], на поверхности потенциальной энергии такой низкосимметричной структуры могут находиться близкорасположенные экстремумы, отвечающие метастабильным состояниям с близкими, но все же различающимися, свойствами, что может объяснять некоторую неопределенность в интерпретации экспериментальных результатов. Мы полагаем, что для структур из нескольких монослоев ReS_2 также могут существовать метастабильные состояния с различающимися свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами из первых принципов в приближении локальной плотности исследована электронная структура моно- и бислоев триклинного дисульфида рения. Показано, что при переходе от объемного материала к бислою сохраняется прямозонный характер материала, сопровождающийся увеличением ширины запрещенной зоны на 0,06 эВ до 1,32 эВ. Дальнейшее понижение размерности до монослоя приводит к переходу материала в непрямозонный полупроводник с дальнейшим увеличением ширины запрещенной зоны на 0,15 эВ до 1,47 эВ. Экстремумы валентной зоны и зоны проводимости для исследуемых двумерных наноструктур перемещаются в центр зоны Бриллюэна (бислоем) или его окрестности (монослой). Таким образом, как и для других слоистых ДТМ наиболее сильно квантовый размерный эффект проявляется для монослоя, а его влияние на электронную структуру начинает уменьшаться уже при числе слоев равном двум. Учитывая близко расположенные первый прямой и непрямой переходы в монослое, можно предположить возможность инжиниринга ширины запрещенной зоны путем создания механических напряжений, что актуально для создания элементной базы стрейнтроники. Учитывая умеренное уширение межзонного зазора материал может быть перспективен для формирования гетероструктур $\text{ReS}_2/\text{MoS}_2$ и ReS_2/WS_2 и иных комбинаций. Полученные результаты могут представлять интерес также для интерпретации и анализа экспериментальных данных по двумерным структурам дисульфида рения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis from Chemically Exfoliated Metallic MoS₂ Nanosheets / M.A. Lukowski [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Vol.135, № 28. – P. 10274–10277.
2. Conducting MoS₂ Nanosheets as Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction / D. Voiry [et al.] // Nano Lett. – 2013. – Vol. 13, № 12. – P. 6222–6227.
3. Chang, K. L-Cysteine-Assisted Synthesis of Layered MoS₂/Graphene Composites with Excellent Electrochemical Performances for Lithium Ion Batteries/ K. Chang, W. Chen // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5, № 6. – С. 4720–4728.
4. Atomically Thin WS₂ Nanosheets Based Gas Sensor/ D.J. Late [et al.] // Sensor Lett. – 2016. – Vol. 14, № 12. – P. 1249–1254.
5. Vertical MoS₂ transistors with sub-1-nm gate lengths / F. Wu [et al.] // Nature. – 2022. – Vol. 603. – P. 259–264.
6. Identification of few-layer ReS₂ as photo-electro integrated catalyst for hydrogen evolution/ X. Xu [et al.] // Nano Energy. – 2018. – Vol. 48. – P. 337–344.
7. Auto-optimizing Hydrogen Evolution Catalytic Activity of ReS₂ through Intrinsic Charge Engineering / Y. Zhou [et al.] // ACS Nano. – 2018. – Vol. 12, № 5 – P. 4486–4493.
8. Vertically Oriented Arrays of ReS₂ Nanosheets for Electrochemical Energy Storage and Electrocatalysis / Y. Zhou [et al.] // Nano Lett. – 2016. – Vol. 16, № 6. – 3780–3787.
9. Highly Sensitive Detection of Polarized Light Using Anisotropic 2D ReS₂ / F. Liu [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2016. – Vol. 26. – P. 1169–1177.
10. Field Effect Transistors with Current Saturation and Voltage Gain in Ultrathin ReS₂ / C.M. Corbet [et al.] // ACS Nano. – 2015. – Vol. 9, №1 – P. 363–370.
11. High Responsivity Phototransistors Based on Few Layer ReS₂ for Weak Signal Detection / F. Liu [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2016. – Vol. 26. – P. 1938–1944.
12. Baglov, A.V. Crystal Structure and Electronic Properties of the Rhenium Disulfide / A.V. Baglov, L.S. Khoroshko // Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii. – 2022. – Vol. 89, № 5. – P. 651–656.
13. Ozaki, T. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures / T. Ozaki // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67, № 15. – P. 155108 (1–5).
14. Ozaki, T. Numerical atomic basis orbitals from H to Kr / T. Ozaki, H. Kino // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69, № 19. – P. 195113 (1–19).
15. Ozaki, T. Efficient projector expansion for the ab initio LCAO method / T. Ozaki, H. Kino // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72, № 4. – P. 045121 (1–8).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ ЭЛЕКТРОНИКИ

В. И. Белько

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

Выполнен молекулярно-динамический расчет коэффициента теплопроводности в сплошном кремнии и в тонких кремниевых слоях с использованием неравновесного прямого метода. Для случая тонкого слоя проведен расчет коэффициента теплопроводности в продольном и в поперечном направлениях. Коэффициенты теплопроводности в тонком слое в поперечном направлении оказались несколько выше, чем коэффициенты в продольном направлении.

Ключевые слова: теплопроводность; наноструктура; молекулярная динамика; электроника.

MODELING OF HEAT TRANSFER IN NANOSIZED STRUCTURES OF ELECTRONICS

V. I. Belko

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: V. I. Belko (belko@bsu.by)

A molecular-dynamic calculations of the thermal conductivity coefficient in bulk silicon and in thin silicon layers were performed using the nonequilibrium direct method. For the case of a thin layer, the thermal conductivity coefficient was calculated in the longitudinal and transverse directions. The thermal conductivity coefficients in a thin layer in the transverse direction turned out to be slightly higher than the coefficients in the longitudinal direction.

Key words: thermal conductivity; nanostructure; molecular dynamics; electronics.

ВВЕДЕНИЕ

Компьютерное моделирование технологических процессов производства полупроводниковых устройств стало важной составляющей частью современной индустрии. В настоящее время имеет место переход к наноразмерным элементам в микроэлектронике. При этом чрезвычайно высокая плотность тока, а также высокая степень компоновки электронных устройств приводят к целому ряду проблем, например, существенному нагреванию отдельных устройств и целых интегральных схем. Проблема высокой температуры в интегральных схемах становится одной из важнейших для наноразмерной электроники и будет еще более важной в связи с внедрением новых трехмерных схем. Традиционные методы, используемые для моделирования теплового переноса тепла в твердотельных объектах, неприменимы в случае наноразмерных структур. Это объясняется следующими факторами: эффективная теплопроводность тонких полупроводниковых слоев намного ниже, чем у объемного материала; если сильные локализованные электрические токи приводят к разогреву в малой области устройства размером несколько десятков нанометров, то на границе этой области возникает скачок температуры; тепловое контактное сопротивление на границах раздела материалов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Метод молекулярной динамики хорошо подходит для моделирования тепловых эффектов в наноразмерных структурах. Имеются три основных метода вычисления параметров теплопроводности с использованием молекулярно-динамического моделирования [1] (i) равновесный подход, основанный на методе Green-Kubo; (ii) неравновесный прямой метод, основанный на порождении температурного градиента с помощью источника и стока тепла; (iii) гомогенный неравновесный прямой метод, в котором индуцируется поток тепла без формирования температурного градиента; при этом можно использовать периодические граничные условия подобно равновесному подходу. В данной работе выполнен молекулярно-динамический расчет параметров теплопроводности в кремниевых наноструктурах с использованием неравновесного прямого метода.

Рассмотрим образец модельного кристалла кремния в виде прямоугольного параллелепипеда. Для данной задачи параллелепипед должен быть вытянут в направлении оси x , вдоль одного из направлений будет искусственно формироваться температурный градиент следующим образом. В области параллелепипеда, прилегающей к одной границе по данному направлению, генерируем входящий тепловой поток (увеличивая скорости частиц в соответствии с требуемой величиной потока), а на противоположной границе параллелепипеда аналогичным образом, замедляя скорости движения частиц, порождаем сток тепла. Модельный кристалл предварительно должен быть приведен в равновесие при заданной температуре (что достигается после порядка 10^6 временных шагов молекулярной динамики). После относительно долгого основного этапа моделирования с фиксированными потоками тепла в образце формируется температурный градиент. В результате можно оценить коэффициент теплопроводности на основании закона Фурье, используя линейную часть температурной зависимости от переменной, вдоль которой сформирован поток тепла.

В данной работе для расчетов использовался комплекс программ с открытым кодом LAMMPS, реализующий метод молекулярной динамики. Пакет LAMMPS позволяет использовать ускорение расчетов за счет параллельного выполнения на многопроцессорных системах путем пространственной декомпозиции. При этом управляющие команды позволяют задать входящий и выходящий тепловые потоки без модификации кода. Однако выбрать параметры моделирования так, чтобы получить температурный градиент и не разрушить при этом динамику системы, достаточно сложно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные для модельного образца кристалла кремния с периодическими граничными условиями по всем трем направлениям при температуре 300 К и различных комбинаций размера образца, представлены в табл. 1. Размер образца в табл. 1-3 указан в элементарных ячейках, а величина элементарной ячейки составляет 0.543 нм. В случае полностью периодических граничных условий мы имеем дело с моделированием сплошного (bulk) кремния, но полученные значения коэффициента теплопроводности не имеет смысла сравнивать напрямую с известным экспериментальным значением ~ 120 Вт/(м·К), так как размер расчетной области для этого слишком мал. В то же время, результаты находятся в разумном соответствии с опубликованными расчетами [2, 3], проведенными аналогичным образом и представленными в правой части табл. 1.

Таблица 1

Расчитанные значения коэффициента теплопроводности с полностью периодическими граничными условиями

Размер образца, элементарных ячеек	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Размер образца в работах [2, 3], элементарных ячеек	Коэффициент теплопроводности в работах [2, 3], Вт/(м·К)
20×4×4	2	20×2×2	3
50×4×4	11	50×2×2	10
140×3×3	35	144×3×3	29

Результаты, полученные для модельного образца кристалла кремния с периодическими граничными условиями по направлениям y , z и свободными поверхностями по

переменной x при температуре 300 К и различных комбинаций размера образца, представлены в табл. 2; жирным шрифтом выделено количество ячеек для направления со свободными поверхностями. В этом случае мы имеем дело с переносом тепла в тонком слое в направлении, перпендикулярном к его поверхностям. При выполнении анализа результатов расчетов наблюдались трудности при нахождении линейной части графика зависимости температуры от координаты x , вдоль которой формируется поток тепла. В результате неопределенность значений найденного коэффициента теплопроводности составляет 30 %. Отметим, что найденные значения коэффициента теплопроводности оказались в 1.5–2 раза больше, чем полученные в работе [4], где использовался равновесный метод Green-Kubo.

Результаты, полученные для модельного образца кристалла кремния с периодическими граничными условиями по направлениям x , z и свободными поверхностями по y при температуре 300 К и различных комбинаций размера образца, представлены в табл. 3. Как и для табл. 2, жирным шрифтом выделено количество ячеек для направления со свободными поверхностями. В этом случае мы имеем дело с переносом тепла в тонком слое вдоль поверхности. В этом случае также наблюдались трудности при нахождении линейной части графика зависимости температуры от координаты x , вдоль которой формируется поток тепла; неопределенность значений найденного коэффициента теплопроводности составляет 20 %. Найденные значения коэффициента теплопроводности оказались в 1.5 раза меньше, чем полученные в работе [4].

Таблица 2

Рассчитанные значения поперечной составляющей коэффициента теплопроводности в тонком слое кремния

Размер образца, элементарных ячеек	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
10 ×6×6	13.5
20 ×4×4	21
50 ×8×8	30
140 ×3×3	68

Таблица 3

Рассчитанные значения продольной составляющей коэффициента теплопроводности в тонком слое кремния

Размер образца, элементарных ячеек	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
40× 10 ×3	6.8
60× 10 ×3	9.2
80× 10 ×3	10.5
40× 20 ×8	20.5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен молекулярно-динамический расчет коэффициента теплопроводности в сплошном кремнии и в тонких кремниевых слоях с использованием неравновесного прямого метода. Для случая тонкого слоя проведен расчет коэффициента теплопроводности в продольном и в поперечном направлениях. Полученные результаты для сплошного кремния хорошо согласуются с данными других авторов, полученными таким же методом, а также с помощью равновесного метода Green-Kubo.

При вычислении коэффициента теплопроводности в тонком слое в продольном и в поперечном направлениях наблюдались трудности при нахождении линейной части зависимости температуры от координаты, вдоль которой формируется поток тепла. В результате неопределенность значений найденного коэффициента теплопроводности составляет 20–30 %. Коэффициенты теплопроводности в тонком слое в по-

перечном направлении несколько выше, чем коэффициенты в продольном направлении, параллельно поверхностям слоя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Termentzidis, K. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of the in-plane thermal conductivity of superlattices with rough interfaces / K. Termentzidis, P. Chantrenne, P. Keblinski // *Physical Review*. 2009. — Vol.79B. — P.214307.
2. Srinivasan, S. On Parallel Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations of Heat Conduction in Heterogeneous Materials with Three Body Potentials: Si/Ge Superlattice / S. Srinivasan, R.S. Miller // *Numerical Heat Transfer Part B: Fundamentals*.— 2007. — Vol.52. — P.297-321.
3. Schelling, P. K. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity / P.K. Schelling, S.R. Phillpot, P. Keblinski // *Phys. Rev. B*. — 2002. — Vol. 65.— P. 14–17.
4. In plane and out of plane thermal conductivity of Si thin films predicted by molecular dynamics / C. Gomes [et al.] // *J. Heat Transfer*. — 2006. — Vol.128. — P.1114–1121.

МОРФОЛОГИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Cr-TiN ПОКРЫТИЙ ОСАЖДЕННЫХ, ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ АЗОТА

А. Г. Бердиев¹, Н. Н. Федосенко¹, Е. А. Кулеш¹, В. А. Емельянов²

¹) УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»,
ул. Советская 102, 246003, Гомель, Беларусь,
e-mail: katrinamillers29@mail.ru; fedosenko@gsu.by

²) НПО «Интеграл», ул. Казинца И.П., 121А, 220108, Минск, Беларусь

В работе установлены особенности формирования поверхностной морфологии композиционных покрытий на основе нитрида титана, легированного хромом, а также определена их твердость и модуль упругости в зависимости от расхода рабочих газов. Методами атомно-силовой и электронной микроскопии показано изменение параметров поверхностной морфологии (шероховатости RMS, размера зерна) покрытий в зависимости от состава рабочей газовой смеси. Полученные результаты определяются особенностями осаждения и роста покрытий, а также протеканием процессов химического взаимодействия между элементами в покрытии.

Ключевые слова: композиционные покрытия; нитрид титана; хром; морфология; твердость; модуль упругости.

MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF Cr-TiN COATINGS DEPOSITED AT DIFFERENT NITROGEN PRESSURES

A. G. Berdiev¹, N. N. Fedosenko¹, E. A. Kulesh¹, V. A. Emelyanov²

¹) EI "Francysk Skorina Gomel State University", st. Sovetskaya 102, 246003, Gomel, Belarus,
²) RPA "Integral", st. Kazintsa I.P., 121A, 220108, Minsk, Belarus
Corresponding author: E. A. Kulesh (katrinamillers29@mail.ru)

The paper establishes the features of the formation of the surface morphology of composite coatings based on titanium nitride alloyed with chromium and determines their hardness and modulus of elasticity depending on the consumption of working gases.

Atomic force and electron microscopy methods show the change in surface morphology parameters (RMS roughness, grain size) of coatings depending on the composition of the working gas mixture. The results obtained are determined by the features of the deposition and growth of coatings, as well as the course of chemical interaction processes between the elements in the coating.

Key words: composite coatings; titanium nitride; chromium; morphology; hardness; elastic modulus.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые износостойкие покрытия, содержащие соединения на основе нитридов, карбидов и боридов переходных металлов, находят широкое применение в машиностроении, металлообработке для повышения износостойкости деталей и инструмента. Как правило, разрабатываемые нитридные покрытия должны соответствовать следующим критериям для обеспечения их высокой износостойкости: высокой твердостью и адгезионной прочностью, а также обладать химической инертностью по отношению к обрабатываемому материалу. Однако их значительная хрупкость снижает практическую ценность применения таких покрытий в узлах трения на деталях, имеющих сравнительно мягкую поверхность. Поэтому разработка технологических основ вакуумного синтеза износостойких покрытий на основе нитридов, карбидов и боридов переходных металлов носит актуальный характер и представляет большой научный и практический интерес.

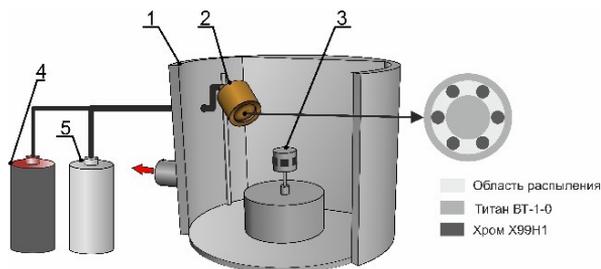
Как известно, вводя в структуру нитридного покрытия легирующие элементы возможно направленно регулировать их структуру и механические свойства [1-2]. Легирование CrN покрытия алюминием приводит к формированию $Cr_{1-x}Al_xN$ покрытия с кубической структурой типа NaCl, изменение свойств полученного покрытия определяется концентрацией алюминия, и при превышении содержания алюминия (7,5 ат. %), соответствующего пределу растворимости Al в CrN, формируются композитные покрытия со структурой, представляющей смесь кубической и гексагональной фаз. Известно, что изменение механических свойств связано, главным образом, с уменьшением размера зерна и образованием твердых интерметаллических и кристаллических фаз. Трибологические свойства CrTi/CrTiN покрытий, свидетельствуют о том, что при определённой концентрации азота в покрытии происходит формирование столбчатой структуры, которая приводит к увеличению критической нагрузки разрушения до значений 1,261 Н. При этом установлено, что износ CrTi/CrTiN покрытия происходит за счет абразивного разрушения и окисления его под действием температуры в зоне трения [3]. Структура и механические свойства покрытий CrAlN, CrTiN и CrTiAlN, представленные в работах [4-6], не содержат данных о влиянии концентрации азота на изменение поверхностной морфологии и механических свойств таких покрытий. Данные о природе элемента, оказывающего преимущественное влияние на изменение механических свойств указанных покрытий, также отсутствуют. При этом известно, что введение титана в объём CrN покрытия увеличивает пластичность и определяет рост критической нагрузки разрушения, приводящей к высокой износостойкости инструмента с покрытием, а также незначительно сказывается на твердости и упругости самих покрытий.

Целью работы является изучение влияния режимов вакуумного синтеза композиционных покрытий на основе нитридов титана, легированного хромом, на их меха-

нические свойства и поверхностную морфологию, а также определение твердости и модуля упругости в зависимости от параметров осаждения.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Композиционные Cr-TiN покрытия были синтезированы с использованием метода магнетронного распыления. Распыление композиционной хром-титановой мишени осуществляли магнетроном постоянного тока ($I_{\text{разряда}} = 0,5 \text{ А}$, $U_{\text{разряда}} = 500 \text{ В}$) при парциальном давлении смеси рабочих газов ($\text{Ar} + \text{N}_2$) равном $4 \times 10^{-2} \text{ Па}$. Покрытия были получены при различном отношении Ar/N_2 в рабочей смеси газов. За счет изменения расхода рабочих



1 – вакуумная камера, 2 – катод магнетронной системы,
3 – подложки, 4 – система подачи аргона,
5 – система подачи азота

Рисунок 1. Схема осаждения Cr-TiN покрытий

расхода рабочих газов (табл. 1), подаваемых в вакуумную камеру, при распылении композиционной хром-титановой мишени, осуществлялись различные условия осаждения, что определяло изменение фазового состава покрытий и их поверхностной морфологии.

Схема эксперимента приведена на рис. 1.

В качестве подложек использовали полированные пластины монокристалла кремния, предварительно очищенные в ультразвуковой ванне, в ацетоне и непосредственно перед осаждением в аргоновой плазме тлеющего разряда. Структуру поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме (Solver-PRO P47 (NT-MDT, Россия)), а также с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Толщину покрытий определяли с использованием профилометра Surtronic 25 (Taylor Hobson, Англия). Измерение твердости H и модуля упругости E проводили с использованием наноиндентора «НаноСкан 4D» производства ФГБНУ «ТИСНУМ» (г. Троицк, РФ). В качестве индентора использовали алмазную трехгранную пирамидку Берковича. Измерения проводили в режиме однократного нагружения и разгружения в 15 разных точках на поверхности образца, при максимальной нагрузке на индентор 40 мН. Полученные результаты подвергали статистической обработке.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Толщина и элементный состав покрытий в зависимости от отношения расходов рабочего (аргон) и реактивного (азот) газов приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, при равном времени осаждения толщина полученных покрытий одинакова.

Установлено, что, регулируя отношения рабочих газов, возможно менять элементный состав покрытий, при этом в покрытии изменяется не только концентрация азота, но и концентрация металлических компонент (хрома и титана), что определяется различной скоростью распыления каждой из компонент композиционной хром-титановой мишени, а также различной скоростью образования нитридных соединений на поверхности титана и хрома, что изменяет элементный состав плазменного потока.

На рис. 2 приведены изображения поверхности покрытий, полученные методом СЭМ. Как видно из рисунка, поверхность покрытия достаточно гладкая, с высокой степенью однородности. Стоит отметить, что при отношении расходов рабочих газов Ar/N₂, равном 60/0 и 55/5 мл/мин, на поверхности покрытий наблюдаются единичные макрочастицы. Этот факт можно объяснить возможным образованием микродут на поверхности мишени, при высокой концентрации аргона в плазме магнетронного разряда.

Таблица 1

Параметры Cr-TiN покрытий

Покрытие	Расход Ar, мл/мин	Расход N ₂ , мл/мин	Толщина d, мкм	Cr, масс.%	Ti, масс.%	N, масс.%	O, масс.%
Cr-TiN	60	0	0,5	21,2	63,1	1,2	14,5
Cr-TiN	55	5	0,4	27,7	59,6	7,9	4,8
Cr-TiN	50	10	0,6	29,6	51,2	13,6	5,6
Cr-TiN	45	15	0,5	29,2	48,6	18,4	3,8

Согласно изображениям СЭМ (рис. 2), на поверхности покрытий отсутствуют сколы, поры и другие разрушения, что указывает на возможность применения таких покрытий не только в узлах трения, но и в качестве защитных, коррозионностойких покрытий элементов, работающих в химически агрессивных средах.

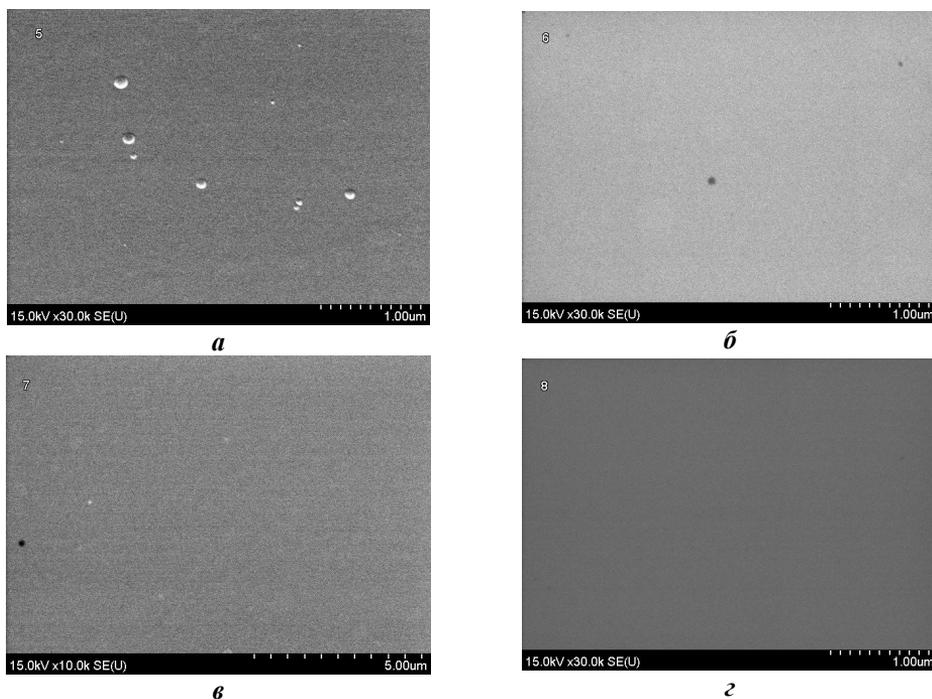


Рисунок 2. СЭМ изображения поверхности Cr-TiN покрытий с различным отношением Ar/N₂, где *a* – 60/0; *б* – 55/5; *в* – 50/10; *г* – 45/15

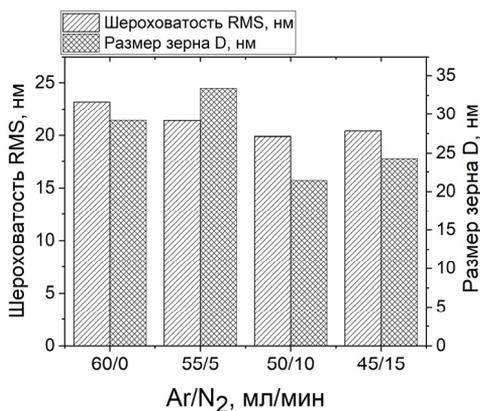


Рисунок 3. Параметры поверхностной морфологии Cr-TiN покрытий

На рис. 3 приведены результаты обработки данных АСМ. Были определены такие параметры поверхностной морфологии, как шероховатость RMS и размер зерна D.

Стоит отметить, что поверхностная шероховатость RMS, полученная в результате анализа данных АСМ находится в диапазоне от 19,9 нм до 23,3 нм (рис. 3). При этом количество азота оказывает незначительное влияние на изменение размера зерна на поверхности покрытия.

Зависимость механических свойств Cr-TiN покрытий, осаждённых при различном отношении рабочего и реактивного газов приведена в табл. 2.

Таблица 2

Механические свойства покрытий

Покрытие	Расход Ar, мл/мин	Расход N ₂ , мл/мин	Твёрдость H, ГПа	Модуль упругости E, ГПа
CrTiN	60	0	11,3	248,3
CrTiN	55	5	9,3	164,9
CrTiN	50	10	10,2	188,2
CrTiN	45	15	14,3	284,3

Увеличение твердости композиционных CrTiN покрытий, осажденных при высоких расходах азота (10 и 15 мл/мин), происходит за счет протекания на подложке двух конкурирующих процессов, приводящих к формированию в объеме покрытия фаз TiN и CrN. При низких расходах азота наблюдается дефицит ионов азота, способных вступить в химическое взаимодействие с титаном и хромом.

Более высокая твердость и модуль упругости для покрытий, полученных при высоких расходах азота, и, соответственно, при его высокой концентрации в покрытии, определяют протекания процессов формирования структуры покрытия, состоящей из зерен CrN и TiN, а также минимальным содержанием хрома и титана в виде металлических включений. Как правило, фазовый состав таких покрытий представляет собой не только нитридные соединения хрома и титана, но и тернарные системы типа Cr-N-Ti. Также, согласно данным АСМ, для Cr-TiN покрытий, полученных при высоких расходах азота (15 мл/мин), характерно образование на поверхности покрытий зерна меньшего размера (табл. 2), что, согласно закону Холл-Петча, приводит к увеличению твердости [5–7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами реактивного магнетронного распыления сформированы Cr-TiN покрытия. Методами АСМ показано изменение параметров поверхностной морфологии (шероховатости RMS, размера зерна) покрытий в зависимости от состава рабочей газовой смеси. Полученные результаты определяются особенностями осаждения и

роста покрытий, а также протеканием процессов химического взаимодействия между элементами в покрытии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Wang, Q. Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests / Q. Wang, F. Zhou, J. Yan // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 285. – P. 203–213.
2. Нанокomпозиционные покрытия и технологии в микроэлектронике / В.А. Емельянов, А.В. Рогачев, Н.Н. Федосенко, Д.Г. Пилипцов. – Мн.: Беларуская навука, 2014. – 450 с.
3. Effect of the alloying elements in TiN sublayer on the structure and mechanical properties of carbon coatings / J. Fang [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2022. – Vol. 755. – P. 139324.
4. Structure, hardness and thermal stability of TiAlN and nanolayered TiAlN/CrN multilayer films / H.C. Barshilia [et al.] // *Vacuum*. – 2005. – Vol. 77. – P. 169–179.
5. Comparative investigation of TiAlC(N), TiCrAlC(N), and CrAlC(N) coatings deposited by sputtering of MAX-phase Ti_{2-x}Cr_xAlC targets / D.V. Shtansky [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 203. – P. 3595–3609.
6. Li, X. Microstructural characterization of carbon doped CrAlTiN nanoscale multilayer coatings / X. Li, W. Wu, H. Dong // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205. – P. 3251–3259.
7. Oliver, W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // *J. of Materials Research*. – 1992. – Vol. 7. – P. 1564–1583.

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ БУФЕРНЫХ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

Н. Л. Гревцов, У. П. Лопато, В. П. Бондаренко

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: hrautsou@gmail.com*

Исследованы закономерности формирования пористого кремния для использования в качестве буферных слоев для гетероэпитаксии нитрида галлия. Установлено влияние режимов обработки (продолжительности и плотности тока анодирования) на пористость, плотность пор и геометрические размеры пор. Отмечено, что двухслойные буферные слои на основе пористого кремния обеспечивают лучшее структурное совершенство эпитаксиальных пленок нитрида галлия по сравнению с их однослойными аналогами.

Ключевые слова: пористый кремний; электрохимическое анодирование; нитрид галлия.

STUDYING THE MORPHOLOGY OF POROUS SILICON BUFFER LAYERS FOR GALLIUM NITRIDE HETEROEPITAX

N. L. Grevtsov, U.P. Lopato, V.P. Bondarenko

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: N. L. Grevtsov (hrautsou@gmail.com)*

Porous silicon formation specifics for use as buffer layers for gallium nitride heteroepitaxy are investigated. The influence of processing parameters (duration and current density) on the porosity, spatial distribution density and geometric dimensions of pores is established. It is noted that double-layer buffers based on porous silicon provide better structural perfection of epitaxial films of gallium nitride compared to their single-layer counterparts.

Key words: porous silicon; electrochemical deposition; gallium nitride.

ВВЕДЕНИЕ

Гетероэпитаксиальные структуры нитрида галлия на кремниевых подложках представляют практический интерес для производства различных электронных и оптоэлектронных устройств с использованием микроэлектронной кремниевой технологии. Получение такого рода структур с высоким структурным совершенством представляет собой сложную задачу из-за различия параметров кристаллических решеток и коэффициентов теплового расширения нитрида галлия и кремния. Это приводит к образованию структурных дефектов в пленках нитрида галлия, выращенных на кремниевых подложках, и значительным внутренним механическим напряжениям, негативно влияющим на оптические и электрофизические характеристики получаемых пленок. Для компенсации указанных напряжений и обеспечения высокого структурного совершенства гетероэпитаксиальных структур нитрид галлия/кремний необходимо использование буферных слоев.

Слои пористого кремния (ПК), формируемые электрохимическим анодированием монокристаллического кремния, могут рассматриваться как перспективные кандидаты для использования в роли буферных слоев. Практическая возможность использования буферов на основе ПК была успешно продемонстрирована для эпитаксии арсенида галлия, сульфида свинца и других полупроводниковых соединений [1–3]. Несмотря на значительный практический интерес, до сих пор было опубликовано лишь несколько работ, в которых сообщалось о благоприятном влиянии ПК на структурное совершенство гетероэпитаксиальных структур нитрид галлия/кремний, изготовленных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МВЕ). Было показано, что оптимальным для этой задачи можно считать двухслойные пористые буферные слои, состоящие из тонкого (до 0,5 мкм) верхнего слоя ПК с низкой пористостью (40–50%) и второго относительно толстого (15–20 мкм) слоя ПК с более высокой пористостью (65–70%) [4, 5].

В некоторых работах сообщается об изготовлении гетероэпитаксиальных структур нитрид галлия/кремний методом МВЕ с использованием в качестве буфера ПК, подвергнутого высокотемпературному спеканию в атмосфере водорода [5]. В полученных структурах количество таких крупных дефектов, таких как дислокации, уменьшается на три порядка по сравнению со структурами с использованием ПК, не подвергнутого спеканию. В то же время было обнаружено значительное количество (10^4 см^{-2}) микроскопических дефектов упаковки. Подобный эффект ранее наблюдался при CVD-наращивании эпитаксиальных слоев кремния на ПК [6]. Было установлено, что дефекты упаковки возникают в выходах пор на поверхности спеченного ПК, а их плотность может быть значительно снижена, если эпитаксия проводится в режимах, обеспечивающих очень низкую (не более 1 нм/мин) скорость роста эпитаксиального слоя.

Ранее нами показано, что использование двухслойного ПК, состоящего из верхнего тонкого слоя с пористостью 50 %, и второго более толстого слоя ПК с пористо-

стью 65–70 %, позволяет улучшить структурное совершенство гетероэпитаксиальных слоев GaN, выращенных на кремниевых подложках путем комбинирования атомно-слоевого осаждения (ALD) и МВЕ [7]. Тем не менее, в настоящее время собрано недостаточно данных о закономерностях формирования слоев ПК, которые могут быть использованы для изготовления такого рода структур. В связи с этим целью настоящей работы является оптимизация морфологии и структурных параметров пористых слоев для применения в качестве буферов для гетероэпитаксии нитрида галлия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для формирования слоев ПК использовались монокристаллические кремниевые пластины *n*-типа с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см и кристаллографической ориентацией (100). Слои ПК были получены путем электрохимического анодирования в химической ячейке, где кремниевая пластина выступала в роли рабочего электрода (анода), а спиральная платиновая проволока – контрэлектрода (катода). Анодирование проводилось в гальваностатическом режиме с использованием потенциостата Metrohm Autolab PGSTAT302N. Используемый электролит содержал одну объемную часть HF, три части воды и одну часть изопропилового спирта. Варьирование продолжительности процесса при различных значениях плотности анодного тока обеспечивало формирование слоев ПК с различной толщиной, пористостью и структурными параметрами. Микроскопические исследования морфологии поверхностей и поперечных сколов образцов выполнялись на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-4800. Для установления распределения геометрических параметров пор по размерам полученные электронные изображения поверхности анализировались с использованием программного комплекса ImageJ. При этом величина эквивалентного диаметра поры рассчитывалась как диаметр круга с площадью, равной площади данной поры.

Из-за особенностей протекания электрохимических процессов приповерхностный слой ПК характеризуется меньшим размером пор, что не позволяет делать выводы о структуре нижележащих слоев на основании изображений поверхности. В связи с этим приповерхностный слой каждого из анализируемых образцов ПК предварительно удалялся с использованием двухстадийной процедуры. Ее первая стадия включала химическое осаждение меди из водного раствора, содержащего 0,03 М CuSO₄ и 0,14 М HF, в течение 3 мин, приводящее к полному замещению приповерхностного слоя толщиной около 0,3 мкм слоем меди. На второй стадии выполнялось травление осажденной меди в 20 % растворе HNO₃ в течение 5 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены СЭМ изображения поверхностей и сколов трех образцов толщиной 1,8–2,2 мкм, сформированных при различных плотностях тока, а также соответствующие гистограммы распределения пор по размерам (эквивалентным диаметрам), полученные на основе изображений поверхности. При увеличении плотности тока от 50 до 90 мА/см² среднее значение эквивалентного диаметра пор на поверхности изменяется в пределах от 26 до 50 нм, поверхностной пористости – от 42 до 46 %, средней толщины стенок между соседними порами – от 8 до 11 нм.

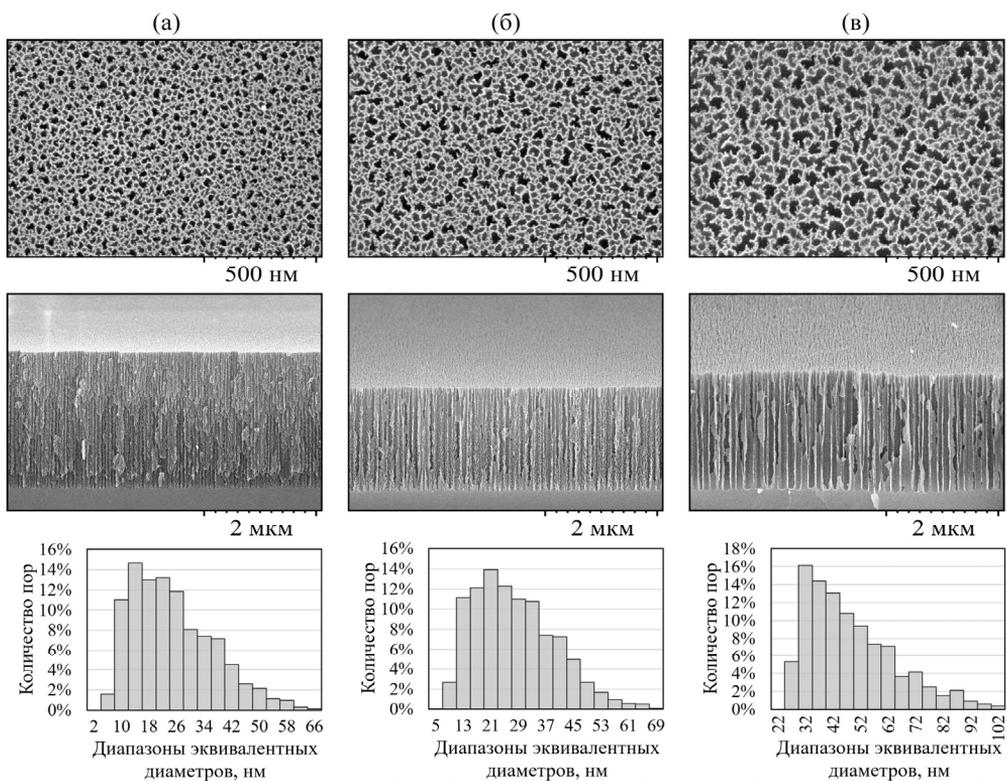


Рисунок 1. Электронные изображения поверхности и сколов, а также распределение пор по эквивалентным диаметрам для образцов ПК близкой толщины, полученных анодированием монокристаллического кремния при плотностях тока (а) 50 mA/cm^2 , (б) 70 mA/cm^2 и (в) 90 mA/cm^2 (исходные образцы)

На рисунке 2 представлены изображения аналогичных образцов после реализации процедуры удаления приповерхностного слоя. Данный вариант дает наиболее достоверное представление об усредненной структуре слоя на глубине. Изменение значений плотности тока от 50 до 90 mA/cm^2 позволяет формировать поры, обладающие на глубине слоя средними значениями эквивалентного диаметра в пределах от 32 до 60 nm , пористости – от 47 до 71% , толщины стенок пор – от 6 до 10 nm . Заметно, что в общем случае размер пор, а также значение пористости линейно возрастают по мере увеличения плотности тока, обеспечивая возможность воспроизводимо получать слои требуемой морфологии. Так, необходимые для формирования оптимальных двухслойных буферов слои с пористостью (на глубине) в 50% могут быть получены анодированием при 50 или 70 mA/cm^2 , а с $60\text{--}70\%$ – обработкой при 90 mA/cm^2 . Тем не менее, при избыточно больших плотностях тока может наблюдаться частичное разрушение пористого слоя, при дальнейшем повышении приводящее к его полному уничтожению (электрополировке). Кроме того, по мере увеличения плотности тока заметно возрастает неоднородность толщины, возникающая в результате процедуры удаления приповерхностного слоя ПК, что, вероятно, связано с проникновением раствора для осаждения меди на большую глубину.

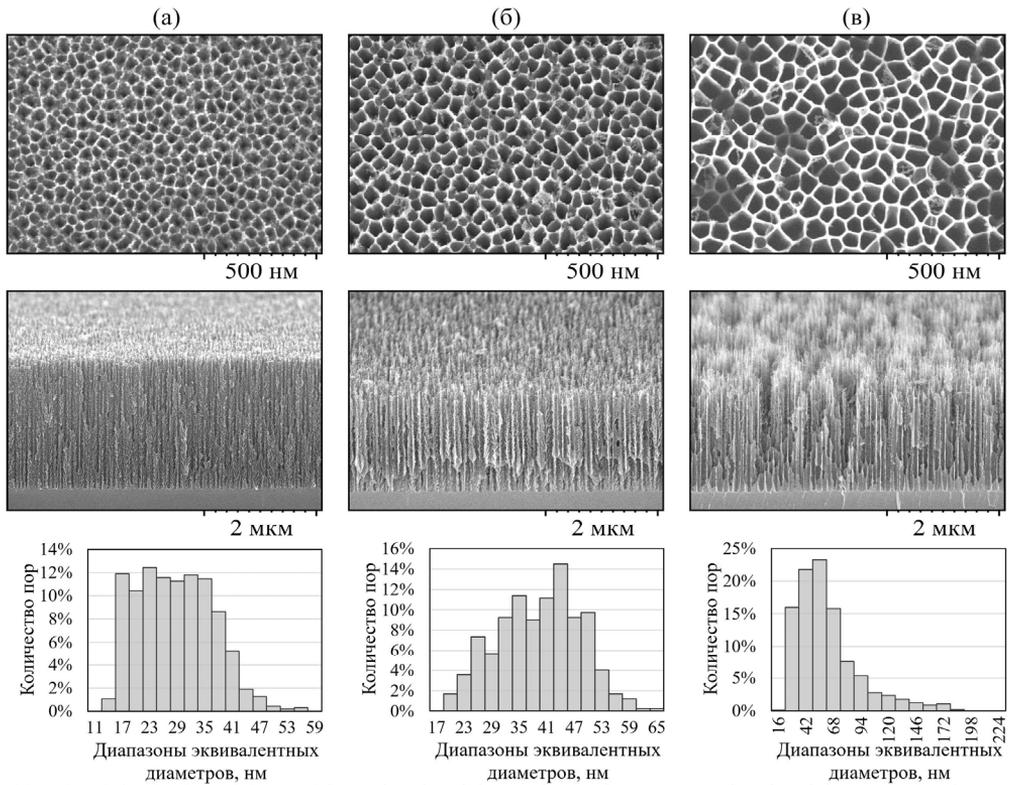


Рисунок 2. Электронные изображения поверхности и сколов, а также распределение пор по эквивалентным диаметрам для образцов ПК близкой толщины, полученных анодированием монокристаллического кремния при плотностях тока (а) 50 mA/cm^2 , (б) 70 mA/cm^2 и (в) 90 mA/cm^2 (после удаления приповерхностного слоя)

На рисунке 3 представлены зависимости различных структурных параметров слоев ПК (на глубине слоя) от толщины, определяемой продолжительностью анодной обработки.

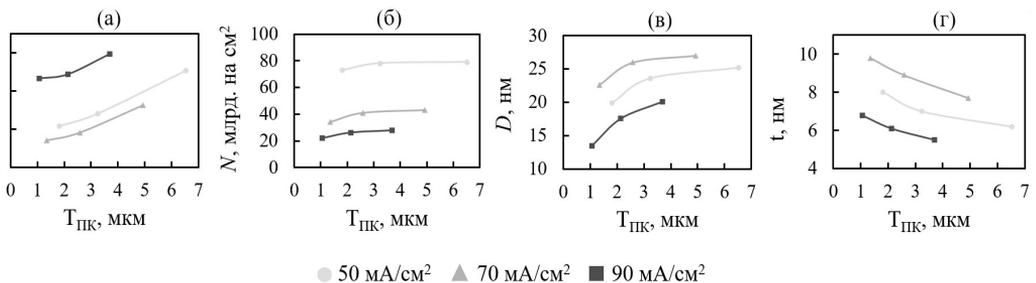


Рисунок 3. Зависимости средних значений (а) пористости P , (б) плотности расположения пор N , (в) эквивалентного диаметра пор D и (г) толщины скелета t от толщины пористого слоя $T_{ПК}$ для ПК, получаемого при трех различных значениях плотности тока

По мере увеличения толщины ПК наблюдается незначительное повышение пористости и размера пор, что связано с химическим травлением уже сформированных областей пористого скелета, приводящим к появлению градиента значений структурных параметров ПК от поверхности ко дну поры. Плотность расположения пор при увеличении длительности процесса остается неизменной, изменяясь только с ростом плотности тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные зависимости структурных характеристик слоев ПК от режимов электрохимической анодной обработки демонстрируют возможность формирования пористых слоев требуемой морфологии для выполнения конкретной практической задачи. Для случая использования в качестве буферных слоев для гетероэпитаксии нитрида галлия оптимальным вариантом являются двухслойные буферы из тонкого (до 0,5 мкм) верхнего слоя ПК с низкой пористостью (40–50 %) и второго относительно толстого (15–20 мкм) слоя ПК с более высокой пористостью (65–70 %). В случае использования подходов, изложенных в составе настоящего исследования, слои такого рода могут быть получены последовательным анодированием кремниевой пластины рассматриваемого типа при плотностях тока 70 и 90 мА/см² в течение 15 и 500 с, соответственно.

Представленные исследования выполнены в рамках задания 3.1.4 ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Микро- и нанoeлектроника».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Lin, T. Growth and characterization of molecular beam epitaxial GaAs layers on porous silicon / T. Lin [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – Vol. 51. – P. 814-816.
2. Canham, L. *Handbook of Porous Silicon* / L. Canham. Springer, 2014. 629-635 pp.
3. Korotcenkov, G. *Porous Silicon: From Formation to Application: Formation and Properties, Volume One* – New York : CRC Press, 2016.
4. Buzynin, Y. Heteroepitaxial GaN films on silicon substrates with porous buffer layers / Y. Buzynin [et al.] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* – 2008. – Vol. 72. – P. 1499-1503.
5. Seredin, P. Influence of a Nanoporous Silicon Layer on the Practical Implementation and Specific Features of the Epitaxial Growth of GaN Layers on SiC/*por-Si/c-Si* Templates / P. Seredin [et al.] // *Semiconductors.* – 2020. – Vol. 54. – P. 596-608.
6. Yonahara, T. ELTRAN® (SOI-Epi Wafer™) Technology / T. Yonehara and K. Sakaguchi // *Progress in SOI Structures and Devices Operating at Extreme Conditions.* – 2002. – Vol. 58. – P. 39–86.
7. Bondarenko, V. Porous silicon as buffer layer for heteroepitaxy of GaN on silicon wafers / V. Bondarenko [et al.] // IX International Scientific Conference «Actual Problems of Solid State Physics». – 2021. – P. 13–17.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ РЕНИЯ НА ПРОВОДЯЩИЕ ПОДЛОЖКИ

Н. Л. Гревцов, В. А. Петрович

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: hrautsou@gmail.com*

Разработана базовая методика стационарного и импульсного электрохимического импульсного осаждения рения из кислых водных растворов, содержащих перренат аммония. Оценка значений выхода по току показала, что эффективность процесса значительно превосходит эффективность стационарного осаждения при условии, что значение длительности импульса поддерживается в определенном диапазоне. Снижение значений эффективности тока при длительности импульса вне указанного диапазона объясняется эффектами, связанными с образованием атомарного водорода. Предложен подход для расчета оптимальной длительности импульса (или количества заряда, передаваемого за импульс тока).

Ключевые слова: рений; электрохимическое осаждение.

SPECIFICS OF RHENIUM ELECTROCHEMICAL DEPOSITION ONTO CONDUCTIVE SUBSTRATES

N. L. Grevtsov, V.A. Petrovich

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: N. L. Grevtsov (hrautsou@gmail.com)*

A basic methodology of rhenium's electrochemical pulse-mode deposition from acidic water solutions containing ammonium perrhenate is developed, with its results subsequently compared to those obtained by stationary galvanostatic deposition. An evaluation of current efficiency values has demonstrated that the process's effectiveness greatly exceeds that of stationary deposition as long as the pulse duration value is maintained within a certain range. Decreased current efficiency values at pulse durations outside of said range are attributed to effects related to atomic hydrogen formation. An approach for calculating the optimal pulse duration (or the amount of charge transferred per current pulse) is proposed.

Key words: rhenium; electrodeposition.

ВВЕДЕНИЕ

Технологический процесс катодного электрохимического осаждения рения из его водных растворов в настоящее время не разработан, что значительно затрудняет применение этого металла в виде высококачественных тонких пленок. Данные, встречающиеся в тематической научной литературе, в основном касаются электроосаждения рения на металлические и другие проводящие катоды, такие как медь [1], графит [2], никель [3], железо [4] и платину [5]. Незначительное количество публикаций по данной теме может быть обусловлено конфиденциальностью соответст-

вующей информации: данный металл используется в ракетно-космической технике, катализе при обработке нефтепродуктов, электронике для создания дугоустойчивых коммутирующих устройств. Разработка методики получения тонких пленок рения существенно осложняется тем, что его восстановление происходит из перренат-ионов ReO_4^- , т.е. из анионной формы. Кроме того, для электрохимического осаждения атомарного рения из кислых водных растворов перренатов требуется семь электронов и восемь ионов водорода. Таким образом, осаждение рения является многоступенчатым процессом, который происходит через различные формы окисления металла: ReO_3 , Re_2O_5 , ReO_2 и другие [6]. При этом наблюдается интенсивное выделение водорода, что приводит к значительному наводороживанию образующегося осадка, а также к снижению плотности тока.

Механизмы реакций, отражаемые диаграммой Пурбе (диаграммой потенциал-рН) для рения, существенно отличаются в кислотной и щелочной области, протекая через различное количество промежуточных стадий с участием 1–3 электронов и 2–4 протонов. Большинство подходов к осаждению рения предусматривают использование кислых перренатных растворов и непрерывный гальваностатический электролиз с плотностью тока от десятков до тысяч mA/cm^2 . Однако следует отметить, что при более высоких плотностях тока происходит значительное подщелачивание рабочего раствора в прикатодной области. Например, в случае осаждения при плотности тока $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ из электролита с $\text{pH} = 4$ локальный pH в области формирования рениевого осадка достигает значения 8 или более. В результате ход восстановления рения не соответствует процессам, иллюстрируемым диаграммой Пурбе, поскольку неравновесные процессы в прикатодной области вносят существенный вклад в состав образующегося осадка. Кроме того, в процессе электролиза происходит истощение концентрации перренат-ионов в прикатодной области (двойном электрическом слое, ДЭС): часть ионов расходуется на восстановление рения, а часть истощает ДЭС в соответствии с миграционным механизмом. Отрицательный потенциал катода способствует оттоку отрицательно заряженных перренат-ионов в области за пределами ДЭС. Цель настоящей работы - показать, что нестационарные (импульсные) режимы электролиза позволяют обойти ряд препятствий на пути восстановления рения, значительно повысить эффективность процесса и увеличить его текущую производительность.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Все указанные далее экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) с использованием кислых водных растворов, содержащих $10 \text{ г/л NH}_4\text{ReO}_4$. pH каждого раствора был отрегулирован до значения 2 путем добавления серной кислоты. Плоский медный электрод площадью 1 cm^2 использовался в качестве рабочего электрода (катода), на котором происходило осаждение рения, а полый цилиндр из нержавеющей стали площадью 20 cm^2 выступал в роли контрэлектрода. Во время электролиза раствор не перемешивался. В качестве источника тока для стационарного и нестационарного осаждения использовался потенциостат Metrohm Autolab PGSTAT302N, позволяющий применять токи до 10 A . В случае стационарного электролиза поддерживалась постоянная плотность тока $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Для нестационарного осаждения использовались близкие к прямоугольным импульсы катодного тока различной длительности при сохранении одинакового рабочего цикла (скважности). При этом длительность импульсов варьировалась от 2 до

1000 мкс, а интервал их повторения – от 200 до 100000 мкс. Эффективность электроосаждения рения (или выход по току) оценивалась с помощью гравиметрического анализа.

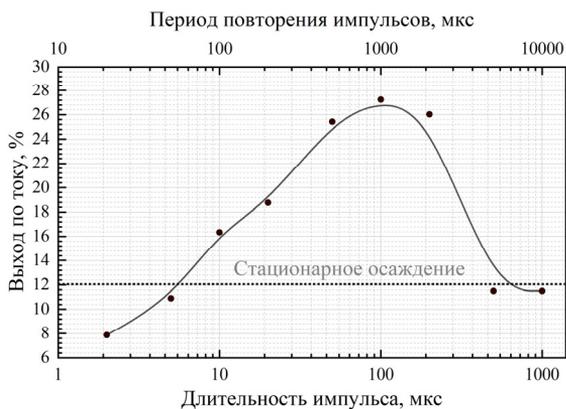
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате стационарного гальваностатического электролиза было получено значение выхода рения по току, равное 12 %. Это значение использовано для последующего сравнения с результатами нестационарного (импульсного) электролиза, как показано на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, значения выхода по току в диапазоне длительностей импульсов от 6 до 200 мкс заметно превышают таковое для стационарного осаждения (12 %), а зависимость имеет ярко выраженный максимум при длительности около 100 мкс. При выходе значений длительности импульса за пределы этого диапазона происходит значительное снижение эффективности процесса. Для того чтобы объяснить наличие этого четко выраженного экстремума, необходима тщательная оценка процесса осаждения.

Основной реакцией, происходящей в течение каждого импульса тока на границе раздела металл-раствор, является образование атомарного водорода H^0 . Эти атомы водорода могут быть впоследствии использованы двумя основными способами [6]. Во-первых, многочисленные атомы водорода могут объединяться в молекулярный водород H_2 , вызывая наводороживание рениевого осадка и приводя к существенным механическим напряжениям. В то же время, из-за потребления атомов водорода в катодной области наблюдается локальное подщелачивание. В сочетании с электрохимическим восстановлением перренат-ионов в ДЭС и их обеднением в прикатодной области неизбежно наблюдается падение скорости восстановления рения (выхода по току) из-за резкого снижения концентрации первичных реагентов. Во-вторых, атомарный водород H^0 , присутствующий на поверхности образующихся рениевых осадков, является нестабильной формой водорода. Он диссоциирует с образованием иона водорода H^+ и свободного электрона, причем первый приводит к восстановлению значения рН в прикатодном слое, не препятствуя восстановлению рения, а второй способствует ему.

Оптимальное значение заряда, необходимое для одного импульса тока, можно оценить как $Q_0 = S \cdot N \cdot q$, где S – площадь электрода, N – число атомов водорода, присутствующих в монослое на поверхности электрода, а q – заряд электрона. В тех случаях, когда заряд Q , сконцентрированный в одном импульсе, превышает значение Q_0 , на границе раздела металл-раствор облегчается реакция ассоциации атомов H^0 в молекулы H_2 . Это также вызывает уменьшение вышеупомянутого эффекта диссо-



Зависимость выхода по току от длительности импульса для импульсного электрохимического осаждения рения. Пунктирная горизонтальная линия отображает значение выхода по току для случая стационарного гальваностатического электролиза

циации H^0 , что в данном конкретном случае приводит к заметному снижению выхода по току при длительности импульса более $5 \cdot 10^2$ мкс. При меньших длительностях импульсов (соответствующих более низким значениям Q) выход по току, вызванный диссоциацией атомарного водорода, также линейно уменьшается. В данном конкретном случае, из-за ассоциации атомарного водорода после длительной миграции по поверхности электрода, эффекты подщелачивания прикатодного слоя и гидрирования рения еще не устранены. Во время короткой паузы между каждым из последовательных импульсов реакции восстановления рения в ДЭС не протекают, и для достижения термодинамического равновесия состав раствора в прикатодной области восстанавливается до равновесных значений – как по ионам водорода (рН), так и по перренат-ионам.

Экспериментальные данные, касающиеся иммитансных характеристик (тангенс угла потерь, последовательная и параллельная емкости схем замещения, их последовательное и параллельное сопротивление, модуль комплексного сопротивления, угол фазового сдвига между током и напряжением в диапазоне частот 25 Гц – 1 МГц) для водных растворов серной кислоты в диапазоне рН = 0,5–2,5, в том числе с содержанием 0,01 М NH_4ReO_4 , демонстрируют, что при всех значениях рН специфическим образом ведет себя дисперсия тангенса угла потерь: его поведение с изменением частоты носит ярко выраженный экстремальный характер. Положение максимума позволяет оценить время релаксации и энергию релаксационных процессов, протекающих в двойном электрическом слое. При этом значение рН в максимуме может достигать нескольких тысяч единиц. Указанная закономерность может быть использована для контроля величины рН как объема раствора, так и прикатодного пространства с использованием иммитансных характеристик (на основе положения максимума тангенса угла потерь на оси частот).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из полученных результатов, использование импульсного режима электрохимического осаждения имеет явные преимущества перед стационарным осаждением, позволяя увеличить эффективность тока более чем в два раза при соблюдении правильного соотношения параметров импульсов. Однако следует отметить, что для обеспечения эффективности необходимо поддерживать определенную длительность импульса, чтобы учесть эффекты, связанные с генерацией атомов водорода на границе раздела металл-раствор.

Исследования, представленные в настоящей работе, выполнены в рамках задания 4.1.5 «Разработка научных основ и технологических подходов к электрохимическому формированию композиционных покрытий» Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Huang, Q. Electrodeposition of rhenium with suppressed hydrogen evolution from water-in-salt electrolyte / Q. Huang, T.W. Lyons // *Electrochemistry Communications*. – 2018. – Vol. 93. – P. 53–56.
2. Wang, J. Black rhenium coating prepared on graphite substrate by electrodeposition in NaCl-KCl-CsCl-K₂ReCl₆ molten salts / J. Wang [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2017. – Vol. 68. – P. 54–59.
3. Chernyshev, A. Formation of Thin Rhenium Films on Nickel Plate by its Chloride Electrolysis / A. Chernyshev [et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2019. – Vol. 14. – P. 11456–11464.

4. Kanamura, S. Electrodeposition of Rhenium Species at a Stainless-Steel Electrode from Acidic, Neutral, and Alkaline Solutions / S. Kanamura [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2013. – Vol. 161. – P. 92-96.
5. Huang, Q. Electrodeposition of Superconducting Rhenium with Water-in-Salt Electrolyte / Q. Huang, Y. Hu // Journal of the Electrochemical Society. – 2018. – Vol. 165. – P. 796-801.
6. Zhulikov, V.V. Electrodeposition of rhenium and its alloys / V.V. Zhulikov, Y.D. Gamburg // Russian Journal of Electrochemistry. – 2016. – Vol. 52. – P. 951-962

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СТЕКОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНИДА МЕДИ КАК НОВЫЕ ПЛАЗМОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. С. Гурин¹, **А. А. Алексеенко**²

¹) *НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская, 14, Минск, Беларусь, e-mail: gurin@bsu.by*

²) *Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого, ул. Барыкина, 269, Гомель, Беларусь*

Исследуются новые плазмонные оптические материалы – золь-гель стекла с инкорпорированными наночастицами селенида меди. Особенности их оптики обусловлены комбинацией полупроводниковых свойств наночастиц и проявлением плазмоннорезонансного поглощения в ближней ИК-области вследствие высокой концентрации носителей заряда нестехиометрического Cu_{2-x}Se . Положение полосы плазмонного поглощения зависит от соотношения Cu/Se в процессе формирования наночастиц.

Ключевые слова: золь-гель стекла; наночастицы; селенид меди; плазмонный резонанс.

OPTICAL PROPERTIES OF THE SOL-GEL GLASSES WITH COPPER SELENIDE NANOPARTICLES AS NOVEL PLASMONIC MATERIALS

V. S. Gurin¹, **A. A. Alexeenko**²

¹) *Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Leningradskaya, 14, 220006 Minsk, Belarus*

²) *P.O.Sukhoi Gomel State Technical University, Gomel, Barykina, 269, Gomel, Belarus*
Corresponding author: V. S. Gurin (e-mail: gurin@bsu.by)

New optical plasmonic materials being the sol-gel glasses with incorporated copper selenide nanoparticles are investigated. Their principal optical features are provided by combination of the semiconducting properties of nanoparticles and appearance of the plasmon resonance absorption in the near-IR range. The latter is issued due to the high concentration of charge carriers of non-stoichiometric Cu_{2-x}Se . The spectral position of the plasmon resonance band depends on Cu/Se ratio in the process of particle formation.

Key words: sol-gel glasses; nanoparticles; copper selenide; plasmonic resonance.

ВВЕДЕНИЕ

Во всем многообразии полупроводниковых соединений, активно изучаемых в физике и химии наноразмерного состояния [1, 2], особое место заняли халькогениды элементов I-ой группы Периодической системы (Cu, Ag, Au). Они сочетают комплекс уникальных физических свойств вследствие переменного состава, высокой подвижности катионов, повышенной концентрации носителей заряда, формирующейся за счет собственной дефектности кристаллической решетки. Для них характерны нестехиометрия и мультифазность, обуславливающие значительные вариации проводимости разного рода (ионной, электронной, дырочной) и изменения оптических свойств в широком спектральном интервале [3, 4]. Халькогениды меди – наиболее используемые среди этого класса соединений материалы. Так, сульфиды и селениды меди состава Cu_{2-x}S и Cu_{2-x}Se , $1 \leq x \leq 2$, включают до десятка различных нанокристаллических фаз, стабильных как при комнатной температуре, так и в температурном интервале до плавления [5]. Наноразмерное состояние халькогенидов меди еще более усложняет разнообразие физических и химических свойств этих полупроводников. Эффекты размерного ограничения, реконструкция поверхности, взаимодействие с окружением и др. приводят к тому, что для контроля формирующихся наночастиц халькогенидов меди требуется достаточно точный тьюнинг условий синтеза и достижение особых условий стабилизации полученного состояния. При всех перечисленных интересных свойствах наночастиц халькогенидов меди в оптике они привлекли внимание как полупроводники-плазмоники, хотя само явление плазмонного резонанса более специфично для металлических частиц. Однако, в Cu_{2-x}S и Cu_{2-x}Se концентрация носителей заряда достаточно высока для генерации плазмонов в ИК- и видимой области спектра, и в отличие от металлов стехиометрия (величина x) переменная, и может быть использована для регулирования спектров поглощения и испускания наночастиц. В настоящем сообщении рассматриваются оптические характеристики оригинальных материалов с наночастицами селенида меди – золь-гель стекол, в которых частицы стабилизированы в кварцевой матрице, что по сравнению с аналогами коллоидного состояния Cu_{2-x}Se [6,7] имеет преимущество для создания функциональных материалов для нелинейной оптики и лазерной техники.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методика получения исследуемых материалов детально описана нами ранее [8,9] и состоит в реализации синхронного формирования системы «наночастицы - SiO_2 -матрица» в результате химических реакций в мезоструктуре SiO_2 между прекурсорами меди и активным халькогеном. SiO_2 -матрица получается общепринятым способом гидролизом тетраэтоксисилана, но включает модификацию золя введением мелкодисперсного аэросила для предотвращения резкого сокращения объема при образовании твердой фазы. Прекурсор меди импрегнируется в пористый ксерогель и превращается в частицы металлической меди термовосстановлением в атмосфере водорода. Далее, эффективное взаимодействие прекурсор - халькоген создается в замкнутом объеме с инертными стенками (кварцевая ампула), количество селена контролируется давлением паров при заданной температуре (1200 °C), которая также обеспечивает формирование стеклообразного состояния матрицы диоксида кремния. Таким образом, синтезируемые наночастицы селенида меди стабилизируются внутри стекла, их размер (интервал 5–50 нм) зависит от ряда факторов, в первую очередь кон-

центрации прекурсоров меди [9, 10]. Характеристики серии исследуемых образцов представлены в таблице.

Характеристики исследуемых образцов золь-гель стекол с наночастицами селенида меди: концентрации прекурсоров и энергетические параметры, полученные из спектров поглощения (рис. 1, 2)

Наименование образцов	Содержание Cu, рассчитанное как атомное соотношение Cu/SiO ₂	Парциальное давление Se при синтезе Cu _{2-x} Se, атм	E _g , эВ	E _{max} , эВ
М387	0,13	0,1	2,36	1,02
М388	0,13	0,2	2,14	1,08
М394	0,40	0,1	2,14	0,98
М401	0,13	1,0	2,12	1,10

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры поглощения для серии образцов стекол. Для всех характерна форма спектральной кривой, отличающаяся от типичных для наночастиц полупроводников. Имеет место комбинация близкого к ступенчатому спаду поглощения в видимой области (0,4–0,6 мкм) и широкая интенсивная полоса в ближнем ИК-диапазоне (0,8–1,6 мкм). Первое отражает край собственного поглощения полупроводника, для которого выполнено определение величины оптической ширины запрещенной зоны (E_g) в предположении прямозонного характера селенида меди. Для этого используется общепринятая зависимость для прямых электронных переходов полупроводника для величины $(\alpha E)^2$ от E , где E – энергия фотонов, α – коэффициент поглощения (рис. 2). Для всех образцов имеются прямолинейные участки, для которых пересечение с осью энергий дает значения E_g , приведенные в Таблице. Они оказываются практически одинаковыми, кроме одного образца ($E_g=2,36$ эВ), для которого содержание прекурсоров меди и селена минимальны. В то же время, для остальных трех образцов при достаточно широкой вариации соотношения Cu/Se величины E_g несколько меньше (2,12–2,14 эВ). Это обстоятельство достаточно неожиданно, поскольку стехиометрия полученных наночастиц селенида меди Cu_{2-x}Se должна определяться соотношением прекурсоров, и она напрямую влияет на его полупроводниковые свойства в случае объемного материала. Возможным объяснением постоянства E_g для наночастиц в матрице SiO₂ может быть предположение, что в используемых условиях их формирования (реакция Cu + Se в замкнутом объеме мезопористой структуры при высокой температуре 1200 °С и достаточной длительности процесса) реализуется равновесное состояние получаемого соединения. По данным рентгенографических исследований [10] получается кубическая фаза берзелианита Cu_{2-x}Se, $0 < x < 0,25$. В случае минимальных концентраций прекурсоров большее значение E_g может свидетельствовать об образовании Cu_{2-x}Se с большим значением x .

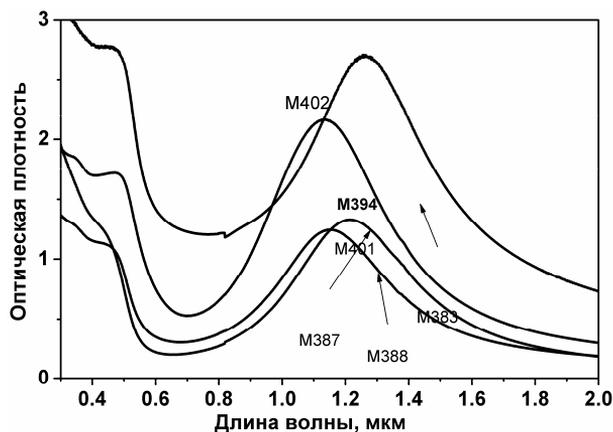


Рисунок 1. Спектры поглощения серии стекол с наночастицами селенида меди

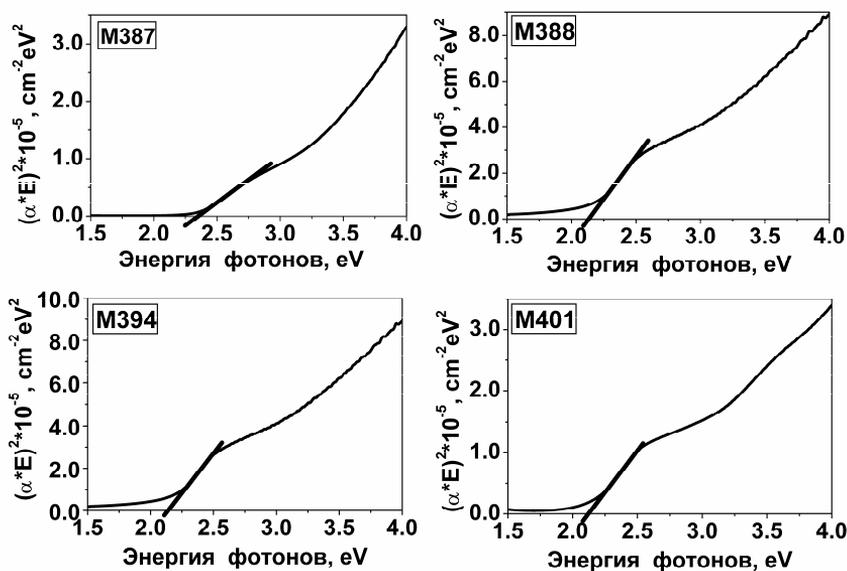


Рисунок 2. Зависимости $(\alpha E)^2$ от E для определения величины E_g серии исследуемых образцов

Полоса поглощения в ближнем ИК-диапазоне имеет довольно сходный вид для всей серии, но ее положение несколько различается, максимумы в шкале энергий (E_{\max}) приведены в Таблице. Можно отметить тенденцию смещения E_{\max} в сторону высоких энергий при большем давлении селена. Вероятно, оно может обуславливать образование Cu_{2-x}Se с большим x , аналогично указанной выше тенденции в изменении E_g . Следовательно, используемые пути управления процессом формирования наночастиц селенида меди путем изменения концентрации прекурсоров меди и давления селена служат средствами контроля полупроводниковых свойств формирующихся наночастиц. В то же время можно заметить, что интервал изменения свойств

материалов оказывается достаточно узким при довольно значительной вариации концентрации прекурсоров.

Наблюдаемая широкая полоса поглощения в ближнем ИК ассоциируется с проявлением плазмонного резонанса в наночастицах, который реализуется в этой области спектра вследствие высокой концентрации носителей заряда в наночастицах Cu_{2-x}Se . Простейшей моделью плазмонного резонанса является теория Друде (для электронного газа в металлах, свободных электронов либо дырок в полупроводниках), и частота плазмонного резонанса связана с концентрацией носителей N по формуле [11]:

$$\omega^2 = e^2 N / m \epsilon_0, \quad (1)$$

где e – элементарный заряд, m – эффективная масса носителей, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная. Частота плазмонного резонанса пропорциональна корню квадратному концентрации носителей заряда. При достижении концентрации носителей 10^{20} – 10^{21} см^{-3} резонанс попадает в ближнюю ИК-область. Кроме того, для наноразмерного состояния полупроводника размерный фактор может давать дополнительный эффект в характеристики плазмонного резонанса, изменяя его ширину, интенсивность, временные параметры [11].

Таким образом, интенсивное проявление плазмоннорезонансного поглощения является интересным свойством рассматриваемых материалов. Оно имеет место за счет особенностей наночастиц нестехиометрического селенида меди. Аналогичного явления можно ожидать при инкорпорации в стекла такого типа также сульфида меди, халькогенидов серебра, тройных и более сложных халькогенидных соединений (например, $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}(\text{S}/\text{Se})_2$). Плазмоника полупроводников перспективна для разнообразных приложений более, чем плазмоника металлов, вследствие широких возможностей тьюнинга состава и свойств материалов наряду с тем, что имеет место сочетание размерных эффектов для межзонных переходов и возбуждение свободных носителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для серии золь-гель стекол, содержащих наночастицы селенида меди разного состава, исследованы спектры поглощения в видимой и ближней ИК-области. Для всех образцов характерны ступенчатая часть, ассоциируемая с краем собственного поглощения полупроводника, и интенсивная полоса поглощения за счет проявления плазмонного резонанса в наночастицах. Проанализированы тенденции в изменениях E_g и максимума плазмонного поглощения в зависимости от концентрации прекурсоров формирующихся частиц селенида меди. Более низкой энергии плазмонного резонанса (красное смещение) отвечает более высокое соотношение Cu/Se в процессе формирования наночастиц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках задания 8.2.2.04. подпрограммы «Наноструктура» государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Gaponenko, S.V. Optical properties of semiconductor nanocrystals / S.V. Gaponenko. – Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1998. – 260p.
2. Klimov, V.I. Nanocrystal quantum dots / V.I. Klimov. - CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2010. - 469p.
3. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices / Min-rui Gao [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – P.2986-3017.
4. Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals / C.Coughlan [et al.] // Chem. Rev. - 2017. – V.117, N9. –P. 5865–6109.
5. Горбачев, В.В. Полупроводниковые соединения $A^I_2B^{VI}$ / В.В. Горбачев. – Москва: Металлургия, 1980. – 132 с.
6. Reversible tunability of the near-infrared valence band plasmon resonance in $Cu_{2-x}Se$ nanocrystals / D. Dorfs [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V.133, N29. – P. 11175–11180.
7. Faucheaux, J.A. Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: physical principles and new opportunities / J.A.Faucheaux, A. L. D. Stanton, P. K. Jain // J. Phys. Chem. Lett. – 2014. – V.5, N6. - P. 976–985.
8. Sol-gel silica glasses with nanoparticles of copper selenide: synthesis, optics and structure / V.S. Gurin [et al.] // Intern. J. Inorg. Mater. – 2001. Vol. 3. – P. 493–496.
9. Structure and optical properties of Cu_xO - and Cu_xSe -doped sol-gel silica glasses / V.S. Gurin [et al.] // Mater. Sci. Eng. C – 2003. - Vol. 23. - P.1063-1067.
10. Copper and copper selenide nanoparticles in the sol-gel matrices: Structural and optical / V.S. Gurin [et al.] // Mater. Sci. Eng. C. – 2006. – Vol. 26. - P. 952-955.
11. Климов В.В. Наноплазмоника / Москва: Физматлит. - 2010. - 480с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА В УЛЬТРАДИСПЕРНЫХ АЛМАЗАХ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Г. А. Гусаков¹, М. П. Самцов¹, А. А. Луговский²,
В. А. Пархоменко², И. И. Азарко³

¹⁾ *Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Беларусь, e-mail: gga68@rambler.ru*

²⁾ *Учреждение БГУ "Республиканский центр проблем человека", ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Беларусь,*

³⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, e-mail: azarko@bsu.by*

Методом ЭПР исследовано влияние постростовых термообработок ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза на воздухе и в вакууме на содержание в них примеси железа. Показано, что термообработка на воздухе приводит к увеличению концентрации примеси железа пропорционально потерям массы образца. Отжиг в вакууме приводит к снижению концентрации железа, по-видимому, за счет перехода части примеси в парамагнитное состояние. Показано, также, что ультразвуковая обработка ультрадисперсных алмазов в концентрированной соляной кислоте эффективно очищает УДА от примеси железа.

Ключевые слова: ультрадисперсные алмазы; примесь железа; ЭПР.

INVESTIGATION OF IRON IMPURITY IN DETONATION NANODIAMONDS

G. A. Gusakov¹, M. P. Samtsov¹, A. A. Lugovsky²,
V. A. Parkhomenko², I. I. Azarko³

¹⁾ *A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Kurchatov st., 7, 220045, Minsk, Belarus*

²⁾ *Institution of BSU "Republican Center for Human Problems", Kurchatov st., 7,
220045, Minsk, Belarus*

³⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

Corresponding author: G. A. Gusakov (gga68@rambler.ru)

The effect of post-growth heat treatment of detonation nanodiamonds in air and in vacuum on the content of iron impurities in them has been studied by the ESR method. It is shown that heat treatment in air leads to an increase in the iron impurity concentration in proportion to the weight loss of the sample. Annealing in vacuum leads to a decrease in the iron concentration, apparently due to the transition of a part of the impurity to a nonparamagnetic state. It has also been shown that ultrasonic treatment of nanodiamonds in concentrated hydrochloric acid effectively removes iron impurities.

Key words: ultrafine diamonds; iron impurity; ESR.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств, ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (УДА) в последнее время вызывают все больший интерес для различных биомедицинских приложений. Малые размеры ультрадисперсных алмазов (единицы нм), их низкая токсичность и биосовместимость, возможность направленной сложной функционализации поверхности и способность наноалмазов флуоресцировать при возбуждении ультрафиолетом или видимым светом - сочетание этих характеристик делает УДА перспективным кандидатом для широкого использования в современных нанобиотехнологиях, включая разработку эффективных антибактериальных препаратов, создание платформ для адресной доставки лекарственных препаратов и люминесцентных меток, предназначенных для диагностической визуализации патологических очагов и их мониторинга в процессе лечения, создание биосовместимых покрытий хирургических имплантантов и искусственных субстратов для тканевой инженерии [1–6]. Однако на пути практического использования алмазов детонационного синтеза остается еще ряд не решенных проблем. Основная проблема заключается в том, что существующая в настоящее время технология получения УДА не обеспечивает необходимую однородность состава и воспроизводимость характеристик данного материала [1, 2]. Одной из особенностей УДА является наличие в составе значительного количества трудноудаляемых примесей. После стадии очистки в УДА обычно наблюдается присутствие железа до 0,5 масс. % (в основном приповерхностного), а также хрома, титана, кремния, магния, натрия. Наличие такого количества примесей снижает биологическую активность УДА и препятствует их использованию в медицине [2, 3]. В этой связи, актуальной является задача по разработке эффективных методов очистки порошков УДА от металлических примесей. Кроме того, представляет интерес исследование поведения примеси железа при различных постростовых обработках, применяемых для направленной функционализации поверхности УДА.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

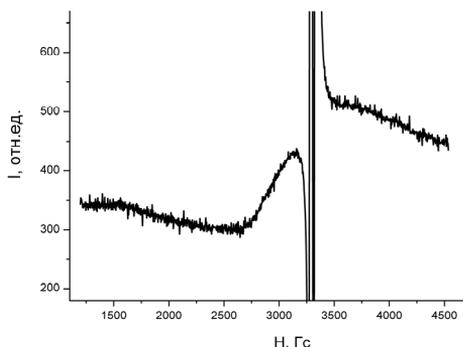
В настоящей работе исследовался порошок марки УДА-ГО-СП производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск). Для очистки УДА от поверхностных металлических примесей применялась обработка наноалмаза в концентрированной соляной кислоте в ультразвуковой ванне (35 kHz, 30W) при комнатной температуре. После обработки осадок УДА многократно промывали дистиллированной водой и отделяли центрифугированием. Количество циклов очистки варьировалось от 1 до 6. Образцы УДА до и после очистки от примеси железа также подвергали различным термообработкам, которые обычно используются для унификации состава поверхностных функциональных групп. Термообработка на воздухе проводилась в температурном интервале $T = 400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3–11 часов. Термообработка в вакууме (10^{-2} Па) проводилась при $T = 720\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1,5 часа.

Структура и примесный состав образцов исследовалась методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и электронного микронзонда на электронном микроскопе LEO 1455 VP (Carl Zeiss, Германия) с приставкой Aztec Energy Advanced X-Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). В качестве основного метода анализа примеси железа использовался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР записывали при 77 К на спектрометре «Varian E-112» (США) в X-диапазоне на частоте 9,35 ГГц при модуляции поля 25 кГц, амплитуде модуляции 1–4 Гс, мощности СВЧ 1–5 мВт. Параметры g-тензора определяли относительно линий сверхтонкой структуры (СТС) Mn^{2+} в MgO .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным микронзондового анализа, содержание углерода в исходном порошке УДА составляло 93 вес.%. Образец содержал примесь кислорода (6 вес.%), примесь железа (0,38 вес.%), примесь титана (0,21 вес.%), примесь серы (0,14 вес.%), а также следы хлора и алюминия. Данный примесный состав характерен для промышленных порошков УДА.

В спектрах ЭПР исходного образца УДА регистрируется одиночный сигнал с g-фактором 2,0024, форма линии которого хорошо описывается уравнением Лоренца. Ширина линии составляет $\sim 7,5$ Гс. Данная линия характерна для углеродных материалов и соответствует оборванным связям атомов углерода. Узкая линия наблюдается на



Характерный спектр ЭПР
исходного образца УДА

фоне слабой сверхширокой ($\Delta H \sim 1200$ Гс) линии с g-фактором, близким к значениям g-фактора свободного электрона $g_e = 2,0023$ (рис.). Подобные линии характерны для соединений железа (III) в низкоспиновом состоянии [7].

Характер изменения сигнала ЭПР примеси железа в образцах УДА в результате различных обработок приведен в таблице. Все полученные результаты нормировались на интенсивность сигнала в исходном образце.

**Характер изменения сигнала ЭПР примеси железа в образцах УДА
в результате различных обработок**

№	Образец	Интенсивность ЭПР-сигнала приме- си железа (III), отн.ед.	Примечания
1	Исходный сушка при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$	1	
2	Отжиг на воздухе $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 11$ часов	1,28	Потеря массы при от- жиге ~ 16%
3	Отжиг на воздухе $T = 425\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 5$ часов	1,42	Потеря массы при от- жиге ~ 25%
4	Отжиг на воздухе $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3$ часа	1,78	Потеря массы при от- жиге ~ 38%
5	Отжиг в вакууме $T = 720\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1,5$ часа	0,3	Потеря массы при от- жиге ~ 8,5%
6	1-кратная обработка в HCl	0,72	
7	3-кратная обработка в HCl	0,28	
8	6-кратная обработка в HCl	0,025	
9	3-кратная обработка в HCl + Отжиг на воздухе $T = 425\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3$ часа	0,6	Потеря массы при от- жиге ~ 50%
10	3-кратная обработка в HCl + Отжиг на воздухе $T = 425\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3$ часа + 3-кратная обработка в HCl	0,125	
11	6-кратная обработка в HCl + Отжиг на воздухе $T = 425\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6$ часов	0,03	Потеря массы при от- жиге ~ 7,5%

Из приведенных в таблице данных следует, что отжиг на воздухе приводит к увеличению концентрации железа в образце (образцы 1–4). Увеличение сигнала ЭПР коррелирует с потерями массы образца при отжиге. Возможно, также происходит доокисление примеси железа. Отжиг в вакууме (образец 5) приводит к заметному снижению интенсивности сигнала ЭПР. Причина пока не ясна. Возможно идет восстановление окислов железа с образованием карбидов.

Многokратная ультразвуковая обработка в HCl (образцы 6–8) приводит к существенному снижению содержания железа в образцах (до 40 раз при 6-кратной промывке). 3-кратная обработка, очевидно, недостаточна. Интересно, также, отметить, что 3-кратная обработка УДА в HCl приводит к увеличению скорости окисления нанo-алмазов. В то время как после 6-кратной обработки скорость окисления снижается. Данный эффект также требует дополнительного изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использованный в настоящей работе способ «холодной» ультразвуковой обработки в концентрированной соляной кислоте эффективно очищает УДА от железа и ряда других неалмазных примесей и может быть использован в производстве УДА

для биомедицинских приложений. Для полной очистки УДА от примеси железа требуется, как минимум, 6-кратная обработка наноалмазов в HCl.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Detonation Nanodiamonds: Science and Applications. A. Vul', O. Shenderova, Eds. Boca Raton: Pan Stanford Publishing, 2013.
2. Nanodiamonds. J.-C. Arnault, Ed. London: Elsevier, 2017.
3. K. Turcheniuk, V.N. Mochalin Biomedical applications of nanodiamond (Review) // Nanotechnology, 2017, V. 28, P. 252001 (27pp).
4. Chauhan S. Nanodiamonds with powerful ability for drug delivery and biomedical applications: Recent updates on in vivo study and patents / S. Chauhan, N. G. Jain, U. Nagaich // J. Pharm. Anal. – 2020. – Vol. 10, №1. – P. 1-12.
5. Fluorescent nanodiamond tracking reveals intraneuronal transport abnormalities induced by brain-disease-related genetic risk factors / S. Haziza [et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2017. – Vol. 12, №4. – P. 322-328.
6. Whitlow, J. Multifunctional nanodiamonds in regenerative medicine: Recent advances and future directions / J. Whitlow, S. Pacelli, A. Paul // J. Control. Release. – 2017. – № 261. – P. 62-86.
7. Gütlіch, P. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I / P. Gütlіch, –New York: Springer, 2004. – 337с.

НОВЫЕ РЕЗИСТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАПСУЛИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ СЛОЯМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

**О. Ф. Демиденко, А. Л. Желудкевич, Г. А. Говор,
С. С. Василевский, А. О. Ларин**

*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. Петруся Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: orion_minsk@tut.by*

Разработана комбинированная методика для получения новых резистивных материалов на основе микропорошков железа путем нанесения наноразмерных слоев на их частицы. Установлены закономерности изменения электросопротивления полученных материалов от температуры в диапазоне температур от 150 до 800 °С. Полученные композиционные резистивные материалы являются канальными проводниками с перколяционным механизмом проводимости. Величина удельного сопротивления и характер его изменения с ростом температуры определяется режимом термообработки. Разработана трехэтапная методика и изготовлены экспериментальные образцы компонентов для электротехнических изделий в виде пленочных нагревательных элементов на металлических подложках с применением разработанных материалов.

Ключевые слова: резистивный материал; микропорошки металлов; наноразмерные слои; композиционный материал; удельное электросопротивление.

NEW RESISTIVE MATERIALS BASED ON METALLIC POWDERS ENCAPSULATED WITH NANOSIZED LAYERS, PROMISING FOR THE PRODUCTION OF HIGHLY EFFICIENT ELECTRICAL DEVICES COMPONENTS

O. F. Demidenko, A. L. Zhaludkevich, G. A. Govor, S. S. Vasilevskii, A. O. Larin

*Scientific–Practical Materials Research Centre NASB, P. Brovki str. 19, 220072 Minsk, Belarus,
Corresponding author: O. A. Demidenko (orion_minsk@tut.by)*

A combined technique for obtaining new resistive materials based on iron micro-powders by applying nanoscale layers to their particles has been developed. The regularities of changes in the electrical resistance of the obtained materials vs. temperature in the 150 to 800 °C temperature range are studied. The receiving composite resistive materials are channel conductors with a percolation conduction mechanism. The magnitude of the resistivity and the nature of its change with increasing temperature is determined by the treatment mode. A three-stage method has been developed and experimental samples of components for electrical products in the form of film heating elements on metal substrates have been manufactured using the developed materials.

Key words: resistive material; metal micro-powders; nanoscale layers; composite material; electrical resistivity.

ВВЕДЕНИЕ

Для изготовления как дискретных, так и интегральных резисторов применяется достаточно широкий круг материалов. Обычно они изготавливаются в виде тонких пленочных слоев. Для этой цели применяют пленки тугоплавких металлов (Ta, Cr, Re); высокорезистивные сплавы (манганин, константан, нихром); кремнийсодержащие сплавы (Cr + Ni + Si, Cr + Fe + Si) типа РС (резистивный сплав); многокомпонентные сплавы (Fe, Cr, Ni, Al, W, Si); двухкомпонентные сплавы и химические соединения (Si – Cr, Si – Mo); оксиды металлов (SnO₂); керметы – смеси порошков металлов (Cr, Ni, Fe) и оксидов (SiO₂, TiO₂), являющих диэлектрической связкой частиц проводящего материала; резистивные материалы на основе углерода и его модификаций [1–5]. Несмотря на все их преимущества, существенными недостатками являются недолговечность при эксплуатации, относительно большие габариты, низкая эффективность и высокая стоимость, а также высокая паразитная индуктивность [6–9]. Создание нового поколения электротехнических изделий с высокой эффективностью требует применения совершенно новых классов материалов с улучшенными характеристиками. Для расширения номенклатуры и разнообразия свойств существующих резистивных материалов с заданными параметрами в настоящее время особый интерес вызывают композиционные смеси на основе металлов с органической или неорганической связкой, работающие на эффекте перколяции [10–14].

Общими требованиями к сплавам для электронагревательных элементов являются высокая жаростойкость, высокое электрическое сопротивление в сочетании с низким температурным коэффициентом сопротивления, требуемая механическая прочность, термостабильность и низкая стоимость. Количество выделенной теплоты прямо пропорционально квадрату силы тока, времени прохождения тока и величине сопротивления проводника. Следовательно, для изготовления электронагревателей должны

использоваться материалы с высоким электрическим сопротивлением. Рациональный выбор методик получения резистивных материалов позволит создать высокотехнологичные и экологически безопасные производства новых недорогих электротехнических изделий, что открывает дополнительные возможности по их практическому применению. Для этого при синтезе важно обеспечить контролируемый химический состав и структуру компонентов, что в свою очередь гарантирует требуемые физические и функциональные свойства [15–17].

Путем нанесения тонких наноразмерных покрытий на частицы исходных металлических порошков можно получать несколько классов новых электротехнических материалов, различных по своим свойствам и применению. Изменяя химический состав исходных составляющих и самих покрытий, их толщину можно получать высокорезистивные, магнитомягкие, магнитотвердые, магнитокалорические и ряд других материалов. В качестве основы могут применяться доступные порошки железа, алюминия, магния, никеля, кобальта и др. На частицы таких порошков наносятся покрытия различного химического состава с толщиной от единиц нанометров до нескольких сот микронов, что позволяет синтезировать материалы с требуемыми характеристиками для конкретных применений, в том числе для изготовления резистивных нагревателей.

Целью настоящей работы является получения новых резистивных материалов путем нанесения наноразмерных слоев различного химического состава и толщины на частицы микропорошка железа для разработки и создания на их основе высокоэффективных пленочных нагревательных элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

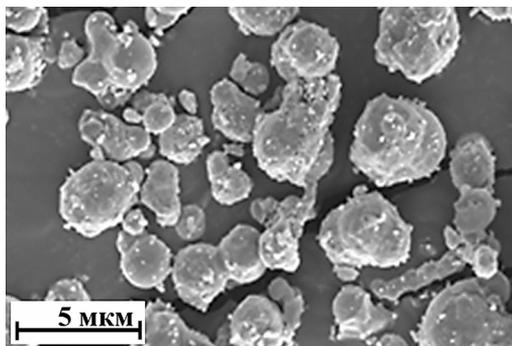


Рисунок 1. СЭМ-изображение порошка железа ASC100.29 после капсуляции его частиц наноразмерными фосфидными слоями

На основе известных методов [18] разработана комбинированная методика синтеза резистивных материалов, представляющая собой многоступенчатый процесс, путем нанесения наноразмерных слоев на частицы металлического порошка. В качестве основы для нанесения слоев выбран особо чистый порошок металлического железа ASC100.29 (производства фирмы Höganäs). На первой стадии в порошок основы добавляется специальный органический раствор низкоконцентрированной ортофосфорной кислоты, затем происходит тщательное перемешивание. Полученная смесь помещается в специальный реактор, откачивается воздух и производится

нагревание до температуры $T = 150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$. Весь процесс занимает от 15 до 30 минут. В результате такой обработки на поверхности частиц железа образуется пленка с высоким омическим сопротивлением. Толщина изоляционного слоя на частице железа зависит от времени обработки порошка и концентрации спиртового раствора кислоты. Морфология капсулированных порошков исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на аппарате SEM Hitachi, Zeiss. На рисунке 1 представлено электронное изображение порошка железа ASC100.29 после капсуля-

ции его частиц наноразмерными фосфидными слоями. Частицы имеют сложную форму, а их средний размер составляет порядка 3 – 5 мкм.

Обнаружено, что полученные в результате прессования и спекания капсулированного металлического порошка резистивные материалы относятся к новому классу канальных проводников с перколяционным механизмом проводимости. Основное достоинство подобного класса проводников – высокое удельное сопротивление. Величина удельного сопротивления композиционных резистивных материалов на основе металлического порошка и характер его изменения с ростом температуры во многом определяется режимом спекания. Для полученных композиционных проводников величина удельного сопротивления составляет $\rho = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что на три-четыре порядка выше удельного сопротивления металлов $\rho = 10^{-5} - 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Высокое удельное сопротивление позволит существенно уменьшить габаритные размеры нагревателей и тем самым существенно повысить их эффективность.

Разработана трехэтапная методика для получения экспериментальных образцов пленочных нагревательных элементов из новых резистивных материалов для применения в качестве электротехнических изделий. Схема экспериментального образца пленочного нагревательного элемента представлена на рисунке 2, а.

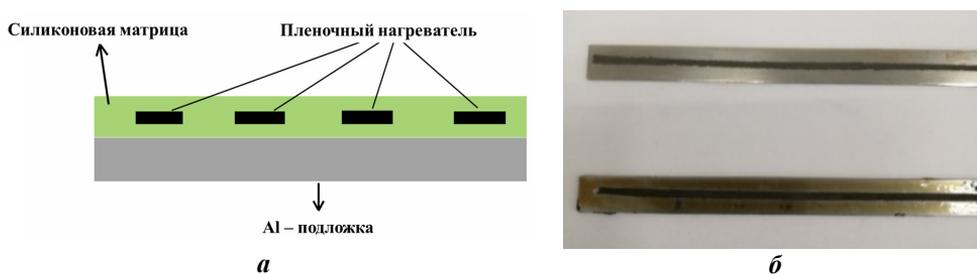


Рисунок 2. Схема образца пленочного нагревательного элемента (а) и окончательный вид пластин с пленочным нагревательным элементом (б)

Нагревательные элементы формируются на алюминиевых подложках. *Первый этап* состоит в предварительной подготовке алюминиевых подложек. Они покрываются одним или двумя слоями высокотемпературного силиконового лака с предельной допустимой температурой нагрева 1000 °С, предварительной сушкой при 100 °С и полимеризацией при 250 °С. *Второй этап* заключается в формировании на подготовленной подложке проводящего слоя из пасты на основе разработанных резистивных материалов методом 3d-печати. *Третий этап* состоит в полимеризации проводящего слоя с предварительной сушкой при 200 °С и последующим спеканием в течение 3 часов при 400 °С. После остывания пластины с проводящим слоем дополнительно покрываются слоем силиконового лака. Внешний окончательный вид пластин с проводящим слоем резистивного материала показан на рисунке 2, б. Длина экспериментальных образцов – 15,00 см, ширина – 0,25 см, толщина слоя – 50 – 100 мкм.

С помощью комплекта измерительного оборудования Adhesion Tester Elcometer 506 проведены исследования адгезии между подложками и нанесенными на них слоями. Величина адгезии составляет от 1,0 до 1,2 МПа, что позволяет судить о хорошем качестве полученных компонентов.

Проведено предварительное тестирование терморезистивных параметров изготовленных пленочных нагревателей. Сопротивление таких нагревателей при темпе-

ратуре нагрева 250 °С составляет 0,15 – 0,2 Ом·см, а время выхода на рабочий режим 10 – 20 сек. Основные технические параметры изготовленного нагревателя:

- рабочая температура ~ 300 °С;
- линия нагревателя (нанесение пасты) (зона покрытия пастой) – 2,5×150 мм;
- электрическая мощность – 52 Вт;
- напряжение – 121 В;
- сила тока – 0,43 А;
- удельная мощность – $n = N/S \sim 14$ Вт/см²;
- плотность мощности – 36,1 Вт/см².

Таким образом, разработанные резистивные материалы на основе металлических порошков перспективны для создания компонентов высокоэффективных электротехнических устройств, например, пленочных электронагревателей различного применения, теплых поручней и обогрева аккумуляторной батареи электротранспорта и т.п.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе известных методов разработана комбинированная методика синтеза резистивных материалов, представляющая собой многоэтапный процесс, путем нанесения наноразмерных слоев на частицы металлического порошка. В качестве основы для нанесения слоев выбран особо чистый порошок металлического железа ASC100.29 компании Höganäs. В результате обработки на поверхности частиц железа образуется пленка с высоким омическим сопротивлением сложного химического состава. По разработанной методике получены новые резистивные материалы на основе микропорошков железа с различными оксидными покрытиями. Полученные композиционные резистивные материалы являются канальными проводниками с перколяционным механизмом проводимости. Установлено, что для таких материалов величина удельного сопротивления и характер его изменения с ростом температуры определяется режимом спекания. Разработана трехэтапная методика изготовления экспериментальных образцов компонентов для электротехнических изделий в виде пленочных нагревательных элементов на алюминиевых подложках с применением разработанных новых резистивных и магнитомягких материалов. Удельное сопротивление такого пленочного нагревателя при температуре составляет 0,15–0,2 Ом·см, удельная мощность ~ 14 Вт/см², а время выхода на рабочий режим 10–20 сек.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта БРФФИ № Т21ЭТ-008 «Разработка методик нанесения многофункциональных покрытий на частицы порошков металлов и получение новых материалов, изготовление на их основе экспериментальных образцов конструктивных элементов высокоэффективных электротехнических устройств нового типа для электропривода».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Бочкарёв, Б.А. Керметные пленки / Б.А. Бочкарёв, В.А. Бочкарёва. – Л.: Энергия, 1975. – 152 с.
2. Харитонов, Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. – М.: Радио и связь, 1983. – 123 с.
3. Записс, К.В. Нанокompозитные материалы для со временной электроники / К.В. Записс [и др.] // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2003. – № 1. – С. 108–113.
4. Новые композиционные наноматериалы с управляемыми свойствами для радиотехники и электроники / Н.М. Ушаков [и др.] – М.: Радиотехника, 2005. – № 10. – С. 105–108.

5. Selecting the coil core powder material for the output filter of a voltage source inverter / K. Bernacki, Z. Rymarski, L. Dyga // *Electronics Letters*. – 2017. – Vol. 53, № 15. – P. 1068-1069.
6. Степашкина, А.С. Влияние температуры на вольт-амперные характеристики композитных материалов, полученных на основе полипропиленовой матрицы и углеродных наполнителей, разной геометрической формы / А.С. Степашкина, А.Н.Алешин, П.П. Рымкевич // *Физика твердого тела*. – 2015. – №.14. – С. 814–818.
7. Марков В.А. Электропроводящие полимерные композиты с повышенным положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления для саморегулирующихся нагревателей. – М., 2014. – 120 с.
8. Электропроводность полипропиленовых волокон с дисперсными углеродными наполнителями / О.А. Москалюк [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т.54. – С.1994–1998.
9. Алдошин, С.М. Полимерные нанокомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками / С.М. Алдошин, Э.Р. Бадамшина, Е.Н. Каблов // Сб. трудов. Междунар. форума по нанотехнологиям "Rusnanotech 08". Т. 1. – М.: РОСНАНО, 2008. – С. 385–386.
10. Тарасевич, Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. – 2012. – 112 с.
11. Бузмакова, М.М. Компьютерное моделирование континуальной перколяции сфер и эллипсоидов с проницаемыми оболочками: 2013. – С. 168.
12. Newman, M.E.J., Ziff, R.M. / A fast Monte Carlo algorithm for site or bond percolation // *Physical Review E*. – 2000. – No. 64. – P. 016706.
13. Mertens, S., Moore, C. / Continuum percolation thresholds in two dimensions // *Physical Review E*. – 2012. – No. 86. – P. 061109.
14. Asikainen, J., Ala-Nissila, T. / Percolation and spatial correlations in a twodimensional continuum deposition model // *Physical Review E*. – 2000. – No. 61. – P. 5002.
15. 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.
16. Спеченные материалы для электротехники и электроники: справочник / Г. Гнесин [и др.] – М.: Металлургия, 1981. – 344 с.
17. Capus, J.M. PM soft magnetic gaining ground / J.M. Capus // *Metal powder report*. – 1998. – Vol. 53, № 9. – P. 22–23.
18. Вечер, А.К. Магнитные и электрические свойства композиционных материалов, состоящих из микрочастиц железа, разделенных наноразмерными оксидными слоями: диссерт. канд. физ.-мат.наук: 01.04.07 / А.К. Вечер – Минск, 2020. – 103 л.

ЭФФЕКТ ХОЛЛА В ПОРИСТОМ ОКСИДЕ КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ, ЗАПОЛНЕННОМ МЕДЬЮ И НИКЕЛЕМ

С. Е. Демьянов¹, А. В. Петров¹, В. Ч. Круплевич²

¹⁾ *ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: petrov@physics.by*

²⁾ *Белорусский государственный аграрный технический университет, пр. Независимости, 99, 220023 Минск, Беларусь, e-mail: P16209@gmail.com*

Проанализированы температурные и магнитопольевые зависимости эффекта Холла в диапазоне температур 20–300 К в магнитных полях до 10 Тл в системах Si/SiO₂ с магнитными (Ni) и немагнитными (Cu) металлами в порах диоксида кремния. Показано, что $V_H(T)$ в системе Si/SiO₂(Cu, Ni) носит сложный характер вплоть до инверсии знака V_H , что является следствием наличия различных механизмов электро-транспорта. Дано обоснование различия зависимостей $V_H(T)$ для различных метал-

лов. Показано, что при низких температурах в системах с ферромагнитным металлом присутствует аномальный вклад в ЭДС Холла.

Ключевые слова: наноразмерные структуры; процессы электропереноса; эффект Холла; локализованные состояния.

HALL EFFECT IN POROUS SILICON OXIDE ON SILICON, FILLED WITH COPPER AND NICKEL

S. E. Demyanov¹, A. V. Petrov¹, V. Ch. Kruplevich²

¹⁾ *Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovka str. 19, 220072 Minsk, Belarus*

²⁾ *Belarusian State Agrarian Technical University, Nezavisimosti av. 99, 220023 Minsk, Belarus*
Corresponding author: A. V. Petrov (petrov@physics.by)

The temperature and magnetic field dependences of the Hall effect are analyzed in the temperature range 20–300 K in magnetic fields up to 10 T in Si/SiO₂ systems with magnetic (Ni) and nonmagnetic (Cu) metals in the pores of the silicon dioxide layer. It is shown that $V_H(T)$ in the Si/SiO₂(Cu, Ni) system has a complex character up to the inversion of the sign of V_H , which is a consequence of the presence of various mechanisms of electrotransport. The substantiation of the difference between the dependences $V_H(T)$ for various metals is given. It is shown that at low temperatures in systems with a ferromagnetic metal there is an anomalous contribution to the Hall electromotive force.

Key words: nanoscale structures; electrotransport processes; Hall effect; localized states.

ВВЕДЕНИЕ

В случае простых (однокомпонентных) материалов исследования эффекта Холла позволяют получить информацию о таких параметрах электронного транспорта, как подвижность и концентрация свободных носителей заряда. Однако, при изучении систем, содержащих несколько компонентов (композитов), получение подобных сведений – нетривиальная задача, так как требуется понимание процессов в каждом отдельном компоненте, и изменений, происходящих при их взаимодействии [1–3].

К таким объектам можно отнести наноструктуры Si/SiO₂(Cu, Ni), состоящие из пор в SiO₂, заполненных до границы с кремнием кластерами Cu, Ni [4–6]. Например, если в полупроводниковой подложке перенос заряда осуществляется по одному механизму, то вблизи границы Si/SiO₂, являющейся аналогом неупорядоченного материала, может иметь место механизм прыжкового переноса по локализованным состояниям [7]. Анализ процессов в системе Si/SiO₂(Cu, Ni) осложняется еще и за счет наличия в непосредственном контакте металлических кластеров, что может приводить к смешанной проводимости [8]. Это приводит к появлению на температурной зависимости холловского напряжения $V_H(T)$ экстремумов, а при разных типах носителей – к инверсии знака ЭДС Холла [9].

Известно, что при переносе заряда по нелокализованным состояниям проводимость соответствует модели Дэвиса-Мотта, согласно которой холловское поле может возникнуть лишь при прыжке носителя в направлении, перпендикулярном направлению тока и магнитного поля [10]. Поскольку такой двухузельный перескок носителя не дает вклад в ЭДС Холла, то его анализ в многокомпонентных структурах обычно

производится на основании теории случайного блуждания, индуцированного магнитным полем. В общем случае знак ЭДС Холла определяется фактором $(-1)^z$, где z – минимальное число узлов на замкнутом пути прыжков, и если z нечетное – знак ЭДС Холла отрицательный как для электронов, так и для дырок, а если четное – положительный. Хотя такое приближение зачастую позволяет интерпретировать экспериментальные данные, природа аномалии полностью нераскрыта. Следует отметить, что в целом эффект Холла в неупорядоченных системах изучен мало. Так, в работах [11, 12] на основе перколяционного приближения и теории случайного блуждания были получены выражения для холловской подвижности, которые в отличие от выражений, полученных в других работах, справедливы для всех плотностей состояний. Авторами предполагалось, что эффект Холла в прыжковом режиме в сущности является трехузельным феноменом (в 3-х-узельном приближении $z = 3$, соответственно, V_H должно иметь знак «–»). Согласно этим работам, при постоянной плотности состояний вблизи уровня Ферми холловская подвижность, как и проводимость, должна подчиняться закону $T^{-1/2}$, а в [10] показана возможность инверсии знака ЭДС Холла.

Таким образом, с целью устранения недостатка знаний о природе переноса заряда в многокомпонентных системах, содержащих границы раздела металл-полупроводник и металл-диэлектрик, в данной работе исследовался эффект Холла в наноструктурах n -Si/SiO₂(Cu, Ni) в диапазоне температур 20–300 К и магнитных полей до 10 Тл.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для формирования структур Si/SiO₂(Cu, Ni) была применена технология треков быстрых тяжелых ионов [13]. На первом этапе она включает в себя создание узких протяженных областей радиационного повреждения (латентных треков) в диэлектрическом слое SiO₂ на поверхности Si при облучении ионами высоких энергий. Последующее травление латентных треков приводит к образованию в диэлектрическом слое стохастически распределенных нанопор, форма и размеры которых задаются выбором параметров облучения и режимов травления [14].

В качестве подложек для создания структур использовались промышленно выпускаемые пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5 (электронный тип проводимости, легирование фосфором с концентрацией донорной примеси $N_D = 9 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, сопротивление $4,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$) ориентацией (100), выращенные методом Чохральского. Слой SiO₂ на поверхности n -Si создавался путем термического (пирогенного) окисления. Такой способ получения оксида кремния на кремнии позволил создать слой SiO₂ толщиной $1,0 \pm 0,1 \text{ мкм}$, имеющий аморфную структуру.

Создание латентных ионных треков в слое оксида кремния при облучении ионами высоких энергий проводилось в Центре им. Гельмгольца по облучению материалов тяжелыми ионами (GSI, Дармштадт, Германия). Слой оксида кремния в структуре n -Si/SiO₂ подвергался воздействию ионов $^{197}\text{Au}^{26+}$ с энергией 350 МэВ и флюенсом $5 \times 10^8 - 10^9 \text{ см}^{-2}$. Разброс энергий облучающего пучка ионов не превышал 1% по площади мишени, плотность пор составила $7,2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Последующая обработка латентных треков в плавиковой кислоте HF при комнатной температуре приводила к формированию в слое SiO₂ пор в виде усеченных конусов. Процедура получения пористой матрицы SiO₂/Si подробно описана в наших предыдущих публикациях [15, 16].

Заполнение металлами пористой матрицы «оксид кремния на кремнии» проводилось методом электрохимического осаждения, характеризующимся высоким уровнем контроля процесса, включающим варьирование таких параметров, как толщина слоя и размеры кластера осаждаемого металла посредством изменения потенциала электрода и времени осаждения. Для электрохимического осаждения Cu в нанопоры применялся электролит на основе борной кислоты (0,5 моль/л H_3BO_3) и раствора, содержащего сульфат меди (0,01 моль/л CuSO_4), используемого в качестве источника катионов. Применение таких электролитов способствовало максимальной скорости процесса, а потенциал осаждения минус 0,5 В приводил к выходу меди по току $97\pm 3\%$ [4]. При осаждении в течении 22 сек протекший через электрохимическую ячейку заряд составил 21 ± 2 мкКл/см², что по расчетам должно соответствовать полному заполнению пор. Электроосаждение никеля в протравленные треки слоя SiO_2 осуществлялось из электролита на основе борной кислоты (0,5 моль/л H_3BO_3) и сульфата никеля (0,5 моль/л NiSO_4) при потенциале осаждения минус 1 В, что приводило к выходу по току осаждаемого металла в $93\pm 3\%$ [4]. За время осаждения (25 с) заряд, протекший через электрохимическую ячейку, составил 19 ± 2 мкКл/см², что по расчетам соответствует полному заполнению пор. По данным СЭМ изображения средний размер отдельного кристаллита, входящего в состав агломератов меди и цинка, составил 30–50 нм [6, 17].

Для изучения эффекта Холла подготавливались образцы $\text{Si/SiO}_2(\text{Cu, Ni})$ прямоугольной формы размером 10×3 мм². На их поверхность со стороны SiO_2 (Металл) посредством ультразвуковой пайки индием наносились токовые и холловские контактные площадки размером ~ 1 мм², к которым подводились медные электроды (рис. 1).

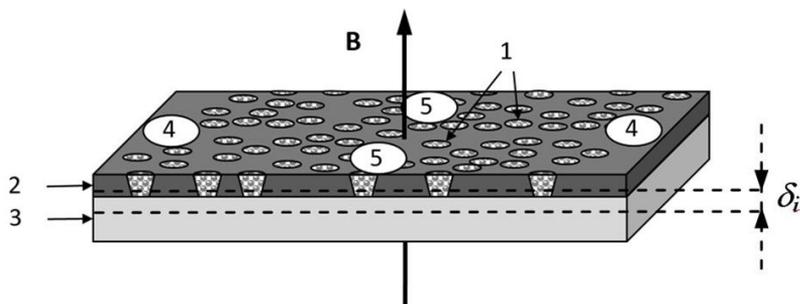


Рисунок 1. Схема структуры $\text{Si/SiO}_2(\text{Cu, Ni})$ с контактами для измерения эффекта Холла: 1 – металл в порах; 2 – слой оксида кремния; 3 – подложка кремния; 4 – токовые электроды; 5 – холловские контакты. δ_i - канал переноса заряда в низкотемпературном интервале

Такой способ контактирования обеспечивал механически прочный и омический контакт с образцом даже в условиях термоциклирования в широком интервале температур. Исследования проводилось на резистивной вставке универсальной измерительной системы «Liquid Helium Free High Field Measurement System» фирмы «Cryogenic Ltd» в магнитных полях до 10 Тл, ориентированных перпендикулярно поверхности структуры и, соответственно, направлению тока при температурах 20–300 К. Измерения выполнялись, как в режиме непрерывного охлаждения со скоростью 1 К/мин, так и при фиксированных температурах, термостатирование на каж-

дой из которых продолжалось в течение получаса. Чтобы исключить влияние термо-ЭДС, поперечного эффекта Нернста, эффекта Риги-Ледюка, а также напряжения, возникающего за счет неортогонального расположения холловских и токовых контактов, проводилась коммутация как направления тока, так и магнитного поля, с последующим выделением сигнала холловского напряжения V_H .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены температурные зависимости холловского напряжения для систем с порами, заполненными медью и никелем в интервале температур 20–300 К и магнитных полях до 10 Тл.

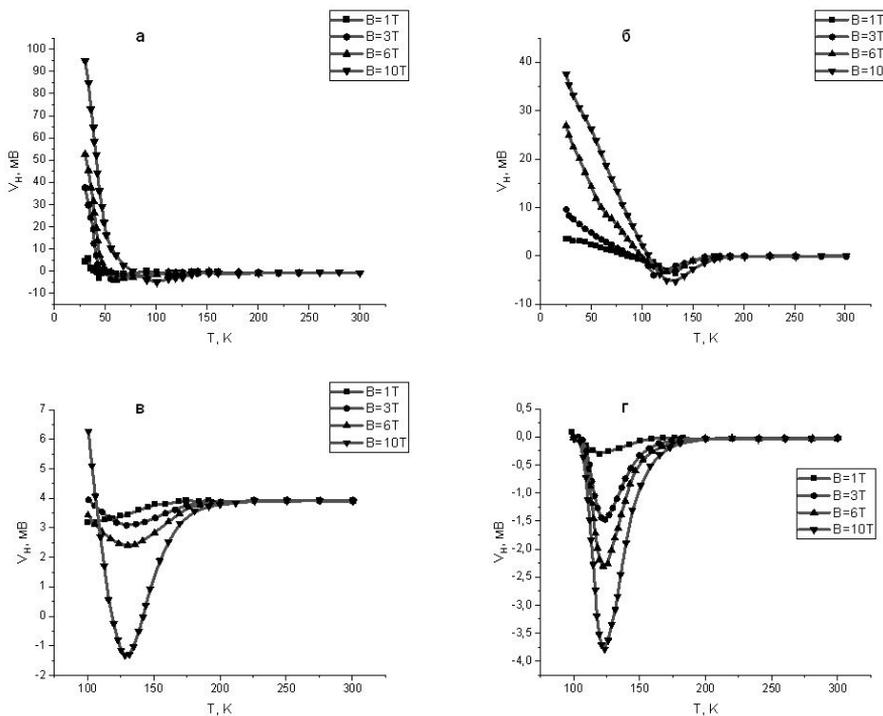


Рисунок 2. Зависимость холловского напряжения V_H от температуры T структуры Si/SiO₂(Cu, Ni): а, в – с медными кластерами; б, г – с никелевыми; в интервалах температур: 25–300 К (а, б), 100–300 К (в, г)

Из рисунков следует, что температурные зависимости качественно идентичны для структур с медью и никелем во всем интервале температур и магнитных полей. ЭДС Холла начиная от комнатных температур имеют слабо выраженные отрицательные значения и экспоненциально растут вплоть до достижения экстремума при $T \sim 125$ К, после чего V_H изменяет знак на положительный и возрастает в области низких температур.

Как было установлено нами ранее при изучении температурных зависимостей магнитосопротивления структур Si/SiO₂(Cu, Ni) [5, 18], в «высокотемпературной» области основной вклад в проводимость вносят электроны, находящиеся на верхних энергетических уровнях зоны проводимости Si с их надбарьерной эмиссией в метал-

лические кластеры в порах. При этом основными носителями заряда, как для кремния n -типа, так и для металлов, являются электроны, что и обуславливает отрицательный знак холловского напряжения. Понижение температуры сопровождается переходом электронов в полупроводниковой подложке на более низкие энергетические уровни, что в целом приводит к экспоненциальному уменьшению концентрации носителей заряда n . С учетом того, что ЭДС Холла обратно пропорциональна n :

$$V_H = \frac{jBd}{en}, \quad (1)$$

где j – плотность тока; d – ширина образца; B – индукция магнитного поля [19], имеет место экспоненциальный рост V_H , вплоть до 125 К (рис. 2, *в* и 2, *з*). Наличие экстремума при $T \sim 125$ К свидетельствует о конкуренции двух механизмов электропереноса в этой области. При понижении температуры увеличивается ширина запрещенной зоны кремния с постепенным его исключением из процесса переноса заряда. В этот процесс вовлекается граница Si/SiO₂, содержащая структурные несовершенства, находясь вблизи которых электроны оказываются локализованными в ловушках [20, 21]. Перенос заряда по локализованным состояниям представляет собой прыжки электронов с переменной длиной, происходящий в области δ_i вблизи границы Si/SiO₂ (рис. 1). Качественно это можно объяснить в рамках зонной структуры, где предполагается наличие в запрещенной зоне единой примесной зоны (W_{np}), обусловленной структурными несовершенствами в Si подложке и находящимися в контакте с полупроводником металлическими кластерами. Проводимость при $T < 125$ К определяется дырками в валентной зоне, поскольку подвижность дырок значительно превышает подвижность электронов в зоне W_{np} . Расчеты, проведенные в [12], показывают, что ЭДС Холла должно расти экспоненциально, адекватно увеличению длины прыжка носителей заряда. Если с кластерами меди ситуация достаточно понятна, т.к. в них отсутствует магнитосопротивление [5], то в структурах с никелем зависимость $V_H(T)$ в низкотемпературном интервале не является экспонентой. Это связано с ферромагнитной природой металла и дополнительным рассеянием на магнитных рассеивающих центрах [22]. Холловское напряжение, связанное с магнитными свойствами материала, имеет вид:

$$V_H = \frac{(R_0 B + R_S M) I}{t}, \quad (2)$$

где M – намагниченность, t – толщина образца, R_0 и R_S – нормальная и спонтанная постоянные Холла, соответственно.

В этом случае в ЭДС Холла к значению, соответствующему нормальному эффекту Холла, добавляется вклад, пропорциональный намагниченности материала, называемый аномальным эффектом Холла. Аномальный эффект определяется дополнительным рассеянием на магнитных центрах [23], а результирующая спонтанная намагниченность связана со снятием вырождения по спину вследствие обменного взаимодействия [24]. Поэтому преобладают носители тока с определенной ориентацией спина, т.е. поляризованные по спину. Это приводит к их движению в направлении, перпендикулярном протеканию тока, причем заряды с различной спиновой поляризацией движутся в противоположных направлениях [25]. Поскольку возможны несколько типов механизмов отклонения носителей тока (рис. 3), необходимо сделать их более детальный анализ.

1. Собственный механизм отклонения носителей (intrinsic deflection). Спин-орбитальное взаимодействие носителей с периодическим полем ферромагнитного материала приводит к возникновению компоненты их скорости, перпендикулярной приложенному внешнему электрическому полю (рис. 3, а). Расчеты показывают, что коэффициент аномального эффекта Холла R_S пропорционален квадрату электросопротивления, а сам механизм связан только с зонной структурой материала и, в силу этого, не зависит от особенностей рассеяния носителей тока.

2. Угловое рассеяние носителей (skew scattering) – это асимметричное рассеяние носителей на примесях в материале вследствие спин-орбитального взаимодействия между электронами и магнитными рассеивающими центрами (рис. 3, б) [23]. Величина вклада от такого рассеяния зависит от типа рассеивающего потенциала, а коэффициент R_S пропорционален сопротивлению.

3. Боковое рассеяние (side-jump scattering). Для данного механизма смещение траектории носителей происходит из-за рассеяния на примеси, но направление траектории сохраняется (рис. 3, в). В этом случае коэффициент аномального эффекта Холла пропорционален квадрату сопротивления [26].

В общем случае коэффициент аномального эффекта Холла связан с сопротивлением структуры соотношением:

$$R_S = cR^f, \quad (3)$$

где c – константа, а показатель степени f зависит от механизма рассеяния носителей заряда. Обычно при анализе значение f принимается равным 1 или 2 [27].

Немногочисленные исследования ферромагнитных наноструктур, например [25], показали, что R_S зависит от электросопротивления системы в целом – его увеличение приводит к значительному возрастанию аномального эффекта Холла. В случае структуры Si/SiO₂ (Ni) повышение R_S связано с тем, что проходя через поры, заполненные металлом, длина свободного пробега электронов существенно уменьшается за счет размерного эффекта при рассеянии на нанокластерах Ni. Учитывая, что при низких температурах в зоне проводимости протекают основные носители (дырки), а в примесной зоне – неосновные (электроны), введение магнитного поля к уменьшению величины холловского напряжения в структурах с Ni за счет снижения концентрации дырок при постоянном количестве электронов. Это и обуславливает различие в поведении низкотемпературной части зависимостей $V_H(T)$ для структур с магнитным (Ni) и немагнитным (Cu) металлами (рис. 2, а и 2, б). Доминирование аномального вклада в эффект Холла в ферромагнитных материалах предполагает, что зави-

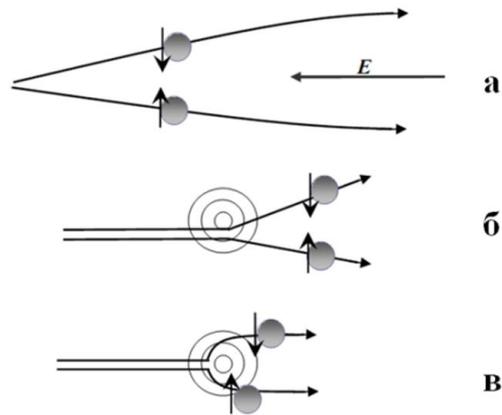


Рисунок 3. Иллюстрация механизмов рассеяния носителей, приводящих к возникновению аномального эффекта Холла:

- а** – собственное отклонение носителей;
- б** – угловое рассеяние носителей,
- в** – боковое рассеяние носителей [23]

симось $V(H)$ в сильных полях должна выходить на насыщение [28, 29]. Приведенные на рис. 4, б полевые зависимости свидетельствуют об обратном – в области низких температур V_H является растущей функцией магнитного поля, хотя это должно было проявляться только для структур с кластерами меди (рис. 4, а). Учитывая, что положение дна зоны проводимости E_c зависит от магнитного поля, то его повышение сопровождается уменьшением концентрации электронов и подавлением хвостов плотности состояний Ni в порах [30]. Так как расстояние между порами не является константой, то волновые функции кластеров в порах имеют разную степень перекрытия. При увеличении B происходит нарушение перекрытия волновых функций при меньших расстояниях между порами, поэтому увеличение V_H связано с тем, что из-за стохастического характера распределения пор и их высокой плотности всегда существуют такие, волновые функции которых будут перекрываться.

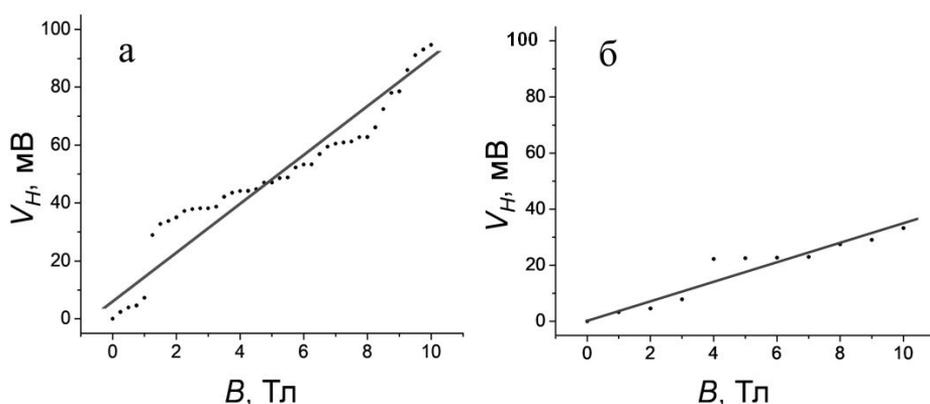


Рисунок 4. Зависимость холловского напряжения от магнитного поля структуры Si/SiO₂(Cu, Ni): а – с медными кластерами; б – с никелевыми кластерами при температуре 30 К

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение эффекта Холла позволило выявить температурные интервалы существования различных механизмов переноса заряда в области 20–300 К, что дало возможность определить сложный характер $V_H(T)$ в системе Si/SiO₂(Cu, Ni). Отрицательный знак ЭДС Холла в «высокотемпературном» интервале характеризуется переносом заряда с электронным типом проводимости, а положительные значения холловского напряжения в области низких температур связаны с переносом по узкой области δ_i вблизи границы Si/SiO₂, в которой доминирующий вклад вносят дырки. При этом ЭДС Холла в структурах с медью растет экспоненциально, адекватно увеличению длины прыжка носителей заряда. В системах с никелем наблюдается отклонение $V_H(T)$ от экспоненциального закона, что объясняется наличием аномального вклада в ЭДС Холла ферромагнитного металла за счет дополнительного рассеяния носителей заряда. Отсутствие насыщения на зависимостях $V_H(H)$, характерного для систем с ферромагнитными включениями, объясняется тем, что благодаря стохастическому распределению пор и их высокой плотности, всегда существуют, по крайней мере две, волновые функции которых будут перекрываться.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Karsenty, A. A comprehensive review of integrated Hall effects in macro-, micro-, nanoscales, and quantum devices / A.Karsenty // *Sensors*. - 2020. – Vol. 20. – P. 4163 (1-33).
2. Girgin, A. Output offset in silicon Hall effect based magnetic field sensors / A.Girgin, T.C.Karakar // *Sens. Actuators A*. - 2019. – Vol. 288. – P. 177-181.
3. Sharon, Y. Towards a low current Hall effect sensor / Y.Sharon, B.Khachatryan, D.Cheskis // *Sens. Actuators A*. - 2018. – Vol. 279. - P. 278 – 283.
4. Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n-Si(100) wafers and into nanopores in Si/SiO₂ template / Yu.A. Ivanova [et al.] // *J. Mat. Sci.* – 2007. – Vol. 42. – P. 9163 – 9169.
5. Positive magnetoresistive effect in Si/SiO₂(Cu/Ni) nanostructures / S.Demyanov [et al.] // *Sens. Actuators A*. - 2014. – Vol. 216. – P. 64-68.
6. Growth mechanisms of spatially separated copper dendrites in pores of a SiO₂ template / E.Kaniukov [et al.] // *Phil. Mag.* – 2017. – Vol. 97. – P. 2268–2283.
7. Мотт Н., Электронные процессы в некристаллических веществах / Н.Мотт, Э.Дэвис. – М.: Мир, 1982. – Т.1. – 386 с.
8. Ivanov-Omskii, V.I. Transport anomalies in Cd_xHg_{1-x}Te / V.I. Ivanov-Omskii, N.N. Berchenko, A.I. Elizarov // *Phys. Stat. Sol.* – 1987. – Vol.103. – P.11-28.
9. Шкловский, Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. - М.: Наука, 1982. – 416 с.
10. Нагельс П. Электронные процессы переноса в аморфных полупроводниках. В кн.: Аморфные полупроводники / под ред. М.Бродски. - М.: Мир, 1982. – С. 146 – 200.
11. The hopping Hall mobility – A percolation approach / M.Gruenewald [et al.] // *Sol. St. Commun.* – 1981. – Vol. 38. - 1011-1014.
12. Movaghar, B. The Hall mobility in hopping / B. Movaghar, B. Pohlmann, D. Wurtz // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1981. – Vol. 14. - P. 5127 – 5138.
13. Ion irradiation of polymers: Fundamentals and applications / Ed. by D. Fink. - Heidelberg: Springer Series in Materials Science, 2004. – Vol. 63. - 406 p.
14. TEMPOS structures with gold nanoclusters / D.Sinha [et al.] // *Radiation Effects and Defects in Solids.* – 2004. – Vol.159. – P. 517 – 533.
15. Tunable nanoporous silicon oxide templates by swift heavy ion tracks technology / E.Yu. Kaniukov [et al.] // *Nanotechnology*. - 2016. – Vol. 27. – 115305 (1 – 13).
16. Express method of estimation of etched ion track parameters in silicon dioxide template / D.Yakimchuk [et al.] // *Physica Status Solidi*. - 2019. – Vol. 256. – P. 1800316 (1-7).
17. A simple way to control the filling degree of the SiO₂/Si template pores with nickel / D.Yakimchuk [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. - 2019. – Vol. 7. – P. 860–865.
18. Radiation-resistant magnetic field sensors based on SiO₂(Ni)/Si structures / E.Kaniukov [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2019. - Vol. 460. – P. 209-211.
19. Карпов, В.Г. Влияние температурной зависимости крупномасштабного потенциального рельефа в полупроводниках / В.Г.Карпов // *Физика и техника полупроводников*. - 1981. - Т. 15, вып.2. – С. 217 – 223.
20. Nicollian, E.H., *MOS Physics and Technology* / E.H. Nicollian, J.R. Brews. - New York:Wiley, 2002. – 928 p.
21. Deal, B.E. Standardized terminology for oxide charges associated with thermally oxidized silicon / B.E. Deal // *IEEE Trans. Electron Devices*. – 1980. – Vol. 27. – P.606–611.
22. Signal asymmetries in the anomalous Hall effect of bilayer magnetic nanostructures / R.A.Griffiths [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – Vol. 109 - P.132401 (1–7).
23. J.Sinova, A.H.MacDonald, Theory of spin-orbit effects in semiconductors / Ed. by T.Dietl, D.D.Awshalom, M.Kaminska, H.Ohno, *Semiconductors and Semimetals*. - Amsterdam: Academic Press, 2008. - P. 45–87.
24. Проводимость, магнитосопротивление и эффект Холла в гранулированных пленках Fe/SiO₂ / Б.А.Аронзон [и др.] // *ФТТ*. - 1999. – Т.41, № 6. - С. 944–950.
25. Аномальный эффект Холла гранулированных сплавов / А.В.Ведяев [и др.] // *ЖЭТФ*. - 1997. – Т.85, № 6. – С. 2198–2209.

26. Gittleman, J.L. Magnetic properties of granular nickel films / J.L. Gittleman, Y. Goldstein, S. Bozovski // *Phys. Rev. B.* – 1972. – Vol. 5. – 3609–3620.
27. Extraordinary Hall effect and giant magnetoresistance in the granular Co-Ag system / P. Xiong [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – Vol. 69. – P. 3220 – 3223.
28. Pakhomov, A.B. Observation of giant Hall effect in granular magnetic films / A.B. Pakhomov, X. Yan, Y. Xu // *J. Appl. Phys.* – 1996. – Vol. 79. – P. 6140 – 6142.
29. Effect of annealing on the giant Hall effect / X.N. Jing [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 53. – P. 14032–14035.
30. Больных, И.К. Температурное и магнетополовое смещение длинноволнового края фотоэлектрических эффектов в HgCr_2Se_4 / И.К. Больных, Г.Н. Север // *ФТТ.* - 1995. – Т.37, № 2. – 570–573.

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ

М. А. Евсейчик¹, С. Е. Максимов², Л. С. Хорошко^{1,2}

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: m.yauseichyk@gmail.com*

²⁾ *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: khoroshko@bsu.by*

Наноструктурированные поверхности диоксида титана получены химическим и термическим окислением титановой фольги. Формирование фазы TiO_2 подтверждено результатами рентгеновского дифракционного анализа. Показана возможность формирования гетероструктуры $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ термическим испарением прекурсора меламин с различной толщиной слоя графитоподобного нитрида углерода, причем наноструктурирование поверхности титановой фольги способствует формированию более толстых покрытий. Обсуждается перспектива использования гетероструктур $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ для экологического катализа.

Ключевые слова: диоксид титана; графитоподобный нитрид углерода; наноструктурированная поверхность; полупроводниковые гетероструктуры.

NANOSTRUCTURING OF THE TITANIUM DIOXIDE SURFACE FOR HETEROPHASE PHOTOCATALYTIC ACTIVE COATINGS

M. A. Yauseichyk¹, S. E. Maksimov², L. S. Khoroshko^{1,2}

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,*

²⁾ *Belarusian State University Informatics and Radioelectronics, P. Browka Str. 4, 220013 Minsk, Belarus*

Corresponding author: M. A. Yauseichyk (m.yauseichyk@gmail.com)

Nanostructured titanium dioxide surfaces were obtained by chemical and thermal oxidation of titanium foil. The formation of the TiO_2 phase was confirmed by the results of X-ray diffraction analysis. The possibility of forming a $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterostructure by thermal evaporation of melamine precursor with different thicknesses of a graphite-like carbon nitride layer is shown, and nanostructuring of the titanium foil surface promotes the

formation of thicker coatings. The prospect of using $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterostructures for ecological catalysis is discussed.

Key words: titanium dioxide; graphite-like carbon nitride; nanostructured surface; semiconductor heterostructures.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей среды и быстрое истощение запасов ископаемого топлива, вызванное активным ростом промышленного производства, стали серьезными проблемами для человечества. Эти проблемы привели многих исследователей к необходимости создания экологически чистых материалов, которые могут разлагать загрязняющие вещества и производить «зеленую» энергию. Материалы на основе диоксида титана (TiO_2) являются одним из широко используемых полупроводниковых материалов для экологических и энергетических приложений благодаря их уникальным химическим, оптическим и электрическим свойствам. Также диоксид титана известен своими фотокаталитическими и антибактериальными свойствами при активации УФ-излучением и находит множество применений в различных областях, таких как фотокатализ, газоанализ, антибактериальные и защитные покрытия, просветляющие покрытия, диэлектрические пленки и др [1–3]. Основным недостатком TiO_2 является слабая чувствительность к излучению видимого диапазона, сенсбилизация к которому может быть достигнута путем формирования гетероструктур с материалами, имеющими меньшую ширину запрещенной зоны. Одним из перспективных материалов для такого применения является графитоподобный нитрид углерода $\text{g-C}_3\text{N}_4$, который наряду с фотокаталитической, проявляет также антибактериальную активность [4]. Слои $\text{g-C}_3\text{N}_4$ могут быть получены на различных подложках методом термического осаждения азотсодержащих органических веществ – меламина, тиомочевины, мочевины, цианамиды и дицианамиды [5, 6].

Целью данной работы является подготовка наноструктурированной поверхности диоксида титана для последующего формирования фотокаталитически активных материалов на основе гетероструктур $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходным материалом для формирования структурированного TiO_2 являлась титановая фольга ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91). Для получения наноструктурированной поверхности были выбраны химическое и термическое окисление, как наиболее подходящие для поточной реализации и обладающие достаточной воспроизводимостью. Для очистки поверхности фольги от загрязнений подложки обезжиривали в мыльно-содовом растворе, затем промывали в проточной дистиллированной воде и погружали на 10 мин в 10 % раствор концентрированной HNO_3 для удаления химических и органических загрязнений.

Химическое окисление подложек проводили обработкой в кипящем 30 % растворе перекиси водорода (H_2O_2) в течение 10 мин, либо в концентрированном гидроксиде натрия (NaOH) при комнатной температуре в течение 20 мин. После химического окисления подложки промывали проточной дистиллированной водой. Термическое окисление проводили в муфельной печи на воздухе при температуре 550 °С в течение 30 мин, после чего подложки постепенно охлаждали до комнатной температуры в печи. На подложках с TiO_2 далее термическим испарением меламина в загермети-

зированном тигле при 550 °С формировали пленки графитоподобного нитрида углерода.

Структуру и фазовый состав пленок исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновского дифракционного анализа (РДА).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РДА основной фазой для оксидного слоя всех исследованных образцов после химического и/или термического окисления является искомый TiO_2 (таблица 1), определение полиморфной модификации требует проведения дополнительных исследований ввиду малых толщин формируемых оксидных пленок.

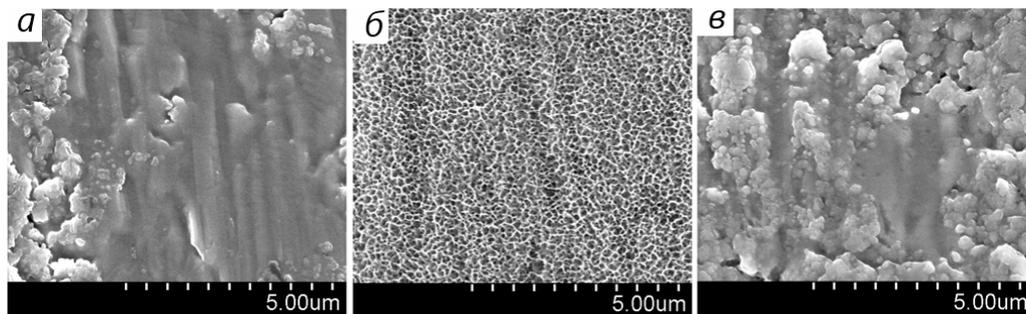
Таблица 1

Результаты РДА для образцов фольги после отжига (а), химического окисления в растворе H_2O_2 и отжига (б), после химического окисления в растворе NaOH и отжига (в)

а			б			в		
2 θ , нм	I, отн.ед.	Фаза*	2 θ , нм	I, отн.ед.	Фаза*	2 θ , нм	I, отн.ед.	Фаза*
44,56	1294	TiO_2	44,65	1103	TiO_2	44,65	1103	TiO_2
46,69	414	TiO_2	46,84	423	TiO_2	46,78	375	TiO_2
62,14	426	TiO_2	62,23	431	TiO_2	62,11	409	TiO_2

*полиморфная модификация требует уточнения

На рис. 1 представлены РЭМ-снимки поверхности образцов после химического и термического окисления. Поверхность после отжига без химического окисления содержит рельефные участки окисления по исходным дефектам фольги. Для образца после окисления в растворе H_2O_2 , и отжига наблюдается наиболее структурированная поверхность с формированием игольчатых фрагментов. Окисление перед отжигом в NaOH также приводит к формированию островковых фрагментов на месте дефектов проката при отжиге, однако они становятся более рельефными, а структура поверхности – менее однородной по сравнению с термическим окислением без предварительной химической обработки.



РЭМ-изображения поверхности фольги со слоем диоксида титана, полученного (а) после отжига, (б) после химического окисления в растворе H_2O_2 и отжига, (в) после химического окисления в растворе NaOH и отжига

Осажденные на поверхность с наноструктурированным TiO_2 пленки графитоподобного нитрида углерода имеют большую толщину, чем осажденные на поверх-

ность той же фольги без предварительной обработки (контрольный образец). При увеличении степени неоднородности рельефа поверхности, толщина получаемой пленки также возрастает, в табл. 2 показаны значения толщины пленок $g-C_3N_4$ в зависимости от используемой подложки. По сравнению с пленкой на необработанной фольге, толщина покрытия возрастает более чем в три раза для образца после химического окисления в перексиде водорода и отжига (маркировка *б*). При этом, даже предварительное только термическое окисление титана способствует увеличению толщины покрытия $g-C_3N_4$ более чем на 60 %.

Таблица 2

Режимы получения и результаты исследования гетероструктур $TiO_2/g-C_3N_4$

Маркировка образца (см. рис. 1, табл. 1)	Подложка	Методы структурирования	Толщина пленки $g-C_3N_4$
<i>а</i>	Ti (99,7 %)	термическое окисление	496 нм
<i>б</i>	Ti (99,7%)	химическое окисление (H_2O_2), термическое окисление	999 нм
<i>в</i>	Ti (99,7 %)	химическое окисление (NaOH), термическое окисление	622 нм
контрольный	Ti (99,7 %)	—	303 нм

Получаемые гетероструктуры $TiO_2/g-C_3N_4$ интересны для получения эффективных фотокатализаторов, сенсibilизированных к видимой области спектра, для очистки воды от органических загрязнений. Структуры на основе графитоподобного нитрида углерода являются перспективными для формирования, в том числе, и антибактериальных покрытий [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность увеличения толщины пленки графитоподобного нитрида углерода, формируемой термическим испарением на подложке титана, проведением предварительного наноструктурирования поверхности титановой фольги. Так химическое окисление в перексиде водорода или гидроксиде натрия позволяет добиться увеличения толщины покрытия в 2–3 раза, кроме того, травление в H_2O_2 , обеспечивает после термической обработки формирование развитой игольчатой поверхности диоксида титана, что также может быть интересно для формирования фотокаталитически активных материалов. Предварительное термическое окисление титановой фольги позволяет получать гетероструктуры $TiO_2/g-C_3N_4$ с увеличенной толщиной покрытия графитоподобного нитрида углерода. Полученные результаты могут быть использованы для получения новых перспективных материалов, применяемых для фотокаталитической очистки воды от органических и бактериальных загрязнителей, в том числе, для проточных систем.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф21УЗБГ-002).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ашуркевич, А.Н. Формирование и свойства фотокаталитически толстых пленок с диоксидом титана / А.Н. Ашуркевич, И.А. Николаенко, В.Е. Борисенко // Доклады БГУИР. – 2012. – Т. 61, № 6. – С. 50–55.
2. Фотокаталитическая активность покрытий из наноструктурированного диоксида титана на алюминиевой подложке / А.В. Баглов [и др.] // Неорганические материалы. – 2017. – Т.53, № 11. – С. 1201–1205.
3. Preparation and Antibacterial Properties of Composite Nanostructures from Titanium and Copper Oxides // N.M. Denisov [et al.] // Inorganic Materials. – 2016. – Vol. 52, N 5. – P. 523–528.
4. Структурные и фотолюминесцентные свойства графитоподобного нитрида углерода / А.В. Баглов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2020. – Т.54, № 2. – С.176–180.
5. Синтез графитоподобного нитрида углерода на поверхности наночастиц Fe_3O_4 / Е.Б. Чубенко [и др.] // Неорганические материалы. – 2021. – Т.57, № 2. – С. 144–149.
6. Наноструктурный композит для фотокаталитического применения O-g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, полученный синтезом O-допированного нитрида углерода на поверхности наночастиц анатаза / М.Э. Бондаренко [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2020. – Т.18, № 2. – С. 265–282.
7. Оценка интегральной токсичности фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода в люминесцентном тесте / Е. Б. Чубенко [и др.] // Кинетика и катализ. – 2022. – Т. 63, №2. – С. 187–192.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМОВ РАССЕЯНИЯ НА ПОДВИЖНОСТЬ ЭЛЕКТРОНОВ В ЭЛЕМЕНТАХ ФЛЕШ-ПАМЯТИ

О. Г. Жевняк

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь
e-mail: Zhevnyakol@tut.by*

В основе работы современных элементов флеш-памяти лежит перенос электронов в проводящем канале кремниевых МОП-транзисторов с плавающим затвором. Быстродействие этих элементов в режиме считывания информации определяется подвижностью электронов при их дрейфе в данном канале. В настоящей работе изучено влияние на подвижность электронов в элементах флеш-памяти двух основных механизмов рассеяния на фононах и на ионах примеси путем численного моделирования электронного переноса методом Монте-Карло. Показано, что с ростом энергии электронов существенно возрастает влияние на подвижность электронов фононных механизмов рассеяния, что приводит к уменьшению величины подвижности.

Ключевые слова: флеш-память; МОП-транзистор; подвижность электронов, рассеяние на фононах.

SIMULATION OF DIFFERENT SCATTERING MECHANISM'S EFFECT ON ELECTRON MOBILITY IN FLASH-MEMORY CELLS

О. G. Zhevnyak

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: O. G. Zhevnyak (Zhevnyakol@tut.by)*

The operation of modern flash memory elements is based on the electron transport in conducting channel of silicon MOSFET's with a floating gate. Performance of these ele-

ments in information reading regime is limited by electron mobility describing of drift of electron in such channel. In present work the effects of the phonon's scatterings as well as the ion's scatterings on electron mobility are studied by using numerical Monte Carlo simulation of electron transport. It is shown that the effect of phonon scattering mechanisms on the electron mobility increases significantly with an increase the electron energy. It is too accompanied by decreasing of electron mobility.

Key words: flash-memory; MOS-transistor; electron mobility; phonon's scattering.

ВВЕДЕНИЕ

Тенденции развития современных элементов флеш-памяти, направленные на уменьшение их активных размеров, ограничены требованиями не допущения роста паразитных туннельных токов и снижения быстродействия работы этих элементов в режиме считывания информации (см., например, [1; 2]). Величина паразитных туннельных токов определяется конструктивными особенностями элемента флеш-памяти и условиями, вызывающими разогрев электронов в проводящих каналах кремниевых короткоканальных МОП-транзисторов с плавающим затвором [3], лежащих в основе этих элементов. Быстродействие зависит от характера влияния различных механизмов рассеяния электронов на их подвижность в проводящем канале элемента флеш-памяти. Основными механизмами рассеяния, определяющими величину подвижности для кремниевых МОП-транзисторов, являются рассеяния на фононах (акустических и высокоэнергетических, приводящих к междолинным переходам) и на ионах примеси. Целью настоящей работы явилось изучение влияния данных механизмов рассеяния электронов на их подвижность в проводящем канале элемента флеш-памяти в режиме считывания информации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

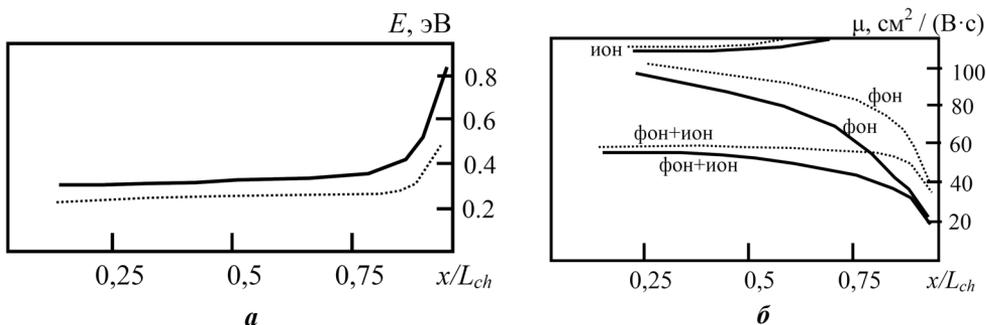
Рассматривалось несколько режимов считывания информации в исследуемых элементах флеш-памяти (уровней затворного и стокового напряжения на соответствующих электродах транзистора). Влияние различных механизмов рассеяния электронов на их подвижность изучалось с помощью численного моделирования движения электронов в проводящем канале элементов флеш-памяти методом Монте-Карло путем включения или выключения учета тех или иных механизмов рассеяния. Алгоритм численного моделирования методом Монте-Карло и выражения для расчета интенсивностей рассеяния на фононах и ионах примеси, а также алгоритм процедуры самосогласованного решения уравнения Пуассона для вычисления напряженностей электрических полей в моделируемой структуре приведены в наших работах [3, 4]. Исследовался МОП-транзистор с плавающим затвором 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 в областях истока и стока $N_D = 10^{26}$ м⁻³, концентрация акцепторной примеси в подложке $N_A = 10^{24}$ м⁻³, глубина залегания истоковой и стоковой областей в подложку $d_j = 100$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке приведены полученные результаты моделирования средних значений энергии и подвижности электронов в исследуемом элементе флеш-памяти вдоль его проводящего канала с учетом различных механизмов рассеяния. Рассматривались

два режима считывания информации: $V_D = 1$ В (пунктирные линии) и $V_D = 3$ В (непрерывные линии); в обоих случаях напряжение на затворе $V_G = 2$ В.

Полученные результаты моделирования показывают, что влияние рассматриваемых механизмов рассеяния на подвижность электронов на разных участках проводящего канала в целом неодинаково и проявляет противоположные тенденции, что очевидно связать, сравнивая рис *a* и *б*, с ростом энергии электронов вдоль канала.



**Зависимости средних значений энергии (*a*) и подвижности (*б*) электронов от относительной координаты вдоль проводящего канала в элементах флеш-памяти;
ион – учитывается только рассеяние на ионах, фон – учитывается только рассеяние на фононах, фон+ион – учитываются оба механизма рассеяния**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе с помощью численного моделирования методом Монте-Карло проанализировано влияние основных механизмов рассеяния электронов на подвижность в проводящем канале элементов флеш-памяти на основе кремниевых МОП-транзисторов с плавающим затвором. Показано, что рассеяния на фононах и ионах примеси приблизительно в одинаковой мере влияют на нее только на начальном участке канала, тогда как в середине канала и на конечном участке вблизи стока рассеяния на фононах оказывают определяющее влияние и заметно уменьшают величину подвижности электронов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. De Salvo B. Silicon Non-Volatile Memories: paths of innovation / B. De Salvo. – London: Wiley-ISTE Ltd, 2009. – 256 p.
2. 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.
3. Жевняк О. Г. Моделирование влияния глубины залегания стока на паразитные туннельные токи в элементах флеш-памяти / О. Г. Жевняк, В. М. Борздов, А. В. Борздов // Евразийский Союз ученых. Серия: техн. и физ.-мат. науки. – 2021. – Том. 1, № 12. – С. 58–61.
4. 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.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГРАФЕНОМ ОКСИДНО-КОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА AZ31 МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

А. Л. Желудкевич¹, С. А. Карпушенков^{1,2}, Л. С. Карпушенкова^{1,2},
А. В. Коновалова¹, О. В. Игнатенко¹

¹) ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072. Минск, Беларусь,
e-mail: zheludkevich27@physics.by

²) Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Karpushenkov@bsu.by

Методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в водно-фосфатном электролите с добавлением микрочастиц графена получены новые функциональные композитные покрытия на магниевом сплаве AZ31. Методами рентгено-структурного анализа, сканирующей микроскопии и Рамановской спектроскопии изучен состав, структура и морфология модифицированных графеном ПЭО покрытий на сплаве магния. Установлено, что добавка порошка графена в электролит не оказывает влияния на механизм формирования ПЭО-покрытия, а частицы графена инкорпорируются в структуру композитного покрытия, не образуя совместных фаз с оксидными соединениями. С увеличением времени обработки толщина и пористая структура модифицированных ПЭО покрытий на магниевом сплаве изменяются так же, как и для покрытий, полученных без добавления графена.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование; графен; магниевый сплав AZ31; фосфатный электролит; композитное покрытие.

GRAPHENE MODIFICATION OF OXIDE-COMPOSITE COATING ON THE SURFACE OF AZ31 MAGNESIUM ALLOY BY PLASMA-ELECTROLYTIC OXIDATION

A. L. Zhaludkevich¹, S. A. Karpushenkov^{1,2}, L. S. Karpushenkava^{1,2},
A. V. Kanavalava¹, O. V. Ignatenko¹

¹) State scientific-production association "Scientific and practical materials research center of National academy of Science of Belarus", P. Brovki str. 19, 220072 Minsk 220072, Belarus

²) Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. L. Zhaludkevich (zheludkevich27@physics.by)

Plasma-electrolytic oxidation (PEO) of AZ31 magnesium alloy in a aqueous phosphate electrolyte with the addition of graphene microparticles was carried out in this work. The composition, structure, and morphology of graphene-modified PEO coatings on AZ31 magnesium alloy were studied by X-ray diffraction analysis, scanning microscopy, and Raman spectroscopy. It has been established that the addition of graphene powder to the electrolyte does not affect the formation mechanism of the PEO coating, and graphene particles are incorporated into the structure of the composite coating without forming joint phases with oxide compounds. With an increase in the treatment time, the thickness and

porous structure of the PEO-modified coatings on a magnesium alloy change in the same way as for coatings obtained without the addition of graphene.

Key words: plasma-electrolytic oxidation; grapheme; magnesium alloy AZ31; phosphate electrolyte; composite coating.

ВВЕДЕНИЕ

Магний и его сплавы относятся к самым легким конструкционным металлам, обладающие высокой прочностью по отношению к весу, хорошей размерной стабильностью, литейными свойствами и свариваемостью, особенно литейный магниевый сплав AZ31 [1]. Однако магний и его сплавы обладают плохой коррозионной стойкостью и низкой износостойкостью [2]. Для улучшения этих свойств поверхность магниевых сплавов покрывают оксидными композитными покрытиями. Одним из наиболее перспективных методов нанесения таких покрытий является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) металлов в водных экологически безопасных щелочных растворах электролитов (содержащих фосфаты, силикаты или алюминаты) при высоких напряжениях (300–600 В) [3]. При повышенных напряжениях во время ПЭО обработки происходит пробой оксидной анодной пленки на поверхности металла, и на миллисекунды возникают локальные искровые микроразряды, в которых температура достигает нескольких тысяч градусов [4]. Возникновение таких микроразрядов позволяет формировать оксидно-композитные покрытия из элементов поверхности оксидируемого металла и компонентов электролита, даже если они находятся в нем в виде твердых частиц, таких как карбиды, оксиды, нитриды, графен и т.п. [5].

Графен – недавно обнаруженная модификация углерода, которая является двумерным материалом и его присутствие в покрытиях способствует повышению трения и износа, а также коррозионной стойкости и теплопроводности оксидных покрытий на поверхности магниевых сплавов [6]. В настоящее время различные углеродные добавки, в том числе графен, широко используется для увеличения коррозионной и износостойкости ПЭО покрытий на алюминиевых сплавах [7]. Использование графена при модификации поверхности магниевых сплавов пока мало изучено и представлено несколькими первичными исследованиями [8–9].

В данной работе нами рассмотрена возможность получения модифицированного частицами графена оксидно-композиционного покрытия на магниевом сплаве AZ31 методом ПЭО в фосфатном электролите для придания поверхности сплава улучшенных физико-химических и функциональных свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ПЭО обработку поверхности магниевых сплавов AZ31 проводили с использованием источника постоянного тока с областью задаваемых напряжений 0-600 В при плотности тока 50 мА/см². Стекланную электрохимическую ячейку объемом 1000 мл, снабженную мешалкой для перемешивания электролита, охлаждали проточной водой для поддержания температуры электролита 20 ± 2 °С. Для катода использовали пластину из нержавеющей стали площадью 50 см². В качестве анода (рабочего электрода) – пластины сплава магния AZ31 (9.23 % Al, 0.73 % Zn, 0.21 % Mn, 0.029 % Si, 0.0014 % Fe, 0.0018 % Cu и Mg до баланса) размером 20×30×1.5 мм. В качестве электролита был выбран хорошо зарекомендовавший себя для ПЭО магниевых сплавов водный раствор фосфата натрия со щелочью (2 г/л КОН, 10 г/л

Na_3PO_4) [10], в который добавляли порошок графена (с размером частиц около 0,5 мкм по данным компании Beijing Carbon Century Technology, Китай) в количестве 5 г/л. Время оксидирования варьировали от 1 до 20 мин. Схема установки для ПЭО обработки приведена на рисунке 1, а. Характеризацию модифицированных графеном ПЭО покрытий проводили с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной спектроскопии с возможностью элементного анализа и Рамановской спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первые искровые разряды во время ПЭО обработки магниевого сплава наблюдались уже после первых 15–20 с оксидирования при напряжении 240 В. Затем, с увеличением напряжения, размер искр увеличивался и они наблюдались равномерно по всей поверхности образца на протяжении всего времени оксидирования. Как видно из рисунка 1, б, присутствие частиц графена практически не влияет на временную зависимость напряжения оксидирования. При инкорпорировании частиц графена в структуру ПЭО покрытия механизм оксидирования практически не изменяется, а конечное напряжение к 20 мин оксидирования составляло 521 В в электролите без частиц и 517 В с добавлением порошка графена. Частицы графена мало влияют на процесс ПЭО и внедряются в ПЭО покрытие без изменения фазового состава покрытия. Рентгенофазовый анализ, приведенный на рисунке 1, в, показал типичный фазовый состав ПЭО покрытий, состоящих из кристаллических структур MgO и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Из-за малого размера частиц графена и их инкорпорирования в пористую структуру оксидного слоя они не детектируются как кристаллические фазы и являются рентгеноаморфными.

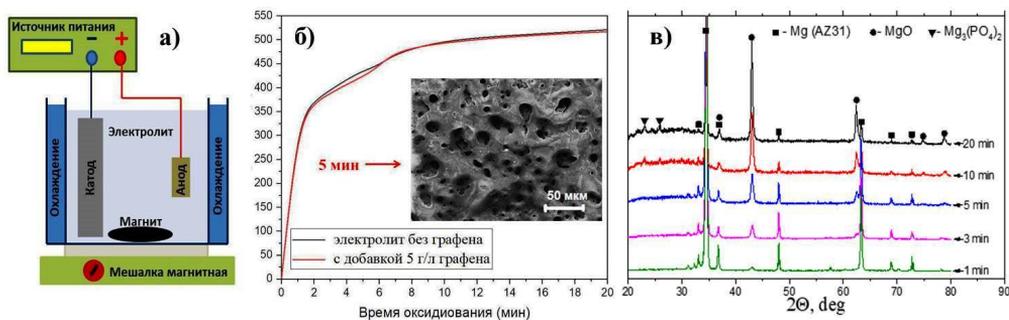


Рисунок 1. Схема установки с электрохимической ячейкой для ПЭО обработки (а), зависимость напряжения от времени оксидирования в электролите без и с добавлением порошка графена, а также типичный микрорельеф ПЭО покрытия, полученного без добавки графена (б) и дифрактограммы ПЭО покрытий на сплаве AZ31 с добавкой в электролит 5 г/л графена (в)

Морфология поверхности и вид поперечного сечения композиционного оксидного слоя без (рисунок 1, б) и добавкой графена (рисунок 2, а–з) представлены на снимках, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). На рисунке 2, а–в приведены снимки поперечного сечения ПЭО покрытий с добавкой графена, полученных в течение 5, 10 и 20 мин оксидирования. На рисунке 2, г визуально можно увидеть выступающие на поверхность, композиционного оксидного слоя агломерации частиц графена. Распределение графена по поверхности носит не равномерный характер, основная концентрация распределена возле пор ПЭО по-

крытия. Это обусловлено особенностями механизма образования ПЭО покрытий. В процессе плазменного оксидирования расплавленные материалы выбрасываются наружу и образуют вершины и впадины на анодированной поверхности. Выброшенные расплавы захватывают из электролита частицы графена и осаждаются на внешней поверхности оксидного покрытия и спекаются, образуя на поверхности плотный и прочный керамический слой. Толщина ПЭО покрытий, определенная как средняя величина толщины их поперечного сечения, в зависимости от времени оксидирования составляла от 5 до 65 мкм.

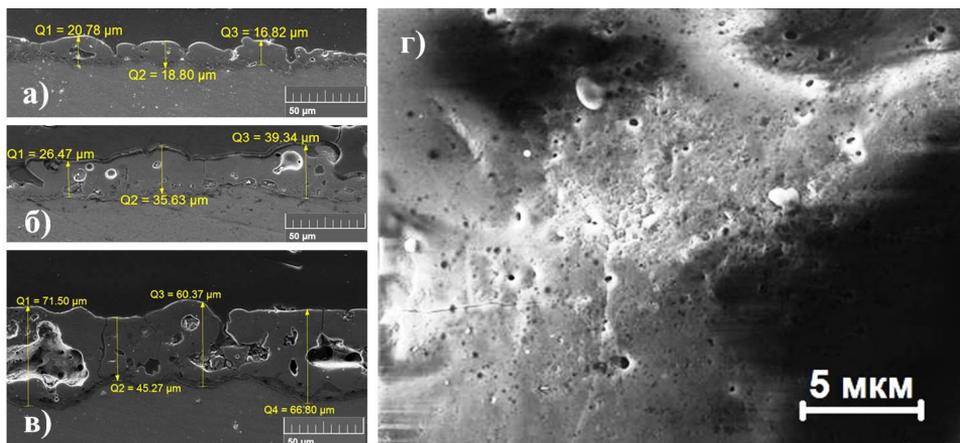


Рисунок 2. Микроструктура ПЭО покрытия по толщине после 5 (а), 10 (б) и 20 (в) мин оксидирования и морфология поверхности ПЭО покрытия (г) после 10 мин оксидирования сплава AZ31 с добавкой графена

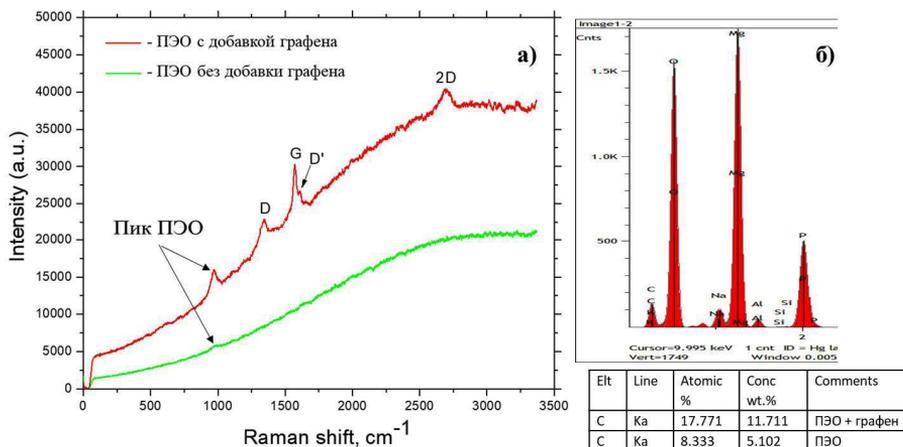


Рисунок 3. Рамановские спектры ПЭО покрытий на сплаве AZ31 без добавок и с инкорпорированными частицами графена (а); спектр ПЭО покрытия на сплаве AZ31 с добавкой графена после 10 мин оксидирования (б) и содержание углерода без и с добавкой графена в ПЭО покрытиях по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

На Рамановском спектре образца ПЭО покрытия с инкорпорированными частицами графена (рисунок 3, а) определены все пики, соответствующие графену. Рама-

новый спектр при использовании зелёного лазера для графена характеризуется наличием двух наиболее заметных пиков связанных с наличием C – C связей, которые наблюдаются в разных углеродных материалах, называемый G- пиком и 2D-пик, который связан с наличием гексагональных углеродных циклов. При наличии дефектов в графене рамановское рассеяние можно использовать для определения качества материала по амплитуде D-пика. G-пик расположен в районе 1580 см^{-1} рамановского сдвига. Этот пик наблюдается в различных соединениях углерода, таких как аморфный углерод, стеклоуглерод, уголь, графит, а также в углеродных плёнках полученных методами распыления и напыления. Этот пик относится к фонной моде с симметрией E_{2g}. 2D-пик расположен в районе 2700 см^{-1} рамановского сдвига. D-пик расположен в районе 1350 см^{-1} рамановского сдвига. Определение элементного состава проведено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. На рисунках 3, б показано, что добавка графена приводит к увеличению концентрации углерода в полученном ПЭО покрытия более чем в два раза.

Таким образом, из снимков поверхности, полученных с помощью сканирующего микроскопа, и Рамановских спектров можно утверждать, что графен входит в состав покрытий и остается в своей изначальной структуре. Согласно данным по модификации графеном ПЭО покрытий на поверхности алюминиевых сплавов [7], добавка графена в покрытие позволяет увеличить коррозионную стойкость и износостойкость магниевых материалов. Полученные результаты будут использованы при исследовании износоустойчивости и коррозионной стойкости модифицированных графеном ПЭО покрытий на сплаве AZ31.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод плазменно-электролитического оксидирования позволяет сформировать на поверхности магниевого сплава оксидно-композиционные покрытия, модифицированные инкорпорированными в их структуру частицами графена. Полученные ПЭО покрытия имеют именно композиционный характер, так как при исследовании состава не обнаружено свидетельств химической реакции графена с основными компонентами оксидно-композитного покрытия (содержит оксид и фосфат магния). Рамановские спектры свидетельствуют о том, что графен входит в состав покрытий и остается в своей изначальной структуре.

БЛАГОДАРНОСТИ

Представленные исследования выполнены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Проект № T22КИ-030) и в рамках задания государственной программы научных исследований на 2021–2025 годы «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограммы «Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника («Наноструктура»)), задания 2.4.2 «Исследование процессов формирования и характеристик покрытий, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования с наноструктурами».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. A constitutive and fracture model for AZ31B magnesium alloy in the tensile state / F. Feng [et al.] // Materials Science & Engineering A. – 2014. – Vol. 594. – P. 334-343.
2. Effect of high power diode laser surface melting on wear resistance of magnesium alloys / Abbas G. [et al.] // Wear. – 2006. – Vol. 260. – P. 175-180.

3. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications / Darband G.B. [et al.] // J. Magnesium Alloys. – 2017. – Vol. 5, № 1. – P 74–132.
4. Plasma electrolysis for surface engineering / Yerokhin A.L. [et al.] // Surf. Coat. Technol. 1999, 122, 73.
5. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review / Lu X. [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 2016. – Vol. 307, Part C. – P. 1165–1182.
6. Graphene: a new emerging lubricant / Berman D. [et al.] // Sumant, Materials Today. – 2014. – Vol. 17, № 1. – P. 31–42.
7. The effects of carbon-based additives on corrosion and wear properties of Plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Aluminum and its alloys: A review / Kazem B. [et al.] // Surfaces and Interfaces. – 2020. – Vol. 21. 100677.
8. Effects of the Graphene Additive on the Corrosion Resistance of the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coating on the AZ91 Magnesium Alloy / Baojun H. [at al.] // Int. J. Electrochem. Sci. – 2018. – Vol. 13. – P. 9166-9182.
9. Graphene and graphene oxide as new class of materials for corrosion control and protection: present status and future scenario / Chauhan D.S. [et al.] // Prog. Org. Coat. – 2020. – Vol. 147. 105741.
10. PEO of AZ31 Mg Alloy: Effect of Electrolyte Phosphate Content and Current Density / Hadzina B. [et al.] // Metals. – 2020. – Vol. 10, № 11. 1521.

СИСТЕМЫ МИКРОЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБЪЕКТОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

С. А. Завацкий, А. В. Бондаренко

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

Эффективное пространственное разделение многокомпонентных водных смесей различных веществ при помещении их в неоднородное электрическое поле достигается за счет баланса между системой противодействующих сил, связанных с электрокинетическими эффектами, такими как диэлектрофорез и электротермофорез. Показано, что этот баланс обеспечивается за счет использования массивов планарных металлических микроэлектродов со встречно-штыревой геометрией со сниженной площадью поверхности в совокупности с правильным выбором удельной проводимости водной среды и частоты приложенного электрического поля.

Ключевые слова: диэлектрофорез; электротермический эффект; микроэлектроды; полистироловые наночастицы.

MICROELECTRODE SYSTEMS FOR SEPARATION OF MACROMOLECULAR OBJECTS IN LIQUID MEDIA

S. A. Zavatski, H. V. Bandarenka

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: S.A. Zavatski (s.zavatskij@bsuir.by)*

Effective spatial separation of various particulates exerted in a nonuniform electric field can be accomplished via balancing a system of opposing forces generated by individual electrokinetic effects, including dielectrophoresis and electrothermophoresis. To do this,

we utilize planar metal microelectrodes arrays with the interdigitated geometry and reduced surface area, while selecting a suitable electric conductivity of the solvent and applied electric field frequency.

Key words: dielectrophoresis; electrothermal effects; microelectrodes; polystyrene nanoparticles.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей является разработка новых методов анализа биологических жидкостей сложного состава, где целевые молекулы обычно находятся в малых концентрациях в многокомпонентной среде, а объемы проб, забираемых у пациентов и/или клинически здоровых людей, лежат в диапазоне нескольких микролитров. При этом достаточно серьезной проблемой является отделение целевых молекул от остальных соединений, содержащихся в пробах. Одним из перспективных методов, который может позволить решить эту задачу, является диэлектрофорез (ДЭФ) [1].

Ключом к селективному и точному управлению целевыми объектами с помощью ДЭФ является платформа, содержащая микроразмерные структуры, которые обеспечивают все необходимые для этого условия, а именно: высокую напряженность и контролируемое пространственное распределение электрического поля [2]. В качестве такой платформы может выступить, например, массив планарных металлических микроэлектродов различной геометрии, сформированный с помощью стандартных технологических операций современной микроэлектроники. Однако, до сих пор остается ряд неразрешенных вопросов по выбору их оптимальной конфигурации для решения конкретных практических задач. Так, для успешного «захвата» целевого объекта и последующего его перемещения в заданную область необходимо, чтобы сила, вызванная ДЭФ, преобладала над другими силами, действующими на объект. Одной из таких противодействующих сил, например, является электротермическая сила, связанная с выделением Джоулева тепла электродами и вызывающая объемное движение жидкой среды [3]. При определенных условиях развиваемая скорость потока жидкости может значительно затруднять управляемое движение объекта за счет ДЭФ, что ведет к потере контроля за точным пространственным расположением объекта.

Поэтому в данной работе представлена новая ДЭФ платформа на основе массива планарных металлических микроэлектродов со встречно-штыревой конфигурацией, в которой за счет уменьшения площади поверхности микроэлектродов и использования водных сред с удельной проводимостью менее 10^{-2} См/м был значительно подавлен электротермический эффект. Благодаря этому удалось реализовать эффективное пространственное разделение двухкомпонентных смесей на основе тестовых объектов в виде полистироловых наночастиц размером 190 нм и 520 нм в водной среде, при котором частицы размером 190 нм локализовались в областях с максимальным градиентом напряженности электрического поля, а частицы размером 520 нм – с минимальным.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изготовления ДЭФ платформы использовались стандартные методы микроэлектроники, включающие взрывную фотолитографию, электронно-лучевое испарение, химическое и плазменное травление [4]. В качестве подложки использовалась

боросиликатная пластина диаметром 100 мм. Массив микроэлектродов состоял из слоев 10 нм Ti и 100 нм Au.

Для исследования ДЭФ люминесцирующих полистероловых частиц использовалась экспериментальная установка ручной сборки, включающая источник в виде светодиодного излучения широкого спектра, систему фильтров на основе фильтра коротких волн и полосового фильтра, двух воздушного 20× и масляного 60× объективов, а также цифровой камеры. Прецизионный контроль за положением образца осуществлялся с помощью ху пьезостолика, который был совмещен с генератором электрического сигнала произвольной формы для создания необходимых условий для генерации ДЭФ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве одной из возможных конфигураций ДЭФ электродов, обеспечивающих одновременно четко выраженные области максимумов и минимумов величины градиента напряженности электрического поля, которые позволят разделять многокомпонентные смеси различных веществ, в данной работе рассматривались массивы планарных металлических микроэлектродов на основе встречно-штыревой конфигурации. Схематическое и оптическое изображение первого варианта таких электродов представлено на рисунке 1. Как видно из рис. 1, *а*, длина и ширина каждого штыря, а также расстояние между ними (*B*) составили 5 мкм. Ширина базы микроэлектродов (*A*) составила 20 мкм.

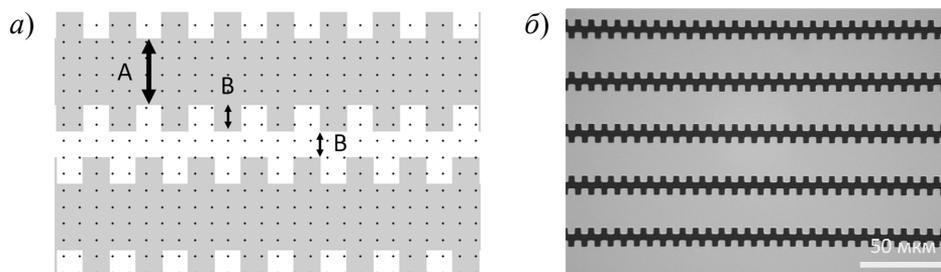


Рисунок 1. Схематическое (а) и оптическое (б) изображение массива планарных металлических микроэлектродов со встречно-штыревой геометрией

На рисунке 2 представлены результаты численного моделирования напряженности и пространственного распределения электрического поля вблизи разработанных электродов, помещенных в деионизованную воду с различной удельной проводимостью σ . На рис. 2, *б* показана абсолютная величина градиента напряженности электрического поля $|\nabla|E|^2$ вдоль прямой линии, проходящей вблизи углов геометрии моделируемой структуры. Как видно из рис. 2, градиент напряженности электрического поля принимает максимальные значения вблизи наибольшего радиуса искривления геометрии металлического микроэлектрода. При этом область минимальных значений расположена вблизи базы электродов между двумя соседними штырями.

На основании полученных результатов численного моделирования напряженности электрического поля и согласно общепринятой теоретической модели ДЭФ [1], можно заключить, что, при правильно выбранных условиях ДЭФ эксперимента, тестовые объекты с меньшим размером в смеси будут двигаться к областям микроэлектродов с наибольшим радиусом искривления геометрии. В то же время объекты

большого размера должны собираться около базы микроэлектродов между двумя соседними штырями.

Для экспериментальной проверки этих предположений, разработанные ДЭФ платформы в дальнейшем использовались для ДЭФ зеленых люминесцирующих полистироловых наночастиц. На рисунке 3 представлены флуоресцентные фотографии этих наночастиц размером 520 нм, полученные при приложении к микроэлектродам переменного синусоидального напряжения с частотой 0,5 МГц или 10 МГц и пиковой амплитудой 10 В.

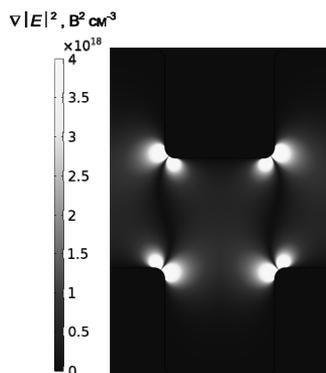


Рисунок 2. Рассчитанное пространственное распределение и величина градиента напряженности электрического поля вблизи массива планарных металлических микроэлектродов со встречно-штыревой конфигурацией

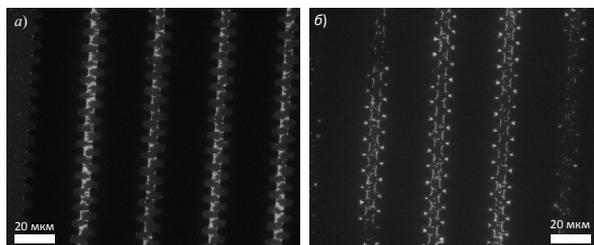


Рисунок 3. ДЭФ полистироловых наночастиц размером 520 нм при подаче переменного синусоидального напряжения с пиковой амплитудой 10 В и частотой 0,5 МГц (а) или 10 МГц (б)

Представленные на рис. 3 фотографии получены спустя несколько секунд после подачи внешнего электрического сигнала. Из рис. 3, а видно, что на малых частотах переменного электрического сигнала (0,5 МГц), наночастицы скапливаются вблизи углов штырей микроэлектродов. С другой стороны, из рис. 3, б видно, что аккумуляция тех же самых полистироловых наночастиц при ДЭФ на увеличенной в 20 раз частоте (10 МГц) электрического сигнала происходит преимущественно между соседними штырями одного массива электродов. Оба наблюдения хорошо согласуются с результатами численного моделирования (рис. 2) и общепринятой теорией ДЭФ [1].

Следует отметить, что точно такой же характер пространственного распределения при ДЭФ на низких (0,5 МГц) и высоких (10 МГц) частотах будет наблюдаться и для водных растворов полистироловых наночастиц меньшего размера (190 нм). Однако в обоих случаях ДЭФ наночастиц происходит одновременно с объемным движением жидкости, вызванным электротермическим эффектом, что затрудняет точный контроль за их пространственным положением, особенно в случае экспериментов по разделению их смесей. В качестве примера такого деструктивного влияния электротермических эффектов на ДЭФ, на рисунке 4 показана временная развертка цифрового видео, записанного во время эксперимента по разделению смеси на основе 190 нм и 520 нм полистироловых наночастиц. Из рисунка видно, что наночастицы на

этапе до подачи напряжения случайно распределены по объему раствора. При этом сразу после подачи переменного напряжения с частотой 2 МГц и пиковой амплитудой 10 В, наблюдается быстрое скопление частиц в зазорах между соседними штырями каждого массива микроэлектродов (рис. 4, б), что противоречит ранее полученным результатам по их раздельному ДЭФ (рис. 3). Более того если проследить их движение на более поздних этапах ДЭФ (рис. 4, в и 4, г), то можно заметить, как со временем наночастицы устремляются из зазоров между соседними штырями в область пространства между двумя встречными массивами микроэлектродов, образуя достаточно большие двигающиеся скопления наночастиц над электродами. Поэтому становится понятным, что кроме действующей на наночастицы ДЭФ силы, в системе присутствуют и другие эффекты, а именно – электротермические.

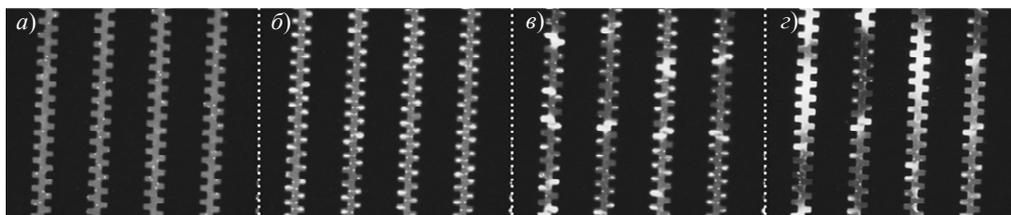


Рисунок 4. Влияние электротермических эффектов на ДЭФ смеси полистироловых наночастиц размером 190 нм и 520 нм до (а), сразу после (б), а также через 2 с (в) и 5 с (г) после подачи переменного напряжения

Поскольку электротермические эффекты связаны с локальным разогревом жидкости вблизи металлических электродов и возникновением за счет этого градиента σ и/или диэлектрической проницаемости жидкости, решением проблемы явилось уменьшение площади поверхности металлических электродов на 36%, а также выбор подходящего σ деионизованной воды в смеси наночастиц, которая в данной работе сохранялась менее 10^{-2} См/м. В результате удалось достичь стабильного и эффективного разделение водной смеси двух разных по размеру типов тестовых наночастиц с помощью ДЭФ при подаче переменного электрического напряжения с частотой 2 МГц и пиковой амплитудой 10 В, флуоресцентное изображение которого представлено на рисунке 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

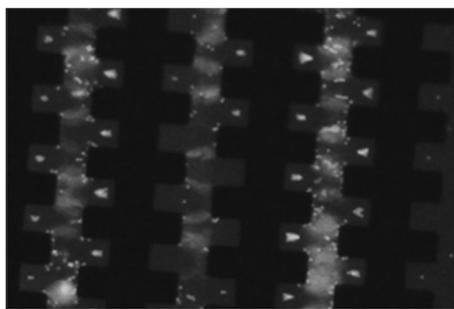


Рисунок 5. ДЭФ смеси полистироловых наночастиц размером 190 нм и 520 нм после подавления электротермических эффектов

В данной работе было разработано оптимальное ДЭФ устройство на основе массивов планарных металлических микроэлектродов для эффективного управления/разделения тестовых объектов, находящихся в многокомпонентной водной смеси. Результаты численного моделирования изготовленных микроэлектродов предсказали, а последующие эксперименты подтвердили локализацию наночастиц размером 190 нм за счет ДЭФ при подаче переменного напряжения с пиковой амплитудой 10 В и частотой 2 МГц

в областях максимума величины градиента напряженности электрического поля, которые находятся вблизи углов их геометрии, а частиц размером 520 нм – в областях минимума, расположенных в зазорах между соседними штырями. При этом для реализации стабильного во времени пространственного разделения смесей на их основе потребовалось подавить деструктивный электротермический эффект за счет снижения на 36 % площади поверхности электродов и использования водных сред с удельной проводимостью менее 10^{-2} См/м. Таким образом, предложенное в данной работе ДЭФ устройство может выступить в качестве надежного инструмента для управления/разделения более сложных веществ, например биоорганических макрообъектов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Dielectrophoresis: Theory, methodology and biological applications / R.R. Pethig. – John Wiley & Sons, 2017. – 448 p.
2. Dielectrophoresis: Developments and applications from 2010 to 2020 / B. Sarno [et al.] // Electrophoresis. – 2021. – Vol. 42, №. 5. – P. 539–564.
3. The role of electrohydrodynamic forces in the dielectrophoretic manipulation and separation of particles / A. Ramos [et al.] // J. Electrostat. –1999. – Vol. 47, № 1–2. – P. 71–81.
4. Manufacturing techniques for microfabrication and nanotechnology / M.J. Madou. – CRC press, 2011. – 670 p.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕДИ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ TiAlCuN И TiAlCuCN

**В. А. Зайков¹, С. В. Константинов², Ф. Ф. Комаров²,
И. А. Романов¹, И. В. Чижов²**

¹⁾ *Белорусский государственный университет, ул. Курчатова, 5, 220064, Минск, Беларусь, e-mail: zaikov@bsu.by*

²⁾ *НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» БГУ, Курчатова, 7, 220045, Минск, Беларусь, e-mail: tmail3000@tut.by*

Методом реактивного магнетронного распыления получены тонкопленочные покрытия многокомпонентных нитридов и карбонитридов TiAlCuN и TiAlCuCN различного стехиометрического состава с добавками меди. С помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа изучены влияние режимов осаждения на состав и структуру покрытий. Обнаружено, что во всех исследованных режимах осаждения покрытий добавки меди приводят к уменьшению среднего размера зерна по сравнению с тонкими пленками TiAlN и TiAlCN. Установлено, что добавки меди уменьшают удельное сопротивление тонкопленочных покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN, причем этот эффект более заметен для покрытий нестехиометрического состава, обогащенных металлическими Ti и Al компонентами.

Ключевые слова: магнетронное распыление; тонкие пленки; сканирующая электронная микроскопия; энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; удельное сопротивление.

INFLUENCE OF COPPER ADDITIVES ON THE COMPOSITION, STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THE TiAlCuN AND TiAlCuCN THIN-FILM

V. A. Zaikov¹, S. V. Konstantinov², F. F. Komarov²,
I. A. Romanov¹, I. V. Chizhov²

*Belarusian State University, Kurchatova str. 5, 220064 Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. A. Zaikov (zaikov@bsu.by)*

Reactive magnetron sputtering was used to obtain thin-film coatings of multicomponent nitrides and carbonitrides TiAlCuN and TiAlCuCN of various stoichiometric compositions with copper additives. Using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray analysis, the effect of deposition modes on the composition and structure of coatings was studied. It has been found that under various deposition conditions, copper additions lead to a decrease in the average grain size in comparison with thin films of TiAlN and TiAlCN. It has been determined that copper additions reduce the resistivity of TiAlCuN and TiAlCuCN thin film coatings, and this effect is more noticeable for non-stoichiometric coatings enriched in metallic Ti and Al components.

Key words: magnetron sputtering; thin films; scanning electron microscopy; energy dispersive X-ray spectroscopy; resistivity.

ВВЕДЕНИЕ

Нитриды и карбонитриды переходных металлов типа TiAlN и TiAlCN представляют широкий интерес благодаря их термической стабильности, химической инертности, высокой твердости и износостойкости [1], а также сравнительно высокой проводимости [2]. Эти покрытия показали себя многообещающе во многих приложениях, таких как хранение энергии, защита от электромагнитных помех, прозрачные электроды, датчики, катализаторы [3, 4].

В литературе [5] отмечается, что добавки меди в покрытия TiAlN препятствуют миграции границ зерен, следовательно, уменьшают как размер кристаллов, так и размер зерен, кроме того нанокompозитные покрытия nc-TiAlCuN/Cu, состоящие из столбчатых зерен с внедренными в границы очень мелкими кристаллами металла, могут достигать сверхвысокой твердости при низком удельном сопротивлении [3].

В настоящей работе с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и электрофизическими методами изучены свойства тонкопленочных покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Тонкопленочные покрытия TiAlCuN и TiAlCuCN получали с помощью композитных мишеней TiAlCu, компонентный состав которых в атомных долях приведен в табл. 1. Мишени, изготовлены в ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси методом взрывного прессования.

Покрытия осаждали на подложки: кремния Si(100), кремния с термически выращенным окислом, нержавеющей стали 12X18H10T, титана марки ВТ1-0, ситалла марки СТ-50-1. Перед осаждением проводилась ионная очистка поверхности подложек с помощью ионного источника «Радикал». Тонкопленочные покрытия TiAlCuN

и TiAlCuCN получали методом реактивного магнетронного распыления. Количество углерода в составе покрытий TiAlCuCN контролировалось соотношением парциальных давлений реактивных газов N_2/C_2H_2 . Контроль и управление натеканием газов: аргона, азота и ацетилена осуществлялся с помощью модульного комплекса управления расходом газов (МКУРГ) [6]. Прибор МКУРГ позволяет поддерживать постоянное соотношение потоков распыленных атомов материала мишени и потока реактивного газа на подложку при постоянных рабочем давлении, токе и напряжении источника питания. Такой способ управления и контроля процессом реактивного магнетронного осаждения обеспечивает воспроизводимость процесса формирования покрытий по составу и толщине. Основным параметром, определяющим состав, структуру и физические свойства наносимых нами покрытий является степень реактивности процесса - α . Степень реактивности α определяется из спектроскопических характеристик разряда по формуле [7]:

$$\alpha = \frac{(I_0 - I)}{(I_0 - I^*)}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность атомной линии металла мишени (в нашем случае титана, $\lambda = 506,5$ нм) при распылении в чистом аргоне; I – текущая величина интенсивности линии титана при нанесении покрытия заданной стехиометрии; I^* – интенсивность линии металла для полностью «отравленной» мишени - поверхность мишени полностью покрыта нитридом или карбонитридом.

Таблица 1

Состав композитных мишеней TiAlCu

№ мишени	Состав мишени			
	Ti, ат. долей	Al, ат. долей	Ti / Al	Cu, ат. долей
1	46,0	46,0	1,0	8,0
2	69,0	23,0	3,0	8,0

Основные внешние задаваемые параметры режима реактивного магнетронного осаждения представлены в табл. 2, где I – ток разряда, U – напряжение разряда, P_0 – суммарное давление газов, $P_{N_2} / P_{C_2H_2}$ – отношение парциальных давлений азота и ацетилена, T_s – температура подложки. Процессы осаждения проводили при двух значениях степени реактивности α : $\alpha = 0,605$ (покрытия состава близкого к стехиометрическому) и $\alpha = 0,474$ (покрытия нестехиометрического состава, обогащенного металлическими Ti и Al компонентами).

Номера режима: 1N1, 2N1 соответствуют осаждению нитридных покрытий TiAlCuN состава, близкого к стехиометрическому; 1N2, 2N2 состава, обогащенного металлическими Ti и Al компонентами. Следующие номера режима: 1CN1, 2CN1 соответствуют осаждению карбонитридных покрытий TiAlCuCN близких к стехиометрическому составу, а 1CN2, 2CN2 составу, обогащенному металлическими Ti и Al компонентами. Для улучшения адгезионных качеств покрытий после ионной очистки проводилось осаждение подслоя TiAlCu в течении 1,0 мин.

Морфология и микроструктура исследуемых покрытий на кремниевых подложках изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi S-4800 (Япония). Толщину покрытий измеряли с использованием СЭМ микрофотографий сколов образцов. Скорость осаждения рас-

считывалась на основе полученных из СЭМ значений толщины и времени осаждения. Микроскоп оснащен датчиком рентгеновского излучения (энергодисперсионным спектрометром), позволяющим определять элементный состав исследуемых покрытий методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Ошибка измерения атомной концентрации основных элементов составляла не более 2 ат. %.

Поверхностное сопротивление покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN измеряли четырехзондовым методом на приборе ИУС-3 на ситалловых подложках марки СТ-50-1.

Таблица 2

Параметры режима реактивного магнетронного осаждения покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN

α	0,605				0,474			
Тип покрытия	TiAlCuN		TiAlCuCN		TiAlCuN		TiAlCuCN	
Ток разряда I , А	1,0		1,0		1,0		1,0	
Напряжение U , В	370 - 400		390 - 440		380 - 410		390 - 440	
Давление P_0 , Па	$7,0 \cdot 10^{-2}$							
$P_{N_2} / P_{C_2H_2}$	-		1 / 1		-		1 / 1	
U_{cm} , В	-200		-200		-200		-200	
T_{s_2} , °С	370		380		370		380	
Мишень	1	2	1	2	1	2	1	2
Номер режима	1N1	2N1	1CN1	2N1	1N2	2N2	1CN2	2CN2

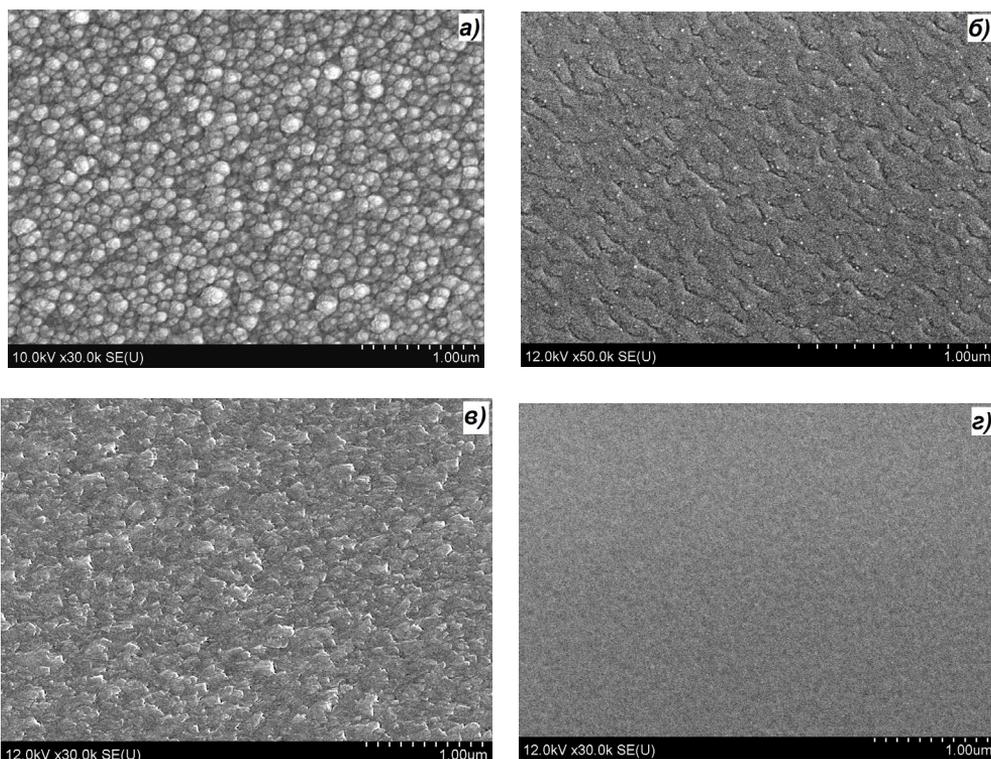
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура поверхности покрытий TiAlCuN на кремнии, сформированных в режимах с различными значениями степени реактивности α показана на рисунке. Видно, что для образцов 1N1 и 2N1 (рисунок а и в), полученных при значении степени реактивности $\alpha = 0,605$ (покрытия состава близкого к стехиометрическому), характерна плотная столбчатая микроструктур. При этом средний размер столбцов не превышает 80 нм. Покрытия TiAlCuN (образцы 1N2 и 2N2), полученные при меньшем значении степени реактивности $\alpha = 0,474$ (превышение концентрации металла (Ti + Al) над реактивной компонентой (N + C)), имеют структуру или более мелкокристаллическую (рисунок б), или субнанокристаллическую (рисунок г).

Микроструктура поперечных сечений исследуемых покрытий TiAlCuN показывает, что поверхность всех образцов является гладкой и однородной. Аналогичные результаты получены и для поверхности карбонитридов TiAlCuCN. При этом средний размер столбцов не превышает 60 нм. Образцы 1CN2 и 2CN2, полученные при меньшем значении степени реактивности $\alpha = 0,474$ имеют субнанокристаллическую структуру. Сравнение результатов настоящей работы с результатами работы [8], полученными нами для покрытий TiAlN и TiAlCN показывает, что добавки меди приводят к уменьшению среднего размера зерна.

Элементный состав исследуемых покрытий, полученный методом ЭДРС, и соотношение отдельных элементов, представлен в табл. 3. Кроме перечисленных в табл. 3 элементов, в покрытиях дополнительно присутствуют следующие элементы: кремний 0,2 – 1,0 ат. долей, аргон 0,4 - 1,5 ат. долей и кислород 1,5 – 3,0 ат. долей. В табл. 3 также приведены соотношения между элементами, например, Ti/Al, N/C и (Ti+Al)/(N+C). Соотношение металлов Ti/Al зависит от состава мишени. Отношение

$(Ti+Al)/(N+C)$ определяет стехиометрию элементного состава покрытия. Для состава покрытия близкого к стехиометрическому это отношение равно единице. Как следует из табл. 3 (8-й столбец) скорость осаждения покрытия больше для режимов с меньшим значением степени реактивности α .



(а) режим 1N1, (в) режим 2N1 ($\alpha = 0,605$); (б) режим 1N2, (з) режим 2N2 ($\alpha = 0,474$)

Рисунок – СЭМ микрофотографии поверхности покрытий TiAlCuN на кремнии

Таблица 3

Компонентный состав, стехиометрические соотношения компонент, толщина, скорость осаждения, поверхностное и удельное сопротивление покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Номер режима	(Ti + Al), ат. долей	Ti/Al	(N + C), ат. долей	N/C	(Ti+Al)/(N+C)	h, нм	v, нм/с	R _с , Ом/□	ρ, мкОм·м
1N1	43,63	0,617	44,70	17,55	0,993	1900	0,352	38,9	73,9
2N1	43,84	2,177	44,16	11,23	0,993	1120	0,373	3,52	3,94
1CN1	41,23	0,748	47,27	1,281	0,872	1460	0,487	17,2	25,2
2CN1	50,70	2,325	40,91	1,260	1,239	1580	0,527	2,44	3,86
1N2	47,05	0,627	37,94	21,19	1,240	1290	0,500	5,28	6,81
2N2	56,17	3,280	31,40	7,719	1,789	1280	0,496	1,41	1,80
1CN2	56,17	0,853	31,40	1,520	1,789	1530	0,593	4,3	6,58
2CN2	59,09	2,937	30,08	2,450	1,964	1640	0,636	1,37	2,25

В табл. 3 (10-й столбец) приведены данные для удельного сопротивлений. Полученные значения удельного сопротивления, особенно, для покрытий осаждаемых из мишени 4, являются обещающим результатом. В работах [2, 3] показано, что удельное сопротивление пленок нитрида титана (TiN) находится в пределах от 4,75 до 0,973 мкОм·м, а для покрытий TiAlN эти величины на порядок выше. Однако в случае с мишенью 2 нами получены значения удельного сопротивления покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN в пределах от 3,94 до 1,80 мкОм·м, что близко по величине для TiN. Известно, что термическая стабильность покрытий бинарных нитридов TiAlN выше, чем у TiN.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что уменьшение степени реактивности от значения $\alpha = 0,605$ до значения $\alpha = 0,474$ приводит к увеличению скорости осаждения покрытий на 20 %. Микроструктура поперечных сечений и поверхности исследуемых покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN показывает, что поверхность всех образцов является гладкой и однородной. В структуре отсутствуют трещины и пустоты, оказывающие негативное влияние на механические свойства покрытий. Полученные покрытия являются однородными, плотными и не содержат видимых дефектов по всей площади поверхности. Обнаружено, что удельное сопротивление покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN для лучших образцов находится в пределах от 3,94 до 1,80 мкОм·м.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Thornton, J.A. Plasmas in Deposition Processes / J.A. Thornton // Handbook of deposition technologies for films and coatings, ed. R. Bunshah. New Jersey: Noyes Publ., 1982. - P. 55–156.
2. Electrical and Corrosion Properties of Titanium Aluminum Nitride Thin Films Prepared by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition / Eun-Young Yun [et al.] // Journal of Materials Science & Technology. – 2017. – Vol. 33, № 3. – P. 295–299.
3. Conductive nitrides: Growth principles, optical and electronic properties, and their perspectives in photonics and plasmonics / P. Patsalas [et al.] // Materials Science and Engineering – 2018. – Vol. 123, – P. 1–55.
4. Development and characterization of TiAlN (Ag, Cu) nanocomposite coatings deposited by DC magnetron sputtering for tribological applications / D. Perea [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 381. – P. 125095.
5. Microstructure and mechanical properties of nanomultilayered AlTiN/Cu coatings prepared by a hybrid system of AIP and PDCMS / H. Mei [et al.] // Ceramics International. – 2022. In Press, Corrected Proof.
6. Климович, И.М. Система контроля расхода газов для применения в технологии реактивного магнетронного распыления / И.М. Климович, В.А. Зайков, А.П. Бурмаков, Ф.Ф. Комаров // Приборы и методы измерений. – 2015. – Т. 6, No 2. С. 139-147
7. Бурмаков, А.П. Система управления газовым напуском для магнетронных технологий нанесения пленочных покрытий / А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов, А.В. Столяров // Международный конгресс по информатике: Информационные системы и технологии. Минск: БГУ. - 2016. - С. 771–776.
8. Influence of parameters of reactive magnetron sputtering on tribomechanical properties of protective nanostructured Ti–Al–N coatings / I.M. Klimovich [et al.] // J. Frict. Wear. – 2018. – V. 39, No 2. – P. 92–98.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ФЕРРИТА БАРИЯ СО СТРУКТУРОЙ МАГНЕТОПЛОМБИТА ДЛЯ МИКРОВОЛНОВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Д. В. Ивашенко¹, В. В. Паньков¹, И. Я. Миттова¹

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: ivashenkodm@gmail.com*

²⁾ *Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, 394018 Воронеж, Россия, e-mail: imittova@mail.ru*

Магнитные частицы бариевого феррита со структурой магнетоплюмбита состава $BaFe_{12}O_{19}$ получены золь-гель методом. Установлены структурные особенности и магнитные свойства полученных ферритов с помощью рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и магнитометрии. Показано изменение фазового состава порошков в ходе увеличения температуры их обжига на основе анализа полученных спектров. Следует отметить высокую чистоту полученных порошков и однородное распределение по размеру частиц, полученных достаточно легко масштабируемым методом. Полученные порошки обладают магнитными свойствами, позволяющими создать на их основе перспективные материалы для поглощения микроволнового излучения.

Ключевые слова: магнитные частицы; феррит; микроволновое поглощение.

SOL-GEL SYNTHESIS OF BARIUM FERRITE WITH THE STRUCTURE OF MAGNETOPLUMBITE FOR MICROWAVE ABSORPTION

D.V. Ivashenko¹, V.V.Pankov¹, I.Ya. Mittova²

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030 Minsk, Belarus*

²⁾ *Voronezh State University, Universitetskaya pl. 1, 394018 Voronezh, Russia
Corresponding author: D.V. Ivashenko (ivashenkodm@gmail.com)*

Magnetic particles of barium ferrite with composition $BaFe_{12}O_{19}$ were obtained by the sol-gel method. The structural and magnetic properties of ferrites have been established using X-ray phase analysis, electron microscopy, and magnetometry. The change in the composition of the powder during annealing is shown based on the analysis of the obtained spectra. It should be noted high purity and uniform particle size distribution of the powders obtained by such easily scalable method. The powders have magnetic properties that make it possible to create promising materials for microwave absorption on their basis.

Key words: magnetic particles; ferrite; microwave absorption.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы актуальной проблемой стала разработка эффективных микроволновых поглотителей из-за роста количества разнообразных источников электромагнитного излучения и расширения используемого ими частотного диапазона.

По сравнению с ферритами со структурой шпинели и граната, феррит с гексагональной структурой (со структурой магнетоплюмбита) обладает более выраженной магнитной анизотропией, большой намагниченностью насыщения и высокой частотной

той естественного ферромагнитного резонанса. Таким образом, ферриты со структурой магнетоплюмбита как поглотитель микроволн перспективны для применения в высокочастотном диапазоне. Известным представителем этого класса соединений является феррит бария, который уже известен для применения в качестве микроволнового поглотителя [1].

Хорошо известно, что диэлектрические и магнитные свойства можно модулировать замещением Fe^{3+} и Ba^{2+} другими ионами [2]. Известно также о влиянии формы и размера частиц на магнитные свойства и свойства электромагнитного поглощения. В [3] было показано, что значение электромагнитных потерь для наноразмерных частиц феррита может быть больше, чем у частиц микрометрового размера. Главным недостатком использования наночастиц ферритов является уменьшение значения намагниченности насыщения, что является важной характеристикой при разработке микроволновых поглотителей.

В настоящей работе представлен метод синтеза магнитных частиц бариевого феррита методом золь-гель синтеза с последующим термолизом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения бариевого феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ методом золь-гель синтеза использовались нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, нитрат железа девятиводный $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и лимонная кислота гидрат ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Вещества растворяли в деионизированной воде в молярном соотношении нитратов металлов к лимонной кислоте 1:3. Раствор прекурсора нагревали на плитке для испарения избытка воды до образования геля. Полученный гель помещали в муфельную печь при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ пока не произойдет самовоспламенение. Продукт сгорания дополнительно отжигали в течение 3 ч при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в муфельной печи для удаления следов углерода. Полученный порошок промывали деионизированной водой и сушили на воздухе.

Рентгенограммы порошкообразных образцов были получены на дифрактометре ДРОН-2.0 (CoK α -излучение) в интервале $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$.

Микроструктура и морфология частиц была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа LEO 1455 VP.

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 $10^{-3}\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ при массе образца 0,003 грамма.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ показывает образование гексагональной структуры типа магнетоплюмбита при температурах выше $900\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 1). Сравнение проводилось по базе данных COD № 96-900-8138 [4]. С ростом температуры обработки происходит изменение фазового состава, снижение дефектности и упорядочивание структуры.

Анализ полученных спектров позволяет определить изменения фазового состава порошков в ходе увеличения температуры их обжига. Установлено, что порошок, полученный после горения геля, состоит из фаз Fe_3O_4 , BaFe_2O_4 . Первоначальное образование фазы магнетита позволяет предположить восстановление трехвалентного железа до двухвалентного состояния в результате восстановительного горения лимонной кислоты с образованием магнетита $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$. При последующей термической обработ-

ке с увеличением температуры обжига происходят взаимные реакции между первоначально образовавшимися фазами с образованием фазы феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$.

На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения полученных порошков феррита. Наблюдается интенсивное протекание процессов рекристаллизации во время обжига при $900\text{ }^\circ\text{C}$, сопровождающееся увеличением размеров частиц и появлением у них огранки. В результате обжига при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч размер частиц достигает $0,8\text{--}1,0\text{ }\mu\text{м}$.

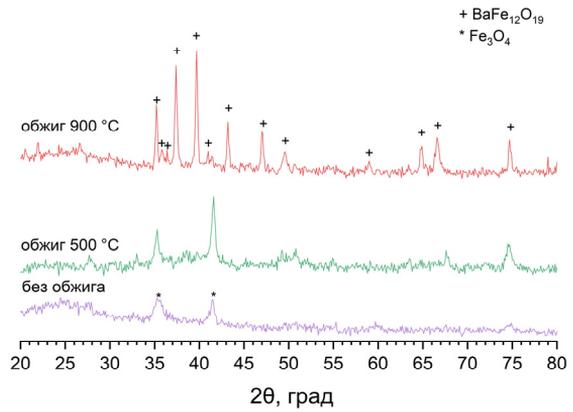


Рисунок 1. Рентгенодифрактограммы полученных порошков

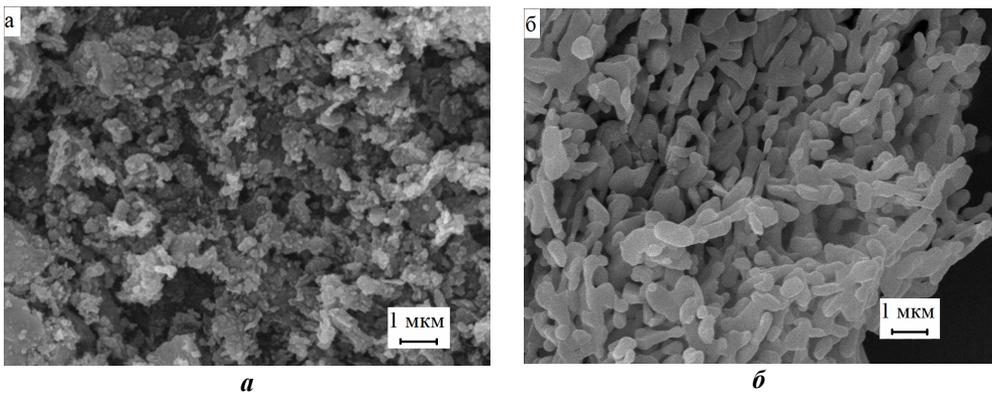


Рисунок 2. SEM-изображения полученных порошков, после обжига при $500\text{ }^\circ\text{C}$ (а) и $900\text{ }^\circ\text{C}$ (б)

На рисунке 3 представлена кривая изменения намагниченности M в зависимости от напряжённости магнитного поля H порошков бариевого феррита, обожжённого при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Из полученных данных следует, что материал является магнитожёстким с коэрцитивной силой $H_c = 0,36\text{ Тл}$, при этом намагниченность насыщения достигает $M_s = 49\text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$.

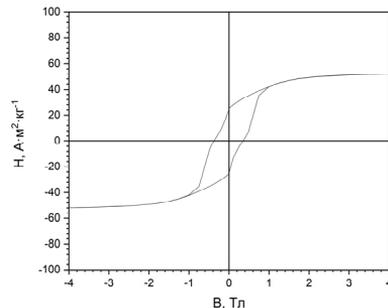


Рисунок 3. Кривая намагничивания феррита бария, после обжига при $900\text{ }^\circ\text{C}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен метод синтеза феррита бария со структурой магнетоплюмбита с использованием метода золь-гель синтеза с последующей термообработкой. Установлены структурные особенности и магнитные свойства полученных ферритов с помощью рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и магнитометрии.

Последующая термическая обработка полученных порошков позволяет управлять фазовым составом ферритов, размером полученных частиц, а также их формой и магнитными свойствами. Все эти факторы влияют на свойства поглощения электромагнитного излучения материалом. Повышение температуры термообработки приводит к частичной рекристаллизации частиц и упорядочиванию кристаллической структуры феррита. Следует отметить высокую чистоту полученных порошков и однородное распределение по размеру частиц, полученных достаточно легко масштабируемым методом.

Полученные порошки обладают магнитными свойствами, позволяющими создать на их основе перспективные материалы для поглощения микроволнового излучения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber / M. R. Meshram [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials — 2004. — V.271, № 2-3. — P. 207-214.
2. Microwave absorption properties of Ce-substituted M-type barium ferrite / C. Sun, S.Kangning, C. Pengfei // Journal of Magnetism and Magnetic Materials — 2012. — V. 324, № 5. — P. 802–805.
3. Microwave absorptive behavior of ZnCo-substituted W-type Ba hexaferrite nanocrystalline composite material / S. Ruan [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials — 2000. — V. 212, № 1–2. — P. 175-177.
4. The crystal structure and refinement of ferrimagnetic barium ferrite, BaFe₁₂O₁₉ / W. D. Townes, J. H. Fang, A. J. Perrotta // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials— 1967. — V. 125, № 1-6. — P. 437-449.

ПОЛУЧЕНИЕ И АКТИВАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИПИРРОЛА

О. И. Истакова¹, Д. В. Конев^{1,2}, М. А. Воротынцева^{1,2}

¹⁾ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, проспект академика Семенова, 1, 142432 Черноголовка, Россия

*²⁾ Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект 31, 119071 Москва, Россия,
e-mail: oistakova@gmail.com*

Тонкие пленки полипиррола (толщиной около 30 нм) были осаждены на поверхность электрода потенциостатическим окислением из разбавленного раствора пиррола в ацетонитриле. Показано, что их последующая обработка методом многоцикловой вольтамперометрии в широком диапазоне потенциалов (до $-2,0$ В относительно Ag/Ag^+ в ацетонитриле) приводит к их "активации", т.е. к расширению области их редокс-отклика в отрицательном направлении, а также к почти равномерному распределению редокс-активности в этом диапазоне потенциалов. Проанализированы спек-

тральные свойства таких пленок полипиррола до и после их "активации". Выявленные необычные свойства "активированных" пленок делают их перспективными материалами для различных применений.

Ключевые слова: электроактивные материалы; сопряженный полимер; электрополимеризация; ширина области электроактивности.

PREPARATION AND ACTIVATION OF THIN POLYPYRROLE FILMS

O. I. Istakova¹, D. V. Konev^{1,2}, M. A. Vorotyntsev^{1,2}

¹⁾ Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Academician Semenov avenue 1, 142432 Chernogolovka, Russia,

²⁾ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Len-insky prospect 31, 119071 Moscow, Russia,
Corresponding author: O. I. Istakova (oistakova@gmail.com)

Thin polypyrrole films (thickness: about 30 nm) have been deposited at electrode surface via potentiostatic oxidation of dilute pyrrole solution in acetonitrile. It has been shown that their subsequent treatment by means of multi-cycle voltammetry within a broad potential range (up to $-2,0$ V vs. Ag/Ag^+ in acetonitrile) leads to their "activation", i.e. to a very strong extension of their redox response region in the negative direction as well as to almost uniform distribution of the redox activity within this potential range. Spectral properties of such polypyrrole films before and after their "activation" have been analyzed. Unusual properties of "activated" polypyrrole films make them prospective materials for various applications.

Key words: electroactive materials; conjugated polymer; electropolymerization; width of electroactivity region.

ВВЕДЕНИЕ

Полипиррол является объектом пристального внимания исследователей в силу его потенциальной востребованности для множества приложений как при его использовании в чистом виде, так и в качестве матрицы для создания различного рода композитов с наполнителями органической и неорганической природы [1]. Высокая электрическая проводимость, значительная термостойкость и высокие механические свойства тонких пленок полипиррола интересны с точки зрения возможностей их применения в качестве электродных материалов для накопителей энергии, электрокатализаторов и сенсоров, материалов для антикоррозионной защиты, искусственных мускулов, ионообменных материалов и мембран и т.д. [2–6]. Значительная часть приложений подразумевает использование полипиррола в виде пленки на поверхности электрода, получаемой путем электроокисления мономера на поверхности электрода. Подавляющее большинство работ, касающихся электроосажденного полипиррола, сходятся на том, что полученные сопряженные полимеры имеют область потенциалов электрохимической активности около 1 В, при выходе из которой в отрицательную сторону материал становится изолятором, а в положительную – наблюдаются процессы "переокисления", приводящие к необратимой деградации [7]. Такая относительно небольшая область потенциалов электроактивности является недостатком данного материала, ограничивающим его применимость, например, в качестве

псевдоемкости суперконденсаторов или матрицы для электроосаждения металлов при синтезе композитных металл-полимерных катализаторов/сенсоров. В этой связи не теряет актуальности задача по расширению возможностей электрохимического синтеза полипиррола в плане получения материалов с заданным диапазоном свойств. Обнаруженный в настоящей работе эффект может быть рассмотрен как один из инструментов для оптимизации свойств полипиррола путем его электрохимической модификации, используя в качестве отправной точки электрополимеризованные пленки полипиррола.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения полипиррольных пленок и исследования их электрохимических характеристик использовали пиррол (Alfa Aesar, 98%), ацетонитрил (АН, Fisher Chemical, HPLC gradient grade), а также фоновый электролит - ТВАРФ₆ (Fluka, >99%). ТВАРФ₆ перед экспериментом выдерживали в сушильном шкафу при 80 °С в течение суток. Пиррол предварительно очищали путем фракционной перегонки в инертной атмосфере аргона на линии Шленка перед каждым экспериментом. Ацетонитрил использовали в осушенном и неосушенном виде. Для приготовления раствора мономера использовали неосушенный ацетонитрил, а для приготовления раствора для характеристики методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) полипиррола использовали АН, осушенный молекулярными ситами 4 Å.

Электрохимические измерения проводились в трехэлектродных электрохимических ячейках без разделения пространств. В качестве рабочих электродов в зависимости от задач эксперимента использовали поперечное сечение платиновой проволоки с изолированными боковыми поверхностями площадью 0,785 мм², а также платиновую фольгу толщиной 25 мкм и площадью рабочей поверхности 0,32 см². В качестве электрода сравнения использовался ион-серебряный Ag/Ag⁺ электрод с концентрацией ионов серебра 10 ммоль/л на фоне 0,1 моль/л ТВАРФ₆ в АН, потенциал которого на 100 мВ отрицательнее формального потенциала редокс-пары ферроцена Fc/Fc⁺ в том же растворителе. Вспомогательный электрод представлял собой платиновую фольгу, по площади в десятки раз превосходящую рабочий электрод. При внесении в ячейку компонентов и электродов, а также в ходе э/х измерений при помощи линии Шленка над растворами поддерживалось небольшое избыточное давление аргона (~ 20 мбар).

Поляризацию рабочего электрода осуществляли на потенциостатах Элинс Р-40Х и Autolab PGSTAT302N (Metrohm). Регистрация ИК-спектров осуществлялась *ex-situ* (после промывания пленки в АН и высушивания на воздухе), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на вакуумном ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70v (Германия) с приставкой АТР с алмазным оптическим элементом в диапазоне 50–4000 см⁻¹. Полипиррол осаждали на платиновую фольгу, перед регистрацией спектров образец промывали ацетонитрилом и высушивали.

Экспериментальные процедуры:

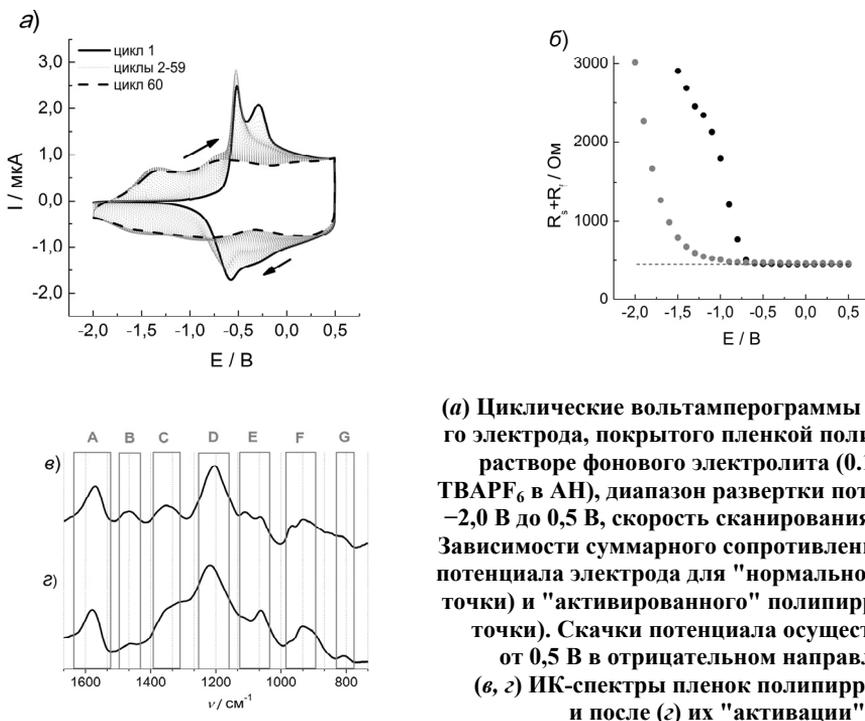
– электрополимеризация: раствор фонового электролита готовили помещением навески соли фонового электролита (ТВАРФ₆) в ячейку и введением туда определенного объема (10 мл) растворителя (АН). Затем вносили рассчитанный объем пиррола (1,0 ммоль/л). Раствор деаэрировали путем поочередного наложения вакуума и заполнения ячейки аргоном, вводили электроды. Затем на рабочий электрод накладывали потенциостатическую поляризацию (0,7 В). Длительность поляризации опреде-

лялась достижением требуемой величины пропущенного заряда, затраченного на электроокисление мономера. Плотность заряда осаждения составляла $12,74 \text{ мКл/см}^2$, что, по данным [8], соответствует образованию пленок толщиной 30 нм.

– электрохимические испытания: для электрохимических испытаний покрытый пленкой электрод переносили в отдельную ячейку, раствор фоновый электролита в которой готовился и деаэрировался согласно вышеописанной процедуре. В зависимости от задач эксперимента поляризацию электрода осуществляли в режиме ЦВА или наложением скачка потенциала с регистрацией токового транзientа с высоким разрешением по времени (1,5 мкс).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение полимерной пленки из раствора низкой концентрации мономера (1 ммоль/л) осуществляли в электрохимической ячейке в потенциостатическом режиме при потенциале 0,7 В. Затем рабочий электрод, покрытый пленкой полипиррола, переносили в испытательную ячейку с безмономерным раствором фоновый электролита, где подвергали его многоциклового вольтамперометрической обработке в диапазоне потенциалов: до $-2,0 \text{ В}$ (рис. 1, а). Такая обработка пленки выявляет изменение ее редокс-отклика: в интервале потенциалов ниже $-1,0 \text{ В}$ ток практически равен нулю для первых циклов, амплитуды как катодного, так и анодного токов увеличиваются в процессе циклирования, в конечном итоге (цикл 60) приближаясь к амплитуде тока в "нормальном" интервале электроактивности полипиррола (свыше $-0,5 \text{ В}$). Таким образом, редокс-отклик таких "активированных" пленок полипиррола приближается к прямоугольной форме, практически равномерно распределяясь в очень расширенном диапазоне потенциалов (его ширина составляет около $2,4 \text{ В}$).



(а) Циклические вольтамперограммы платинового электрода, покрытого пленкой полипиррола, в растворе фоновый электролита (0,1 моль/л ТВАРF₆ в АН), диапазон развертки потенциала: от $-2,0 \text{ В}$ до $0,5 \text{ В}$, скорость сканирования $0,1 \text{ В/с}$; (б) Зависимости суммарного сопротивления R_f и R_s от потенциала электрода для "нормального" (черные точки) и "активированного" полипиррола (серые точки). Скачки потенциала осуществлялись от $0,5 \text{ В}$ в отрицательном направлении; (в, г) ИК-спектры пленок полипиррола до (в) и после (г) их "активации"

Достаточно высокие значения электронной и ионной проводимостей имеют первостепенное значение для функционирования любого электроактивного материала в виде пленки на поверхности электрода, так как транспорт этих заряженных частиц необходим для его редокс-активности, т.е. для обратимого изменения его степени окисления, что является основой для многочисленных (каталитических, сенсорных, емкостных, электрохромных и т.д.) применений этой системы. В свою очередь, степень окисления материала сильно влияет на эти проводимости. В частности, сопряженные полимеры обладают плохой электронной проводимостью в незаряженном состоянии их полимерных матриц, в то время как проводимость резко возрастает в диапазоне потенциалов, когда матрица заряжена. Для исследования проводимости тонких пленок полипиррола применялась методика, предложенная в работе [9], основанная на анализе кратковременного хроноамперометрического отклика дискового электрода с пленочным покрытием на малоамплитудный скачок потенциала с целью определения результирующего отклика электрического тока.

Этот метод был использован для характеристики трансформированной пленки полипиррола в ее "активированном" состоянии (рис. 1, б). Поскольку толщина пленки мала (около 30 нм), а ее удельная проводимость в "нормальном" состоянии (черные квадраты) высока в диапазоне потенциалов от $-0,5$ В до $0,5$ В, сопротивление пленки R_f очень мало, так что измеренное полное сопротивление R_{tot} не зависит от потенциала и практически равно сопротивлению раствора R_s . В результате проводимость пленки k_f может быть определена этим методом только в диапазоне потенциалов ниже $-0,3$ В, а выше $-0,3$ В можно только заключить, что ее значения значительно превышают $0,01$ См/м. При более отрицательных значениях потенциала (ниже $-0,5$ В) проводимость пленки быстро уменьшается, так что ее сопротивление дает возрастающий вклад в измеряемую величину R_{tot} . После "активации" пленки (рис. 1, а) область потенциалов высокой проводимости пленки сильно расширяется (красные точки на рис. 1, б), так что значения R_{tot} на рис. 1б на этот раз близки к сопротивлению раствора примерно до $-1,2$ В, но неуклонно растут для более отрицательных потенциалов.

ИК-спектры пленки полипиррола показаны для пленки в исходном состоянии (рис. 1, в) и после ее "активации" (рис. 1, г). В обоих спектрах присутствуют все основные полосы, характерные для полипиррола согласно [10–13]: 1580 (А), 1470 (В), 1350 (С), 1205 (D), 1060 (E), 933 (F) и 805 (G) см^{-1} . Полосы 1580 и 1470 см^{-1} (А и В) относятся к асимметричным и симметричным колебаниям С-С и С-N в пиррольном кольце. Полоса при 1350 см^{-1} (С) относится к деформационным колебаниям С-N или С-N в плоскости. Пик около 1205 см^{-1} (D) обусловлен уширением/сужением кольца в плоскости. Полоса при 1060 см^{-1} (E) представляет собой деформационные колебания СН и NH в плоскости. В процессе циклирования увеличились пики С и D, причем увеличение последнего свидетельствует о высокой степени допирования полипиррола согласно работе [12]. Стоит отметить, что никаких существенных изменений в спектрах пленок в процессе "активации" не происходит. Это означает, что расширение области электроактивности не влияет на молекулярную структуру полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании установлена нестабильность характеристик тонких пленок полипиррола (толщиной около 30 нм), осажденных потенциостатически из разбавленного (1 ммоль/л) раствора мономера в ацетонитриле. Хотя их первоначальный

отклик подобен пленкам полипиррола, осажденным из более концентрированных растворов мономера, их обработка многоцикловой вольтамперометрией в широком диапазоне потенциалов приводит к их необратимому переходу в "активированную" форму, обладающую сильно измененными редокс-свойствами и проводимостью. Использование спектральной методики показало, что в процессе "активации" пленки сохраняется молекулярная структура полипиррола.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects / G. Inzelt [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol. 45, № 15–16. – P. 2403–2421.
2. An investigation of polypyrrole-LiFePO₄ composite cathode materials for lithium-ion batteries / G.X. Wang [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2005. – Vol. 50, № 24. – P. 4649–4654.
3. Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: A review / R. Jain [et al.] // *Trends. Anal. Chem.* – 2017. – Vol. 97. – P. 363–373.
4. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint / E. Armelin [et al.] // *Corros. Sci.* – 2008. – Vol. 50, № 3. – P. 721–728.
5. Artificial muscles from bilayer structures / T.F. Otero [et al.] // *Synth. Met.* – 1993. – Vol. 57, № 1. – P. 3713–3717.
6. Continuous ion exchange process based on polypyrrole as an electrochemically switchable ion exchanger / C. Weidlich [et al.] // *Electrochim. Acta* – 2005. – Vol. 50, № 25–26. – P. 5247–5254.
7. Organic electrochemistry in the solid state - overoxidation of polypyrrole / F. Beck [et al.] // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1987. – Vol. 91, № 9. – P. 967–974.
8. Atomic force microscopy study of conducting polymer films near electrode's edge or grown on micro-band electrode / M.A. Vorotyntsev [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol. 110. – P. 452–458.
9. Primary and Secondary Distributions after a Small-Amplitude Potential Step at Disk Electrode Coated with Conducting Film / M.A. Vorotyntsev [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol. 56, № 25. – P. 9105–9112.
10. Ab initio studies on heterocyclic conjugated polymers: Structure and vibrational spectra of pyrrole, oligopyrroles, and polypyrrole / M. Kofranek [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1992. – Vol. 96, № 6. – P. 4464–4473.
11. Lattice dynamics and vibrational spectra of polypyrrole / B. Tian [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1990. – Vol. 92, № 6. – P. 3886–3891.
12. Lattice dynamics and vibrational spectra of pristine and doped polypyrrole: effective conjugation coordinate / B. Tian [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1990. – Vol. 92, № 6. – P. 3892–3898.
13. Vibrational spectroscopy of polypyrrole, theoretical study / R. Kostić [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1995. – Vol. 102, № 8. – P. 3104–3109.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛОПОРФИНОВ С ЦЕНТРАЛЬНЫМИ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

О. И. Истакова¹, Д. В. Конев^{1,2}, М. А. Воротынцев^{1,2}

¹⁾ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, проспект академика Семенова, 1, 142432 Черноголовка, Россия,

²⁾ Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект 31, 119071 Москва, Россия,
e-mail: oistakova@gmail.com

Сообщается о новых представителях семейства полиметаллопорфинов, а именно о полиметаллопорфинах марганца, кобальта и железа типа I (pMnP-I, pCoP-I, pFeP-I), полученных ионным обменом из полипорфина магния типа I (pMgP-I). Все три полимерные пленки получены двухстадийным методом: деметаллирование электрод-модифицирующей пленки pMgP-I путем препаративной обработки раствором трифторуксусной кислоты с образованием безметаллического полипорфина типа I (pH₂P-I) с последующим электрохимически индуцированным включением ионов Co, Mn или Fe из ацетонитрильного раствора перхлоратов кобальта, марганца и железа. Дальнейшая окислительная трансформация полимерных пленок pCoP-I, pMnP-I и pFeP-I привела к соответствующим полипорфинам типа II, pCoP-II, pMnP-II и pFeP-II, обладающим такими уникальными свойствами, как конденсированная структура полимера с очень высокой плотностью активных центров и высокой электронной проводимостью в очень широком диапазоне потенциалов, в том числе соответствующем нейтральному (незаряженному) состоянию полимерной матрицы. Данные полимеры типа II также проявляют электрокаталитическую активность в отношении электровосстановления кислорода в нейтральной (pH 6,7) и щелочной (pH 13) водных средах, которую оценивали в стационарных условиях. Результаты показывают, что эффективность (независимо от электролита) полученных полиметаллопорфинов сравнима с эффективностью платинового электрода без покрытия.

Ключевые слова: электрополимеризация; электроактивные полимеры; металлопорфины; электровосстановление кислорода.

PREPARATION OF POLYMETALLOPORPHINES WITH TRANSITION METAL CENTRAL IONS AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES IN OXYGEN REDUCTION REACTION

O. I. Istakova¹, D. V. Konev^{1,2}, M. A. Vorotyntsev^{1,2}

¹⁾ Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Academician Semenov avenue 1, 142432 Chernogolovka, Russia,

²⁾ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Len-insky prospect 31, 119071 Moscow, Russia,
Corresponding author: O. I. Istakova (oistakova@gmail.com)

Novel members of polymetalloporphines, namely manganese, cobalt and iron polymetalloporphines of type I (pMnP-I, pCoP-I and pFeP-I) obtained by ion exchange from magnesium polyporphine of type I (pMgP-I) is reported. These polymer films have been obtained via two-step procedure: demetalation of the pMgP-I electrode film via its exposure to trifluoroacetic acid solution, resulting in formation of the metal-free polyporphine of type I (pH₂P-I) followed by electrochemically induced incorporation of Co, Mn or Fe ions from the acetonitrile solution of cobalt, manganese or iron perchlorates. A further oxidative transformation of pCoP-I, pMnP-I, pFeP-I polymer films has led to the corresponding polyporphines of type II, pCoP-II, pMnP-II and pFeP-II, possessing such unique features as condensed polymer structure with a very high density of active sites and high electronic conductivity within a very broad potential range including the one corresponding to the neutral (uncharged) state of the polymer matrix. Polymers of type II also exhibit interesting electrocatalytic activity toward oxygen electroreduction in aqueous neutral (pH 6,7) and alkaline (pH 13) media which was evaluated under steady-state conditions. The results demonstrate that the efficiency (regardless of the electrolyte) of obtained polymetalloporphines is comparable to bare platinum electrode.

Key words: electropolymerization; electroactive polymers; metalloporphines; oxygen electroreduction.

ВВЕДЕНИЕ

Различные оптические и электрохимические свойства, а также высокая химическая и термическая стабильность делают порфирины перспективными материалами для электроники, оптоэлектроники и фотоники. Эти свойства могут быть легко адаптированы к конкретным приложениям путем введения новых ионов металлов в центр порфиринового кольца или путем химической функционализации цепи. Из-за наличия активных каталитических MN₄-центров (где M – это Co²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ и т.д., а N₄ – это порфириновый гетероцикл), соединения на основе порфирина нашли применение в различных областях электрокатализа, химической и биологической сенсорики и молекулярных фотоэлектрических устройств [1].

Электрохимические свойства металлопорфинов, то есть простейших незамещенных металлопорфиринов, долгое время были мало известны, главным образом из-за отсутствия коммерческой доступности и возможности получения путем многостадийных лабораторных синтезов с низким выходом. С появлением новой трехступенчатой методики синтеза порфина магния (MgP) с относительно высоким выходом, предложенной группой Линдсея [2], значительно возрос интерес к порфинам и порфинсодержащим материалам. Благодаря этому прогрессу стало возможным изучать как поведение этих веществ в растворе, так и процессы, приводящие к образованию полимерных пленок на основе металлопорфина на поверхности электродов путем потенциостатического или потенциодинамического электроокисления мономеров порфина [3]. Также было обнаружено, что дальнейшее окисление полипорфинов типа I приводит к образованию дополнительных связей между соседними порфириновыми кольцами, предположительно в положениях *бета-бета*. Такие конденсированные ленточные структуры (полипорфин типа II, pMgP-II) обладают высокой электронной проводимостью и редокс-активностью в очень широком (более 3 В) диапазоне потенциалов в органических средах [4].

Как упоминалось выше, благодаря своим уникальным свойствам полипорфины, содержащие электрокаталитически активные центры металлов, могут служить мощ-

ными электрокатализаторами и редокс-медиаторами в различных процессах окисления/восстановления. Поэтому наши недавние исследования были сосредоточены на разработке процедур ионообменной замены Mg в полимерных покрытиях pMgP-I и включения в них ионов переходных металлов с сохранением молекулярной структуры исходного полимера. Это было достигнуто путем деметаллирования полимера pMgP-I в трифторуксусной кислоте (ТФУК) или соляной кислоте, что привело к образованию безметаллического полипорфина типа I, pH₂P-I. Последующая обработка деметаллированных полимерных пленок в насыщенных растворах, содержащих ионы Zn или Co в соответствующих температурных интервалах, привела к относительно быстрому (в течение 1 ч) образованию соответствующих полиметаллопорфинов, pZnP-I или pCoP-I [5]. Следует отметить, что ионообменная процедура не меняет ни исходную морфологию полимера, ни его молекулярную структуру, так как электроактивность полимера сохраняется в широком диапазоне потенциалов. Чтобы оптимизировать методологию получения полиметаллопорфинов, недавно был разработан новый синтетический подход, основанный на электрохимической (потенциодинамической) обработке безметаллического полипорфинового покрытия, pH₂P-I, в растворе, содержащем соответствующий ион металла [6]. Такой путь синтеза приводит к гораздо более быстрому процессу получения полиметаллопорфиновой пленки, кроме того, при этом используются разбавленные растворы и комнатная температура.

В настоящей работе на основе существующих препаративных методов и наших предварительных исследований были подготовлены пленки полипорфинов кобальта, марганца и железа типа II (pCoP-II, pMnP-II, pFeP-II) с использованием электрохимически индуцированного ионного обмена. Затем их электрохимическая и электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода были оценены методом циклической вольтамперометрии и в стационарных условиях (поляризационные графики) в водных (щелочных и нейтральных) средах. Эти электрокаталитические свойства сравнивали со свойствами чистого платинового электрода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Мономер порфин магния (MgP) синтезировали по методике Линдсея [2]. Ацетонитрил (АН) квалификации HPLC (PanGas) дегидратировали с помощью молекулярных сит (размер пор 3 Å), используемых в качестве осушителя. Фоновый электролит, гексафторфосфат тетрабутиламмония (ТВАРF₆, Fluka), хранили в сушильном шкафу при 80 °С в течение 24 часов перед использованием. 2,6-диметилпиридин (лутидин, 99%) и трифторуксусная кислота (ТФАА, > 99%) производства Sigma Aldrich, перхлорат тетрабутиламмония (ТЕАСlO₄, Carlo Erba, 98%).

Все электрохимические измерения были выполнены с использованием потенциостата Elins PI50PRO3 в трехэлектродной электрохимической ячейке, рабочий электрод представлял собой стеклоуглеродный или платиновый диск (геометрическая площадь 0,785 мм²), также в ячейке присутствовал противоэлектрод, представляющий собой платиновую фольгу (отделенную от раствора АН пористой стеклянной перегородкой). Для экспериментов в ацетонитриле в качестве электрода сравнения использовали ион-серебряный электрод Ag/Ag⁺ (АН) (10 ммоль/л AgNO₃ + 0,1 моль/л ТВАРF₆ в АН), отделенный от рабочего раствора двойной перегородкой из пористого стекла. Потенциал электрода на 0,1 В отрицательнее, чем формальный потенциал редокс-пары Fc/Fc⁺ в том же растворителе. Для исследова-

ний в водных электролитах в качестве электрода сравнения использовался хлорид-серебряный электрод Ag/AgCl/sat. KCl (0,198 В против SHE).

Перед осаждением и электрохимической характеристикой все растворы деаэрировали путем кратковременного наложения вакуума и насыщения аргоном высокой чистоты при помощи системы Шленка. Исходные пленки полипорфина магния типа I (pMgP-I) осаждали путем потенциостатической (0,35 В относительно Ag/Ag⁺) электрополимеризации мономера MgP из его 0,5 ммоль/л раствора в АН с добавлением 0,1 моль/л ТВАРF₆ и 1,5 ммоль/л лутидина в качестве протон-акцепторной добавки, согласно ранее описанной методике [3]. Эти условия соответствуют образованию структуры типа I, образованной Mg (II) -содержащими порфиновыми циклами, которые связаны одинарными связями по *мезо-мезо*-положениям. Толщина пленки контролировалась зарядом, пропущенным во время осаждения, где 5 мКл/см² соответствует толщине около 50 нм.

Для получения пленок полипорфинов кобальта, марганца и железа типа I (pCoP-I, pMnP-I и pFeP-I) электроды, покрытые полипорфином магния (pMgP-I), сначала деме­таллировали в ацетонитрильном растворе ТФУК (1:50) согласно ранее разработанной методике [5]. Включение ионов металлов в структуру пленок деме­таллированного полипорфина (pH₂P-I) осуществлялось при помощи метода электрохимически индуцированного ионного обмена [6]. То есть, для получения пленок pCoP-I, pMnP-I и pFeP-I электрод с безметаллическим полипорфином (pH₂P-I) метал­лировали в растворе 0,1 моль/л ТВАРF₆ в АН, содержащем соль металла: либо 0,5 ммоль/л Co(ClO₄)₂, либо 0,5 ммоль/л Mn(ClO₄)₂, либо 10 ммоль/л Fe(ClO₄)₂·xH₂O, железный порошок (ferrum reductum) и 0,6 ммоль/л ТФУК, наложив 30 (или 20 для получения pFeP-I) вольтамперметрических циклов в диапазоне потенциалов между -1,2 В (для Co), -1,4 В (для Mn) или -1,3 В (для Fe) и +0,4 В со скоростью сканирования 0,1 В/с. Окислительная трансформация pCoP-I, pMnP-I и pFeP-I в полиметаллопорфины типа II с конденсированной структурой (pCoP-II, pMnP-II и pFeP-II) проводили в гальваностатических условиях в ацетонитрильном растворе 0,1 моль/л ТВАРF₆ до тех пор, пока потенциал не достигал 1 В.

Электрокаталитические свойства пленок полипорфинов кобальта, марганца и железа в отношении реакции восстановления кислорода были изучены в растворах 0,1 М ТЕАСlO₄ (pH = 6,7) и 0,1 М NaOH (pH = 13) в стационарном режиме: шаг потенциала 0,05 В, время удержания потенциала 20-50 с, пока ток не достигнет плато.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1, а–в представлены циклические вольтамперограммы электрода с pH₂P-I покрытием, подвергнутым метал­лированию. Они демонстрируют появление и прогрессивный рост токов редокс-переходов, характерных для порфинатных комплексов соответствующих металлов согласно данным работы [7].

Исследования электрокаталитического эффекта проводились на пленках типа-II (со структурой типа "сшитая лента", руководствуясь соображениями существенно меньшей электропроводности полипорфинов типа-I в области потенциалов восстановления кислорода. На рис. 2 приведены стационарные вольтамперограммы электро­восстановления кислорода на pMP с различными ионами металла, введенными по методике электрохимически индуцированного ионного обмена.

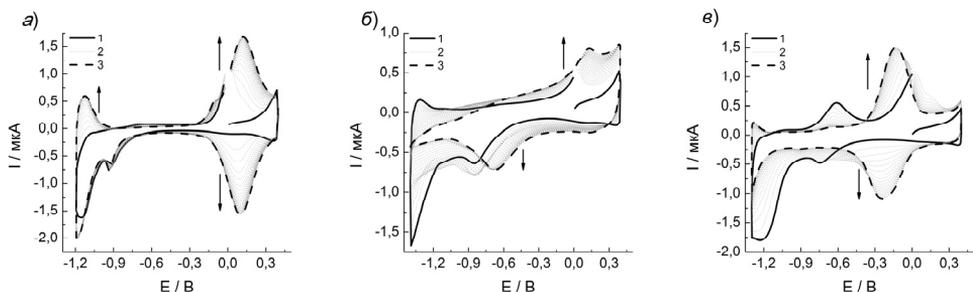


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы платинового электрода с пленкой pH₂P-I в растворе 0,1 моль/л ТВАРF₆ (АН), подвергнутого электрохимической поляризации в растворе (а) 0,5 ммоль/л Со(СlО₄)₂ – 0,1 моль/л ТВАРF₆ в АН; (б) 0,5 ммоль/л Мп(СlО₄)₂ – 0,1 моль/л ТВАРF₆ в АН; (в) 10 ммоль/л Fe(СlО₄)₂·хН₂О, железный порошок, 0,6 ммоль/л ТФУК, 0,1 моль/л ТВАРF₆ в АН. (а,б) 1 – первые циклы, 2 – циклы 2-29; 3 – 30-й цикл; (в) 1 – первый цикл, 2 – циклы 2-19; 3 – 20-й цикл. Скорость развертки потенциала 0,1 В/с

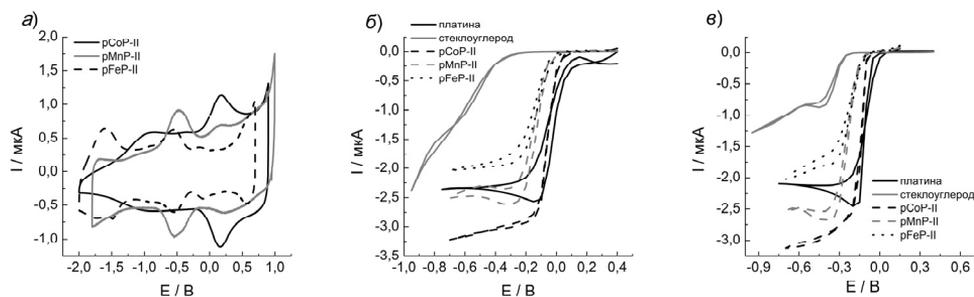


Рисунок 2. (а) Циклические вольтамперограммы пленок rMP-II, M = Co, Mn, Fe на платине в 0,1 моль/л ТВАРF₆ (АН), скорость развертки потенциала 0,1 В/с; (б, в) Стационарные вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода с пленкой rMP-II (M = Co, Mn, Fe), а также платинового и стеклоуглеродного электродов без пленок в насыщенном кислороде при 25°С водном электролите состава: (б) – 0,1 моль/л ТЕАСlО₄ (Н₂О) (рН=6,7); (в) – 0,1 моль/л NaOH (Н₂О) (рН=13). Заряд осаждения исходного rMgP-I 5 мКл/см²

Полученные значения характерных потенциалов для различных материалов сведены в таблицу. Их значения близки к таковым для компактной платины, что говорит о наличии электрокаталитического эффекта в целевой реакции. Среди полиметаллопорфинов наиболее положительные потенциалы электровосстановления кислорода наблюдаются для rCoP-II, превосходя по этому показателю даже платину.

Потенциалы * пиков и $E_{1/2}$ в процессе электровосстановления кислорода на различных электродах

Раствор	$E_p/E_{1/2}$, В				
	стеклоуглерод	платина	pCoP-II	pMnP-II	pFeP-II
pH 6,7	-0,70/-0,52**	-0,25/-0,02	-0,12/-0,05	-0,20/-0,13	-0,21/-0,12
pH 13	-0,42/-0,33	-0,23/-0,33	-0,17/-0,14	-0,29/-0,23	-0,26/-0,22

* – по шкале ХСЭ

** – волна неявно выражена

Величины стационарных токов восстановления кислорода по величине совпадают с таковыми на платине, более чем вдвое превосходя токи на поверхности голого стеклоуглерода той же площади. Это обстоятельство указывает на 4-х электронный механизм реакции с образованием воды в качестве конечного продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электрохимически индуцированного ионного обмена были получены полипорфины, содержащие ионы кобальта, марганца и железа. Было продемонстрировано, что полученные полипорфины типа II (pMnP-II, pCoP-II и pFeP-II), можно рассматривать как перспективные бесплатиновые электрокатализаторы восстановления кислорода в нейтральных и щелочных электролитах. pCoP-II является более эффективным катализатором реакции восстановления кислорода, его характеристики приближаются к характеристикам компактной платины. Высокая электрокаталитическая активность полученных электроактивных полимеров наблюдается благодаря уникальной структуре полиметаллопорфинов типа II, то есть максимально возможной плотности активных единиц MN_4 и высокой электронной проводимости в очень широком диапазоне потенциалов.

Работа выполнена в рамках Госзадания (АААА-А19-119061890019-5).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. The Porphyrin Handbook vol. 6: Applications: Past, Present and Future / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R.E. Guilard. – New York: Academic Press, 2000. – 343 p.
2. Direct Synthesis of Magnesium Porphine via 1-Formyldipyrromethane / D.K. Dogutan [et al.] // J Org Chem. – 2007. – Vol. 72, № 13. – P. 5008–5011.
3. Magnesium(II)polyporphine: The first electron-conducting polymer with directly linked unsubstituted porphyrin units obtained by electrooxidation at a very low potential / M.A. Vorotyntsev [et al.] // Electrochim. Acta. – 2010. – Vol. 55, № 22. – P. 6703–6714.
4. Electroactive polymeric material with condensed structure on the basis of magnesium(II) polyporphine / M.A. Vorotyntsev [et al.] // Electrochim. Acta. – 2011. – Vol. 56, № 10. – P. 3436–3442.
5. Synthesis of new electroactive polymers by ion-exchange replacement of Mg(II) by $2H^+$ or Zn(II) cations inside Mg(II) polyporphine film, with their subsequent electrochemical transformation to condensed-structure materials / D.V. Konev [et al.] // Electrochim. Acta. – 2014. – Vol. 122. – P. 3–10.
6. Electrochemical route to Co(II) polyporphine / O.I. Istakova [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2016. – Vol. 20. – P. 3189–3197.
7. The Porphyrin Handbook vol. 9: Metalloporphyrins in Nonaqueous Media: Database of Redox Potentials / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R.E. Guilard. – New York: Academic Press, 2000. – 420 p.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ИСКАЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ

Н. А. Каланда¹, М. В. Ярмолич¹, С. Е. Демьянов¹, А. В. Петров¹,
В. В. Сиколенко², Д. П. Козленко²

¹) ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: kalanda@physics.by

²) Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных
исследований, ул. Жолио–Кюри, 6, 141980 Дубна, Россия,
e-mail: sikolen@jinr.int

Методом нейтронной дифракции исследовано влияние давления прессования в широком диапазоне значений (0,01–6 ГПа) на поведение кристаллической структуры двойного перовскита Sr₂FeMoO_{6-δ}. Установлено, что керамический образец ферромолибдат стронция имеет тетрагональную структуру с пространственной группой I4/mmm. Обнаружено, что повышение давления прессования не приводит к изменению типа кристаллической структуры. При этом, среднее межионное расстояние металл–лиганд в октаэдрах FeO₆ и MoO₆ с увеличением внешнего давления изменяется неравномерно. Длины связей <Fe–O> уменьшаются, в то время как длины связей <Mo–O> увеличиваются.

Ключевые слова: ферромолибдат стронция; сверхструктурное упорядочение катионов; нейтронографические исследования; кислородная стехиометрия.

INFLUENCE OF HIGH PRESSURE ON THE DISTORTION OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF STRONTIUM FERROMOLYBDATE

N. A. Kalanda¹, M. V. Yarmolich¹, S. E. Demyanov¹, A. V. Petrov¹,
V. V. Sikolenko², D. P. Kozlenko²

¹) Scientific–Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
P.Brovka str. 19, 220072 Minsk, Belarus, e-mail: kalanda@physics.by

²) I. M. Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research,
Joliot-Curie Str. 6, 141980 Dubna, Russia,
Corresponding author: V. V. Sikolenko (sikolen@jinr.int)

The effect of pressure in a wide range of values (0.01–6 GPa) on the behavior of the crystal structure of Sr₂FeMoO_{6-δ} double perovskite was studied by neutron diffraction. It has been established that the ceramic sample of strontium ferromolybdate has a tetragonal structure with space group I4/mmm. It was found that increasing the pressure value does not lead to a change in the type of crystal structure. In this case, the average metal–ligand inter-ion distance in the FeO₆ and MoO₆ octahedra does not vary uniformly with increasing external pressure. The <Fe–O> bond lengths decrease, while the <Mo–O> bonds increase.

Key words: strontium ferromolybdate; superstructural ordering of cations; neutron diffraction studies; oxygen stoichiometry.

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные полуметаллические системы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (SFMO) с упорядоченной структурой двойного перовскита являются перспективными материалами для спинтронных устройств ввиду своих уникальных свойств – химической стабильности в восстановительной атмосфере, больших значений температуры Кюри (~420 К), высокой степени спиновой поляризации электронов проводимости, достигающей ~100% при достаточно низких значениях магнитных полей ($B < 0,5$ Тл), и в условиях обязательного сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена [1–3].

Совершенствование технологии получения качественных структурно-совершенных образцов SFMO с воспроизводимыми физико-химическими свойствами представляет собой актуальную проблему спинтроники. Одним из условий существования спиновой поляризации в ферромолибдате стронция является сверхструктурное упорядочение катионов Fe и Mo, расположенных в центрах октаэдров, в вершинах которых находятся анионы кислорода O(1) и O(2) [4, 5]. В реальной структуре, ввиду наличия различного рода нульмерных и антиструктурных дефектов, обусловленных наличием анионных вакансий, появляются ионы железа Fe^{2+} , $3d^6 \{S=2\}$ и молибдена Mo^{6+} , $4d^0 \{S=0\}$. В обменных взаимодействиях диамагнитные катионы $\text{Mo}^{6+}(4d^0)$ не участвуют и между однозаряженными ионами $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ или $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ возможны только отрицательные обменные взаимодействия, что приводит к формированию антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов. При этом искажения кристаллической решетки, обусловленные дефектностью в анионной подрешетке, влияют на длины связи и пространственное расположение цепочек $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mo}^{5+}$, изменяя величину интеграла обменного взаимодействия, зависящего как от перекрытия электронных орбиталей, так и от угла связей между ними. Это оказывает сильное воздействие на электротранспортные и магнитные свойства ферромолибдата стронция [6, 7].

Основная цель настоящего исследования представляет собой установление закономерностей влияния высокого давления на особенности кристаллической структуры двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Определение корреляций между внешним давлением и параметрами кристаллической решетки, длинами и углами связей является важным аспектом для получения образцов с оптимальными и воспроизводимыми магнитными и электрофизическими свойствами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Поликристаллические образцы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ были синтезированы методом твердофазных реакций с использованием высокочистых простых оксидов MoO_3 , Fe_2O_3 и карбоната стронция SrCO_3 . Исходные реагенты, взятые в стехиометрических количествах, тщательно перемешивались с помощью планетарной мельницы в спиртовой среде в течение 3 часов. Полученные смеси сушились при температуре 350К и отжигались в газовой смеси 5% H_2/Ar при 1420К в течение 5 часов, после чего закаливались до комнатной температуры. Термообработка образцов осуществлялась в резистивных термоустановках, в которых температура поддерживалась с помощью высокоточного регулятора температуры РИФ–101 и контролировалась Pt–Pt/Rh(10%) термопарой с точностью $\pm 0,5$ К. Для исследования влияния высокого внешнего давления на искажение кристаллической структуры порошки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ прессовались в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 4–5 мм. В зависимости от приложенного

давления были рассмотрены три серии образцов: SFMO–1 ($P = 0,01$ ГПа/см²), SFMO–2 ($P = 3,3$ ГПа/см²) и SFMO–3 ($P = 6$ ГПа/см²).

Фазовый состав и параметры элементарной ячейки были определены с использованием программного обеспечения PowderCell [8] методом Ритвельда на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН-3 в CuK α -излучении при комнатной температуре, со скоростью съемки 60°/ч.

Для исследований кристаллической структуры соединений SFMO были проведены нейтронно-дифракционные исследования в интервале температур 5–300 К на Фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДХР), установленном на импульсном реакторе ИБР–2 ОИЯИ (Дубна, Россия). Дифракционные картины нейтронов высокого разрешения были измерены с помощью детекторов, расположенных при средних углах рассеяния нейтронов $\pm 152^\circ$, в диапазоне d -пространства 0,6–4,5 Å. Анализ нейтронных дифракционных картин проводился с использованием программного пакета FullProf [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании результатов по дифракции нейтронов была подтверждена фазовая гомогенность соединений SFMO–1, 2, 3 и установлены параметры элементарной ячейки, значения заполнения ионов, а также величины длин связей. Установлено, что при температурах меньше $T < T_C$ они имеют тетрагональную симметрию элементарной ячейки (пространственная группа $I4/m$), а при температурах $T > T_C$ ($T = 500$ К) образцы характеризуются кубической симметрией элементарной ячейки $Fm\bar{3}m$ [10, 11] (рис. 1).

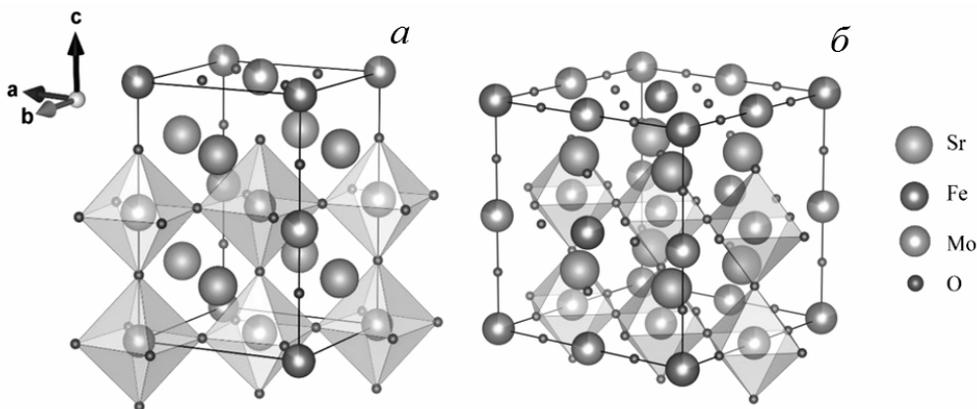


Рисунок 1. Элементарная ячейка:

- а) тетрагональной кристаллической решетки (пространственная группа $I4/m$),
 б) кубической кристаллической решетки (пространственная группа $Fm\bar{3}m$)

Нейтронные дифрактограммы, полученные для соединений SFMO–1, 2 и 3, были проанализированы с использованием обеих пространственных групп. Количество антиструктурных дефектов было рассчитано на основании результатов рентгеновской дифракции. Коэффициенты надежности, рассчитанные с использованием пространственной группы $I4/m$, были предсказуемо ниже, чем для пространственной группы $I4/mmm$. Кроме того, профиль нейтроннограммы с учетом нейтронных реф-

лексов 121/013, 213/301, связанных с поворотом кислородного октаэдра вокруг оси c , удалось хорошо описать только в рамках пространственной группы $I4/m$.

Исходя из того, что энергии связи анионов O1 и O2 с кристаллической решеткой практически равны, то кислородные вакансии в структуре SFMO могут образовываться как в базисной плоскости (Fe/Mo–O2), так и вдоль оси (OZ) в (Fe/Mo–O1) плоскостях [10–13]. Тем не менее, на основании анализа нейтронных дифрактограмм установлено преимущественное распределение кислородных вакансий между этими двумя позициями. Результат уточнения показал, что вакансии кислорода в основном образуются на кристаллоструктурных позициях O2, и этот вывод справедлив для всех исследуемых образцов SFMO–1, 2 и 3. Обнаружено, что увеличение внешнего давления приводит к монотонному снижению параметров элементарной ячейки (рис. 2).

Разрыхляющий характер кислородных вакансий приводит к росту как a , так и c параметров, что способствует росту длин связей Fe–O1, Fe–O2, Mo–O1 и Mo–O2 и, следовательно, увеличению объема кристаллической решетки [10–13]. Увеличение внешнего давления приводит к монотонному снижению параметров элементарной ячейки (рис. 2). В этом случае параметр решетки a уменьшается значительно меньше, чем c с ростом внешнего давления.

Влияние внешнего давления на величины длин связи металл-кислород показано на рис. 3. Кристаллическая структура состоит из двух типов асимметрично искаженных октаэдров кислорода FeO₆ и MoO₆, расположенных в шахматном порядке, в центре которых находятся атомы металлов.

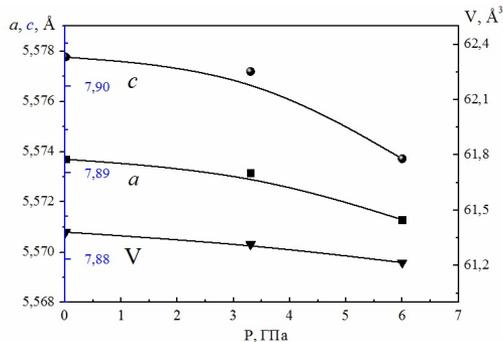


Рисунок 2. Влияние давления прессования на параметры и объем элементарной ячейки SFMO

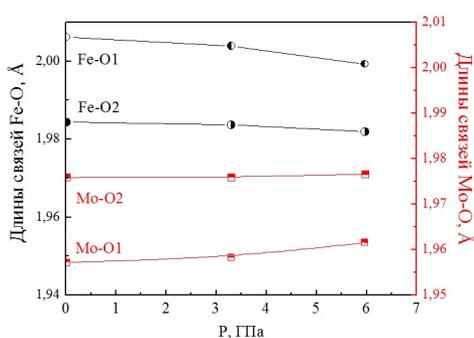


Рисунок 3. Зависимость длин связей металл-лиганд (Fe–O и Mo–O) от давления прессования

Согласно полученным результатам установлено, что длины связей Fe/Mo–O1 и Fe/Mo–O2 имеют различные значения. Два аниона O1, расположенных в вершине октаэдра кислорода FeO₆ вдоль тетрагональной оси c отходят от атомов железа, тогда как четыре аниона O2, расположенных в плоскости ab октаэдра, приближаются к иону железа. Ситуация в октаэдре MoO₆ обратная – анионы O1 находятся на большем расстоянии от атома Mo, чем четыре иона O2, находящиеся в (ab) плоскости. Показано, что увеличение внешнего давления приводит к уменьшению длин связей Fe–O и, наоборот, их увеличению для Mo–O (рис. 3).

Коэффициенты сжимаемости элементарной ячейки тетрагональной структуры были рассчитаны по формуле:

$$k_i = - (1/a_{i0})(da_i/dP)_T,$$

где $a_i = (a, c)$ – параметры кристаллической решетки при давлениях $P = 0,01$ и 6 ГПа. Установлено, что они имеют следующие значения: $k_a = 0,001781$ (ГПа⁻¹) и $k_c = 0,001761$ (ГПа⁻¹) при $T = 290$ К. При этом коэффициенты линейной сжимаемости имеют следующие значения: для средней величины связи $\langle \text{Fe-O} \rangle$, $k_{\langle \text{Fe-O} \rangle} = -0,0189$ ГПа⁻¹ и для $\langle \text{Mo-O} \rangle$, $k_{\langle \text{Mo-O} \rangle} = 0,0171$ ГПа⁻¹. Различные значения коэффициентов линейной сжимаемости для октаэдров FeO_6 и MoO_6 указывают на их неодинаковое поведение под влиянием внешнего давления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследования влияния внешнего давления на искажение кристаллической структуры порошки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, синтезированные методом твердофазных реакций, прессовались в широком диапазоне значений давления ($0,01$ – 6 ГПа). Результаты нейтронной дифракции подтвердили фазовую гомогенность полученных образцов, были рассчитаны параметры элементарной ячейки, значения заполнения ионов, а также величины длин связей. Определено, что керамический образец $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ имеет тетрагональную структуру с пространственной группой $I4/mmm$. Установлено, что вакансии кислорода преимущественно образуются на кристаллоструктурных позициях O_2 не зависимо от величины приложенного внешнего давления. Обнаружено, что разрыхляющий характер кислородных вакансий приводит к росту параметров ячейки, что способствуют росту длин связей Fe-O_1 , Fe-O_2 , Mo-O_1 и Mo-O_2 и, следовательно, увеличению объема кристаллической решетки. Различия в рассчитанных значениях коэффициентов линейной сжимаемости для октаэдров FeO_6 и MoO_6 указывают на их неодинаковое поведение под влиянием внешнего давления. Длины связей $\langle \text{Fe-O} \rangle$ уменьшаются, в то время как длины связей $\langle \text{Mo-O} \rangle$ увеличиваются.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 29–2021.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature / D. Serrate [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – Vol. 19. – P. 1–86.
2. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($-1 \leq x \leq 0,25$) / D. Topwal [et al.] // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 0944191–0944195.
3. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure / K.–I. Kobayashi [et al.] // Nature. – 1998. – Vol. 395. – P. 677–680.
4. Kircheisen, R. Nonstoichiometry, point defects and magnetic properties in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskites / R. Kircheisen, J. Topfer // J. Solid State Chem. – 2012. – Vol. 185. – P. 76–81.
5. Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Ab initio calculations / V. Kanchana [et al.] // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P. 2204041–22040414.
6. Effect of disorder on the electronic structure of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / R. Allub [et al.] // Physica B: Condensed Matter. – 2002. – Vol. 320, № 1. – P. 13–17.
7. Correlation between anti-site disorder and magnetic properties in ordered perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / B. Park [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – Vols. 272–276. – P. 1851–1852.
8. Kraus, W. POWDER CELL—a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // Journal of Applied Crystallography. – 1996. – Vol. 29, № 3. – P. 301–303.
9. Rodríguez-Carvajal, J. Recent developments of the program FULLPROF / J. Rodríguez-Carvajal // Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter. – 2001. – Vol. 26. – P. 12–19.

10. The Role of the Fe/Mo Cations Ordering Degree and Oxygen Non-Stoichiometry on the Formation of the Crystalline and Magnetic Structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / N. Kalanda [et al.] // Phys. Status Solidi B. – 2019. – Vol. 256, №. 5. – P 1800278 -1-7.
11. Interrelation among superstructural ordering, oxygen nonstoichiometry and lattice strain of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ materials/ N. Kalanda [et al.] // Journal of Materials Science. – 2021. – Vol. 56, No. 20. – P. 11698-11710.
12. Oxygen Stoichiometry in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, the Determination of Fe and Mo Valence States, and the Chemical Phase Diagram of $\text{SrO} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MoO}_3$ / J. Rager [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2004. – Vol.87. – P. 1330–1335.
13. Kalanda, N., Yarmolich, M., Kim, D.H., Baltrūnas, D., Mažeika, K., Tamulevičius, S., Andrulevičius, M., Sobolev, N.A. Valence State of Iron and Molybdenum Cations under Conditions of Anionic Deficiency in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / N. Kalanda [et al.] // Phys. Status Solidi B. – 2020. – Vol. 257, №3. – P. 1900387.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ФОНОННЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНА НА SiO_2/Si И Al_2O_3

**Е. А. Колесов¹, М. С. Тиванов¹, О. В. Королик¹, И. А. Свито¹,
А. С. Антонович¹, О. О. Капитанова^{2,3}, Г. Н. Панин⁴**

¹⁾ *Физический факультет, Белорусский государственный университет, ул. Бобруйская, 5, 220006 Минск, Беларусь, e-mail: kolesov.bsu@gmail.com*

²⁾ *Центр фотоники и двумерных материалов, Московский физико-технический институт, пер. Институтский, 9, 141701, Долгопрудный, Московская область, Россия*

³⁾ *Химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, 119991, Москва, Россия*

⁴⁾ *Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Институтская ул. 6, 142432, Черноголовка, Россия*

В настоящей работе представлены исследования электронных и фононных свойств графена на подложках SiO_2/Si и Al_2O_3 методом спектроскопии КРС в диапазоне температур от комнатной до 550°C с одновременными измерениями электрического сопротивления. Установлено, что удаление воздуха из вакуумной камеры приводит к понижению концентрации дырок в материале, различному для случаев разных подложек. Коэффициенты температурного сдвига линий КРС зависели от материала подложки и имели различные значения при первом нагреве и последующих изменениях температуры, что связано с усилением взаимодействия графена с подложкой за счёт перехода от «квазиподвешенного» графена к единой системе графен-подложка в процессе нагрева образцов. Температурные зависимости соотношения интенсивностей линий КРС I_{2D}/I_G и сопротивления показали наличие конкуренции между удалением легирующих адсорбатов с поверхности графена (снижение концентрации дырок) и снижением расстояния графен-подложка с легированием подложкой (повышение концентрации дырок), причём вклад последнего механизма превалировал. Результаты настоящего исследования могут быть использованы при проектировании молекулярных сенсоров и других устройств нанoeлектроники на основе графена.

Ключевые слова: графен; подложка; комбинационное рассеяние света; легирование атмосферными адсорбатами.

THE EFFECT OF ANNEALING ON PHONON AND ELECTRON PROPERTIES GRAPHENE ON SiO₂/Si AND Al₂O₃

E. A. Kolesov¹, M. S. Tivanov¹, O. V. Korolik¹, I. A. Svito¹, A. S. Antonovich¹,
O. O. Kapitanova^{2,3}, G. N. Panin⁴

¹⁾ Faculty of Physics, Belarusian State University, Bobruiskaya, 5, 220006 Minsk, Belarus,

²⁾ Center for photonics and 2D materials, Moscow Institute of Physics and Technology,
9 Institutskiy per., 141701, Dolgoprudny, Moscow Region, Russia,

³⁾ Faculty of Chemistry, Moscow State University, 1 Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russia,

⁴⁾ Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of RAS, Institutskaya, 6,
142432 Chernogolovka, Russia

Corresponding author: E. A. Kolesov (kolesov.bsu@gmail.com)

This work presents studies of the electronic and phonon properties of graphene on SiO₂/Si and Al₂O₃ by Raman spectroscopy in the temperature range from room to 550°C with simultaneous electrical resistance measurements. Removal of air from the vacuum chamber was shown to lead to a decrease in the hole density in the material, different for the cases of different substrates. Raman peak temperature shift coefficients depended on the substrate material and had different values during the first heating and subsequent temperature changes, which was associated with an increase in the interaction of graphene with the substrate due to the transition from “quasi-suspended” graphene to a conformed graphene-substrate system due to heating. Ratio of Raman intensities I_{2D}/I_G and resistance temperature dependencies showed a competition between the removal of *p*-type adsorbates from the graphene surface (hole density decrease) and an increase in the graphene-substrate conformity with a substrate-induced doping (hole density increase), and the contribution of the latter mechanism prevailed. The results of this study can be used in the design of molecular sensors and other graphene-based nanoelectronic devices.

Key words: graphene; substrate; Raman spectroscopy; atmospheric adsorbate doping.

ВВЕДЕНИЕ

Графен – двумерный материал, представляющий собой аллотропную модификацию углерода с гексагональной sp²-решеткой. Графен в последние годы привлекает всё большее внимание научного мира – в первую очередь, благодаря своим исключительным свойствам, среди которых высокие значения теплопроводности [1], электропроводности [2], подвижности носителей заряда [3], механической жёсткости [1], а также сильная чувствительность к адсорбатам [4, 5], делающие его перспективным в целом ряде различных приложений. В частности, пребывание графена в условиях воздушной среды приводит к самопроизвольному интегральному легированию графена до *p*-типа электропроводности за счёт акцепторных адсорбатов H₂O и O₂ [4, 6–8]. Такой эффект нежелателен для устройств нанoeлектроники на основе графена, работающих в условиях воздушной среды; с другой стороны, он может быть использован в качестве базовой составляющей методов функционализации графена посредством адсорбции заданных функциональных групп [9], при создании химических и экологических сенсоров [10], для селективного катализа [10] и других приложений [11].

На данный момент в литературе представлены неоднозначные данные в отношении влияния подложки на концентрацию носителей заряда в графене, как обсуждалось в [12]; кроме того, данные об условиях, при которых происходит удаление адсорбатов с поверхности этого материала, не согласованы и противоречивы [4, 6–8, 12]. Удаление адсорбатов традиционно производится отжигом, но также может осуществляться при пропускании электрического тока (интегрально) [13] или лазерным отжигом (локально) [12].

Спектроскопия КРС – универсальный неразрушающий метод получения информации о свойствах материалов, широко используемый в мировом научном сообществе для изучения двумерных материалов. Измерения электрического сопротивления на постоянном токе – базовый способ получения данных об электрических свойствах материала, на которые в случае двумерного графена естественным образом будет влиять наличие адсорбатов легирующих примесей.

Цель работы – установление электронных и фононных свойств графена на подложках SiO_2/Si и Al_2O_3 в диапазоне температур от комнатной до 550°C , а также установление взаимосвязи между изначальным и атмосферным легированием графена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальный графен синтезирован химическим осаждением из газовой фазы на подложки Cu при температуре 1020°C . Подготовленная для синтеза подложка обрабатывалась предварительным отжигом при температуре 1060°C в течение 1 часа. После синтеза графен переносился на подложки SiO_2/Si и Al_2O_3 с использованием ПММА (молекулярный вес – 996 000).

С помощью фотолитографии изготовлены контактные площадки на основе Au (60 нм) с подслоем Cr (5 нм) на подложках SiO_2/Si и Al_2O_3 (0001) с последующим переносом на них графена.

Спектры КРС получены с помощью спектрометра на базе конфокального микроскопа Nanofinder HE. Спектральное разрешение составило порядка $2,3\text{ см}^{-1}$ в области линии G и около $1,0\text{ см}^{-1}$ в области линии 2D, общее спектральное разрешение в диапазоне измерений было не хуже $3,0\text{ см}^{-1}$. Излучение возбуждалось с использованием непрерывного лазера с длиной волны 532 нм и мощностью излучения на выходе оптической системы 2,0–2,4 мВт. Диаметр лазерного пятна составил 0,6 мкм в случае измерений на воздухе и ~ 1,6 мкм для измерений в вакуумной высокотемпературной ячейке.

Для анализа адсорбционных свойств графена производились измерения спектров КРС в воздушной атмосфере; в вакууме ($< 5 \times 10^{-5}$ мбар); в температурном диапазоне от комнатной температуры до 550°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате измерений КРС получены спектры для экспериментального графена на подложках SiO_2/Si и Al_2O_3 , показанные на рисунке 1 для образцов в условиях воздушной атмосферы и в вакууме ($< 5 \times 10^{-5}$ мбар). Линии G и 2D характерны для гексагональной углеродной sp^2 -решетки, наличие однослойного графена подтверждается соотношением максимальных интенсивностей линий 2D и G I_{2D}/I_G не менее 2,1, а также шириной линии 2D на полувысоте (FWHM) ~ $28\text{--}35\text{ см}^{-1}$ [14]. Положения линии G во всех случаях имеют порядок $1586\text{--}1592\text{ см}^{-1}$, положения 2D – $2680\text{--}2685\text{ см}^{-1}$; в то же время средние значения положения пиков по сканируемым

областям были больше для случая подложки SiO₂/Si, хотя и наблюдались некоторые различия на $\pm 1-5 \text{ см}^{-1}$ от точки к точке. Положения, первоначально повышенные на $4-9 \text{ см}^{-1}$ по отношению к типичным значениям изолированного графена [14], а также их снижение при понижении давления, может быть связано с наличием легирующих адсорбатов H₂O и O₂ на поверхности графена, десорбирующихся при удалении воздушной атмосферы из измерительной ячейки [6]. Изменения концентрации дырок для этого диапазона положений линий G и 2D могут быть рассчитаны на основе зависимостей, представленных в [15]: в случае подложки SiO₂/Si, концентрация дырок изменяется от $4,7 \times 10^{12} \text{ см}^{-1}$ до $2,9 \times 10^{12} \text{ см}^{-1}$, для графена на Al₂O₃ – с $4,5 \times 10^{12} \text{ см}^{-1}$ до $2,1 \times 10^{12} \text{ см}^{-1}$. Большое начальное легирование графена атмосферными адсорбатами на SiO₂/Si и меньшее снижение концентрации дырок в этом случае могут быть связаны как с заявленной «прозрачностью» графена по отношению к ван-дер-ваальсову взаимодействию [16], так и с разным электростатическим легированием графена разными подложками [12].

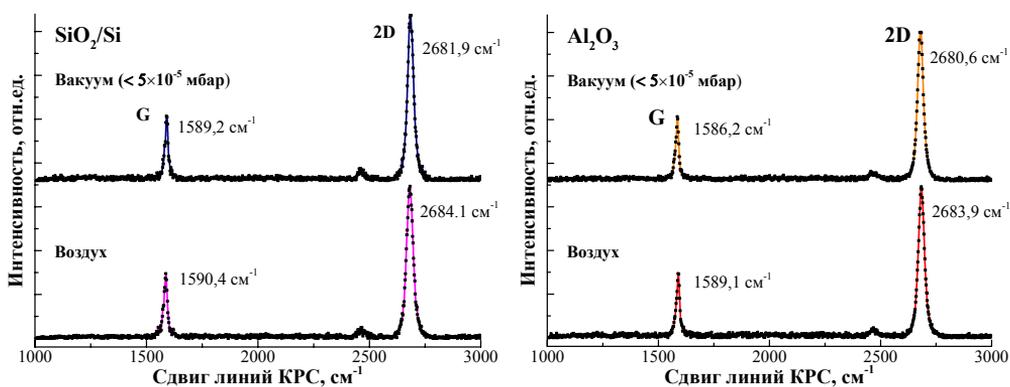


Рисунок 1. Характерные спектры комбинационного рассеяния света графена на SiO₂/Si и Al₂O₃ на воздухе и в вакууме

На рис. 2 представлены температурные зависимости параметров спектров КРС экспериментального графена на SiO₂/Si и Al₂O₃, а так же его электрического сопротивления при постоянном токе в 0,01–1,00 мА для двух последовательных циклов измерений с указанием начальной и конечной точек. Как видно из рисунка, поведение всех зависимостей при первом нагреве отличается от их последующего поведения: при первом нагреве, положения линий ω_G и ω_{2D} имеют меньший наклон к горизонтальной оси, после чего проявляют нелинейное поведение при температурах выше 400 °С, прежде чем перейти к линейной температурной зависимости в соответствии с литературными данными для данного диапазона температур [1, 16, 17]. При последующих охлаждении-нагреве-охлаждении угол становится больше и зависимости становятся повторяемыми. Линейные коэффициенты для первого нагрева и для последующих изменений температуры представлены в таблице 1 вместе с экстраполированными положениями линий при температуре, близкой к абсолютному нулю. Структурной деградации графена в рамках появления линии D [14] в процессе обработки не наблюдалось.

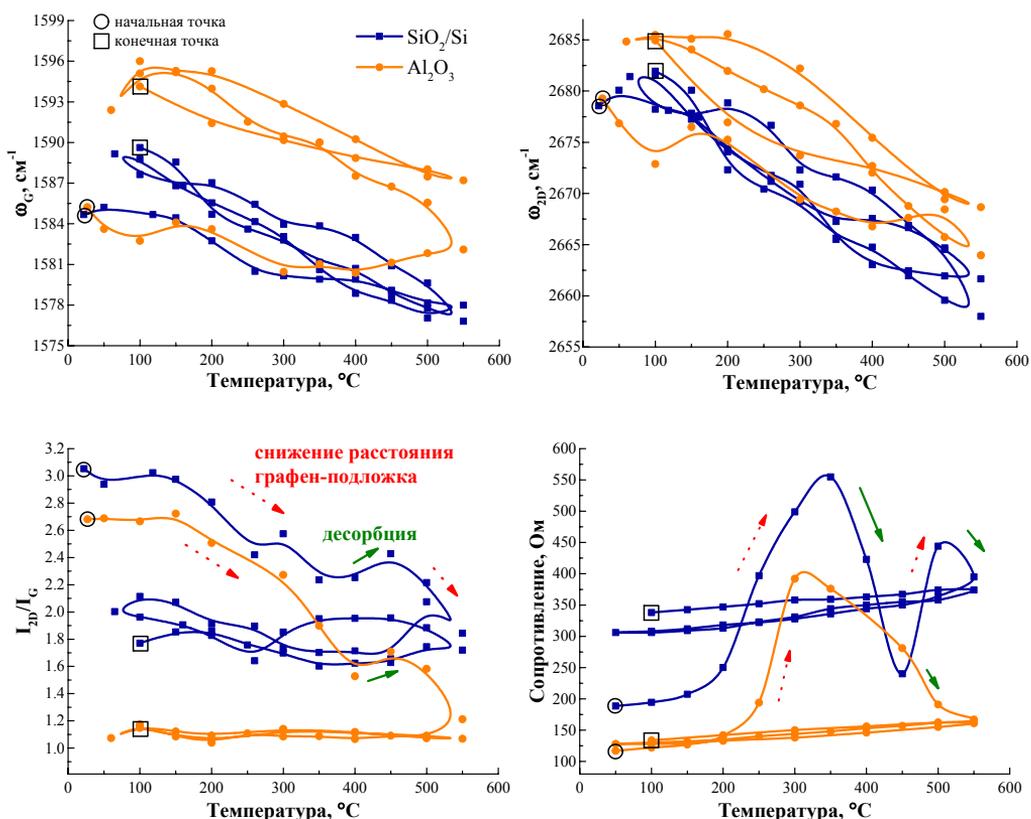


Рисунок 2. Температурные зависимости положения линий ω_G , ω_{2D} , отношения интенсивностей I_{2D}/I_G , а также электрического сопротивления при постоянном токе в 0,01-1,00 мА для графена на SiO_2/Si и Al_2O_3 для двух последовательных циклов нагрева

Линейные коэффициенты температурных зависимостей положения линий КРС G и 2D $\chi_{G,2D}$ и электросопротивления α для графена на SiO_2/Si и Al_2O_3 в диапазоне от комнатной температуры до 550 °С для первого нагрева (отмечены штрихом) и последующих изменений температуры, а также соответствующие экстраполированные значения при температуре, близкой к абсолютному нулю $\omega_{G,2D}^0$, R_0

Подложка	SiO_2/Si		Al_2O_3	
$\omega_G^0, \text{cm}^{-1}$	1589,7	$\pm 0,8$	1588,1	$\pm 1,2$
ω_G, cm^{-1}	1598,3	$\pm 0,9$	1603,0	$\pm 1,0$
$\chi_G', \text{cm}^{-1}/\text{K}$	-0,015	$\pm 0,001$	-0,012	$\pm 0,002$
$\chi_G, \text{cm}^{-1}/\text{K}$	-0,026	$\pm 0,001$	-0,021	$\pm 0,002$
$\omega_{2D}^0, \text{cm}^{-1}$	2694,3	$\pm 1,8$	2687,3	$\pm 2,5$
$\omega_{2D}, \text{cm}^{-1}$	2698,0	$\pm 1,9$	2699,9	$\pm 2,1$
$\chi_{2D}', \text{cm}^{-1}/\text{K}$	-0,042	$\pm 0,003$	-0,030	$\pm 0,005$
$\chi_{2D}, \text{cm}^{-1}/\text{K}$	-0,048	$\pm 0,003$	-0,039	$\pm 0,004$
$dR/dT, \Omega/\text{K}$	0,134	$\pm 0,016$	0,063	$\pm 0,006$
R_0, Ω	263,4	$\pm 9,5$	111,9	$\pm 3,6$
α, K^{-1}	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,8 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,6 \cdot 10^{-4}$

В дополнение к приведённым данным по температурным зависимостям ω_G , ω_{2D} , при первом нагреве также наблюдается постепенное снижение I_{2D}/I_G для графена на обеих подложках, после чего данный параметр остаётся приблизительно постоянным при последующих изменениях температуры (Рис. 2). Полное увеличение концентрации дырок, рассчитанное из изменения I_{2D}/I_G [15] за время обработки, составляет $\Delta p \sim 3,3 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ для графена на SiO_2/Si , в то время в случае Al_2O_3 происходит более сильное увеличение $\Delta p \sim 6,1 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Параллельно с эволюцией соотношения интенсивностей I_{2D}/I_G , при изменении температуры наблюдается изменение электросопротивления графена, и следует отметить, что эти зависимости частично обратно соответствуют друг другу, притом, что получены разными методами. С началом нагрева сопротивление увеличивается на 360,1 Ω для графена на SiO_2/Si и на 269,7 Ω для графена на Al_2O_3 , и достигает максимума при температуре 300-350 $^\circ\text{C}$; затем оно снижается после некоторых флуктуаций в случае первой подложки и более прямолинейно для второй, приходя к почти линейной зависимости от температуры с параметрами, представленными в таблице 1. Как видно из таблицы, производная сопротивления по температуре dR/dT для графена на SiO_2/Si почти вдвое больше, чем для Al_2O_3 , в то время как приведённый коэффициент $\alpha = (dR/dT)/R_0$ имеет значения, близкие для случаев обеих подложек, перекрывающиеся в пределах погрешности. Начальный рост сопротивления, одновременно с увеличением концентрации дырок, для графена при нагреве в вакууме ясно указывает на наличие источника положительного заряда, отличного от адсорбатов, удаляемых температурной обработкой и откачкой (что уменьшило бы сопротивление). Среди того, что есть в вакуумной камере, таким источником становится подложка: с отжигом снижается расстояние графен-подложка (повышается взаимодействие), эффективно выполняя переход от квазиподвешенного поведения из-за ненулевой шероховатости подложки, к непосредственно конфигурации единой системы графен-подложка («конформация» – процесс повышения конформности) [18]. За счёт увеличения эффективной площади контакта это улучшает перенос заряда между двумерным материалом и подложкой, который, как известно, создаёт легирование с p -типом электропроводности для случаев обеих подложек [19, 20].

Кроме того, удаление путём температурной обработки слоя воды, интеркалированного на интерфейсе [21–24], дополнительно усиливает ван-дер-ваальсово взаимодействие графен-подложка, что приводит к ассимиляции топологии подложки двумерным материалом и дальнейшему усилению эффекта переноса заряда. Процессы конформации графен-подложка происходят при отжиге одновременно с удалением адсорбатов с поверхности графена, приводя к конкуренции в рамках повышения/снижения концентрации носителей заряда и сопротивления. Это приводит к сложной форме зависимостей I_{2D}/I_G и $R(T)$ при первом нагреве, показанных на рисунке 2, где признаки обоих эффектов указаны красной (пунктирной) и зелёной (цельной) стрелками.

Очень важно отметить, что соотношение $I_{2D}/I_G(T)$, показывающее концентрацию носителей заряда, необратимо уменьшается в ходе эксперимента, проявляя лишь нечёткие ступени десорбции, тогда как $R(T)$ показывает несколько иную чувствительность, что видно из полной компенсации двух эффектов. В случае подложки Al_2O_3 , после первого повышения за счёт преобладания конформации графен-подложка, зависимость снижается обратно к начальному диапазону значений за счет десорбции.

Это указывает на то, что (1) эффекты конформации графен-подложка явно проявляются в концентрации носителей заряда, а не в сопротивлении, которое может быть неоднозначным свидетельством, но (2) в частности, подложка SiO₂/Si влияет на сопротивление графена после отжига, в отличие от Al₂O₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методом спектроскопии КРС исследованы фононные и электронные свойства графена на SiO₂/Si и Al₂O₃ в интервале температур от комнатной до 550 °С (2 цикла отжига в вакууме). Удаление воздуха из вакуумной камеры привело к понижению концентрации дырок $\Delta p \sim 1,8 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ для графена на SiO₂/Si и $\Delta p \sim 2,4 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ для графена на Al₂O₃. При первом нагреве линии G и 2D сдвигались с коэффициентами $\chi_G' = -0,015 \text{ см}^{-1}/\text{K}$, $\chi_{2D}' = -0,042 \text{ см}^{-1}/\text{K}$ для графена на SiO₂/Si и $\chi_G' = -0,012 \text{ см}^{-1}/\text{K}$, $\chi_{2D}' = -0,030 \text{ см}^{-1}/\text{K}$ в случае Al₂O₃; однако при последующих изменениях температуры коэффициенты устойчиво изменялись до $\chi_G = -0,026 \text{ см}^{-1}/\text{K}$, $\chi_{2D} = -0,048 \text{ см}^{-1}/\text{K}$ для графена на SiO₂/Si и $\chi_G = -0,021 \text{ см}^{-1}/\text{K}$, $\chi_{2D} = -0,039 \text{ см}^{-1}/\text{K}$ для подложки Al₂O₃. Это изменение связано с усилением взаимодействия графена с подложкой за счёт перехода от «квазиподвешенного» графена к единой системе графен-подложка.

Наряду с положениями линий, температурные зависимости I_{2D}/I_G и электрического сопротивления графена показали наличие конкуренции между удалением адсорбатов *p*-типа с поверхности графена (уменьшение концентрации дырок и сопротивления) и повышением конформности графен-подложка (увеличение концентрации дырок и сопротивления). Вклад последнего механизма превалировал с суммарным средним $\Delta p = 3,1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $\Delta R = 149,5 \text{ Ом}$ в случае подложки SiO₂/Si и $\Delta p = 5,7 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $\Delta R = 16,7 \text{ Ом}$ в случае Al₂O₃. Температурные коэффициенты сопротивления α после достижения повторяемой зависимости R(T) составили $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для графена на SiO₂/Si и Al₂O₃ соответственно.

Результаты настоящего исследования могут быть использованы при проектировании и создании молекулярных сенсоров и других устройств нанoeлектроники на основе графена.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene / A.A. Balandin [et al.] // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8, № 3. – P. 902-907.
2. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K.S. Novoselov, A.K. Geim [et al.] // Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 666–669.
3. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene / K.I. Bolotin [et al.] // Solid State Commun. – 2008. – Vol. 146. – P. 351-355.
4. The effect of adsorbates on the electrical stability of graphene studied by transient photocurrent spectroscopy / S. B. Kalkan [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2018. – Vol. 112. – P. 013103.
5. Effect of epitaxial graphene morphology on adsorption of ambient species / G.R. Yazdi [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2019. – Vol. 486. – P. 239–248.
6. Atmospheric Oxygen Binding and Hole Doping in Deformed Graphene on a SiO₂ Substrate / S. Ryu [et al.] // Nano Lett. – 2010. – Vol. 10. – P. 4944–4951.
7. Molecular adsorption on graphene / L. Kong [et al.] // Journ. Phys. Cond. Matt. – 2014. – Vol. 26. – P. 443001.
8. Pinto, H. Electronic and electrochemical doping of graphene by surface adsorbates / H. Pinto, A. Markevich // Beilstein J. Nanotechnol. – 2014. – Vol. 5. – P. 1842–1848.
9. Boukhalov, D. W. Chemical Functionalization of Graphene with Defects / D. W. Boukhalov, M. I. Katsnelson // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8. – P. 4373-4379.

10. Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review / Y. Shao [et al.] // *Electroanal.* – 2010. – Vol. 22. – P. 1027–1036.
11. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications / H. Wang [et al.] // *ACS Catal.* – 2012. – Vol. 2. – P. 781–794.
12. Atmospheric adsorption on pristine and nitrogen-doped graphene: doping-dependent, spatially selective / E.A. Kolesov [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2020. – Vol. 53. – P. 045302.
13. Current annealing and electrical breakdown of epitaxial graphene / S. Hertel [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98. – P. 212109.
14. Ferrari, A.C. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene / A.C. Ferrari, D.M. Basko // *Nat. Nanotech.* – 2013. – Vol. 8. – P. 235–246.
15. Beams, R. Raman characterization of defects and dopants in graphene / R. Beams, L. G. Cançado, L. Novotny // *J. Phys. Cond. Matt.* – 2015. – Vol. 27. – P. 083002.
16. Translucency of Graphene to van der Waals Forces Applies to Atoms/Molecules with Different Polar Character / Francesco Presel [et al.] // *ACS Nano.* – 2019. – Vol. 16. – P. 12230–12241.
17. Balandin, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials / A. A. Balandin // *Nat Mater.* – 2011. – Vol. 10. – P. 569–581.
18. Effect of graphene-substrate conformity on the in-plane thermal conductivity of supported graphene / Hong GooKim [et al.] // *Carbon.* – 2017. – Vol. 125. – P. 39–48.
19. Correlation of p-doping in CVD Graphene with Substrate Surface Charges / S. Goniszewski [et al.] // *Sci Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 22858.
20. Synchrotron X-ray standing wave Characterization of atomic arrangement at interface between transferred graphene and α -Al₂O₃(0001) / Shiro Entani [et al.] // *Surface Science* – 2021. – Vol. 704. – P. 121749.
21. Two-Dimensional Water Diffusion at a Graphene–Silica Interface / DaeEung Lee [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 18. – P. 6634–6642.
22. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene/ F. Schedin [et al.] // *Nat Mater.* – 2007. – Vol. 6. – P. 652–655.
23. Electrostatic interactions between graphene layers and their environment / J. Sabio [et al.] // *American Physical Society.* – 2008. – Vol. 77. – P. 19–15.
24. Effect of graphene-substrate conformity on the in-plane thermal conductivity of supported graphene / Hong Goo Kim [et al.] // *Carbon.* – 2017. – Vol. 125. – P. 39–48.

ВЛИЯНИЕ АНОДНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛУЧАЕМЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ОДНОСЛОЙНОГО CVD-ГРАФЕНА КОБАЛЬТОВЫХ НАНОСТРУКТУР В КАТОДНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

А. О. Конаков¹, А. А. Харченко², Ю. А. Федотова²,
А. К. Федотов², С. А. Воробьева¹

¹⁾ Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская 14, 220006 Минск, Беларусь, e-mail: artjom7777@gmail.com

²⁾ Научно-исследовательский институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская 11,
220006 Минск, Беларусь

Исследовано влияние анодных импульсов на морфологию кобальтовых наноструктур, полученных на поверхности однослойного CVD-графена в катодном гальваностатическом режиме осаждения. Показано, что основной размер частиц кобальта, электроосажденных в катодном гальваностатическом режиме с анодными импульсами (реверсивный режим), по сравнению с катодным гальваностатическим режимом

без анодных импульсов уменьшается в 3,5 раза, плотность распределения частиц на поверхности CVD-графена увеличивается в 9 раз, размер частиц уменьшается в 2 раза.

Ключевые слова: наноструктуры; кобальт; однослойный CVD-графен; электрохимическое осаждение; СЭМ; EDX-анализ.

EFFECT OF ANODIC PULSES ON THE MORPHOLOGY OF COBALT NANOSTRUCTURES PRODUCED ONTO THE SURFACE OF MONOLAYER GRAPHENE IN THE CATHODIC MODE OF ELECTRODEPOSITION

A. O. Konakov¹, A. A. Kharchanka², J. A. Fedotova²,
A. K. Fedotov², S. A. Vorobyova¹

¹ *Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
Leningradskaya, 14, 220006 Minsk, Belarus*

² *Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,
Bobruiskaya str. 11, Minsk, 220006, Belarus*

Corresponding author: A. O. Konakov (artjom7777@gmail.com)

The effect of anode pulses on the morphology of cobalt nanostructures obtained on the surface of monolayer CVD graphene in the cathodic galvanostatic deposition mode is studied. It is shown that the average size of cobalt particles electrodeposited in the cathodic galvanostatic mode with anode pulses (reverse mode) decreases by a factor of 3.5 compared to the cathodic galvanostatic mode without anode pulses, and the distribution density of particles on the surface of CVD graphene increases up to 9 times, while particle size decreases by 2 times.

Key words: nanostructures; cobalt; monolayer CVD graphene; electrochemical deposition; SEM; EDX analysis.

ВВЕДЕНИЕ

Графеновые пленки являются одним из перспективных материалов при создании гибких OLED дисплеев, а также другой электронной техники [1]. Однако низкая проводимость пленок графена не соответствует требованиям микроэлектроники. Для увеличения проводящих свойств графена используют его легирование металлами [1] различными методами: CVD [2], химическим [3], электрохимическим [4] и другими их разновидностями. Наиболее перспективным с точки зрения техники реализуемости и контроля размера частиц, осаждаемых на поверхности CVD-графена, является метод электрохимического осаждения [4]. В работах [5, 6] был получен гибридный материал CVD-однослойный графен – кобальтовые наноструктуры и показано увеличение проводимости в 1,5 раза по сравнению с нелегированным слоем графена [5]. Кроме того, в соответствии с данными, приведенными в вышеуказанных работах, проводимость получаемых гибридных структур сильно зависит от морфологии электроосажденных наноструктур кобальта. По теоретическим оценкам, а также в ходе проведенных экспериментальных работ [5, 6], было показано, что интерес представляют гибридные материалы CVD-графен–наноструктуры кобальта, в которых кобальт осажден в виде частиц наименьшего диаметра с наибольшей плотностью распределения. Одним из просто реализуемых решений для решения данной задачи яв-

ляется электроосаждение в катодном гальваностатическом режиме с анодными импульсами (реверсивный гальваностатический режим) [4]. Исходя из диаграмм Пурбе, окисление кобальта в нейтральных средах происходит при потенциалах выше 1 В по стандартному водородному электроду. Данный факт свидетельствует о том, что при малых анодных потенциалах и плотностях тока растворение кобальта будет происходить без его окисления [7].

В настоящей работе исследовано влияние анодных импульсов в катодном гальваностатическом режиме осаждения на морфологию полученных наноструктур кобальта на поверхности однослойного CVD-графена.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Используемый в работе электролит содержал $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хч)–1,25 г/л и NaCl (хч)–0,064 г/л. Обработка поверхности CVD-графена (производства МИСиС) заключалась в обдуве его воздухом для удаления пыли. Электрохимическое осаждение кобальта проводили в гальваностатическом и гальваностатическом реверсивном режимах по трехэлектродной схеме на потенциостате ПИ-50-1.1 PRO. Электрод сравнения использовали Ag/AgCl 3,5 М (по KCl), вспомогательный электрод – платиновая фольга. В качестве рабочего электрода использовали однослойный CVD-графен, нанесенный на диоксид кремния/кремниевую подложку. Величины плотностей тока выбирали исходя из данных, полученных в ходе экспериментальных работ [5, 6].

Исследования структуры поверхности и элементного состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO-1420 с приставкой RONTAG. Плотность распределения частиц определяли путем подсчета количества частиц при одинаковом увеличении и на одинаковой площади (при увеличении 5000 раз), а затем рассчитывали число частиц металла на поверхности площадью 1 μm^2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные микрофотографии наночастиц кобальта, осажденных на поверхности графена в гальваностатическом режиме (образец № 1) представлены на рис. а.

Осажденные наночастицы имеют форму тригональной пирамиды с размером от 50 нм до 1,5 μm (рис. в). Основной размер полученных частиц составляет 570 нм. На рис. б представлены типичные СЭМ снимки частиц, полученных в реверсивном гальваностатическом режиме (образец № 2). Осажденные частицы имеют форму многогранных пирамид, размер которых изменяется от 50 до 800 нм, основной размер частиц составляет 160 нм (рис. з).

Сравнительные данные о морфологических характеристиках полученных образцов, а также данные EDX-анализа приведены в таблице.

При осаждении кобальта на поверхность графена в гальваностатическом режиме (образец № 1, таблица) основной размер частиц составляет 570 нм, плотность распределения – 0,16 частиц/ μm^2 . При осаждении кобальта в реверсивном гальваностатическом режиме (образец № 2, таблица) основной диаметр частиц составляет 160 нм, плотность распределения – 1,52 частиц/ μm^2 . По данным EDX содержание кобальта в образце, полученном в гальваностатическом режиме составляет 0,4%, в гальваностатическом реверсивном 1,6 % (таблица).

Полученные данные свидетельствуют о том, что при осаждении кобальта в гальваностатическом реверсивном режиме происходит уменьшение среднего размера частиц в 3,6 раза, увеличение плотности распределения частиц в 9,3 раза и уменьше-

ние дисперсии по размерам примерно в 2 раза. Данные результаты могут описываться с позиции теории мгновенной и прогрессирующей нуклеации [4]. В реверсивном режиме анодный импульс приводит к растворению частиц кобальта. Так как по величине и длительности анодный импульс меньше катодного, то происходит частичное растворение наночастиц кобальта, приводящее к уменьшению их размера.

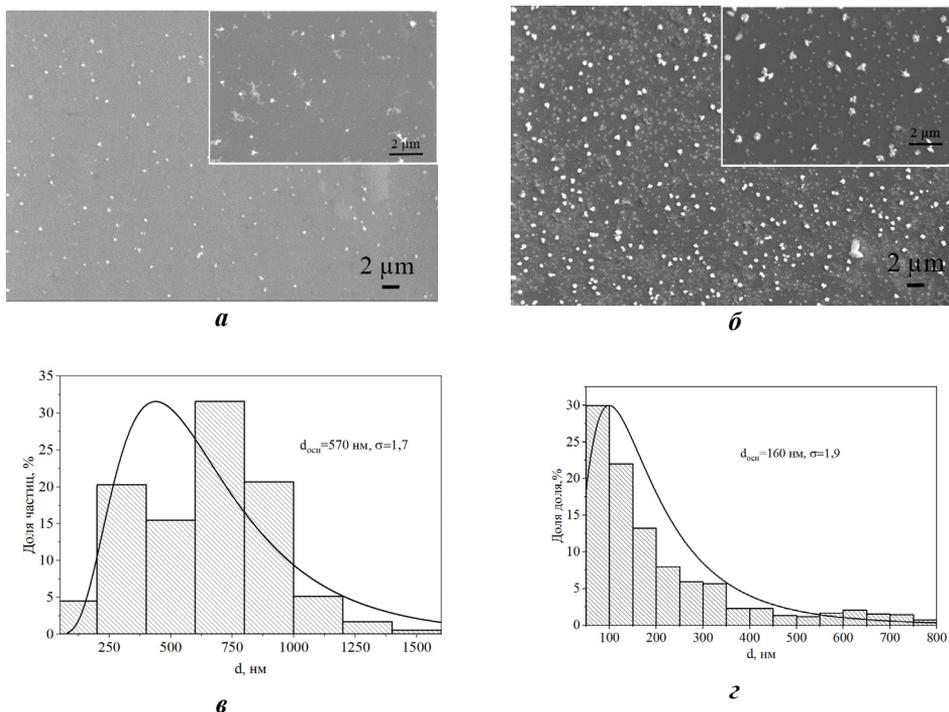


Рисунок СЭМ фотографии поверхности графена, нанесенного на диоксид кремния с электроосажденным кобальтом в гальваностатическом режиме (а), реверсивном режиме (б). Гистограмма распределения частиц по размерам для гальваностатического (в) и реверсивного (г) режима

Сводные данные по плотности распределения и средним размерам частиц кобальта на поверхности однослойного CVD-графена, полученным в гальваностатическом и гальваностатическом реверсивном режимах

№ образца	Условия осаждения	Содержание Co, вес.% (по данным EDX)	$d_{осн}$, нм	Плотность распределения, частиц/мкм ²
Гальваностатический режим				
1	-2,5 мА/см ² , всего 30 с	0,4	570	0,16
Реверсивный гальваностатический режим				
2	-2,5 мА/см ² (5с) - +1,25 мА/см ² (2с), всего 30 с	1,6	160	1,52

При чередовании катодных и анодных импульсов происходит переполяризация поверхности графенового электрода, которая создает предпочтительные условия для зарождения новых частиц, а не роста первичных частиц. В зависимости от величины и длительности соотношения катодных и анодных импульсов, а также природы и состояния поверхности последовательная смена катодных и анодных импульсов может приводить как к уменьшению дисперсии получаемых частиц по размерам, так и к их увеличению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования было изучено электроосаждение наночастиц кобальта на CVD-однослойный графен в гальваностатическом и гальваностатическом реверсивном режимах при заданной плотности тока. Показано, что в реверсивном режиме основной размер частиц уменьшается в 3,5 раза по сравнению гальваностатическим, а плотность распределения увеличивается в 9 раз. При этом дисперсия по размерам уменьшается практически в 2 раза. Использование реверсивного режима осаждения позволяет регулировать морфологию наночастиц кобальта на поверхности графена, что, вероятно, позволит влиять на магнитоэлектрические свойства получаемых композиционных наноструктур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа выполнена в рамках программы ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», НИР № г.р. 20211729, № г.р. 20212560. Также авторы выражают благодарность С. В. Гусаковой за помощь при проведении электронномикроскопических исследований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Wassei, B J.K. Graphene, a promising transparent conductor / R.B. Kaner, B J.K. Wassei // *Mater. Today*. – 2010. – Vol. 13, № 3. - P. 52–59.
2. Piszczek, P. Silver Nanoparticles Fabricated Using Chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition Techniques: Properties, Applications and Perspectives: Review / P. Piszczek, A. Radtke // *Noble and Precious Metals*; Seehra, MS, Bristow, AD, Eds. – 2018. – P. 187–213.
3. Copper deposition by Dynamic Chemical Plating / G. Stremmsdoerfer [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2003. – Vol. 38, № 15. - P. 3285–3291.
4. Gamburg Y. D., Zangari G. *Theory and practice of metal electrodeposition*. – Springer Science & Business Media, 2011.
5. Влияние магнитных частиц Co-CoO на свойства электропереноса в однослойном графене / Ю.А. Федотова [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2020. – Т. 62. – №. 2. – С. 316–325.
6. Влияние электрохимической функционализации графена наночастицами кобальта на электро-транспортные свойства / В. Г. Баев [и др.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела*. – 2018. – С. 270–272.
7. Spontaneous formation of hollow cobalt oxide nanoparticles by the Kirkendall effect at room temperature at the water–air interface / M. Varón [et al.] // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5., №. 6. – P. 2429–2436

ФОРМИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОЛИГОМЕРОВ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА САМАРИЯ (II)

Н. Н. Костюк¹, Т. А. Дик²

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

Методом электрохимического синтеза в неводной среде получено соединение двухвалентного самария состава $\text{Sm}_4(\text{acac})_8 \cdot 3\text{Hacac}$, где Hacac – ацетилацетон (2,4-пентандион). Состав соединения был установлен на основании данных элементного анализа, колебательной спектроскопии, масс-спектрометрии и термогравиметрического анализа. Показано, что основным координационным узлом является Sm_4L_8 , имеющий наноразмерный уровень. Блоки олигомера Sm_4L_8 формируют более сложные по составу надмолекулярные структуры, которые проявляются в масс-спектре в виде катионов $[\text{Sm}_5\text{L}_{10}]^+$ и $[\text{Sm}_6\text{L}_{12}]^+$.

Ключевые слова: самарий; ацетилацетон; хелат; масс-спектрометрия; β -дикетон.

A FORMATION OF THE SUPRAMOLECULAR NANOSIZE OLIGOMERS OF THE SAMARIUM(II) ACETYLACETONATE

N. N. Kostyuk, T. A. Dick

*Belarusian State University, Nezavisimosti av.4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: N. N. Kostyuk (nnkostyuk@bsu.by)*

The chelate of samarium(II) was electrochemically synthesized as $\text{Sm}_4(\text{acac})_8 \cdot 3\text{Hacac}$, where Hacac (HL) – acetylacetonone (2,4-pentanedion). The composition of compound was estimated by elemental analyses, vibrational spectroscopy, mass-spectrometry and thermal analyses data. It was established that the main coordination site is Sm_4L_8 . The blocks of main coordination site make up upward of Sm_4L_8 supramolecular oligomers. It manifests itself in mass-spectrum as $[\text{Sm}_5\text{L}_{10}]^+$ and $[\text{Sm}_6\text{L}_{12}]^+$.

Key words: samarium; acetylacetonone; chelate; mass spectrum; β -diketone.

ВВЕДЕНИЕ

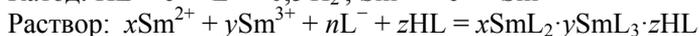
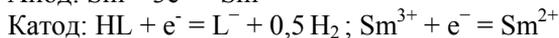
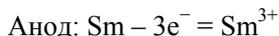
В настоящее время разработан целый ряд методов получения наноразмерных частиц. Не представляется сложным получение наночастиц металлов, сплавов, оксидов, карбидов и др. [1]. Однако, многие свойства наноматериалов зависят не столько от степени их дисперсности, сколько от наличия определенного надмолекулярного состава. Так, при изготовлении оптических усилителей, светодиодов и энергосберегающих источников света на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) ведущую роль играют как упорядоченность строения олигомеров, так и чистота нанодисперсного материала [2]. Для многих соединений РЗЭ четко установлена корреляция молекулярного строения и надмолекулярной организации хелатов РЗЭ с их способностью к люминесценции [3–5]. При получении современных технически востребованных наноматериалов необходимо решать не столько задачу получения нанодисперсий, сколько задачу формирования регулярной надмолекулярной структуры. Другими

словами, для хелатных соединений необходимо контролировать олигомерный состав прекурсоров.

Надмолекулярная структура хелатов РЗЭ, как правило, формируется по ходу синтеза. При синтезе хелатов РЗЭ методами реакций обмена лигандов можно получать олигомерные надмолекулярные структуры. Их образование обусловлено недостаточной координационной насыщенностью центрального атома-комплексообразователя при правильном стехиометрическом соотношении металла и лиганда (β -дикетон) в соотношении 1:3. Однако, данное направление синтеза дает достаточно загрязненные побочными продуктами материалы, которые обладают пониженным квантовым выходом в следствие тушения люминесценции остаточными примесями. Применение различных методов очистки, основанных, главным образом, на перекристаллизации или сублимации, не дают веществ нужной чистоты. Одновременно выход целевого продукта падает ниже 30 %.

В настоящей работе была исследована возможность получения β -дикетонатов самария высокой степени чистоты с устойчивым надмолекулярным составом получаемых соединений, которые могут быть потенциально использованы в качестве прекурсоров рабочих элементов светодиодов, оптических усилителей и катализаторов тонкого химического синтеза.

Для получения ультрачистых хелатов самария можно использовать электролиз [6]. Известно, что электрохимический синтез хелатов самария осуществляется по следующей схеме:



где $n = 2x + 3y$; HL – β -дикетон или комплексон [7].

Как видно из приведенной системы уравнений в растворе будут формироваться хелатные соединения самария переменной валентности. При этом в зависимости от условий проведения электролиза будет изменяться как состав получаемых хелатов, так и соотношение двух и трехвалентного самария.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Препаративный электролиз проводили при постоянном токе в потенциостатических условиях при напряжении 3В. Термостатированная электрохимическая ячейка имела цилиндрическую форму. Ее объем составлял 70 см³. Самариевый анод располагался в центре ячейки, а никелевый катод вдоль ее внутренней поверхности. Плотность тока составляла 55–3 мА/см². В качестве фонового электролита использовали 0,1 н раствор тетраэтиламмонийбромида в ацетонитриле. Количество прошедшего через ячейку электричества измеряли с помощью медного кулометра. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре МХ-1320 до 2000 а.е.м., при энергии ионизации 50 В, в токе эмиссии 60 мкА и ускоряющем напряжении 30 кВ. Вещество вводилось в масс-спектрометр при температуре 200⁰С. Порог чувствительности прибора составлял 10⁻⁴ %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При прохождении относительно небольших количеств электричества 700–860 Кл образуются смешанные по степени окисления металла β -дикетонаты самария. При количестве электричества прошедшего через ячейку 1000–1020 Кл в осадок выпада-

ло соединение двухвалентного самария $\text{Sm}_4(\text{acac})_8 \cdot 3\text{Hacac}$, а из раствора было выделено соединение трехвалентного самария $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot \text{Hacac}$. Состав полученных соединений был установлен на основании данных элементного анализа, колебательной спектроскопии, масс-спектрометрии и термогравиметрического анализа с использованием, в том числе, изотермических прогреваний.

На основании данных масс-спектрометрии установлено, что устойчивым надмолекулярным строением и высокой степенью чистоты обладает соединение $\text{Sm}_4(\text{acac})_8 \cdot 3\text{Hacac}$. В его масс-спектре наблюдаются сигналы с m/z 243-253, 349-360 и 440-449, которые относятся к катионам $[\text{Sm}(\text{acac})]^{+}$, $[\text{Sm}(\text{acac})_2]^{+}$ и $[\text{Sm}(\text{acac})_3]^{+}$ соответственно. Данная спектральная картина, в целом, соответствует основным процессам деструкции β -дикетонатов трехвалентных переходных металлов: образованию моно-, бис- и трис- по лиганду катионов. При этом катион $[\text{SmL}]^{+}$ имеет наименьшую интенсивность пика. Максимальной относительной интенсивностью, как правило, обладает пик $[\text{SmL}_2]^{+}$, который соизмерим по интенсивности с $[\text{SmL}_3]^{+}$. В нашем случае пик катиона $[\text{SmL}_2]^{+}$ по интенсивности превосходит пик катиона $[\text{SmL}_3]^{+}$ более, чем в 500 раз. Данная спектральная картина подтверждает тот факт, что основным координационным узлом полученного хелата является олигомер состава Sm_4L_8 .

На рис. 1 представлена зависимость суммарной относительной интенсивности пиков от состава катиона в масс-спектре $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{Hacac}$. Как видно из представленных данных все катионы распадаются на две большие группы: катионы с четным количеством лигандов, обладающие высокой относительной интенсивностью пиков и катионы с нечетным количеством лигандов в их составе и имеющих низкую относительную интенсивность пиков в масс-спектре.

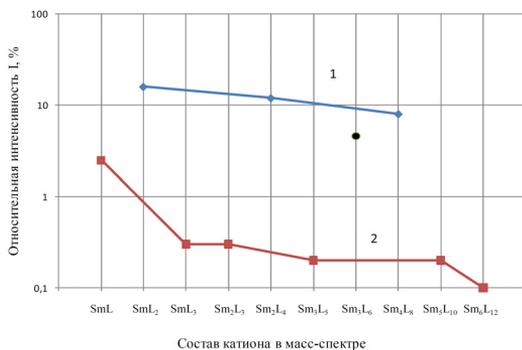


Рисунок 1. Зависимость суммарной относительной интенсивности пиков от состава катиона в масс-спектре $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{Hacac}$

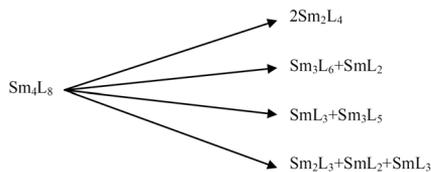


Рисунок 2. Основные направления деструкции главного координационного узла $\text{Sm}_4\text{L}_8 \cdot 3\text{Hacac}$

Данная спектральная картина еще раз подчеркивает тот факт, что основной координационный узел имеет в своем составе четное количество лигандов. Наличие промежуточного состояния, когда олигомер имеет четное количество лигандов и нечетное количество атомов самария подтверждает тот факт, что в основном координационном узле должно быть четное количество атомов металла. Показательным является и то обстоятельство, что на катионе $[\text{Sm}_4\text{L}_8]^{+}$ заканчивается прямая, построенная для олигомеров, катионы которых имеют максимальные относительные интенсивно-

сти пиков. Более высокая относительная интенсивность катионов $[\text{Sm}_2\text{L}_4]^+$ и $[\text{SmL}_2]^+$ обусловлена тем, что при деструкции основного координационного узла $[\text{Sm}_4\text{L}_8]^+$ под воздействием электронной ионизации образуются четнолигандные осколки. Данный вывод основывается также на результатах анализа деструкции Sm_4L_8 , представленной на рис. 2.

Наличие более сложных по составу осколков олигомеров Sm_5L_{10} и Sm_6L_{12} свидетельствует о том, что олигомеры на базе основного координационного узла Sm_4L_8 формируют дополнительные надмолекулярные структуры более высокой сложности, которые имеют менее прочные межмолекулярные связи, чем связи, формирующие основной координационный узел. В пользу того, что более сложные по составу олигомеры не являются основным координационным узлом свидетельствует крайне низкая относительная интенсивность пиков их катионов. Как показывают расчеты основной координационный узел в проекции имеет размер десятков нанометров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что по ходу электролиза в неводной среде с растворимым самариевым анодом может быть получено соединение двухвалентного самария, описываемое общей формулой $\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{Hacac}$. Основным координационным узлом является Sm_4L_8 , имеющий наноразмерный уровень. Блоки олигомера Sm_4L_8 формируют более сложные по составу надмолекулярные структуры, которые проявляются в масс-спектре в виде осколков Sm_5L_{10} и Sm_6L_{12} . Как показывает спектральная картина $\text{Sm}_4(\text{acac})_8 \cdot 3\text{Hacac}$ в масс-спектре доминируют осколки катионов, имеющих четное количество атомов самария и лигандов. Очевидно, что варьирование условий проведения электролиза (растворитель, наличие или отсутствие нейтрального лиганда, температура, взаимное расположение электродов и др.) будет приводить к получению новых по олигомерному составу наноструктурированных хелатов самария.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О. Л. Хасанов [и др.]. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. [электронный ресурс]. 2-е изд. (эл). Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf: 272 с.). ISBN 978-5-9963-2929-8.
2. Люминесцентные свойства нематических лантаноидсодержащих смесей / А.А.Князев [и др.] // Журнал физической химии. - 2011. - Т.85, №7. - С.1377-1380.
3. Молостова Е.Ю. Фотофизические свойства мезогенных аддуктов трис- β -дикетонатов лантаноидов и композитов на их основе / Е.Ю.Молостова. – Казань: Офсетная лаборатория КНИТУ, 2013. - 20 с. (автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук).
4. Polyelectrolyte-Stabilized Nanotemplates Based on Gd(III) Complexes with Macrocyclic Tetra-1,3-diketones as a Positive MR Contrast Agents / N.A.Shamsutdinova [et al]// ChemistrySelect. – 2016. - V.I. – P. 1377-1385.
5. Synthesis, metal binding and spectral properties of novel bis-1,3-diketone calix[4]arenes / S.N.Podyachev [et al]// New J. Chem. – 2017. – V.41. – P.1526–1537.
6. The Synthetic Possibilities of Electrolysis with Sacrificial Samarium Anode / N.N., Kostyuk, T.A.Dick., A.G.Trebnikov// Article in monography «Trends in electrochemistry research».- 2005/- P. 247–266.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК ИЗ УГЛЕРОДНЫХ И WS₂-НАНОТРУБОК

В. К. Ксеневи¹, И. Н. Громов¹, И. А. Свито¹, М. В. Шуба²

¹ Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: ksenevich@bsu.by

² НИИ Ядерных проблем, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Исследованы термоэлектрические свойства полученных методом фильтрации через пористые мембраны гибридных пленок с различным содержанием однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и полуизолирующих нанотрубок из дисульфида вольфрама (WS₂-НТ). Установлено влияние температуры и объемного соотношения между проводящей и высокоомной компонентами на коэффициент Зеебека гибридных пленок. Произведена оценка значений фактора мощности гибридных пленок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; дисульфид вольфрама; гибридные пленки; коэффициент Зеебека; фактор мощности.

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES / WS₂ NANOTUBES HYBRID FILMS

V. K. Ksenevich¹, I. N. Gromov¹, I. A. Svito¹, M. V. Shuba²

¹ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,

² Research Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus
Corresponding author: V. K. Ksenevich (ksenevich@bsu.by)

Thermoelectric properties of hybrid films with different content of single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and semiinsulating tungsten disulfide nanotubes (WS₂-NT) obtained by means of filtration through porous membranes were studied. Influence of the temperature and volume ratios between conducting and high-resistance components on the Seebeck coefficient of hybrid films was found. The values of the power factor of hybrid films were estimated.

Key words: carbon nanotubes; tungsten disulfide; hybrid films; Seebeck coefficient; power factor.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из возможных решений задачи о повышении эффективности использования тепловой энергии является применение термоэлектрических преобразователей, которые позволяют превращать тепловую энергию в электрическую [1]. При этом материалы такого рода преобразователей должны обладать высокими значениями электропроводимости и коэффициента Зеебека, а также низкими величинами коэффициента теплопроводности. Основными интегральными характеристиками материала, позволяющими оценить пригодность его использования для термоэлектрического преобразования, являются термоэлектрическая добротность ZT и фактор мощности PF , которые определяются по следующим формулам:

$$ZT = (S^2 \sigma / k) T, \quad (1)$$

$$PF = S^2 \sigma, \quad (2)$$

где S – коэффициент Зеебека материала, σ – его удельная электропроводность, k – коэффициент теплопроводности, T – температура.

В настоящее время одними из наиболее распространенных и эффективных термоэлектрических материалов являются соединения на основе Te и Bi [2]. Однако из-за высоких цен на теллур и висмут, а также токсичности теллура поиск новых эффективных материалов для термоэлектрических преобразователей является актуальной и важной задачей современного материаловедения. В качестве перспективных термоэлектрических материалов, в которых сочетаются высокие значения электропроводности и коэффициента Зеебека с низкой величиной коэффициента теплопроводности, рассматриваются в том числе и низкоразмерные структуры, например, квантовые ямы, сверхрешетки и квантовые проволоки [3]. В последние годы исследуется возможность использования в качестве термоэлектрических материалов массивов углеродных нанотрубок [4], а также нанотрубок дисульфида вольфрама [5]. Основным недостатком, препятствующем применению обладающих высокой электропроводностью углеродных нанотрубок для преобразования тепловой энергии в электрическую, является их высокая теплопроводность. Нанотрубки WS_2 напротив характеризуются низкими значениями электропроводности и теплопроводности. Поэтому в ряде работ были исследованы термоэлектрические свойства композитов на основе наноструктур из углерода и дисульфида вольфрама [6, 7]. Так, в работе [6] продемонстрировано, что композиты на основе многослойных нанотрубок из дисульфида вольфрама в интервале температур 300–800 К имеют значения коэффициента Зеебека порядка 100 мкВ/К. При этом такие композиты характеризуются достаточно низкими значениями термоэлектрической добротности. Значения коэффициента Зеебека и фактора мощности подобных материалов составляют порядка 100 мкВ/К и 10 мкВт/м²К² соответственно. Нами ранее была разработана методика получения гибридных пленок из однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и нанотрубок дисульфида вольфрама (WS_2 -НТ), а также исследована их электропроводность [8, 9].

Целью данной работы являлось исследование влияния соотношения между ОУНТ и WS_2 -НТ на термоэлектрические свойства полученных из них гибридных пленок.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Гибридные пленки получались на основе однослойных углеродных нанотрубок диаметром 0,8 – 1,2 нм и длиной в диапазоне 100 нм–1 мкм, а также многослойных нанотрубок дисульфида вольфрама диаметром 20–180 нм и длиной 1–30 мкм. Изготовление гибридных пленок производилось методом фильтрации через пористые мембраны с размерами пор 0,22 мкм [8]. Для синтеза каждой пленки в фильтровальной ячейке изготавливался 1%-ый водный раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ) додецилсульфата натрия, куда затем добавлялись нанотрубки обоих типов в разных объемных соотношениях. Полученные суспензии подвергались ультразвуковой обработке на протяжении 1 ч на частоте ультразвука, равной 44 кГц для формирования равномерного распределения нанотрубок в растворе. Присутствовавшие в суспензиях агломераты и пучки ОУНТ, а также каталитические частицы, удалялись центрифугированием раствора при ускорении равном 12 000 g в течение 10 минут. В результате были получены гибридные пленки со следующими объемными соотношениями углеродной и WS_2 компонент: 1 мл ОУНТ : 10 мл WS_2 -НТ, 2 мл ОУНТ : 10 мл WS_2 -НТ и

5 мл ОУНТ : 10 мл WS₂-НТ. Образцы с различным соотношением в них ОУНТ и WS₂-НТ обозначены далее нами как HF1, HF2 и HF5 соответственно. После процесса фильтрации полученные пленки промывались дистиллированной водой для удаления ПАВ. Отделение пленки от мембранного фильтра производилось с помощью органического растворителя.

Перед измерениями гибридные пленки переносились на изолирующие подложки из Al₂O₃. Контакты к пленкам формировались с использованием серебряного лака. Измерения электропроводности и коэффициента Зеебека гибридных пленок в диапазоне температур 2–300 К проводились в гелиевом криостате с замкнутым циклом охлаждения Cryogenic Ltd.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами ранее было установлено, что увеличение содержания ОУНТ в гибридных пленках приводило к увеличению их электропроводности [9]. При этом температурные зависимости сопротивления $R(T)$ всех гибридных пленок могут быть аппроксимированы в области низких температур 2~20 К в рамках механизма прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, а в области высоких температур ~20-300 К – в рамках модели флуктуационно-индуцированного туннелирования носителей заряда [9]. На рисунке 1 представлены пересчитанные из зависимостей $R(T)$ с учетом геометрических размеров пленок температурные зависимости электропроводности образцов в диапазоне температур 2–300 К.

Измеренные в диапазоне температур 2–300 К температурные зависимости коэффициента Зеебека гибридных пленок с разным соотношением в них между углеродными и WS₂ нанотрубками представлены на рисунке 2.

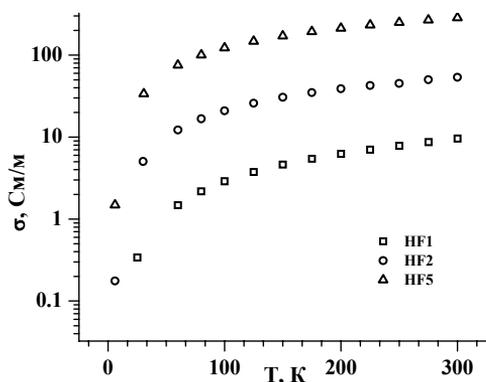


Рисунок 1. Температурные зависимости электропроводности гибридных пленок из ОУНТ и WS₂-НТ

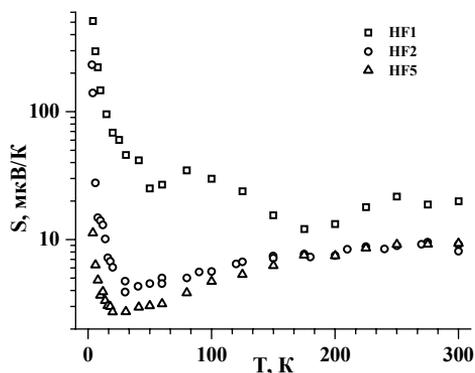


Рисунок 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека гибридных пленок из ОУНТ и WS₂-НТ

Для всех трех образцов в области низких температур, в которых механизмом электропроводности является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка [9], наблюдается резкое уменьшение коэффициента Зеебека с ростом температуры. При этом для характеризующихся более высокой электропроводностью гибридных пленок HF2 и HF5 в области высоких температур коэффициент Зеебека S увеличивается при повышении температуры (с тенденцией к насыщению в диапазоне

200-300 К). Поведение коэффициента Зеебека S высокоомной пленки HF1 при этом характеризуется слабой зависимостью от температуры. Также видно, что увеличение объемного содержания ОУНТ в пленках приводит к уменьшению их коэффициента Зеебека. При температурах выше 40 К значения S пленок находятся в интервале 2–45 мкВ/К, что как минимум на порядок ниже значений характерных для других композитов, содержащих полупроводниковые наноструктуры дисульфида вольфрама [6, 7]. Это свидетельствует о влиянии уменьшения теплопроводности гибридных пленок при увеличении в них объемной доли неорганических WS₂-НТ.

По данным измерений температурных зависимостей электропроводности [9] и коэффициента Зеебека гибридных пленок была произведена оценка значений фактора мощности PF образцов согласно формуле (2). Полученные температурные зависимости $PF(T)$ гибридных пленок представлены на рисунке 3.

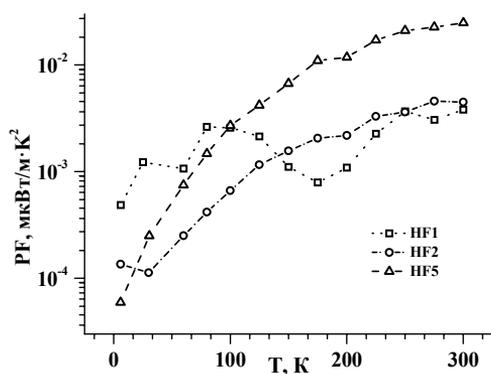


Рисунок 3. Температурные зависимости фактора мощности гибридных пленок из ОУНТ и WS₂-НТ

Видно, что значения фактора мощности для гибридных пленок из ОУНТ и WS₂-НТ составляют величины порядка 10⁻⁴–10⁻² мкВт/м²К², что существенно меньше значений фактора мощности для подобных материалов на основе наноструктур из углерода и дисульфида вольфрама [4, 7]. Такие низкие значения PF обусловлены в первую очередь малыми значениями коэффициента Зеебека гибридных пленок, а также низкой электропроводностью в случае высокоомных образцов. При этом наиболее высокое значение фактора мощности наблюдается у наиболее проводящего образца, что обусловлено частичной компенсацией низких

значений коэффициента Зеебека относительно высокой электропроводностью.

Можно сделать вывод, что метод фильтрации через пористые мембраны характеризующихся высокими значениями электро- и теплопроводности ОУНТ, а также низкими значениями параметров σ и k WS₂-НТ, предполагающий их перемешивание в различных пропорциях, не является достаточно эффективным для формирования термоэлектрических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследований термоэлектрических свойств гибридных пленок с различным объемным содержанием углеродных и WS₂ нанотрубок в диапазоне температур 2–300 К. Обнаружено, что наибольшим значением фактора мощности характеризуются гибридные пленки с наибольшим содержанием в них ОУНТ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Shakouri, A. Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials / A. Shakouri // Ann. Rev. Mater. Res. — 2011. — Vol. 41. — P. 399–431.
2. Enhanced electrical properties of stoichiometric Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ film with high crystallinity via layer-by-layer in-situ Growth / X. Mu [et al.] // Nano energy. — 2017. — Vol. 33 — P. 55–64.
3. Quantum wells and quantum wires for potential thermoelectric applications / M.S. Dresselhaus [et al.] // Semicond. Semimet. — 2001. — Vol. 71 — P. 1-121.

4. Структурные и термоэлектрические свойства оптически прозрачных тонких пленок на основе одностенных углеродных нанотрубок / И.А. Тамбасов [и др.] // Физика твердого тела. – 2018. – Т.60, вып. 12. — С. 2456-2462.
5. Thermoelectric properties of WS₂ nanotube networks / H. Kawai [et al.] // Appl. Phys. Expr. — 2017. — Vol. 10 — P. 015001 (3 pp.).
6. Enhanced thermoelectric properties of tungsten disulfide-multiwalled carbon nanotube composites / Daewoo Suh [et al.] // Journal of Materials Chemistry. — 2012. — Vol. 22, № 40. — P. 21376-21381.
7. Enhanced Thermoelectric Properties of WS₂/Single-Walled Carbon Nanohorn Nanocomposites / J.H. Kim [et al.] // Crystals. — 2020. — Vol. 10, №. 4. — P. 140-150.
8. Electrical properties of carbon nanotubes/WS₂ nanotubes (nanoparticles) hybrid films / V.K. Ksenevich [et al.] // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. — 2016. — Vol. 7, № 3. — P. 37—43.
9. Комбинационное рассеяние света и механизмы электропроводности в гибридных пленках из углеродных и неорганических нанотрубок / В.К. Кseneвич [и др.] // Материалы и структуры современной электроники : материалы 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. — С. 452–457.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРА ЗАТУХАНИЯ НА КОЛЕБАНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ, ВОЗБУЖДАЕМЫЕ В ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННЫМ ТОКОМ

А. В. Кухарев, Г. А. Неверовский, А. В. Петраковская

*Витебский государственный университет имени П.М. Машерова,
Московский пр-т 33, 210038 Витебск, Беларусь,
e-mail: kukharev.av@gmail.com*

Получены результаты микромагнитного моделирования колебаний намагниченности, возбуждаемых спин-поляризованным током по механизму переноса спина Слончевского-Берже в цилиндрической гетерогенной наноструктуре кобальт/медь/кобальт (5 нм/2 нм/5 нм) в отсутствии внешних магнитных полей. Определены конфигурации структуры, при которых колебания намагниченности в диске кобальта являются устойчивыми и незатухающими. Изучено влияние параметра затухания Гильберта на частоту колебаний и на пороговые токи, необходимые для возбуждения периодических (незатухающих) колебаний.

Ключевые слова: перенос спина; спинтронный nanoосциллятор; колебания намагниченности; ферромагнетная наноструктура.

INFLUENCE OF THE DAMPING PARAMETER ON MAGNETIZATION OSCILLATIONS EXCITED IN FERROMAGNETIC NANOSTRUCTURES BY SPIN-POLARIZED CURRENT

A. V. Kukharev, G. A. Neverovsky, A. V. Petrakovskaya

*Vitebsk State University named after P.M. Masherov, Moskovskiy Avenue, 33,
210038 Vitebsk, Belarus
Corresponding author: A. V. Kukharev (kukharev.av@gmail.com)*

The results of micromagnetic simulation of magnetization oscillations excited by a spin-polarized current through the Slonczewski-Berger spin transfer mechanism in a cylindrical heterogeneous cobalt/copper/cobalt (5 nm/2 nm/5 nm) nanostructure in the absence of external magnetic fields are obtained. We have determined the configurations of the structure for which magnetization oscillations in a cobalt disk are stable and undamped. The influence of the Gilbert damping parameter on the frequency of oscillations and on the threshold currents required for the excitation of periodic (undamped) oscillations has been studied.

Key words: spin transfer; spintronic nano-oscillator; magnetization oscillations; ferromagnet nanostructure.

ВВЕДЕНИЕ

Эффект передачи спинового крутящего момента (spin-transfer torque effect) в ферромагнитных многослойных наноструктурах был предсказан Слончевским и Берже в 1996 г. [1–2] и в последующем подтвержден экспериментально. Данный эффект наблюдается в наноструктуре ферромагнетик/диамагнитный металл/ферромагнетик при пропускании через нее электрического тока за счет поляризации потока электронов в первом ферромагнитном слое, имеющем закрепленную намагниченность, и рассеивании этого потока на втором ферромагнитном слое со свободной намагниченностью. На основе эффекта переноса спина могут создаваться такие приборы как спинтронные наноосцилляторы STNO (spin torque nano-oscillator) [3], а также элементы магнитной памяти с переключением намагниченности электрическим током. Спинтронные наноосцилляторы позволяют генерировать электромагнитное излучение в микроволновом диапазоне узкой полосы. Одной из основных проблем устройств на эффекте переноса спина является высокая плотность тока, необходимая для переключения или генерации колебаний намагниченности. Кроме того, в большинстве работ изучение устойчивых периодических колебания намагниченности проводилось при приложении к структуре некоторого постоянного внешнего магнитного поля, которое служит для задания ориентации прецессии вектора намагниченности и обеспечивает устойчивость этой прецессии. Возможность возбуждения колебаний в отсутствии внешнего магнитного поля изучалась в работах [4–5] в рамках модели «макроспина», то есть в предположении однородности намагниченности свободного слоя. В этом случае ориентация прецессии зависит от направления магнитной кристаллографической анизотропии. Недостатком модели макроспина является то, что предсказанная частота может значительно отличаться от реальной частоты [6]. В настоящем исследовании возбуждение колебаний намагниченности спинполяризованным током в отсутствии внешнего магнитного поля изучается с помощью микромагнитного моделирования в пакете Mumax3, что позволяет получить более достоверные результаты. Кроме того, изучается влияние параметра затухания на частоту колебаний и пороговые токи, необходимые для генерации колебаний намагниченности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемая структура представляет собой многослойную структуру вида ферромагнетик/ диамагнитный металл/ ферромагнетик ($\Phi 1/\text{ДМ}/\Phi 2$) со слоями в форме дисков нанометровой толщины, через которую пропускается электрический ток перпендикулярно слоям, так что электроны движутся в направлении от слоя $\Phi 1$ к слою $\Phi 2$. Направление намагниченности s слоя $\Phi 1$ закреплено с помощью вспомогатель-

ного антиферромагнитного слоя АФ. Направление намагниченности слоя Ф2 считается свободным.

В слое Ф1 поток электронов приобретает определенную спиновую поляризацию и при попадании в слой Ф2 спины электронов проводимости вынуждены адаптироваться к направлению намагниченности этого слоя. Благодаря локальному сохранению момента количества движения возникает вращающий момент, действующий на атомы слоя Ф2. Диамагнитная прослойка ДМ нанометровой толщины между ферромагнитными дисками сохраняет спиновую поляризацию электронов и служит для уменьшения обменного взаимодействия между ферромагнитными слоями.

В качестве материала ферромагнитных слоев будем использовать кобальт со следующими параметрами: намагниченность насыщения $M_S = 1.43 \cdot 10^6$ А/м, обменная константа $A_{ex} = 1.54 \cdot 10^{-11}$ Дж/м, константа магнитокристаллической анизотропии $K_1 = 5.2 \cdot 10^4$ Дж·м³ и степень спиновой поляризации $P = 0,37$. Диаметр слоя Ф2 равен $D = 20$ нм, толщина $d = 5$ нм.

Моделирование намагниченности диска кобальта Ф2 будем проводить с помощью программы микромагнитного моделирования MuMax3 [7], в котором прецессия вектора намагниченности \mathbf{m} свободного слоя Ф2 описывается уравнением Ландау-Лифшица с учетом вращающего момента Слончевского-Берже:

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} = \frac{\gamma}{1 + \alpha^2} ([\mathbf{m} \times \mathbf{H}] + \alpha [\mathbf{m} \times [\mathbf{m} \times \mathbf{H}]]) + \beta \frac{\epsilon - \alpha \epsilon'}{1 + \alpha^2} [\mathbf{m} \times [\mathbf{s} \times \mathbf{m}]] - \beta \frac{\epsilon' - \alpha}{1 + \alpha^2} [\mathbf{m} \times \mathbf{s}],$$

где α – параметр затухания Гильберта, γ – гиромангнитное отношение, \mathbf{H} – эффективное магнитное поле, которое включает в себя внешнее поле, размагничивающее поле, обменное поле и поле магнитной кристаллографической анизотропии, $\beta = \hbar / (M_S e d)$, e – заряд электрона. Параметр ϵ определяется по формуле:

$$\epsilon = \frac{P \Lambda^2}{(\Lambda^2 + 1) + (\Lambda^2 - 1)(\mathbf{m} \cdot \mathbf{s})},$$

где Λ – параметр Слончевского, характеризующий диамагнитную прослойку [8], и ϵ' – вторичный параметр спинового вращающего момента Слончевского. При моделировании будем полагать $\Lambda = 0,2$ и $\epsilon' = 0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе моделирования устойчивые колебания намагниченности диска кобальта в отсутствие внешнего магнитного поля были обнаружены только в случае, когда направление намагниченности \mathbf{s} слоя Ф1 и направление кристаллографической анизотропии \mathbf{n} слоя Ф2 направлены вдоль оси структуры. При направлениях векторов \mathbf{s} и \mathbf{n} вдоль других координатных осей колебания намагниченности были неустойчивыми и быстро затухали независимо от плотности пропускаемого тока и при любом значении параметра затухания α в диапазоне от 0,01 до 1,0. Поэтому дальнейшие результаты моделирования представлены для случая, когда \mathbf{s} и \mathbf{n} коллинеарны и направлены вдоль оси структуры.

На рисунке 1 показана зависимость частоты колебаний от параметра затухания α . Из результатов моделирования видно, что частота колебаний намагниченности уменьшается с ростом параметра затухания α и увеличивается с ростом плотности

тока j . При $\alpha \geq 0,2$ плотности тока $0,5 \times 10^{12}$ А/м² оказывается уже недостаточной для возбуждения устойчивых периодических колебаний (поэтому на графике данная кривая обрывается в точке $\alpha = 0,1$).

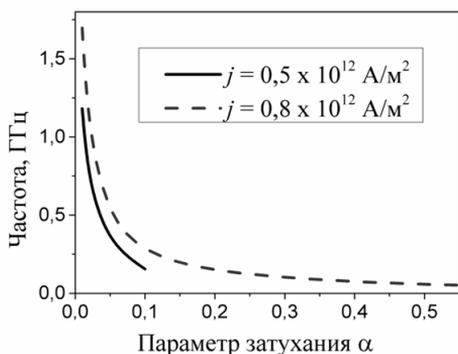


Рисунок 1. Влияние параметра затухания α на частоту колебаний намагниченности

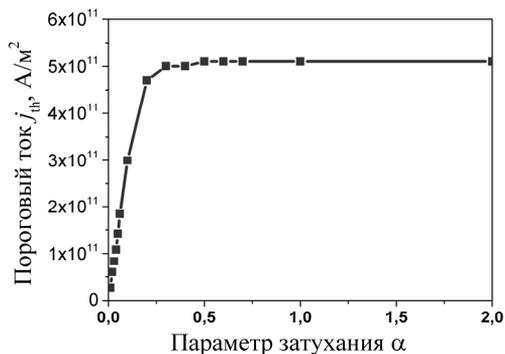


Рисунок 2. Зависимость плотности порогового тока, необходимого для возбуждения колебаний намагниченности, от параметра затухания α

На рисунке 2 показана зависимость минимального порогового тока j_{th} , необходимого для возбуждения колебаний намагниченности, от параметра затухания α . Из рисунка видно, что в диапазоне значений α от 0,01 до 0,2 пороговый ток j_{th} практически линейно зависит от параметра затухания. Так, при $\alpha = 0,01$ пороговый ток равен $0,027 \times 10^{12}$ А/м², а при $\alpha = 0,1$ соответственно $0,30 \times 10^{12}$ А/м². Однако при $\alpha > 0,2$ пороговый ток практически не зависит от α и имеет постоянное значение $(0,51 \pm 0,01) \times 10^{12}$ А/м².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Посредством микромагнитного моделирования установлено, что в цилиндрической гетерогенной наноструктуре кобальт/медь/кобальт (5 нм/2 нм/5 нм) могут возбуждаться колебания намагниченности по механизму переноса спина Слончевского-Берже в отсутствие внешнего магнитного поля, когда намагниченность закрепленного ферромагнитного слоя и ось легкого намагничивания свободного ферромагнитного слоя коллинеарны и направлены вдоль оси структуры (параллельно направлению тока). Частота колебаний намагниченности существенно зависит от параметра затухания Гильберта и составляет десятки мегагерц при больших значениях параметра затухания ($\alpha \sim 1$) и единицы гигагерц при малых значениях параметра затухания ($\alpha \sim 0,01$). Зависимость минимального порогового тока, необходимого для возбуждения колебаний намагниченности, от параметра затухания близка к линейной при малых значениях $\alpha \leq 0,1$. Таким образом, с целью снижения плотностей токов для возбуждения колебаний намагниченности необходимо выбирать ферромагнитные материалы с низким параметром затухания.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Slonczewski, J. C. Current-driven excitation of magnetic multilayers / J. C. Slonczewski // J. Magn. Mater. – 1996. – Vol. 159. – P. L1–L7.

2. Berger, L. Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current / L. Berger // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, № 13. – P. 9353–9358.
3. Lv, G. Modeling of magnetization precession in spin-torque nano-oscillators with a tilted polarizer / G. Lv [et al.] // AIP Advances. – 2015. – Vol 5. – P. 077171.
4. Micromagnetic modeling of nanocontact spin-torque oscillators with perpendicular anisotropy at zero bias field / V. Puliafito [et al.] // IEEE Trans. Magn. – 2008. – Vol. 44. – P. 2512–2515.
5. Кухарев, А. В. Колебания намагниченности в наноструктуре ферромагнетик/ немагнитный металл/ ферромагнетик под действием поляризованного по спину тока / А. В. Кухарев, А. Л. Данилюк, В. Е. Борисенко // Микроэлектроника. – 2012. – Т. 41, № 1. – С. 9–19.
6. Звездин, А. К. Обобщенное уравнение Ландау–Лифшица и процессы переноса спинового момента в магнитных наноструктурах / А. К. Звездин, К. А. Звездин, А. В. Хвальковский // УФН. – 2008. – Т. 178, № 4. – С. 436–442.
7. Vansteenkiste A. The design and verification of MuMax3 / A. Vansteenkiste [et al.] // AIP Advances. – 2014. – Vol 4. – P. 107133.
8. Xiao, J. Boltzmann test of Slonczewski's theory of spin-transfer torque / J. Xiao, A. Zangwill, M. Stiles // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 172405.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ CuO И Cu_2O , ЛЕГИРОВАННЫХ Zn ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ МЕДИ И ЦИНКА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

**М. Н. Коваленко¹, Н. А. Алексеенко², Е. С. Воропай¹,
Л. С. Рутковская¹, А. П. Зажогин¹**

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 энергии и количества сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектроскопии (спектрометр LSS-1). Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из CuO и Cu_2O легированных ZnO , с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами на гибридную мишень, состоящую из склеенных между собой пластинок из меди М2 и цинка Ц0 на подложку из стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Резистор напыляется на дорожку шириной 300 мкм, изготовленную в медной фольге на мишени из фольгированного стеклотекстолита. Проведены исследования влияния количества импульсов на процессы при целенаправленном формировании компонентного и зарядового составов лазерного факела направляемого на подложку. Оценены параметры чувствительности сенсора на аммиак, воду, уксусную кислоту.

Ключевые слова: оксиды меди; оксиды цинка; газочувствительные сенсоры; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектроскопия.

INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF OBTAINING GAS-SENSITIVE THIN-FILM RESISTORS FROM CuO AND CuO, DOPED WITH ZINC DURING LASER SPRAYING OF COPPER AND ZINC IN AN AIR ATMOSPHEREM

M. N. Kovalenko¹, N. A. Alekseenko², E. S. Voropay¹,
L. S. Rutkovskaya¹, A. P. Zazhagin¹

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: zajogin_an@mail.ru

The influence of the energy and number of twin laser pulses on the targeted formation of the component and charge composition of laser plasma by laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer) has been studied. The possibilities of obtaining gas-sensitive nano-film resistors from CuO and CuO doped with ZnO, with sufficiently good mechanical and sensitive characteristics, by ablation with double laser pulses on a hybrid target consisting of plates of copper M2 and zinc Ц0 glued together on a fiberglass substrate in an air atmosphere have been studied. The resistor is sprayed onto the track with a width of 300 microns made in copper foil on a target made of foiled fiberglass. The influence of the number of pulses on the processes during the purposeful formation of the component and charge composition of the laser torch directed to the substrate has been studied. The sensitivity parameters of the sensor to ammonia, water, and acetic acid were evaluated.

Key words: copper oxides; zinc oxides; gas-sensitive sensors; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry.

ВВЕДЕНИЕ

Улучшение функциональных характеристик химических газовых сенсоров может быть достигнуто за счет использования в качестве газочувствительных материалов оксидов и оксидных композитов, для которых характерно изменение валентного состояния атомов металла при взаимодействии с молекулами детектируемого газа. Для создания датчиков контроля состава атмосферного воздуха большой интерес представляют такие материалы, как оксиды металлов, в частности, оксиды меди CuO и Cu₂O (с шириной запрещенной зоны 1.2 эВ и 2.1 эВ, соответственно)[1]. Преимуществами оксидов меди является их низкая стоимость и химическая стойкость. Пленки оксидов меди зарекомендовали себя в качестве чувствительного слоя газовых сенсоров для датчиков аммиака NH₃, оксида азота NO₂ и сероводорода H₂S [1]. Для последнего газа этот материал также используется в сочетании с оксидом олова [1]. Работа газочувствительных датчиков на оксидах металлов основана на изменении сопротивления образца под воздействием детектируемого газа, адсорбирующегося на поверхности полупроводника. Для существенного изменения сопротивления необходима развитая поверхность чувствительного слоя, т. е. высокая удельная площадь поверхности образца. Для процесса адсорбции детектируемых молекул важную роль играет состояние поверхности – количество и характер поверхностных адсорбционных центров.

Основным фактором, влияющим на качество материала, является довольно низкая проводимость материалов на основе оксидов меди. Для того чтобы повысить проводимость, число зарядовых носителей может быть увеличено путем допирования исходного материала примесями. В зависимости от валентности допантов, или вакантных позиций, в зонную структуру вводят примесные (акцепторные или донорные) уровни, приводящие к увеличению концентрации зарядовых носителей в ППО соединениях. В случае, когда трехвалентный катион замещен двухвалентным катионом, в валентной зоне возникает одно вакантное состояние, которое действует как дырка и дырочная проводимость увеличивается.

В литературе сообщалось о ряде методов синтеза материалов для разработки газовых датчиков с использованием полупроводниковых наноструктур p -CuO, легированных цинком, оловом, железом и т.д. таких, как сольватермическое, термическое испарение, гидротермический и микроволновой, гидротермальный, ультразвуковой распылительный пиролиз и электроосаждение [2].

Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) гибридной мишени, состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди М2 и цинка Ц0 непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка нескольких мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давлением, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку. 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 и управлением составом плазмы, направляемой на подложку.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов медной мишени в воздушной атмосфере нанопленок из оксидов Cu, легированных оксидами цинка, для использования их в качестве газовых сенсоров.

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.

В большинстве исследований двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектрометрией (ЛАЭС) используются коллинеарная или коаксиальная, конфигурации совмещения, когда первый и второй лазерные импульсы фокусируются в одном и том же положении на поверхности образца. Такая конфигурация наиболее удобна для получения нанопленок, поскольку она пригодна для ориентации лазерных факелов, направляемых на подложку под нужными углами.

Сопротивление нанопленки измерялось с помощью цифрового мультиметра Resanta 9205, позволяющего измерять сопротивления до 200 МОм. Для расширения

предела измерения сопротивления нанопленки параллельно измеряемому резистору подключен резистор 150 МОм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

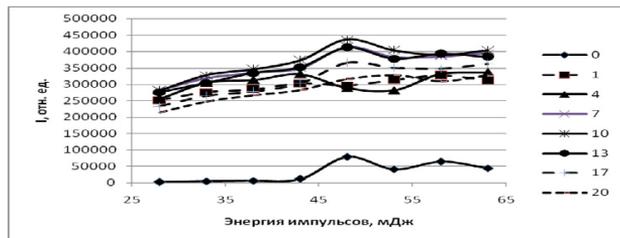


Рисунок 1. Зависимость интенсивности линии Cu (510,554 нм) от энергии импульсов и интервала между импульсами (в рамке, мкс)

представлены на рис. 1. Количество импульсов в серии 50.

Как видно из полученных данных, при увеличении энергии импульсов интенсивность линии Cu (510,554 нм) возрастает до энергии примерно равной 45–55 мДж, а затем рост замедляется. Из результатов, приведенных на рис. 1 наглядно видно преимущество использования сдвоенных лазерных импульсов. При нулевом интервале между импульсами интенсивность практически всех линий очень мала, хотя энергия импульсов, действующих на образец, удвоенная. Исходя из полученных результатов, оптимальными параметрами для проведения экспериментов являются: энергия 45–55 мДж, интервал между импульсами порядка 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu (522,0 нм) и Zn (481,2 нм) от количества импульсов для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень при энергии импульсов 53 мДж и интервала между импульсами 10 мкс приведены на рис. 2.

Толщина медной пластинки 0,23 мм. Толщина пластинки из цинка 1 мм. Изменяя количество лазерных импульсов в серии, возможно целенаправленное изменение состава прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

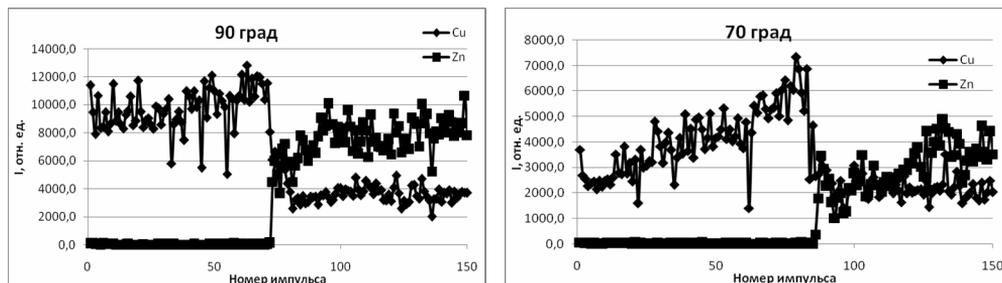


Рисунок 2. Зависимость интенсивности линий Cu (522,0 нм) и Zn (481,2 нм) от количества импульсов: а – угол 90°; б – угол 70°

Как видно из полученных данных, при увеличении угла интенсивность линии Cu (522,0 нм) падает, а скорость пробивки медной пластинки несколько уменьшается.

Используя полученные выше результаты, проведены исследования процессов напыления нанопленок чистого CuO и CuO, легированного ZnO.

Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками шириной 300 мкм, наночастиц оксидов меди проводилось при воздействии серии из 75 двояных лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 70 градусов к падающему излучению, и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

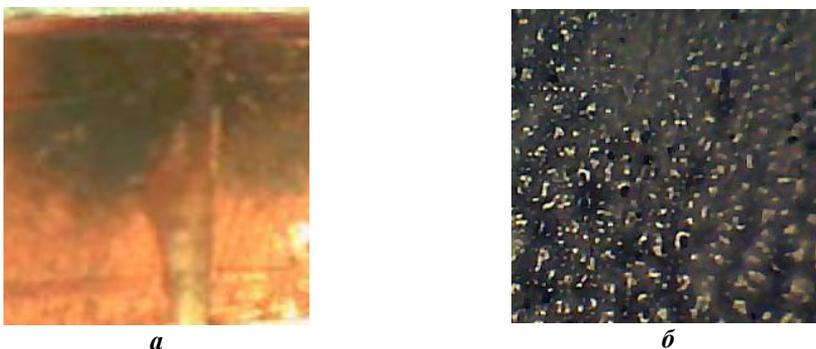


Рисунок 3. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов меди сериями двояных лазерных импульсов: *a* – 75 импульсов; *б* – напыление на стекле, увеличение 375 раз

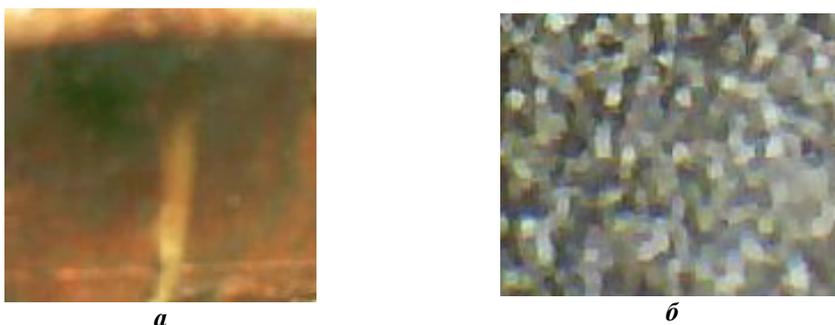


Рисунок 4. Изображение поверхности мишени после последовательного напыления оксидов меди и цинка сериями двояных лазерных импульсов: *a* – 150 импульсов; *б* – напыление на стекле, увеличение 375 раз

Изображения поверхности мишени с напыленной пленкой, полученные с помощью микроскопа Webbers, при увеличении в 50 раз, приведены на рис. 3, *a*.

Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками 3 сериями по 100 лазерных импульсов, увеличенные с помощью микроскопа Биолам в 375 раз, приведены на рис. 3, *б*.

На рис. 3, *б* – черная пленка – оксид меди CuO. Средний размер шариков составляет примерно 1 – 2 мкм. Островки CuO состоят из кристаллитов размеров 20–30 нм.

Начальное сопротивление пленки 3, *a* более 800 Мом, при комнатной температуре. Исследована чувствительность пленки к парам воды, аммиака и уксусной кислоты. Пленка хорошо реагирует на пары NH₃, относительно слабо на воду и практически не чувствует пары уксусной кислоты.

Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, наночастиц оксидов меди и цинка проводилось при воздействии серии из 150 сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из склеенных между собой пластинок меди М2 и цинка Ц0 установленную под углом 70 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

Изображения поверхности мишени с напыленными пленками, полученные с помощью микроскопа Webbers, увеличение 50 раз, приведены на рис. 4, а. Размер кадра 2 мм. Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками серией 150 лазерных импульсов, увеличенные с помощью микроскопа Биолам в 375 раз, приведены на рис. 4, б.

На рис. 4, б – черная пленка – оксид меди CuO. Средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. Островки CuO состоят из кристаллитов размеров 20–30 нм. Светлые участки поверхности можно отнести к оксидам цинка.

Начальное сопротивление пленки 4, а более 1 ГОм, при комнатной температуре. Исследована чувствительность пленки к парам воды, аммиака и уксусной кислоты. Пленка хорошо реагирует на пары NH₃, относительно слабо на воду и практически не чувствует пары уксусной кислоты.

Проведенная сравнительная полуколичественная оценка чувствительности полученных резисторов к парам аммиака показал, что нанопленки на основе оксида меди, легированные цинком, имеют примерно на порядок лучшую чувствительность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из последовательно склеенных пластинок из меди и цинка позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами) позволяющими напылять газочувствительные нанопленочные резисторы как из чистого оксида меди, так и оксида меди, легированного цинком, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Морфология, оптические и адсорбционные свойства слоев оксидов меди, осажденных из растворов комплексных соединений. / Л.Б. Матюшкин и др. //Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51, вып. 5. - С. 615-619.
2. Л. А. Обвинцева Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. - Т. LII, № . – С. 110–118.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЕРАМИК ТИПА CuAlO_2 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СПЛАВЫ АД1 И М2 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Н. А. Алексеенко¹, Е. С. Воропай², М. Н. Коваленко², Л. В. Маркова¹, А. П. Зажогин¹

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,
e-mail: zajogin_an@mail.ru

Изучено влияние между импульсного интервала и количества сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектроскопии (спектрометр LSS-1). Проведено исследование процессов образования смешанных нанопорошков Al, оксидов меди и алюминия, прекурсоров для получения пленок алюминатов меди типа CuAlO_2 при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из склеенных пластинок алюминия и меди, из сплавов АД1 и М2. Показано, что последовательное воздействие серий сдвоенных лазерных импульсов с энергией 53 мДж и между импульсным интервалом 10 мкс на гибридную мишень, дает возможность получения прекурсоров для получения нанопленок шпинелей типа CuAlO_2 . Для получения продуктов, образующихся при взаимодействии ионов алюминия и меди с кислородом и азотом воздуха, использовался закрытый стеклянный бокс, куда помещалась мишень. Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, преимущественно составил от 20 до 65 нм, частицы собраны в агломераты. Частицы имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.

Ключевые слова: Al_2O_3 ; субоксиды AlO; CuO; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектроскопия; нанокерамика.

STUDIES OF THE PROCESSES OF SYNTHESIS OF PRECURSORS FOR THE PRODUCTION OF CuAlO_2 TYPE NANOCERAMICS UNDER THE INFLUENCE OF DOUBLE LASER PULSES ON AD1 AND M2 ALLOYS IN THE AIR ATMOSPHERE

N. A. Alekseenko¹, E. S. Voropay², M. N. Kovalenko², L. V. Markova¹, A. P. Zazhogin²

¹⁾ State scientific institution "Institute of powder metallurgy named after academician O. V. Roman", 41 Platonov str., 220005, Minsk, Belarus

²⁾ Belarusian state University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Belarus
Corresponding author: A. P. Zazhogin (zajogin_an@mail.ru)

The influence of the pulse interval and the number of double laser pulses on the targeted formation of the component and charge composition of laser plasma by laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer) has been studied. A study of the processes of formation of

mixed Al nanopowders, copper and aluminum oxides, precursors for the production of CuAlO₂-type copper aluminate films under the influence of twin laser pulses on a hybrid target consisting of glued aluminum and copper plates from AD1 and M2 alloys was carried out. It is shown that the sequential effect of a series of twin laser pulses with an energy of 53 mJ and between a pulse interval of 10 microseconds on a hybrid target makes it possible to obtain precursors for the production of spinel nanofilms of the CuAlO₂-type. To obtain products formed by the interaction of aluminum and copper ions with oxygen and nitrogen in the air, a closed glass box was used, where the target was placed. The size of the primary particles estimated using high-resolution electron microscopy mainly ranged from 20 to 65 nm, the particles were collected in agglomerates. The particles have a crystalline structure and a spherical shape.

Key words: oxidized nanopowders Al; Al₂O₃; AlO suboxides; CuO; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry; nanoceramics.

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные полупроводники *p*-типа обычно характеризуются локализованными кислородными 2*p*-орбиталями с большой электроотрицательностью, самокомпенсацией из кислородных вакансий и включением водорода в качестве непреднамеренного донора. Аллюминат меди CuAlO₂ является полупроводником, прозрачным для видимого света. CuAlO₂ имеет широкую полосу пропускания ~3,5 эВ. Поэтому такая структура привлекла к себе значительное внимание после первого изготовления в 1997 году [1].

Нелегированный CuAlO₂ обладает *p*-типом проводимости. Следует отметить, что прозрачные полупроводники *p*-типа значительно менее изучены, чем *n*-типа, что в значительной степени обусловлено трудностью их синтеза. В частности, несмотря на значительное количество работ по изучению аллюмината меди [2–5] вопрос о влиянии метода и условий синтеза на электропроводность и прозрачность требует дальнейшего изучения. В связи с этим отработка методик синтеза аллюмината меди и изучение зависимости его свойств от исходных материалов и условий синтеза является актуальной задачей.

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 аллюминиевой и медной мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al, оксидов Cu, Al для использования в технологиях получения нанокерамик типа CuAlO₂. Образование кластеров CuAlO₂ происходит за счет реакции слипания различных субоксидов AlO, оксидов Cu.

В большинстве исследований двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии (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 сосуда.

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 регулируемой 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 удвоенными импульсами (0 – 100 мкс) излучения. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между удвоенными 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.

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 высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

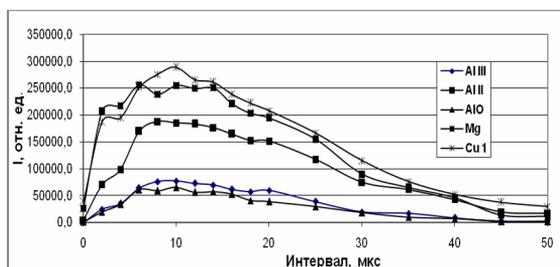
Динамика процессов образования атомов и ионов Al, Cu, радикалов AlO исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии на приборе LSS-1 при воздействии серий последовательных удвоенных лазерных импульсов на пластинки из алюминиевого сплава типа АД1 и меди М2 от энергии (20–60 мДж) и интервала между импульсами.

Динамика образования продуктов взаимодействия атомов алюминия с кислородом радикала AlO и азота AlN изучена нами по эмиссионным спектрам этих молекул при воздействии серии удвоенных 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).

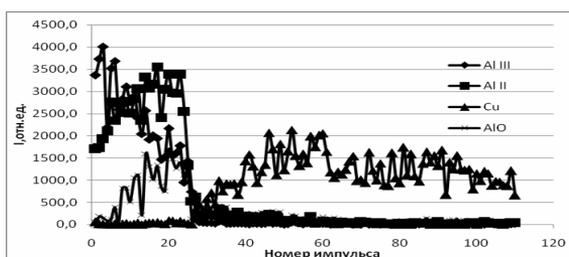
Результаты по зависимости интенсивности линий атомов Cu, ионов Al и полос AlO от интервала между импульсами при их энергии 52 мДж на пластинки из сплавов АД1 и М2 представлены на рис. 1, а. Количество импульсов в серии – 50. На рис. 1, б приведены результаты, полученные при последовательном воздействии серии удвоенных импульсов на гибридную мишень, состоящую из пластинок сплавов АД1 и М2 склеенных между собой, при энергии импульсов 52 мДж. Количество импульсов 180. Толщина пластинок 0,23 мм.

Как видно из анализа графиков на рис. 1, а при интервале 0 мкс интенсивность ионных линий и полос практически равна нулю. Максимум интенсивности достигается при интервалах 6–15 мкс. В связи с установленным фактом дальнейшие исследования проводились с интервалом между импульсами 10 мкс.

Как видно из данных приведенных на рис. 1, б процесс образования радикалов АЮ и существенно увеличивается при количестве импульсов до 50, а далее несколько уменьшается. Наличие резкого временного порога скорости образования радикалов АЮ указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого канала.

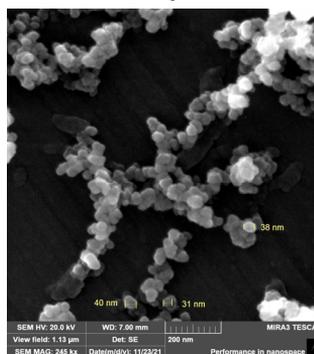


a

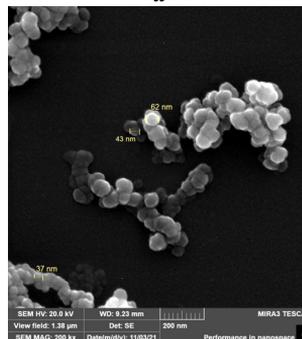


б

Рисунок 1. Зависимости интенсивности линий атомов Cu I (510,554 нм), Mg (518,362 нм), ионов Al III (452,918 нм), Al II (466,305 нм) и полос АЮ (484,5 нм) в спектрах: *a* - от интервала между импульсами; *б* - от количества импульсов



a



б

Рисунок 2. Изображения наночастиц и агломератов: *a* - на дне; *б* - в стороне

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 использовании 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, Cu и продуктов, образующихся при взаимодействии ионов алюминия, меди с кислородом и азотом воздуха, использовался закрытый стеклянный бюкс, куда помещалась гибридная мишень состоящая из последовательно склеенных между собой пластинок алюминия и меди, из сплавов АД1 и М2. Для оценки возможности практического получения нанопорошков были использованы энергия импульсов 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 110 двоек импульсов в течение 10 минут. Всего было 56 точек, с шагом 0,5 мм. Размер мишени 4×4 мм.

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 синтезированных наночастиц и агломератов наночастиц, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, приведены на рис. 2. Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, преимущественно составил 30–40 нм. Частицы собраны в агломераты, имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при двухимпульсной абляции мишени сериями из 110 последовательных двоек импульсов и интервалах между импульсами $\Delta t \approx 10\text{--}12$ мкс достигается максимальное увеличение концентрации смешанных нанопорошков алюмината меди. Основной вклад в изменение интенсивности спектральных линий вносит взаимодействие второго импульса с продуктами конденсации, образующимися в канале после воздействия первого импульса. Нанопорошки преимущественно имеют размер 30–40 нм

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 . / Kawazoe H, [et al.] // Nature. – 1997. - V. 389. - P. 939–942.
2. N. Benreguia, A. Barnabe, M. Trar. Sol–gel synthesis and characterization of the delafossite CuAlO_2 // Journal of Sol-Gel. Science and Technology. – 2015. - V 75 (3). - P. 670–679.
3. Структура и свойства полупроводниковой керамики CuAlO_2 , синтезированной из прекурсоров с различной валентностью меди / Кульбачинский В.А. и др. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – № 1-2. – С. 223–227
4. Origin of p-type conduction in single-crystal CuAlO_2 / Tate J., [et al.] // Phys.Rev. B. – 2009. – V. 80 (16). - P. 65206.
5. Transport, electronic, and structural properties of nanocrystalline CuAlO_2 delafossites / Dura O.J., [et al.] // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 83. – P. 45202.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЕРАМИК ШПИНЕЛЕЙ ТИПА CuAl_2O_4
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ
НА СПЛАВЫ АД1 И М2 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА**

**Н. А. Алексеенко¹, Е. С. Воропай², М. Н. Коваленко²,
Л. В. Маркова¹, А. П. Зажогин¹**

¹⁾ Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии
имени академика О. В. Романа» ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Беларусь

²⁾ Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь
Corresponding author: A. P. Zazhogin (zazhogin_an@mail.ru)

Проведено исследование процессов напыления смешанных нанопорошков Al, оксидов меди и алюминия, прекурсоров для получения пленок шпинелей типа CuAl_2O_4 при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень из сплавов АД1 и М2. Установлено, что последовательное воздействие серий сдвоенных лазерных импульсов на мишень из алюминия, а затем на мишень из меди приводит к многократному увеличению выхода субоксидов AlO, ионов и атомов алюминия и меди в лазерном факеле, по сравнению с воздействием одиночными лазерными импульсами. Изучены процессы, происходящие как на поверхности, так и в приповерхностной лазерной плазме внутри образующегося микроканала при пробое мишени сериями сдвоенных лазерных импульсов. Показана возможность получения прекурсоров для получения нанопленок шпинелей типа CuAl_2O_4 . Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, преимущественно составил от 30 до 40 нм, частицы собраны в агломераты. Частицы имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.

Ключевые слова: оксидированные нанопорошки Al, Al_2O_3 ; субоксиды AlO; оксиды меди; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектроскопия.

**STUDIES OF THE DEPOSITION PROCESSES OF PRECURSORS FOR
THE PRODUCTION OF CuAl_2O_4 SPINELS UNDER THE INFLUENCE
OF DOUBLE LASER PULSES ON AD1 AND M2 ALLOYS
IN THE AIR ATMOSPHERE**

**N. A. Alekseenko¹, E. S. Voropay², M. N. Kovalenko²,
L. V. Markova¹, A. P. Zazhogin²**

¹⁾ State scientific institution "Institute of powder metallurgy named after academician
O. V. Roman" 41 Platonov str., 220005, Minsk, Belarus

²⁾ Belarusian state University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Belarus
Corresponding author: A. P. Zazhogin (zazhogin_an@mail.ru)

The processes of deposition of mixed Al nanopowders, copper and aluminum oxides, precursors for the production of CuAl_2O_4 spinel films under the action of double laser pulses on a hybrid target made of AD1 and M2 alloys are studied. It is established that the

subsequent exposure of a series of double laser beams to an aluminum target and then to a copper target leads to a multiple increase in the yield of AlO suboxides, ions and aluminum and copper atoms in a laser torch, compared with the exposure to single laser pulses. The processes occurring both on the surface and in the near-surface laser plasma inside the resulting microchannel during the breakdown of the target by a series of double laser pulses are studied. The possibility of obtaining precursors for the production of spinel nanofilms of the CuAl_2O_4 type is shown. The size of the primary particles estimated using high-resolution electron microscopy mainly ranged from 30 to 40 nm, the particles were collected in agglomerates. The particles have a crystalline structure and a spherical shape.

Key words: oxidized nanopowders Al; Al_2O_3 ; AlO suboxides; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry; multicharged ions; dual laser pulses.

ВВЕДЕНИЕ

Семейство оксидов шпинели AB_2O_4 (A – двухвалентный катион, такой как Cu, Co; B – трехвалентный катион, например, Al, Fe) известно своими уникальными физическими свойствами, которые привлекают внимание исследователей на протяжении многих лет. Некоторые из этих шпинелей, в частности CuAl_2O_4 , имеют довольно необычные искажения кристаллической структуры, которая может сопровождаться сильной модификацией их магнитных свойств и даже проявлением спин-орбитального взаимодействия [1]. Здесь следует отметить, что шпинель CuAl_2O_4 является 3d системой, для которой спин-орбитальное взаимодействие, как правило, не так важно. Однако оказалось, что в случае с CuAl_2O_4 оно является определяющим. Именно спин-орбитальное взаимодействие не только обуславливает магнитные свойства, но и задает кристаллическую структуру данного материала.

На сегодняшний день многие аспекты влияния параметров материала: химического состава, легирования, микро- и наноструктуры – на термоэлектрические и магнитные характеристики материалов остаются неясными.

В частности, несмотря на значительное количество работ по изучению синтеза шпинелей типа CuAl_2O_4 [2], вопрос о влиянии метода и условий синтеза на электропроводность и прозрачность требует дальнейшего изучения. В связи с этим отработка методики получения прекурсоров для синтеза нанокерамик CuAl_2O_4 является актуальной задачей.

Большинство методов, и в частности золь-гель метод, включают в себя сложные рабочие процессы [2]. В отличие от этого, 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 в плазме и управление составом прекурсоров для изготовления пленочных нанокерамик типа CuAl_2O_4 [2].

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сфокусированных двоек лазерных импульсов алюминиевой и медной мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al, оксидов Cu и Al_2O_3 для использования в технологиях получения нанокерамик типа CuAlO_2 и CuAl_2O_4 . Образование кластеров CuAlO_2 и CuAl_2O_4 происходит за счет реакции слипания различных субоксидов AlO и оксидов Cu.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Динамика процессов образования атомов и ионов Al, Cu, радикалов AlO исследовались методом атомно-эмиссионной многоканальной спектromетрии на приборе LSS-1 при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из алюминиевого сплава типа АД1 и меди М2 от энергий (20–60 мДж) и интервала между импульсами.

Динамика образования 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).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты по зависимости интенсивности линий атомов Cu, ионов Al и полос AlO от интервала между импульсами при их энергии 52 мДж на пластинки из сплавов АД1 и М2 представлены на рис. 1, а. Количество импульсов в серии 50. На рис. 1, б приведены результаты, полученные при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на гибридную мишень, состоящую из пластинок сплавов АД1 и М2, склеенных между собой, при энергии импульсов 52 мДж. Количество импульсов 180. Толщина пластинок 0,53 мм.

Как видно из анализа графиков на рис. 1, а при интервале 0 мкс интенсивность ионных линий и полос практически равна нулю. Максимум интенсивности достигается при интервалах 6–15 мкс. В связи с установленным фактом дальнейшие исследования проводились с интервалом между импульсами 10 мкс.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, б процесс образования радикалов AlO существенно увеличивается при количестве импульсов до 50, а далее – несколько уменьшается. Наличие резкого временного порога скорости образования радикалов AlO указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого канала.

Как следует из формулы для шпинели $CuAl_2O_4$, она содержит атомов Al в 2 раза больше, чем Cu. В связи с этим для шпинели первая пластинка бралась более толстая – 0,85 мм, а медная – соответственно 0,4 мм (рис 1, б). Количество импульсов 200.

При использовании 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 оксидов алюминия и меди 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, Cu и продуктов, образующихся при взаимодействии ионов алюминия, меди с кислородом и азотом воздуха, использовался закрытый стеклянный бюкс, куда помещалась гибридная мишень состоящую из последовательно склеенных между собой пластинок алюминия и меди, из сплавов АД1 и М2.

Для оценки возможности практического получения нанопорошков были использованы энергия импульсов 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 200 сдвоенных импульсов в течении 15 минут. Количество точек 100, расстояние между точками 0,5 мм. Размер области 10×10 точек.

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 синтезированных наночастиц и агломератов наночастиц, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа приведены на рис. 2. 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.

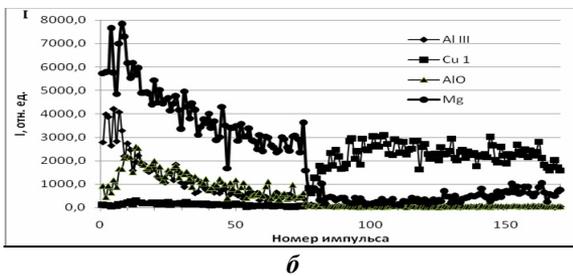
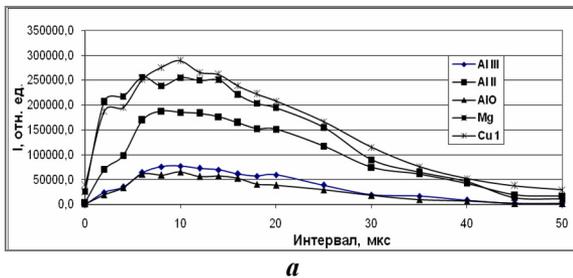


Рисунок 1. Зависимости интенсивности линий атомов Cu I (510,554 нм), Mg (518,362 нм), ионов Al III (452,918 нм), Al II (466,305 нм) и полос AlO (484,5 нм) в спектрах: *а* – от интервала между импульсами; *б* – количества импульсов

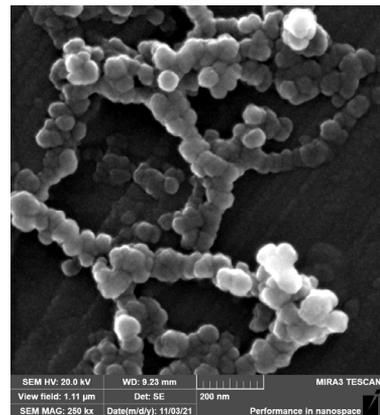
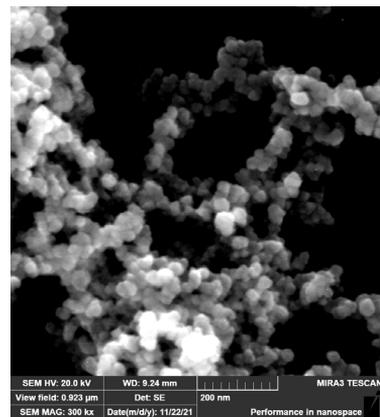


Рисунок 2. Изображения наночастиц и агломератов: *а* – на дне; *б* – в стороне

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных экспериментальных исследований можно заключить, что необходимыми условиями для проявления как газодинамического, так и плазмообразующего механизмов, приводящих к изменению скорости пробивки и плотности эрозионной плазмы, являются: во-первых, ограничения бокового разлета плазмы стенками формируемого канала и, во-вторых, увеличение вероятности низкогопорогового оптического пробоя воздуха насыщенного микрочастицами металла вторым импульсом, следующим с небольшой задержкой после первого. С ростом задержки второго импульса следует ожидать снижение его роли в скорости образования продуктов-прекурсоров поскольку взаимодействие его с плазменно-пылевым облаком будет происходить уже за пределами канала. Изменяя количество лазерных импульсов в серии возможно целенаправлено менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанокерамик. Нанопорошки преимущественно имеют размер 30–40 нм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Khomskii D.I and Mizokawa T. Orbitally induced Peierls state in spinels. Phys. Rev. Lett. 2005. V.94 (15). 156402.
2. Masoud Salavati-Niasari, Fatemeh Davar, Masoud Farhadi. Synthesis and characterization of spinel-type CuAl_2O_4 nanocrystalline by modified sol-gel method. J. Sol-Gel Sci Technol. 2009. V.51. P.48–52.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТОПОЛЕВЫХ ЭФФЕКТОВ В ЭЛЕМЕНТАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ КОМПЬЮТЕРОВ

Е. А. Левчук, Л. Ф. Макаренко

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: liauchuk.alena@gmail.com*

Разработан численный алгоритм расчета энергий электронов во встроенных квантовых точках с кусочно-постоянным потенциалом под действием внешнего однородного магнитного поля. Представлены результаты моделирования электронной структуры одиночной квантовой точки и обменной энергии в системе двух квантовых точек. Установлены характеристические особенности изменения структуры волновых функций и энергетического спектра одиночной квантовой точки в магнитном поле. Изучено влияние расстояния между точками и величины магнитного поля на обменную энергию.

Ключевые слова: квантовая точка; энергетический спектр; численное моделирование; обменная энергия; магнитное поле.

NUMERICAL MODELING OF MAGNETIC FIELD EFFECTS IN ELEMENTS OF SEMICONDUCTOR QUANTUM COMPUTERS

E. A. Levchuk, L. F. Makarenko

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

Corresponding author: E.A. Levchuk (liauchuk.alena@gmail.com)

A numerical algorithm is developed for calculating the electron energies of embedded quantum dots with a piecewise constant potential in external uniform magnetic field. The calculation results for electronic structure of a single quantum dot and exchange energy in a system of two quantum dots are presented. Some characteristic features of the wave function structure and the energy spectrum of a single quantum dot in magnetic field are established. The effect of the distance between dots and the magnetic field magnitude on the exchange energy is investigated.

Key words: quantum dot; energy spectrum; numerical modeling; exchange energy; magnetic field.

ВВЕДЕНИЕ

Магнитное поле является одним из возможных способов управления электронными волновыми функциями в различных наноразмерных полупроводниковых устройствах на основе квантовых точек (КТ) [1,2]. Примерами таких устройств являются кубиты для квантовых компьютеров различной конфигурации [3,4]. Для многих подобных устройств необходимо управление взаимодействием электронов соседних квантовых точек, например, посредством влияния внешних полей. Как следствие, возникают задачи моделирования управления внешними полями обменной энергией (J) пары квантовых точек, а также исследования структуры волновых функций одиночной КТ для оценки перекрытия функций. Такие задачи, как правило, решаются для КТ с параболическим ограничивающим потенциалом [5], позволяющим проводить многие расчеты аналитически. Поэтому есть необходимость исследования систем с более реалистичным потенциалом и разработки численных методов для расчета состояний в таких системах.

Будем рассматривать электронные состояния встроенных квантовых точек с кусочно-постоянным потенциалом. Обе точки будем считать расположенными вблизи поверхности полупроводника с диэлектрической проницаемостью ϵ_s и эффективной массой электрона m^* в области $z > 0$. В плоскости $z = 0$ находится слой диэлектрика, создающий бесконечно высокий потенциальный барьер и обеспечивающий равенство нулю волновой функции на плоскости XOY . Однородное магнитное поле B направлено вдоль оси OZ .

Рассмотрим вначале одиночную квантовую точку в магнитном поле. В рамках приближения эффективной массы для магнитного числа $m = 0$ эта система описывается стационарным уравнением Шредингера для огибающей функции Ψ и энергии E :

$$\left(-\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\mu^2 \rho^2}{4} + \hat{V}_D \right) \Psi = E \Psi, \quad z > 0 \quad (1)$$

$$\Psi|_{z=0} = 0; \quad \Psi \rightarrow 0 \text{ при } \rho \rightarrow \infty, z \rightarrow \infty \quad (2)$$

где (ρ, z, φ) – цилиндрические координаты, а в качестве параметров обезразмеривания используется эффективный боровский радиус $a^* = 4\pi\epsilon_0\epsilon_s\hbar^2/m^*e^2$ для длины и эффективный Ридберг $Ry^* = m^*e^4/2\hbar^2\epsilon_s^2$ для энергий. В уравнении (1) μ – обезразмеренное значение магнитного поля, определяемое выражением $\mu = (a^*)^2/\lambda_B^2$, где магнитная длина $\lambda_B = (\hbar/Be)^{1/2}$. Оператор \hat{V}_D представляет собой потенциал локализации, для встроенных КТ он имеет вид:

$$\hat{V}_D = \begin{cases} -V_0, & \rho^2 + (z - z_0)^2 \leq r_0^2 \\ 0, & \rho^2 + (z - z_0)^2 > r_0^2 \end{cases} \quad (3)$$

Задача (1)–(3) решалась с помощью метода конечных элементов с кусочно-линейными пробными функциями на треугольных элементах. Состояния с $m = 0$ обозначались символом σ ($\sigma 1$ – основное состояние, $\sigma 2$ – первое возбужденное состояние и т.д.).

Волновые функции возбужденных состояний можно охарактеризовать нодальными поверхностями – поверхностями, отделяющими локальные экстремумы волновых функций и на которых волновая функция обращается в нуль. Для связанных состояний сферически симметричной КТ такие нодальные поверхности представляют собой концентрические сферы и конусы (возможно, вырождающиеся в плоскость) с вершиной в центре КТ. При увеличении магнитного поля нодальные поверхности перестраиваются: сферы переходят в вытянутые сфероиды с большой полуосью, параллельной оси $\rho = 0$, а центры конусов смещаются вдоль оси $\rho = 0$ с одновременным увеличением телесного угла при вершине конуса. Такую перестройку нодальных поверхностей можно видеть для $\sigma 4$ - и $\sigma 5$ -состояний при $\mu = 1$ на рис. 1, б. При дальнейшем увеличении магнитного поля сфероидальные нодальные поверхности вырождаются в цилиндры с образующей, параллельной оси $\rho = 0$, а конические – в плоскости, параллельные плоскости $z = 0$ ($\mu = 2.5$ на рис. 1, б).

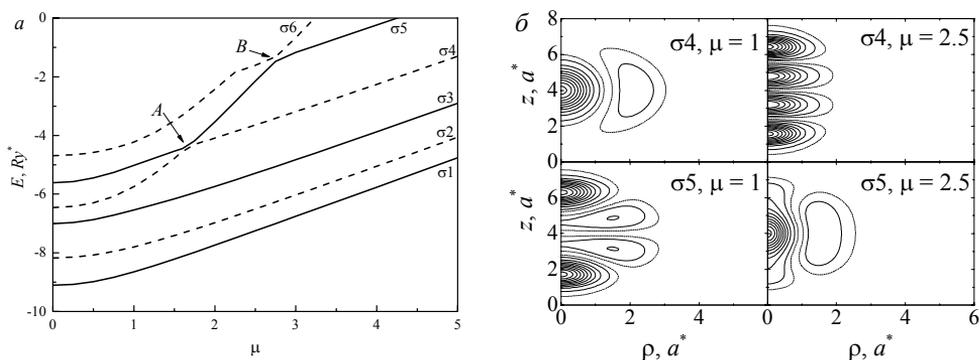


Рисунок 1. Энергии основного и низших возбужденных состояний встроенной квантовой точки с кусочно-постоянным потенциалом (а) и электронная плотность $\sigma 4$ - и $\sigma 5$ -состояний до точки квазипересечения А ($\mu = 1$) и после нее ($\mu = 2.5$) (б).
Параметры квантовой точки: $V_0 = 10Ry^*/e, r_0 = 3a^*$

Таким образом, при больших магнитных полях структура волновых функций становится схожей со структурой волновых функций точки, потенциал которой допускает разделение переменных по ρ и z .

При увеличении магнитного поля происходит не только перестройка нодальных поверхностей, но и изменение порядка следования состояний. При больших магнитных полях состояния с локальными экстремумами волновой функции, расположенными вдоль оси $\rho = 0$ (т.е. нодальными плоскостями, параллельными плоскости $z = 0$), имеют меньшую энергию. Вследствие этого, с ростом магнитного поля происходит перераспределение расположения экстремумов (рис. 1, б), в точке которого возникает квазипересечение (отталкивание) уровней (например, точки A , B на рис. 1, а). Расчеты показали, что глубина КТ V_0 мало влияет на расположение точек квазипересечения, но увеличение радиуса КТ r_0 приводит к смещению точек отталкивания в сторону больших полей с сохранением общего порядка квазипересечений.

Скорость роста энергии с увеличением магнитного поля зависит от области локализации волновых функций в плоскости, перпендикулярной оси $\rho = 0$. Наименьшую скорость роста имеют состояния с локальными экстремумами, расположенными вдоль оси $\rho = 0$ (σ_4 , $\mu = 2.5$ на рис. 1, б). При этом область локализации функций вдоль плоскости XOY для таких состояний практически одинаковая, поэтому одинаковой является и скорость возрастания энергий (например, состояния σ_1 , σ_2 , σ_3 , а также σ_5 до точки A и σ_4 после точки A на рис. 1, а). Одинаковая скорость роста энергий позволяет предсказать точки расположения квазипересечений, зная энергетический спектр и структуру состояний при нулевом магнитном поле.

Описанные выше особенности изменения электронной структуры одиночной квантовой точки позволяют понять поведение обменной энергии в магнитном поле в системе двух квантовых точек. Обменную энергию можно рассчитать как разность энергий триплетного и синглетного состояний, полученных при решении задачи:

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (4)$$

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{H}^{(1)}(\vec{r}_1) + \hat{H}^{(1)}(\vec{r}_2) + \frac{2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (5)$$

$$\hat{H}^{(1)}(\vec{r}) = -\nabla^2 + \hat{V}_{D_1} + \hat{V}_{D_2} + \hat{V}_{\text{Magn}}, \quad (6)$$

где \hat{V}_{D_i} – потенциалы квантовых точек, определяемые выражением (3). Влияние магнитного поля описывается оператором

$$\hat{V}_{\text{Magn}} = i\mu \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{\mu^2}{4} (x^2 + y^2). \quad (7)$$

Для связанных состояний волновая функция стремится к нулю на бесконечности и на границе полупроводника при $z = 0$:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \xrightarrow{|\vec{r}_i| \rightarrow \infty} 0, \quad \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{z_i=0} = 0, \quad z_2 > 0, \quad (8)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \xrightarrow{|\vec{r}_i| \rightarrow \infty} 0, \quad \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{z_2=0} = 0, \quad z_1 > 0. \quad (9)$$

Для решения задачи (4)–(9) использовался метод Хартри-Фока. Для вычисления обменных интегралов решалась задача для уравнения Пуассона, которая сводилась к соответствующей двумерной задаче с помощью преобразования Фурье, а затем решалась методом конечных элементов. При решении уравнения Шредингера исполь-

зовался вариационный метод с пробными функциями в виде линейной комбинации гауссиан с центрами на квантовых точках и между ними, на плоскости симметрии. При наличии магнитного поля имеет место сдвиг фазы для волновых функций, центрированных на разных точках [6]. Этот сдвиг фазы описывается множителем $\exp(\pm iyR\mu/8)$, где R – расстояние между точками. Расчеты показывают, что наличие такого фазового сдвига существенно уменьшает обменную энергию и меняет характер зависимости от магнитного поля.

Величина обменной энергии зависит от перекрытия волновых функций электронов, находящихся на соседних квантовых точках [7]. Поэтому с увеличением расстояния между точками обменная энергия уменьшается (рис. 2а), причем уменьшение, как и в случае пары доноров [8] (звездочки на рис. 2а), происходит с экспоненциальной скоростью:

$$J \approx CR^{5/2} \exp(-2ER), \quad (10)$$

где E – энергия основного состояния изолированной квантовой точки, C – константа, зависящая от параметров точки.

Зависимость обменной энергии от магнитного поля представлена на рис. 2, б. Видно, что обменная энергия уменьшается с ростом напряженности магнитного поля.

Это уменьшение можно связать с тем, что происходит "сжатие" волновой функции в плоскости, перпендикулярной направлению магнитного поля. При этом относительная скорость убывания J будет больше при больших значениях полей и расстояниях между точками.

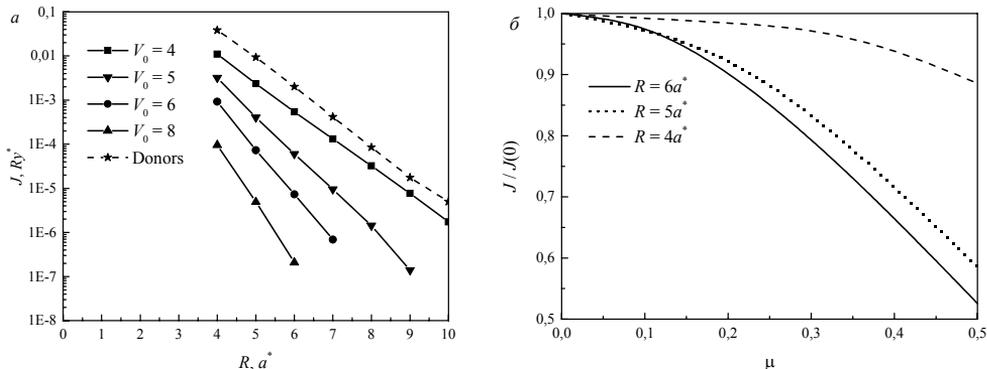


Рисунок 2. Обменная энергия в зависимости от расстояния между квантовыми точками (а) и от магнитного поля (б) для различных геометрических параметров; $a - r_0 = 1a^*$, $b - V_0 = 5Ry^*/e$, $r_0 = 1a^*$

Сравнение рис. 2, а и 2, б показывает, что использование магнитного поля позволяет управлять обменной энергией более прецизионно, что может быть использовано для компенсации флуктуаций обменной энергии, связанных с флуктуациями расстояния между соседними квантовыми точками.

Таким образом, в работе описан численный алгоритм расчета энергетического спектра и обменной энергии встроенных квантовых точек под действием магнитного поля. Показано, что расположение точек квазипересечения электронных уровней одиночной квантовой точки может быть предсказано из анализа структуры волновых

функций в нулевом магнитном поле. Приведены результаты расчета обменной энергии двух квантовых точек в зависимости от расстояния между точками и магнитного поля. Установлено, что относительная скорость уменьшения обменной энергии под действием магнитного поля становится меньше при малых расстояниях между точками.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Quantum dot optoelectronic devices: lasers, photodetectors and solar cells / J. Wu [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2015. – V. 48. – P. 363001.
2. Silicon quantum electronics / F.A. Zwanenburg [et al.] // Rev. Mod. Phys. – 2013. – V. 85, № 3. – P. 961.
3. Loss, D. Quantum computation with quantum dots / D. Loss, D.P. DiVincenzo // Phys. Rev. A. – 1998. – V. 57, № 1. – P. 120-126.
4. Kane, B.E. A silicon-based nuclear spin quantum computer / B.E. Kane // Nature (London). – 1998. – V. 393. – P. 133-137.
5. Exchange coupling in silicon quantum dots: Theoretical considerations for quantum computation / Q. Li [et al.] // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 81, № 8. – P. 085313.
6. Фейнман, Р. Фейнмановские лекции по физике: Квантовая механика (II) / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. – Мир, 1967. – Т. 9. – С. 256.
7. Calderon, M.J. D. Magnetic-field-assisted manipulation and entanglement of Si spin qubits / M.J. Calderon, B. Koiller, S.D. Sarma // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 74, № 8. – P. 081302.
8. Fang, A. Effect of J-gate potential and uniform electric field on a coupled donor pair in Si for quantum computing / A. Fang, Y.C. Chang // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66. – P. 155331.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ СВОЙСТВ ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АТОМАМИ ВОДОРОДА

В. Н. Мищенко

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

Приведены результаты моделирования свойств графена, модифицированного атомами водорода. Графен рассматривается в настоящее время как один из наиболее перспективных материалов для создания новых полупроводниковых приборов для различных диапазонов частот. Использование графена и его различных модификаций с добавлением атомов – водорода, фтора и других химических элементов, позволяет разрабатывать полупроводниковые приборы и устройства с улучшенными выходными характеристиками. Путем моделирования из первых принципов получены основные характеристики материала графана, модификации графена с использованием атомов водорода, – зонная диаграмма, зависимости общей интенсивности рассеивания носителей заряда от величины энергии. Полученные зависимости и параметры графана могут служить основой для создания новых гетероструктурных приборов, содержащих слои графена и других полупроводниковых материалов.

Ключевые слова: графен; графан; моделирование; зонная диаграмма.

MODELING FROM FIRST PRINCIPLES OF THE PROPERTIES OF GRAPHENE MODIFIED BY HYDROGEN ATOMS

V. N. Mishchenka

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: V. N. Mishchenka (mishchenko@bsuir.by)*

The results of modeling the properties of graphene modified by hydrogen atoms are presented. Graphene is currently considered as one of the most promising materials for the creation of new semiconductor devices for different frequency ranges. The use of graphene and its various modifications with the addition of atoms - hydrogen, fluorine and other chemical elements, allows to develop semiconductor devices and devices with improved output characteristics. By modeling from first principles, the main material characteristics of graphene, modifications of graphene with the use of hydrogen atoms, - the band diagram, the dependence of the total intensity of charge carrier scattering on the energy value were obtained. The obtained dependences and parameters of graphene can serve as a basis for the creation of new heterostructured devices containing layers of graphene and other semiconductor materials.

Key words: graphene; graphane; modeling; zone diagram.

ВВЕДЕНИЕ

Графен стал предметом многих исследований, благодаря своим особым механическим, электрическим и другими свойствам [1]. Но его использование для полупроводниковой электроники показывает, что существуют проблемы, связанные с отсутствием зазора между валентной зоной и зоной проводимости в зонной диаграмме. Химическая модификация графена под названием графан недавно стала предметом исследования как возможный кандидат для решения этой проблемы [2–4]. Графан – это соединение, состоящее из двумерного графена, ковалентно связанного с атомами водорода. Он представляет собой перспективную основу для фундаментальных исследований и возможных технологических приложений при создании разнообразных электронных приборов. Основной задачей в данной работе является исследование параметров и характеристик гидрированного графена с использованием моделирования из первых принципов (ab-initio метод).

МЕТОД И ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ГИДРИРОВАННОГО ГРАФЕНА

Моделирование из первых принципов было выполнено с помощью программных комплексов Quantum Espresso [5] и EPW [6], используя параметризацию Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) и обобщенное градиентное приближение вида GGA. Были использованы следующие параметры моделирования: энергия отсечки волновой функции составляла величину $40 R_y$ ($1 R_y \approx 13,605$ эВ), энергия отсечки плотности заряда и потенциалов – $160 R_y$. Зона Бриллюэна была представлена с помощью сетки Монкхорста-Пака размером $12 \times 12 \times 1$. Для устранения возможных паразитных осцилляций энергии при выполнении моделирования к рассматриваемой структуре сверху и снизу структуры добавлялись слои вакуума каждый толщиной 20 бор ($1 \text{ бор} \approx 5,29 \cdot 10^{-11}$ м).

На рис. 1, *a* показаны особенности расположения атомов углерода (C) и водорода (H) для 100% гидрированного графена (графана типа C₂H₂).

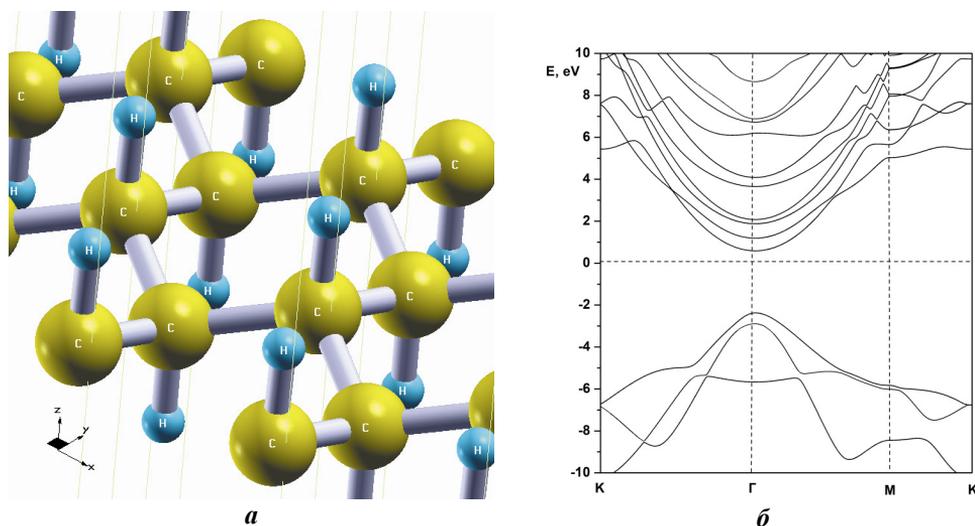


Рисунок 1. Особенности расположения атомов углерода (C) и водорода (H) (*a*); зонная диаграмма для структуры 100% гидрированного графена (графан типа C₂H₂) (*б*)

Были выполнены итерационные процедуры, целью которых было определение параметров элементарной ячейки, использованной для описания исследуемой структуры. В процессе моделирования были уточнены координаты атомов углерода и водорода, значения постоянной кристалла и ряд других параметров с использованием подпрограмм *vc-relax* и *vc*, входящих в программный комплекс «Quantum Espresso». Этап работ, связанный с самосогласованным и несамосогласованным моделированием с помощью подпрограмм *scf* и *nscf*, позволил получить зонную диаграмму.

Для расчета зависимости общей интенсивности рассеивания носителей заряда от величины энергии был использован программный комплекс EPW [6]. При этом использованы следующие параметры моделирования: величина коэффициента сглаживания по Гауссу принималась равной 0,05 эВ, количество функций Ванье (Wannier) – равным 16, количество учитываемых ветвей в зонной диаграмме – 16. Размер сеток для электронов и фононов при процедурах интерполяции принимался одинаковым и равным 120×120×1.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ПАРАМЕТРОВ И ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРИРОВАННОГО ГРАФЕНА

На рис. 1, *б* показана полученная путем моделирования зонная диаграмма 100% гидрированного графена (графана типа C₂H₂). Как видно из анализа этих данных, представленных на рис. 1, *б*, графан типа C₂H₂ характеризуется энергетическим зазором между валентной зоной и зоной проводимости, величина которого приблизительно составляет 3,2 эВ. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами, представленными в [2–4]. На рис. 2 показаны зависимости общей интенсивности рассеивания электронов и дырок от величины энергии (*a*) и зависимость общей интенсивности рассеивания электронов от величины энергии в диапазоне значений энергии от 2,5 до 4,5 эВ (*б*).

Анализ зависимости, которая была получена для дырок, показывает, что с ростом величины энергии общая интенсивность рассеивания вначале в целом монотонно увеличивается до значений энергии приблизительно 3,5 эВ, а затем в целом монотонно уменьшается. Для электронов значения общей интенсивности рассеивания имеют величину в целом значительно меньше величин общей интенсивности рассеивания дырок при значениях энергии выше 1 эВ.

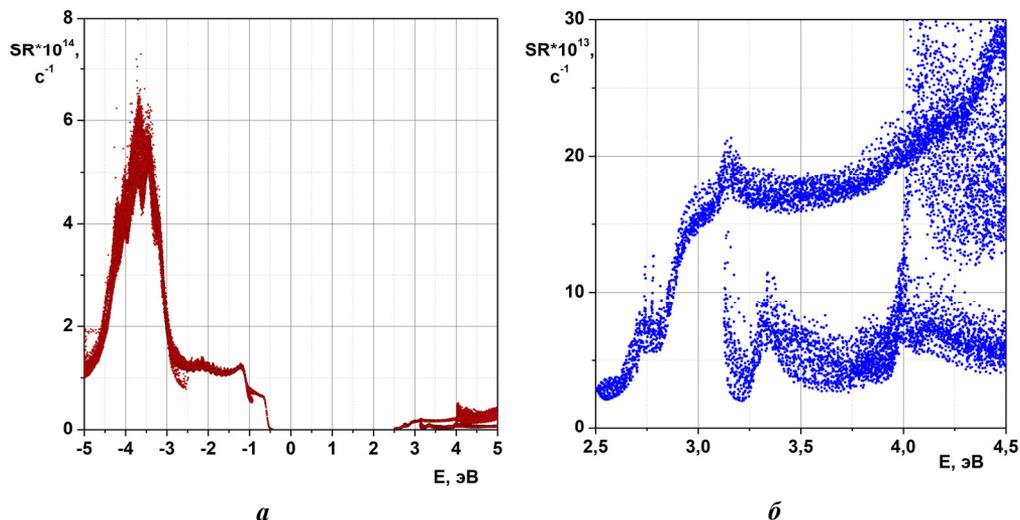


Рисунок 2. Зависимости общей интенсивности рассеивания электронов и дырок от величины энергии (а) и зависимость общей интенсивности рассеивания электронов от величины энергии в диапазоне значений энергии от 2,5 до 4,5 эВ (б)

Зависимость общей интенсивности рассеивания электронов имеет сложный характер поведения в диапазоне энергий приблизительно от 2,5 эВ и выше. Монотонный характер интенсивностей рассеивания электронов для небольших значений энергии обычно наблюдается в слое одиночного графена [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты исследования свойств и характеристик гидрированного графена типа C_2H_2 (графан). Путем моделирования из первых принципов получены основные характеристики этого материала – зонная диаграмма, зависимости интенсивности рассеивания носителей заряда от величины энергии. Полученные зависимости и параметры графана могут служить основой для создания новых гетероструктурных приборов, содержащих слои графена и других полупроводниковых материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov [et al.] // Science. — 2004. — V. 306, P. 666—669.
2. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane / Elias D. C., Nair R. R., Mohiuddin T. M. G., Morozov S. V., Blake P., Halsall M. P., Ferrari A. C., Boukhalov D. W., Katsnelson M. I., Geim A. K. and Novoselov K. S. // Science. — 2009. — V. 323. — P. 610–616.

3. GraphAne: From Synthesis to Applications / Sahin H., Leenaerts O., Singh S. K., Peeter F. M. // *Materials Science*. – 2015. – P. 1 – 15.
4. Ab-initio simulations of deformation potentials and electron mobility in chemically modified graphene and two dimensional hexagonal boron-nitride / Bruzzone S., Fiori G. // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 99. – P. 22108.
5. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G. L., Cococcioni M., Dabo I. et al // *J.Phys.: Condens. Matter*. – 2009. – V.21, P. 395502.
6. EPW: Electron–phonon coupling, transport and superconducting properties using maximally localized Wannier functions / Ponc  S., Margine E. R., Verdi C. // *Computer Physics Communications*. – 2016. – V. 209. – P. 116 – 133.
7. Определение интенсивностей рассеивания электронов в одиночном слое графена / В.В. Муравьев, В.Н. Мищенко // *Доклады БГУИР*. – 2017. № 6 (108). — С. 128—129.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОСТРУКТУР Ge/Si С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Ge

**А. В. Мудрый¹, В. Д. Живулько¹, О. М. Бородавченко¹, А. В. Гацак¹,
В. А. Зиновьев², Ж. В. Смагина², А. Ф. Зиновьева², А. В. Двуреченский²**

¹⁾ *Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь; e-mail: mudryi@physics.by*

²⁾ *Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, ул. Академика Лаврентьева,
13, 630090 Новосибирск, Россия; e-mail: zinoviev@isp.nsc.ru*

При температуре 4,2 К исследована фотолюминесценция многослойных наноструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge, созданными при обычной молекулярно-лучевой эпитаксии и эпитаксии из ионно-молекулярных пучков Ge⁺. Установлено, что облучение ионами Ge⁺ в процессе зарождения nanoостровков Ge на Si приводит к увеличению интенсивности полосы фотолюминесценции в области энергии ~ 0,81 эВ и стабилизации ее спектрального положения. Обсуждается возможный механизм излучательной рекомбинации носителей заряда в наноструктурах Ge/Si с квантовыми точками Ge.

Ключевые слова: молекулярно-лучевая эпитаксия; наноструктуры Ge/Si; квантовые точки Ge; фотолюминесценция

PHOTOLUMINESCENCE OF Ge/Si NANOSTRUCTURES WITH Ge QUANTUM DOTS

**A. V. Mudryi¹, V. D. Zhivulko¹, O. M. Borodavchenko¹, A. V. Hatsak¹,
V. A. Zinoviyev², Zh. V. Smagina², A. F. Zinovieva², A. V. Dvurechenskii²**

¹⁾ *Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

²⁾ *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, Russia*

Corresponding author: V. D. Zhivulko (zhivulko@physics.by)

The photoluminescence of multilayer Ge/Si nanostructures with Ge quantum dots produced by conventional molecular-beam epitaxy and epitaxy from Ge⁺ ion-molecular beams

was been studied at a temperature 4.2 K. It has been found that the irradiation with Ge^+ ions during the nucleation of Ge nanoislands on Si leads to an increase in the intensity of the photoluminescence band in the energy region ~ 0.81 eV and stabilization of its spectral position. A possible mechanism of radiative recombination of charge carriers in Ge/Si nanostructures with Ge quantum dots is discussed.

Key words: molecular-beam epitaxy; Ge/Si nanostructures; Ge quantum dots; photoluminescence.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие полупроводниковой оптоэлектроники на основе наноструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge (КТ Ge), создаваемых на монокристаллическом Si с использованием метода молекулярно-лучевой эпитаксии, вызывает повышенный интерес исследователей благодаря их уникальным физическим характеристикам и возможности создания светоизлучающих наноструктур и фотоприемников для ближней инфракрасной области спектра 1–5 мкм [1–3]. Недавно было показано, что низкоэнергетическое (≤ 3 кэВ) облучение ионами Ge^+ при молекулярно-лучевой эпитаксии КТ Ge на Si приводит к увеличению их плотности, уменьшению средних размеров и дисперсии по размерам в сравнении с наноструктурами Ge/Si с КТ Ge, создаваемыми без облучения ионами Ge^+ [1, 4]. Установлено, что ионное облучение в процессе эпитаксии увеличивает интенсивность фотолуминесценции от nanoостровков Ge в инфракрасной области спектра $\sim 1,3$ – $1,6$ мкм за счет образования точечных дефектов структуры (расщепленных в направлении [110] междоузельных атомов Ge) [1]. Особо значимой является технология наноимприт-литографии, позволяющая с использованием ионных пучков Ge^+ создавать упорядоченные nanoостровки Ge, которые являются основой зарождения КТ Ge при последующей молекулярно-лучевой эпитаксии [5]. Поэтому значительный интерес представляет установление природы дефектов структуры, образуемых при воздействии низкоэнергетических ионов Ge^+ в области границы раздела в наноструктурах Ge/Si, а также определение механизмов излучательной рекомбинации носителей заряда в области интерфейса КТ Ge/Si.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводились на двух типах наноструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge (КТ Ge), созданными методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si с ориентацией (001), легированных бором (КДБ-100). На первой стадии проводилось снятие окисного слоя с поверхности Si подложки с использованием ионного распыления. Буферный слой Si с толщиной ~ 100 нм осаждался при повышенной температуре методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Затем на буферном слое Si при температуре $T \sim 500$ °C формировался слой Ge с толщиной $\sim 5,5$ МС (1 МС = $1,41$ Å), который закрывался при температуре 600 °C слоем Si с толщиной 15 нм. В наноструктурах Ge/Si создавалось десять слоев Ge, разделенных слоями Si. Затем при повышенной температуре $T \sim 600$ °C формировался закрывающий слой Si с толщиной 40 нм (образец 1). Второй тип образцов создавался аналогичным способом, только во время осаждения нанослоев Ge дополнительно проводилась имплантация ионов Ge^+ с низкой энергией ~ 2 кэВ (образец 2). Измерение спектров фотолуминесценции (ФЛ) наноструктур Ge/Si проводилось при температуре жидкого гелия $\sim 4,2$ К в специальном оптическом криостате. Для возбуждения люминесценции использовались лазеры, работающие на длине волны 405 нм и 532 нм с мощностью до

200 мВт. Измерение спектров ФЛ проводилось на дифракционном монохроматоре МДР-23У, обеспечивающим обратную линейную дисперсию 26 Å/мм. Оптические сигналы детектировались фотоприемником на основе InGaAs *p-i-n* фотодиода типа G8370-03 (фирма «Hamamatsu», Япония), работающим при комнатной температуре в спектральной области 0,5–1,7 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, *a* и рис. 1, *б* представлены спектры ФЛ наноструктур Ge/Si с КТ Ge, созданных без облучения (образец 1) и с применением частичной ионизации пучков ионов Ge^+ при эпитаксиальном росте КТ Ge (образец 2), соответственно. Как видно на рис. 1, в области энергий $>1,02$ эВ в спектрах ФЛ присутствуют узкие линии $BE_{NP} \sim 1,150$ эВ и $BE_{TA} \sim 1,132$ эВ, $BE_{TO} \sim 1,192$ эВ, обусловленные бесфононной излучательной аннигиляцией связанных экситонов на атомах легирующей примеси (бор) в подложке Si, а также линии BE_{TA} и BE_{TO} , обусловленные аннигиляцией связанных экситонов с одновременным участием поперечных акустических фононов с энергией $TA \sim 18$ мэВ, и поперечных оптических фононов с энергией $TO \sim 58$ мэВ, соответственно. Широкие полосы с максимумами $QD \sim 0,90$ эВ и $QD1 \sim 0,81$ эВ в области энергий $<1,0$ эВ обусловлены излучательной рекомбинацией на КТ Ge с различными размерами в наноструктурах Ge/Si. Полоса QD может быть отнесена к непрямой излучательной рекомбинации электронов, локализованных в наноразмерных слоях Si, с дырками, локализованными в КТ Ge. Широкая полоса $QD1 \sim 0,81$ эВ с большей интенсивностью может быть отнесена к излучательной рекомбинации электронов с дырками в КТ Ge в условиях наличия дефектов структуры и упругих напряжений в области границы интерфейса Ge/Si [1, 5, 6]. Как видно на рис. 1*б*, облучение ионами Ge^+ при эпитаксиальном росте КТ Ge приводит к увеличению интенсивности полосы $QD1 \sim 0,81$ эВ в 4 раза. Эксперименты по облучению ионами Ge^+ с энергией ~ 2 кэВ при эпитаксиальном росте КТ Ge показали, что из-за образования дефектов структуры полупрозрачность полосы $QD1$ увеличивается и ее максимум на 7 мэВ смещается в высокоэнергетическую область, а полоса $QD \sim 0,90$ эВ не наблюдается в спектрах ФЛ, рис. 1, *б*.

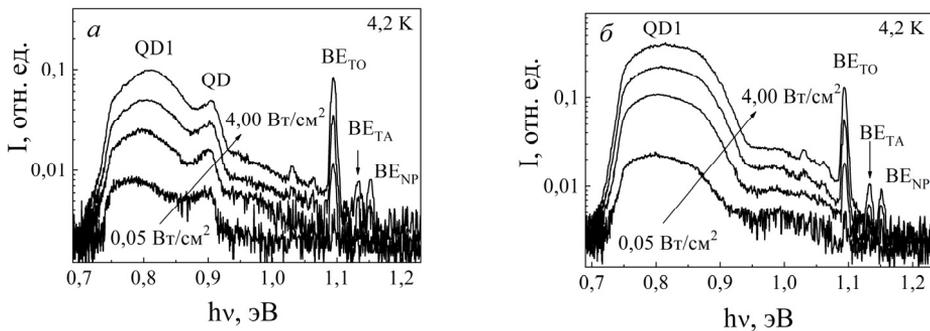


Рисунок 1. Зависимость спектров фотолуминесценции наноструктур Si/Ge с квантовыми точками Ge от плотности мощности лазерного излучения на длине волны $\lambda = 405$ нм (*a* – без облучения, образец 1; *б* – с облучением, образец 2)

На рис. 2, *a* (образец 1) и рис. 2б (образец 2) представлены спектры ФЛ наноструктур Ge/Si с КТ Ge, зарегистрированные при температуре жидкого гелия и возбуждении неравновесных носителей заряда лазерным излучением на длине волны 532 нм.

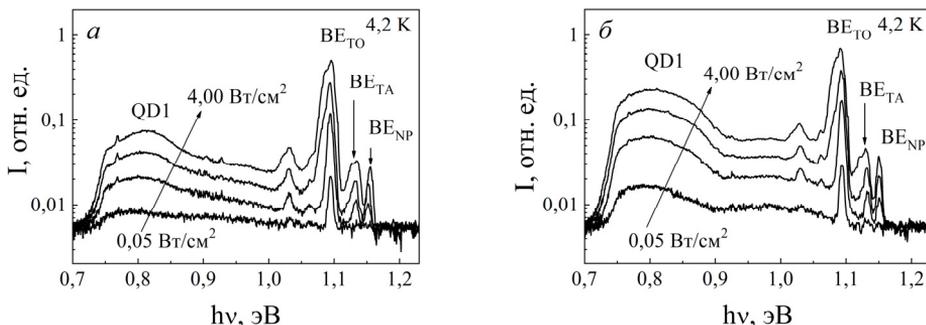


Рисунок 2. Зависимость спектров фотолюминесценции наноструктур Si/Ge с квантовыми точками Ge от плотности мощности лазерного излучения на длине волны $\lambda = 532$ нм (*a* – без облучения, образец 1; *б* – с облучением, образец 2)

Как видно из сравнительного анализа рис. 2 и рис. 1, из-за большей глубины проникновения лазерного излучения при длине волны 532 нм в наноструктурах Ge/Si с КТ Ge по сравнению с длиной волны 405 нм в спектрах ФЛ доминирующим по интенсивности становится излучение в области энергий $> 1,0$ эВ от подложки и разделяющих слоев Si. Это указывает на перераспределение каналов излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. При этом полоса QD1 $\sim 0,81$ эВ не изменяет своего спектрального положения, а полоса с максимумом QD $\sim 0,90$ эВ не проявляется в спектрах ФЛ наноструктур Ge/Si с КТ Ge.

Отметим, что в наноструктурах Ge/Si, облученных ионами Ge^+ при эпитаксиальном росте КТ Ge, при возбуждении неравновесных носителей заряда лазерным излучением на длине волны 532 нм интенсивность полосы фотолюминесценции QD1 $\sim 0,81$ эВ в 3 раза больше по сравнению с образцами без ионного облучения, рис. 2.

На рис. 3а и рис. 3б представлены сравнительные зависимости интегральной интенсивности полосы фотолюминесценции QD1 от плотности мощности в диапазоне от $0,05 \text{ Вт/см}^2$ до $4,00 \text{ Вт/см}^2$ для лазеров с различной длиной волны 405 нм и 532 нм, соответственно.

Эксперименты показали, что зависимость интенсивности полосы QD1 от плотности мощности возбуждения P описывается выражением $I \sim P^k$, где коэффициент $k = 0,50\text{--}0,56$ (образец 1) и $k = 0,61\text{--}0,65$ (образец 2) составили для лазеров с длиной волны 405 нм и 532 нм, соответственно. Эти данные демонстрируют увеличение коэффициента k для полосы QD1 $\sim 0,81$ эВ для наноструктур Ge/Si, облученных ионами Ge^+ при эпитаксиальном росте КТ Ge, образец 2, рис. 3. В дополнение к этому установлено, что для образца 1 не облученного ионами Ge^+ при увеличении плотности мощности лазерного излучения в диапазоне от $0,05 \text{ Вт/см}^2$ до $4,00 \text{ Вт/см}^2$ максимум полосы QD1 смещается в высокоэнергетическую область на $\sim 12\text{--}15$ мэВ, рис. 1, *a* и рис. 2, *a*. Это указывает на значительный разброс энергетических уровней, участ-

вующих в процессах излучательной рекомбинации в наноструктурах Ge/Si с КТ Ge, т.е. наличие флуктуаций электростатического потенциала на границе интерфейса КТ Ge – разделительные слои Si. Эксперименты показали, что в наноструктурах Ge/Si, облученных ионами Ge⁺ при эпитаксиальном росте КТ Ge, смещения максимума полосы QD1 ~ 0,81 эВ в диапазоне плотности мощности лазерного излучения 0,05 Вт/см² – 4,00 Вт/см² не происходит. Это указывает на то, что дефекты структуры, создаваемые при облучении ионами Ge⁺ во время эпитаксиального роста КТ Ge при температуре $T \sim 500^\circ\text{C}$ и последующей их кристаллизации в процессе формирования разделительных слоев Si с толщиной 15 нм при более высокой температуре $T \sim 600^\circ\text{C}$, значительно снижают величину флуктуаций электростатического потенциала на границе КТ Ge с разделительными слоями Si. При этом можно также предположить, что облучение ионами Ge⁺ во время эпитаксиального роста КТ Ge приводит к снижению концентрации дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации.

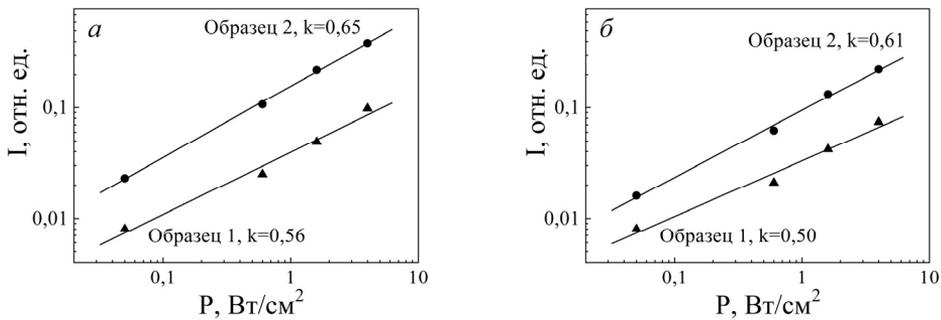


Рисунок 3. Зависимость интегральной интенсивности полосы QD1 от плотности мощности лазерного излучения 405 нм (а) и 532 нм (б) двух образцов наноструктур Si/Ge с квантовыми точками Ge

Как известно, полоса фотолюминесценции QD1 ~ 0,81 эВ приписывается непрямой рекомбинации с участием двух типов носителей – электрона, локализованного в слое Si, и дырки, локализованной в квантовых точках Ge [6, 7]. Физически это означает, что из-за расщепления зоны проводимости электроны в слоях Si локализуются в минимумах долины Δ_2 , образованной за счет деформаций растяжения вблизи границы интерфейса КТ Ge/разделительные слои Si. Силами кулоновского взаимодействия электроны связываются с дырками, локализованными в КТ Ge, образуя экситоны. Оптические переходы $\Delta_2 - \text{hh}$ (подзона тяжелых дырок) происходят с участием фононов и поэтому являются непрямыми. Недавно было показано, что полоса в области энергий ~ 0.8 эВ обусловлена прямой излучательной рекомбинацией дырок в КТ Ge с электронами на энергетических уровнях дефектов структуры точечного типа (расщепленные – [110] междоузельные атомы Ge), образуемых в КТ Ge при низкоэнергетическом облучении ионами Ge⁺ [1, 4]. На основании исследований, проведенных в настоящей работе, предполагается, что полоса фотолюминесценции QD1 появляется за счет излучательной рекомбинации носителей заряда на интерфейсе 2-го типа: КТ Ge / разделительные слои Si с участием дефектов структуры в Si.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноструктуры Ge/Si, содержащие до 10 чередующихся наноразмерных слоев Si и Ge, созданные методом молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием частичной ионизации молекулярных пучков (облучение ионами Ge^+ при эпитаксии квантовых точек Ge), обладают интенсивной фотолюминесценцией в ближней инфракрасной области спектра $\sim 1,4\text{--}1,7$ мкм. Установлено, что интенсивность полосы фотолюминесценции в области энергии $\sim 0,8$ эВ в наноструктурах Ge/Si с квантовыми точками Ge, сформированными с использованием ионизации пучков ионов Ge^+ при эпитаксиальном росте КТ Ge, в 3–4 раза превышает интенсивность аналогичных наноструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge, созданными без облучения. Преимущество использования ионно-молекулярных пучков при эпитаксии состоит также в стабилизации спектрального положения излучения в инфракрасной области спектра $\sim 0,8$ эВ.

Работа выполнена по программе ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма 8.2 (задание 2.2.1).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Brehm M. Site-controlled and advanced epitaxial Ge/Si quantum dots: fabrication, properties, and applications / M. Brehm, M. Grydlik // *Nanotechnology*. – 2017. – V. 28. – P. 392001-1–392001-22.
2. Photoluminescence of compact GeSi quantum dot groups with increased probability of finding an electron in Ge / A.F. Zinovieva [et. al.] // *Scientific Reports*. – 2020. – V. 10. – P. 9308-1–9308-8.
3. Near-infrared photoresponse in Ge/Si quantum dots enhanced by localized surface plasmons supported by aluminium nanodiscs / A.I. Yakimov [et. al.] // *J. Appl. Phys.* – 2020. – V. 128, № 14. – P. 143101-1–143101-9.
4. Lasing from glassy quantum dots in crystalline Si / M. Grydlik [et. al.] // *ACS Photonics*. – 2016. – V. 3. – P. 298–303.
5. Nucleation and epitaxial growth of Ge nanoislands on Si surface pre-patterned by ion irradiation / J.V. Smagina [et. al.] // *Phys. Status Solidi A*. – 2013. – Vol. 210, № 8. – P. 1522–1524.
6. [6] Light-emitting tunneling nanostructures based on quantum dots in Si and GaAs / V. G. Talalaev [et. al.] // *Semiconductors*. – 2012. V. 46, № 11. – P. 1460–1470.
7. Self-assembling SiGe and SiGeC nanostructures for light emitters and tunneling diodes / K. Eberl [et. al.] // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 369. – P. 33–38.

ЗАВИСИМОСТЬ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ СТРУКТУРЫ Si/SiO₂/Si ОТ УРОВНЯ ЛЕГИРОВАНИЯ Si -СЛОЕВ

А. И. Мухаммад, П. И. Гайдук

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

Методом конечных разностей во временной области получены спектры поглощения инфракрасного излучения для структур Si/SiO₂/Si с поверхностным островковым Si-слоем различного типа и уровня легирования. Обнаружено, что при легировании островкового слоя от $3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ до $8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ширина полосы с интенсивностью поглощения выше 70% в спектре поглощения структуры Si/SiO₂/ n^+ -Si составила более 16 мкм. Показано, что структура с подложкой p -типа, легированной до $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и островковым Si-слоем n -типа, легированным до $7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ поглощает более 75% падающего на него излучения в диапазоне 4–20 мкм. Установлено, что использование в качестве островкового слоя как нелегированного кремния, так и ма-

териала с большим количеством носителей заряда (металл) резко уменьшает эффективность поглощения излучения структурой в исследованном диапазоне.

Ключевые слова: кремниевые структуры; спектры поглощения; легированный кремний; плазмонный резонанс.

DEPENDENCE OF THE IR-ABSORPTION OF THE Si/SiO₂/Si STRUCTURE ON THE DOPING LEVEL OF THE SILICON LAYERS

A. I. Mukhammad, P. I. Gaiduk

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

Corresponding author: A. I. Mukhammad (rct.muhammadAI@bsu.by)

The absorption spectra of infrared radiation of Si/SiO₂/Si structures with an insular surface layer are calculated using the finite difference time domain method. The absorption spectra were modeled depending on the doping level of the silicon island layer. It is established that the doping level of the silicon island layer affects the absorption value of structures. It is shown that a wide absorption band (more than 16 microns) with an intensity of more than 75% occurs at the doping level of the silicon island layer in the range of $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ – $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. It is shown that a variant of the structure with a p-type substrate doped to $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and an island Si-layer of n-type doped to $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ absorbs more than 75% in the range of 4–20 microns. It is found that the use an island layer of unalloyed silicon or a material with a large number of charge carriers (metal) can affect a decrease in the absorption intensity of the structure.

Key words: silicon structures; absorption spectra; doped silicon; plasmon resonance.

ВВЕДЕНИЕ

Сильнолегированный кремний является важным и перспективным материалом. Высокий уровень легирования позволяет, например, использовать кремний в качестве плазмонного материала в инфракрасной (ИК) области [1]. Плазмоны представляют собой сильно локализованные поверхностные волны, которые существуют на границе раздела двух сред с противоположными диэлектрическими проницаемостями [2]. Плазмонные колебания, возникающие в инфракрасной области, могут увеличивать чувствительность структуры к падающему на нее излучению, а, следовательно, и чувствительность ИК-фотодетекторов на основе таких структур. Для возникновения и поддержания в таких структурах плазмонных колебаний поверхностный слой периодически структурируют, например, изготавливают его в виде массива островков [3]. При этом положение пика плазмонного резонанса зависит как от размера полупроводниковой плазмонной структуры, так и от количества свободных носителей заряда в полупроводнике. Увеличения концентрации носителей заряда достаточно для достижения полупроводниками свойств плазмонных материалов, а возможность вместе с уровнем легирования изменять плазмонную частоту, позволяет настраивать частоту плазмонного резонанса в нужном диапазоне [2].

В данной работе была исследована зависимость величины поглощения структур Si/SiO₂/Si от типа и уровня легирования поверхностного островкового Si-слоя.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Теоретическое моделирование спектров поглощения инфракрасного излучения проводилось для структуры, приведенной на рисунке 1, на выносном рисунке представлено поперечное сечение исследуемой структуры в плоскости XZ. Поверхностный (островковый) слой структуры состоял из массива периодически расположенных островков легированного кремния высотой 800 нм. Уровень легирования островков варьировался от $9 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $1 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$, были исследованы структуры с разным типом легирования островков. Также для сравнения были рассчитаны спектры поглощения структур с островковым слоем из нелегированного кремния и серебра. Островки размером 2 мкм расположены с периодом 4 мкм на диэлектрическом слое диоксида кремния (SiO_2) толщиной 310 нм. Указанные слои располагались на подложке из кремния толщиной 2,5 мкм. В качестве подложки использовался кремний p -типа с уровнем легирования $7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

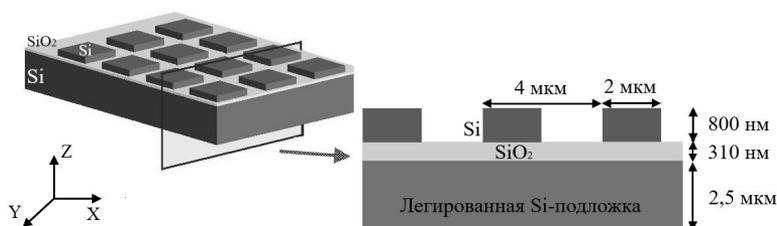


Рисунок 1. Модель исследованной периодической структуры, на выносном рисунке модель структуры в плоскости XZ

Моделирование проводилось методом конечных разностей во временной области (the finite difference time domain method, FDTD) в программе FDTD Solutions [4]. Над и под структурой применялись граничные условия идеально согласованных слоев, в остальных случаях – периодические граничные условия. В области моделирования была использована сетка с шагом 75 нм, в области структуры шаг сетки был уменьшен до 25 нм. Поглощение определялось соотношением $A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$, где $R(\lambda)$ – отраженное и $T(\lambda)$ – прошедшее излучение. Оптические характеристики диоксида кремния, серебра и нелегированного кремния были взяты из литературы, для расчета оптических характеристик высоколегированного кремния был использован подход Друде [2, 5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены зависимости величины поглощения структур $p^+ \text{-Si/SiO}_2/n^+ \text{-Si}$ и $p^+ \text{-Si/SiO}_2/p^+ \text{-Si}$ от уровня легирования островкового слоя. Для исследования влияния типа подложки на величину поглощения также были получены спектры поглощения структур $n^+ \text{-Si/SiO}_2/n^+ \text{-Si}(p^+ \text{-Si})$ с различным типом легирования подложки. В целом зависимости поведения кривых поглощения от уровня легирования островкового слоя оказываются схожими. Можно заметить, что большое влияние на интенсивность поглощения оказывает сочетание типов легирования подложки и островкового слоя. Так структура с подложкой p -типа и островковым слоем n -типа (рис. 2, а) поглощает более 70% практически во всем диапазоне 4–20 мкм для большинства исследованных значений уровней легирования островкового слоя. При этом структура с подложкой n -типа и островковым слоем p -типа наоборот в среднем

поглощает меньше практически при всех исследованных значениях уровня легирования островкового Si-слоя. На рисунке 2а выделена область I, которая включает в себя диапазон от $3.5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ до $8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при этих значениях уровня легирования островкового слоя наблюдается наибольшая ширина полосы поглощения с интенсивностью более 75% среди всех исследованных значений уровня легирования. Если количество носителей заряда в островковом слое превышает $8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, уменьшается величина поглощения в диапазоне 4–8 мкм, при этом в диапазоне 10–18 мкм поглощение превышает 90%. А если количество носителей заряда в островковом слое меньше $3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, величина поглощения в диапазоне 10–18 мкм резко падает, а в диапазоне 5–9 мкм – возрастает.

Для всех полученных зависимостей характерно наличие на длине волны около 9,5 мкм уменьшения величины поглощения до 65–75%, похожее на небольшой провал. Этот провал наиболее хорошо заметен на рисунке 2, б (область II). При увеличении уровня легирования островкового слоя провал на длине волны 9,5 мкм увеличивается и расширяется. При этом величина поглощения в диапазоне 12–18 мкм практически не изменяется при увеличении уровня легирования островкового слоя и составляет около 80–85%.

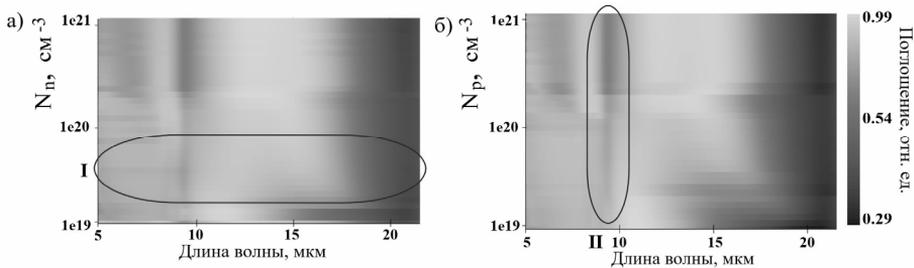


Рисунок 2. Зависимость величины поглощения структуры $\text{Si}^+/\text{SiO}_2/n^+-\text{Si}$ (а) и структуры $\text{Si}^+/\text{SiO}_2/p^+-\text{Si}$ (б) от уровня легирования островкового слоя

На рисунке 3 приведены спектры поглощения структур с островковым слоем из Si, $n^+-\text{Si}$ и Ag. Структура $\text{Si}^+/\text{SiO}_2/n^+-\text{Si}$ показывает величину поглощения выше 80% во всем исследованном диапазоне (кроме небольшого провала до 75% в диапазоне 9,5–10 мкм). Замена островкового слоя из легированного кремния на слой из не легированного кремния приводит к уменьшению величины поглощения практически во всем исследованном диапазоне, кроме области 8–12 мкм, где наблюдается небольшой пологий пик с максимумом интенсивности около 97% на 12 мкм. Поведение кривой поглощения структуры $\text{Si}^+/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ в диапазоне

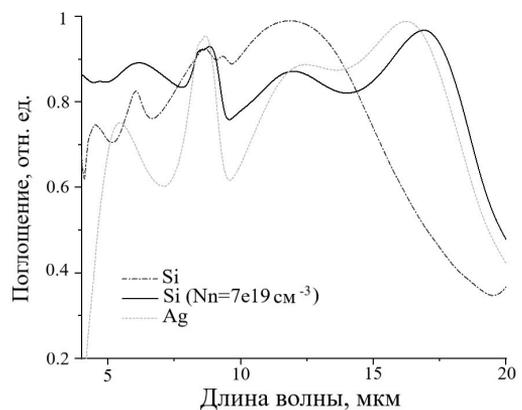


Рисунок 3. Теоретически рассчитанные спектры поглощения структур $\text{Si}^+/\text{SiO}_2/\text{Si}$, $\text{Si}^+/\text{SiO}_2/n^+-\text{Si}$ и $\text{Si}^+/\text{SiO}_2/\text{Ag}$

4–10 мкм напоминает поведение кривой поглощения структуры $\text{Si}^+/\text{SiO}_2/\text{Si}$, а в диапазоне 10–20 мкм – поведение кривой поглощения структуры $\text{Si}^+/\text{SiO}_2/n^+-\text{Si}$.

У всех структур, приведенных на рисунке 3, на длине волны 9 мкм наблюдается пик поглощения, а также увеличение поглощения на длине волны около 9 мкм (перед резким провалом) наблюдается и на рисунках 2, а, б. Скорее всего этот пик объясняется колебанием мостиковых групп Si-O-Si в слое диоксида кремния [6]. За величину поглощения в диапазоне 4–5 мкм вероятно отвечает возникающий в островковом слое плазмонный резонанс, поскольку период островкового слоя составляет 4 мкм [3, 7]. Наибольшее пропускание здесь наблюдается у структуры $\text{Si}^+/\text{SiO}_2/n^+-\text{Si}$, а наименьшее – у структуры с островковым слоем из серебра. Мы предполагаем, что серебряный слой содержит слишком много носителей заряда, что в сочетании с микронным размером островков не позволяет возникать плазмонному резонансу в инфракрасном диапазоне [7]. На рисунках 2, а и 2, б заметно насколько ослабляется поглощение в диапазоне 4–5 мкм при увеличении уровня легирования островкового слоя. При этом в диапазоне 12–20 мкм, судя по всему, за величину поглощения отвечают колебания, возникающие на границе раздела подложка/диоксид кремния, поскольку разница в поведении кривых поглощения структур $\text{Si}^+/\text{SiO}_2/n^+-\text{Si}$ и $\text{Si}^+/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ невелика. Также исходя из работ [3,7,8] на поглощение в диапазоне 12–20 мкм влияет взаимодействие колебаний, возникающих на границах раздела островковый слой/диоксид кремния и диоксид кремния/подложка. Возможно поэтому уровень поглощения в диапазоне 12–20 мкм на рисунках 2, а, б различается для разного уровня легирования [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью метода конечных разностей во временной области были получены зависимости спектров поглощения структур $\text{Si}^+/\text{SiO}_2/\text{Si}$ от типа и уровня легирования островкового Si-слоя. Установлено, что в диапазоне от 4 мкм до 20 мкм уровень легирования островкового слоя влияет на величину поглощения структуры, увеличение уровня легирования выше $8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ приводит к уменьшению величины поглощения в диапазоне 4–10 мкм, а уменьшение уровня легирования ниже $3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ уменьшает величину поглощения в диапазоне 10–20 мкм. Установлено, что достичь широкой полосы поглощения с интенсивностью больше 75% можно с помощью легирования кремниевого островкового слоя от $3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ до $8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Показано, что использование в качестве островкового слоя как нелегированного кремния, так и материала с большим количеством носителей заряда (например, серебра) резко уменьшает величину поглощения структуры в исследованном диапазоне. Установлено, что полоса поглощения с величиной более 80% увеличивается для структур с разным типом легирования подложки и островкового слоя. Так для структуры с подложкой *p*-типа, легированной до $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и островковым слоем *n*-типа, легированным до $7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ полоса поглощения с эффективностью более 75% составляет около 16 мкм.

Исследования выполнены в рамках проекта T22-030 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (№ ГР 20221052)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Tan, C.L., Emerging technologies for high performance infrared detectors / Tan C.L., Mohseni H. // Nanophotonics. - 2018.- Vol. 8.- P. 169–197.

2. Майер, С.А. Плазмоника: теория и приложения/ С.А. Майер - Ижевск, НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2011 – 292с.
3. Gorgulu, K All-Silicon Ultra-Broadband Infrared Light Absorbers / K. Gorgulu, A. Gok, M. Yilmaz // Scientific reports. – 2016.- Vol. 6.- 38589.
4. Nanophotonic FDTD Simulation Software [Electronic resource] // Lumerical FDTD – Mode of access: <https://www.lumerical.com/products/fdtd/>. – Date of access: 01.2020
5. E. D. Palik, Handbook of optical constants of solids vol. 2, London: Academic Press, 1091 p, 1985.
6. Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature/ Kitamura R. [et. all] // Applied Optics. - 2007.- Vol. 46.- No. 33.- P. 8118–8133.
7. Мухаммад, А.И. Влияние толщины n-Si подложки и уровня ее легирования на поглощающие свойства кремниевых плазмонных структур в инфракрасном диапазоне / А. И. Мухаммад, П. И. Гайдук // ЖПС. – 2021.– Т. 88.– №6.– С. 923–930.
8. Silicon based mid-IR super absorber using hyperbolic metamaterial/ M. Desouky [et. all] // Scientific reports. - № 8.- 2018.- pp. 2036.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ИНТЕРФЕЙСА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ МАТРИЦ

А. А. Набережнов¹, Е. Ю. Королева^{1,2}, А. Ю. Молоков¹, А. А. Сысова¹

¹⁾ ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, 194021, С.-Петербург, Россия,
e-mail: alex.naberezhnov@mail.ioffe.ru

²⁾ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, 195251, С.-Петербург, Россия,
e-mail: e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru

На основе пористых щелочно-боросиликатных стекол со средним диаметром каналов (пор) 6 нм (PG6), в которых внутренняя поверхность каналов (интерфейс) покрыта тонким слоем аморфного диоксида титана, изготовлены образцы нанокomпозитных материалов, содержащие введенный в поровое пространство сегнетоэлектрик NaNO_2 . Исследована структура и получены температурные и частотные зависимости диэлектрического отклика нанокomпозитов. Показано, что появление дополнительного интерфейса приводит к значительному изменению электрофизических свойств данных нанокomпозитов по сравнению с аналогичными материалами, но без модификации внутренней поверхности каналов (пор).

Ключевые слова: ограниченная геометрия; сегнетоэлектрические нанокomпозитные материалы; диэлектрическая спектроскопия; дифракция рентгеновского излучения.

USE OF INTERFACE MODIFICATION TO CONTROL THE PROPERTIES OF FERROELECTRIC NANOCOMPOSITES BASED ON NANOPOROUS MATRICIES

A. A. Naberezhnov¹, E. Yu. Koroleva^{1,2}, A. Yu. Molokov¹, A. A. Sysoeva¹

¹⁾ Ioffe Institute, Polytechnicheskaya 26, 194021, St.-Petersburg, Russia
²⁾ Peter the Great St.-Petersburg Polytechnical University, Polytechnicheskaya 29,
195251, St.-Petersburg, Russia

Corresponding author: A. A. Naberezhnov (alex.naberezhnov@mail.ioffe.ru)

On the basis of porous alkaline borosilicate glasses with an average channel (pore) diameter of 6 nm (PG6), in which the inner surface of the channels (interface) is coated with a thin layer of amorphous titanium dioxide, samples of nanocomposite materials containing NaNO_2 ferroelectric introduced into the pore space were fabricated. The structure is studied and the temperature and frequency dependences of the dielectric response of nanocomposites are obtained. It is shown that the appearance of an additional interface leads to a significant change in the electrical properties of these nanocomposites in comparison with similar materials, but without modification of the inner surface of the channels (pores).

Key words: restricted geometry; ferroelectric nanocomposite materials; dielectric spectroscopy; X-ray diffraction

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что ультрадиспергирование до нанометровых размеров приводит к существенному изменению макроскопических наблюдаемых свойств наночастиц различных материалов [1, 2]. Следует отметить, что имеются три наиболее важных фактора, ведущих к столь значимому эффекту: 1 – собственно размерный эффект (в том числе форма и пространственная организация наночастиц [3]), включая и соотношение числа атомов в поверхностном слое к общему числу атомов в наночастице; 2 – соотношение между корреляционной длиной характерного взаимодействия (магнитного, упругого, сегнетоэлектрического и т.п.) и характерными размерами самой наночастицы; 3 – наличие интерфейса, что особенно важно и интересно в случае нанокompозитных материалов (НКМ) на основе разного типа нанопористых матриц. В настоящее время последний пункт остается наименее изученным, поэтому целью данной работы было провести исследования влияния модификации интерфейса на свойства ранее хорошо изученных НКМ на основе пористых стекол, содержащих внедренный сегнетоэлектрик NaNO_2 . Массивный нитрит натрия при комнатной температуре является сегнетоэлектриком типа «порядок-беспорядок» [4], а при ~ 437 К претерпевает фазовый переход (ФП) в параэлектрическую фазу. Структурные и диэлектрические свойства НКМ на основе пористых стекол, содержащих внедренный в поры NaNO_2 , хорошо изучены [5–8].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пористые стекла PG6 были изготовлены по процедуре, описанной в работах [9, 10]. Средний диаметр пор (6 ± 1 нм) был определен из данных ртутной порометрии и адсорбции-десорбции азота (ВЕТ-метод [11]). Далее исходное пористое стекло выдерживали в 20 % растворе тетраизопропилортотитаната $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (ТИП) в изопропанолe в течение суток при 60°C , а после этого гидролизovali на воздухе при комнатной температуре. Отжиг проводился при температуре 450°C в течение 4 ч. Как показали измерения методом ВЕТ, заполнение оксидом титана составило 11% от объема пор. Для введения нитрита натрия образцы пористого стекла помещали в насыщенный водный раствор NaNO_2 при 130°C до полного испарения воды, перед нанесением электродов и перед дифракционными измерениями поверхность тщательно очищалась от возможных следов массивного материала. Для НКМ $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$ и $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$ степень заполнения составляла 59(3)% от исходного порового пространства пустого PG6, т.е. массы внедренного сегнетоэлектрика в обоих НКМ были практически одинаковы. Для измерений использовались следующие типы образцов: пустое PG6, $\text{TiO}_2+\text{PG6}$, $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$ и $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$. Готовые образцы представ-

ляли собой прямоугольные пластины размером $8,0 \times 5,0 \times 0,6$ мм. Для проведения диэлектрических исследований на поверхности образцов напыляли золотые электроды толщиной около 80 нм с подслоем хрома толщиной 4 нм (для лучшей адгезии). Измерение диэлектрического отклика проводили на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol BDS80 в частотном диапазоне $(0,1-3,0) \times 10^6$ Гц и в диапазоне температур 300–440 К при охлаждении со скоростью 1 К/мин после предварительного нагрева до 440 К. Фазовое состояние внедренного сегнетоэлектрика определялось на рентгеновском дифрактометре SuperNova Oxford Diffraction $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ (линия Mo $K_{\alpha 1}$) в диапазоне углов 2Θ $5^\circ-43^\circ$ при комнатной температуре в режиме на «прохождение». Фон от аморфного диоксида кремния SiO_2 , из которого состоит каркас матрицы, определяли по дифрактограмме от пустого PG6. К сожалению, из-за недостаточного разрешения дифрактометра, мы смогли только оценить (из наблюдаемого уширения упругих пиков) дифракционный размер сегнетоэлектрических наночастиц в данных НКМ, который составил 25(6) нм для обоих НКМ с NaNO_2 .

АНАЛИЗ ДИФРАКТОГРАММ

Проведенные рентген-дифракционные исследования стекол $\text{TiO}_2+\text{PG6}$ показали, что на дифрактограммах не наблюдаются пики, соответствующие кристаллической структуре оксида титана. В то же время общий уровень фона для модифицированных НКМ существенно больше, чем для исходного пустого стекла PG6. Это позволяет утверждать, что TiO_2 в порах находятся в аморфном состоянии. При этом внут-

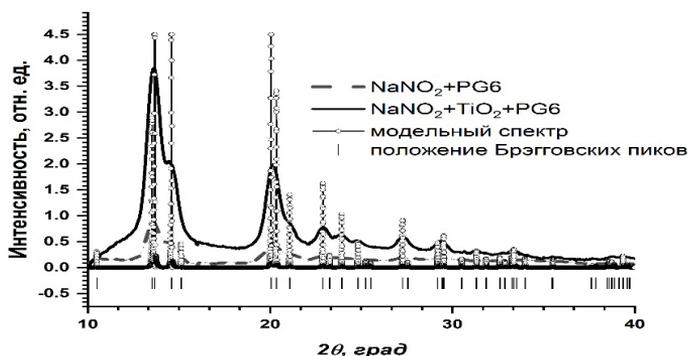


Рисунок 1. Дифрактограммы для НКМ $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$, $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$ и для массивного NaNO_2 (модельный спектр)

ренняя организация порового пространства (согласно данным малоуглового рассеяния рентгеновского излучения) для этих матриц практически идентична таковой для пустого PG6. Таким образом можно полагать, что TiO_2 в основном формируют тонкие слои из аморфного вещества на внутренней поверхности пор (каналов) исходного PG6. На рис. 1 представлены дифрактограммы для НКМ $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$ и $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$ после вычитания вклада от аморфного стекла в сравнении с расчетным спектром для массивного материала при той же длине волны.

Наблюдаемые дифракционные пики для НКМ с NaNO_2 хорошо соответствуют структуре нитрита натрия, но сильно уширены из-за размерного эффекта. Отметим также, что интенсивности упругих пиков для НКМ $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$ значительно выше, чем для $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$, при этом массы внедренных материалов равны (см. выше), как и объем НКМ в пучке. Таким образом можно предположить, что в случае НКМ $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$ немалая часть внедренного нитрита натрия находится в аморфном состоянии. Детальный анализ изменения уровня фонов и их сравнение показало, что это пред-

положение справедливо. Отметим, что явление аморфизации внедренных в пористые стекла материалов наблюдалось ранее для легкоплавких металлов и селена [12, 13].

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК

Сравнение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' и проводимости σ' для нанокompозитов $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$ и $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$ показало, что как на низких (0,1 Гц), так и на высоких (1 МГц) частотах во всем измеренном температурном диапазоне уровень значений ϵ' и σ' НКМ с TiO_2 выше, чем для образцов без него. При высоких температурах (свыше 400 К) значения ϵ' и σ' композита $\text{NaNO}_2 + \text{TiO}_2+\text{PG6}$ на порядок выше, чем таковые для $\text{NaNO}_2 + \text{PG6}$. При низких температурах разница в значениях ϵ' невелика, однако при повышении температуры ϵ' для композита с диоксидом титана становится больше, чем для немодифицированного образца. Такое поведение диэлектрического отклика НКМ с диоксидом титана свидетельствует в пользу нашего предположения (выдвинутого на основе результатов структурных исследований) о том, что процентное содержание кристаллического нитрита натрия в $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$ больше, чем в образцах $\text{NaNO}_2 + \text{PG6}$. В настоящее время не существует строгой теории для описания релаксационных вкладов, отличных от дебаевского [14], поэтому для анализа результатов мы использовали функцию (1), состоящую из суммы эмпирических функций Коула – Коула, описывающих релаксационные процессы, слагаемого от вклада фоновых мод, а также члена, отвечающего за проводимость диэлектрика на постоянном токе:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j}{1 + (i\omega\tau_j)^\alpha} + \frac{i\sigma_{DC}}{\epsilon_0\omega},$$

здесь $\Delta\epsilon$ – диэлектрическая сила релаксационного процесса, τ – среднее время релаксации, α – коэффициент уширения спектра относительно дебаевского, ϵ_∞ – вклад фоновых мод и электронной поляризации, ω – циклическая частота, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, σ_{DC} – проводимость на постоянном токе. В результате обработки были выявлены два релаксационных процесса, найден вклад проводимости на постоянном токе и получены температурные зависимости параметров релаксационных процессов $\Delta\epsilon$ и τ (рис. 2, а и 2, б).

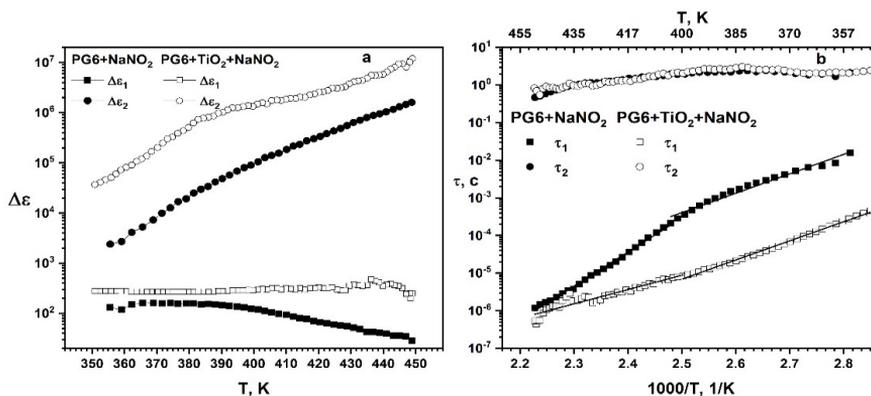


Рисунок 2. Температурные зависимости диэлектрической силы релаксационных процессов $\Delta\epsilon$ (а) и характерных значений средних времен релаксации τ (б) для двух релаксационных процессов (индексы 1 и 2) для образцов $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$ и $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$

Основной вклад в диэлектрический отклик обоих композитов вносит $\Delta\epsilon_2$, и он возрастает при увеличении температуры. Характерные времена релаксации этого процесса для обоих нанокompозитов составляют около секунды, причем их кривые практически совпадают во всей исследованной температурной области. Это подтверждает эквивалентность данных процессов, даже несмотря на то, что сила данного процесса в НКМ с TiO_2 выше, чем в НКМ без него. Данный процесс мы связываем с зарядовой поляризацией на границах зерен (наночастиц) нитрита натрия. Величина $\Delta\epsilon_1$ в модифицированном НКМ практически не зависит от температуры, а в НКМ без TiO_2 этот процесс несколько слабее, причем $\Delta\epsilon$ уменьшается в пределах одного порядка с ростом температуры. Времена релаксации меняются от 10^{-2} с (при 350 К) до 10^{-6} с (при 450 К) для немодифицированного НКМ и от 10^{-3} до 10^{-7} с для НКМ с TiO_2 . Такие величины и температурное поведение параметров релаксационного процесса позволяют его связать с прыжковой проводимостью ионов натрия, которая уже наблюдалась ранее в НКМ $\text{PG7} + \text{NaNO}_2$ [5, 15]. В НКМ с модифицированной поверхностью этот процесс протекает на порядок быстрее, т. е. можно предположить, что модификация поверхности пор диоксидом титана облегчает прыжковую проводимость ионов натрия. Проводимость имеет термоактивационный характер, и на каждой зависимости (для обоих НКМ с NaNO_2) можно выделить по две области с разными энергиями активации с границей вблизи ~ 415 К. Это хорошо коррелирует с данными, полученными для времен релаксации. Значение энергии активации композита, содержащего TiO_2 , оказывается несколько меньше, т. е. модификация поверхности, по-видимому, облегчает прыжковую проводимость ионов натрия. Изменение наклона этих кривых при 415 К хорошо соответствует ФП в низкотемпературную сегнетоэлектрическую фазу нитрита натрия, сместившимся по температуре вследствие размерного эффекта [16], что ранее уже наблюдалось в нанокompозитах на основе пористых стекол с наночастицами нитрита натрия [5–8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы электрические и структурные свойства НКМ $\text{TiO}_2 + \text{PG6}$, $\text{NaNO}_2 + \text{PG6}$ и $\text{NaNO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{PG6}$. Структурные исследования показали, что диоксид титана в образцах присутствует в аморфном состоянии, а нитрит натрия – в нанокристаллическом и аморфном. Оценен дифракционный размер нанокристаллитов NaNO_2 (25(6) нм) в обоих НКМ. Из анализа дифрактограмм установлено, что в образце $\text{NaNO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{PG6}$ процент кристаллической фазы нитрита натрия в порах модифицированного НКМ существенно выше, чем в случае $\text{NaNO}_2 + \text{PG6}$. Выявлено увеличение диэлектрической проницаемости и проводимости модифицированного НКМ, по сравнению с немодифицированным образцом. Из анализа диэлектрического отклика обоих нанокompозитов установлено существование двух релаксационных процессов в каждом из образцов. Показано, что основной вклад в диэлектрический отклик НКМ вносит релаксационный процесс, связанный с зарядовой поляризацией на границах зерен (наночастиц), причем в НКМ с диоксидом титана этот релаксационный процесс выражен более ярко, ввиду увеличившегося объема кристаллического нитрита натрия в порах НКМ. Второй релаксационный процесс мы связали с прыжковой проводимостью ионов натрия по каналам. В НКМ, содержащем TiO_2 , этот процесс выражен с такой же силой, но он протекает гораздо быстрее, что указывает на возможное увеличение количества каналов проводимости и/или уменьшение длины прыжка, вследствие модификации поверхности пор диоксидом титана.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-00328).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Kumzerov, Y. Nanostructures within porous materials / Y. Kumzerov, S. Vakhrushev // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology – 2003 - V. X - P.1-39
2. Nanoparticles and Nanostructured Films / Ed. J.H. Fendler – Weinheim, Germany: Wiley-VCH – 1998. – 488 p.
3. Azovtsev, A.V. Polarization states and dielectric responses of elastically clamped ferroelectric nanocrystals / A. V. Azovtsev, N. A. Pertsev // J. Appl. Phys. – 2016 – V. 120 – С. 214103.
4. Dielectric properties of ferroelectric NaNO_2 / S. Sawada, S. Nomura, Y. Asao // Journal of the Physical Society of Japan. – 1961 - V. 16, № 11 - P. 2207–2212.
5. Mechanism of ferroelectric phase transition in ultra-dispersed sodium nitrite particles / A. A. Naberezhnov [et al.] // Ferroelectrics. – 2021 - V. 575, № 1 - P. 75–83.
6. Structure and properties of confined sodium nitrite / A. Naberezhnov [et al.] // Eur. Phys. J. E – 2004 – V. 12 – P. s21-s24.
7. Диэлектрический и упругий отклик в наноструктурированном нитрите натрия в пористом стекле / Л. Н. Коротков [и др.] // Известия РАН. сер. физическая. – 2007 – Т. 71, № 10 – С. 1440–1444.
8. Температурные зависимости параметра порядка для нитрита натрия, внедренного в пористые стекла и опалы / А. И. Бескровный [и др.] // Физика Твёрдого Тела – 2010 – Т. 52, № 5 – С. 1021–1025.
9. Porous glasses in the 21st century – a short review / D. Enke, F. Janowski, and W. Schwieger // Microporous and mesoporous materials – 2003 – V. 60. № (1-3) – P. 19–30.
10. Phase separation in borosilicate glasses as seen by electron microscopy and scanning electron microscopy / T. H. Elmer [et al.] // Journal of the American Ceramic Society – 1970 – V. 53. № (4) – P. 171–175.
11. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett., L. G. Joyner, P. P. Halenda // Journal of the American Chemical Society – 1951 – V. 73, № 1. - P. 373–380.
12. Atomic motion in Se nanoparticles embedded into a porous glass matrix / I. V. Golosovsky [et al.] // Eur. Phys. J. B – 2006 – V. 54 – P. 211–216.
13. SANS studies of nanostructured low-melting metals at room temperature / A. A. Naberezhnov [et al] // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics – 2020 – V. 11, № 6 – P. 690–697.
14. Broadband dielectric spectroscopy / Ed. F. Kremer, A. Schönhalz – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag – 2003. – 739 p.
15. ^{23}Na spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry / S. B. Vakhrushev [et al.] // Phys. Rev. B – 2004 – V. 70, № 13 – P. 132102 (6 pp).
16. Phase transitions in finite-size ferroelectrics / W. L. Zhong, Y. G. Wang, and P. L. Zhang // Ferroelectrics Review – 1998 – V. 1, № 2-3 – P. 131–262.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

**А. В. Никитин¹, Р. А. Лановский¹, М. В. Бушинский¹, О. С. Мантыцкая¹,
Н. В. Терешко¹, М. Н. Волочаев², Ю. С. Орлов², С. Н. Пастушонок³**

¹⁾ Государственное научно-производственное объединение “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: shyrik_n@physics.by

²⁾ Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, Академгородок 50, стр. 38, 660036 Красноярск, Россия, e-mail: jso.krasn@mail.ru

³⁾ Учреждения образования «Военная академия Республики Беларусь», пр. Независимости, 220, 220057 Минск, Беларусь, e-mail: sn195333@gmail.com

Получены образцы термоэлектриков $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ (x : 0,05; 0,075; 0,1) методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии с промежуточным синтезом. Оптимальная температура синтеза составляет 1300°C , время выдержки 10 часов. Проведены их рентгеноструктурные и термоэлектрические (электропро-

водность и фактор мощности) исследования. Показано, что все составы при комнатной температуре характеризуются однородным структурным состоянием, которое описывается кубической пространственной группой Pm-3m. Образцы имеют *n*-тип проводимости. Наилучший фактор мощности имеет состав Sr_{0,9}La_{0,1}TiO_{3-δ} в диапазоне температур 450 К – 550 К (175°C–275°C).

Ключевые слова: термоэлектрик; перовскит; замещение ионами лантана; фактор мощности.

OBTAINING OF STRONTIUM TITANATE-BASED THERMOELECTRICS

A. V. Nikitin¹, R. A. Lanovsky¹, M. V. Bushinsky¹, O. S. Mantyskaya¹,
N. V. Tereshko¹, M. N. Volochaev², Y. S. Orlov², S. N. Pastushonok³

¹⁾ SSPA "Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus", Brovki str. 19, 220072 Minsk, Belarus

²⁾ Kirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 660036 Krasnoyarsk, Russia

³⁾ Military Academy of the Republic of Belarus, Nezalezhnosti ave. 220, 220057 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. V. Nikitin (shyrik_n@physics.by)

Samples of Sr_{1-x}La_xTiO_{3-δ} (*x*: 0.05; 0.075; 0.1) thermoelectrics were obtained by conventional solid-state reaction technology with intermediate synthesis, the optimum synthesis temperature is 1300 °C, the exposure time is 10 hours. Their X-ray diffraction and thermoelectric (electrical conductivity and power factor) studies have been carried out. It has been shown that all compositions at room temperature are characterized by a homogeneous structural state, which is described by the cubic space group Pm-3m. The samples are characterized by *n*-type conductivity. The composition Sr_{0,9}La_{0,1}TiO_{3-δ} has the best power factor in the temperature range 450 K – 550 K (175 °C–275 °C).

Key words: thermoelectric; perovskite; substitution with lanthanum ions; power factor.

ВВЕДЕНИЕ

Теплота, выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий, автотранспорта, может быть непосредственно и эффективно преобразована в электрическую энергию при помощи термоэлектродгенераторов. Для создания последних необходимы термоэлектрические материалы, обладающие одновременно высокой электропроводностью и термо-эдс и низкой теплопроводностью [1]. Для создания термоэлектрических устройств различного типа необходимы материалы, характеризующиеся проводимостью как *n*-, так и *p*-типа. Перспективной основой для разработки первых являются перовскитные пломбаты бария-стронция, замещенные манганиты кальция и титаниты стронция – это твердые растворы на основе перовскитных кобальтитов редкоземельных элементов (РЗЭ), а также слоистых кобальтитов натрия и кальция.

В последнее время в качестве наиболее перспективной основы для разработки оксидных термоэлектриков *n*-типа рассматриваются редкоземельные оксиды титана со структурой перовскита, поскольку их производные характеризуются высокими термоэлектрическими показателями, относительно низкой стоимостью и устойчивостью на воздухе при повышенных температурах [2].

Термоэлектрические характеристики керамики на основе твердых растворов редкоземельных оксидов титана могут быть значительно улучшены путем варьирования ее термической предыстории (спекание под давлением, плазменно-дуговое спекание и др.), а также при частичном замещении катионов стронция или титана.

Исходный состав SrTiO_3 представляет собой типичный кубический перовскит ABO_3 (пр. гр: $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) с параметром решетки $a = 3.904 \text{ \AA}$ [3]. Свойства соединения SrTiO_3 в значительной степени зависят от легирования различными элементами и от методов синтеза, которые вызывают различную модуляцию структуры.

Имеющиеся в литературе данные по влиянию замещения редкоземельных металлов на структуру и функциональные свойства образующихся при этом материалов практически не изучено. В связи с этим в настоящей работе были изучены кристаллическая структура и термоэлектрические свойства полученных составов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ ($x: 0,05; 0,075; 0,1$).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Поликристаллические образцы составов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ ($x: 0,05; 0,075; 0,1$) были приготовлены из предварительно высушенных при 1000°C на воздухе оксидов La_2O_3 , TiO_2 , а также карбоната стронция SrCO_3 высокой степени очистки, смешанные в стехиометрическом соотношении с использованием планетарной шаровой мельницы RETSCH PM-100. Предварительный отжиг проводился при 1000°C . Образцы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ были синтезированы при $T = 1300^\circ\text{C}$ в течение 10 часов на воздухе. После чего, полученные образцы были помещены в кварцевые колбы с небольшим количеством тантала для уменьшения содержания кислорода. В колбах создали вакуум, герметично запаляли и поставили на отжиг при 1000°C на 72 часа. Все образцы охлаждались со скоростью 100°C в час. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М. Исследования транспортных (электропроводность) и термоэлектрических свойств проводили на установке PPM-9 (Physical Properties Measurement System; Quantum Design (США)) в диапазоне температур $300\text{--}800\text{ K}$. Обработка спектров проводилась с помощью программного комплекса FullProf.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

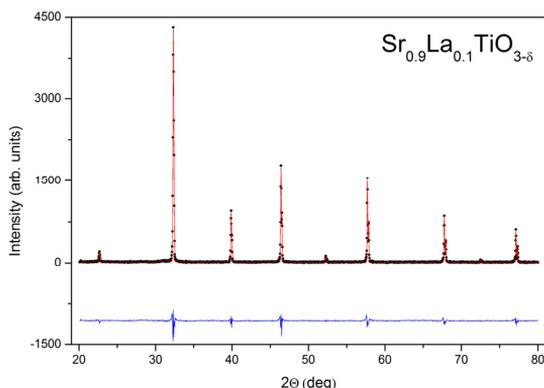


Рисунок 1. Рассчитанные и экспериментально определенные дифракционные спектры состава $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_{3-\delta}$ при $T = 300\text{ K}$. Нижняя кривая показывает их разность

Рентгеноструктурные исследования, проведенные при комнатной температуре, показали, что все образцы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ ($x: 0,05; 0,075; 0,1$) были кубические с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. На рис. 1 представлен дифракционный спектр состава $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_{3-\delta}$.

На рисунке 2 представлены результаты измерения сопротивления образцов $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0,925}\text{La}_{0,075}\text{TiO}_{3-\delta}$, полу-

ченных после синтеза при температуре 1300 °С и отжига с танталом. Из рисунка видно, что сопротивление имеет металлический вид, значит полученный нами термоэлектрик – *n*-типа.

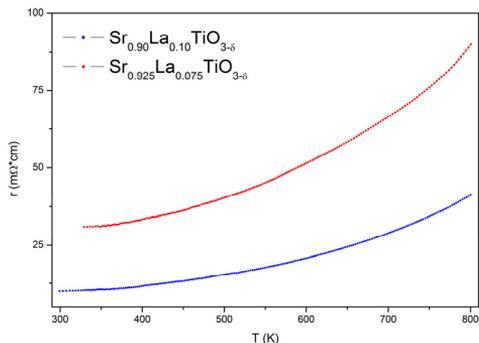


Рисунок 2. Зависимости сопротивления образцов титанатов $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0,925}\text{La}_{0,075}\text{TiO}_{3-\delta}$ от температуры

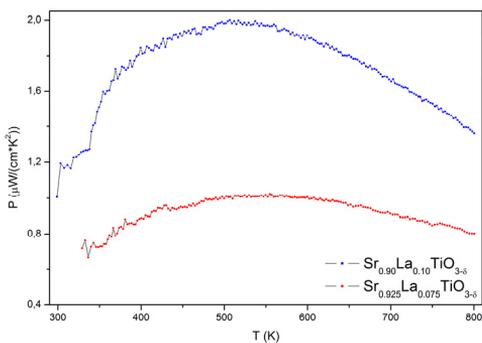


Рисунок 3. Зависимости фактора мощности образцов титанатов $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0,925}\text{La}_{0,075}\text{TiO}_{3-\delta}$ от температуры

На рисунке 3 представлены зависимости фактора мощности от температуры. Наилучший фактор мощности был получен для образца $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_{3-\delta}$ и находится в диапазоне температур: 450 К – 550 К (175 °С–275 °С).

Результаты исследований могут быть использованы для получения улучшенных термоэлектрических материалов, которые найдут применение в широком спектре электротехнических устройств

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в результате проведенных исследований показано, что все составы серии $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ (x : 0,05; 0,075; 0,1) кристаллизуются в структуре перовскита и характеризуются кубической элементарной ячейкой (пространственная группа Pm-3m), являются термоэлектриками *n*-типа проводимости. Результаты исследований могут быть использованы для получения улучшенных термоэлектрических материалов, которые найдут применение в широком спектре электротехнических устройств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Lin, Y.H. Oxide Thermoelectric Materials : from Basic Principles to Applications / Ed. by Yuan-Hua Lin, Jinle Lan, Cewen Nan. – Weinheim: Wiley-VCH, 2019. – 270 p.
2. Towards a high thermoelectric performance in rare-earth substituted SrTiO_3 : effects provided by strongly-reducing sintering / A.V. Kovalevsky [et al.] // Phys. Chem. – 2014. – Vol. 16. – P. 26946–26954.
3. Oxide thermoelectric materials: a nanostructuring approach / K. Koumoto [et al.] // Annual review of materials research. – 2010. – Vol. 40. – P. 363–394.

ОТЖИГ ПАРАМАГНИТНЫХ ДЕФЕКТОВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 430–900 °С В ОБРАЗЦАХ ДНА ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ

А. Н. Олешкевич¹, В. Ю. Долматов², Т. М. Лапчук¹, Н. М. Лапчук¹

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

²⁾ *ФГУП «СКТБ «Технолог», 192076, пр. Советский, 33-а, г. Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: diamondcentre@mail.ru*

Методом ЭПР исследованы образцы детонационного наноалмаза, отожжённые при температурах 430, 650 и 900 °С. Изучались зависимости основных параметров спектров ЭПР от температуры отжига и от уровня мощности СВЧ излучения в резонаторе. Выявлены структурные перестройки в зависимости от температуры отжига. В ходе анализа данных косвенно было доказано наличие P1-центра в исследуемых образцах.

Ключевые слова: парамагнитные дефекты; детонационные наноалмазы; температурный отжиг; функциональные группы; парамагнитная релаксация.

ANNEALING OF PARAMAGNETIC DEFECTS IN THE TEMPERATURE INTERVAL 430–900 °C IN HIGHLY PURIFIED BOTTOM SAMPLES

A. N. Oleshkevich¹, V. Yu. Dolmatov², T. M. Lapchuk¹, N. M. Lapchuk¹

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,*

²⁾ *Federal State Unitary Enterprise "Special Design and Technological Bureau"Technologist",
St. Petersburg, Russia,*

Corresponding author: A. N. Oleshkevich (oleshevich@bsu.by)

Samples of detonation nanodiamond annealed at temperatures of 430, 650, and 900 °C were studied by the EPR method. The dependences of the main parameters of the EPR spectra on the annealing temperature and on the power level of microwave radiation in the resonator were studied. Structural rearrangements depending on the annealing temperature are revealed. During the analysis of the data, the presence of the P1-center in the studied samples was indirectly proved.

Key words: paramagnetic defects; detonation nanodiamonds; thermal annealing; functional groups; paramagnetic relaxation.

ВВЕДЕНИЕ

Поскольку наноматериалы имеют большую удельную поверхность, их свойствами можно управлять путем химической функционализации поверхности [1]. Реализация более точного контроля свойств поверхности наноалмазного сырья, позволит производить ДНА с заданными свойствами и использовать в различных приложениях, таких как электроника, оптика, биология и медицина. Тем не менее, количественный контроль поверхности наноматериала на молекулярном уровне достигается редко, в основном из-за отсутствия количественной методологии. Модификация наноалмазного сырья для практического его использования зависит от обоснованной минимизации примесных функциональных групп, находящихся на поверхностном защитном слое наноразмерного ядра алмаза.

Авторы работ [2, 3] проводили эксперименты по отжигу ДНА на воздухе. В ходе исследований, изучался состав образца ДНА. Было обнаружено уменьшение количества углерода, при этом количество кислорода в составе образца возросло. На основании данных эксперимента, авторы [4, 5] сделали вывод, что количество углерода при отжиге снижается за счет бескислородных соединений углерода, в частности летучих соединений углерода с водородом. При нагревании ДНА в диапазоне температур 300–500 °С с его поверхности удаляется до $1,3 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ газов, в особенности азота и диоксида углерода [4]. В работе [5] сообщается, что в результате отжига в пределах 400–450 °С подавляется поверхностная графитовая фаза, что в свою очередь увеличивает чистоту системы с точки зрения sp^3 алмазной фазы. В тоже время, в работе [5], отмечено, что в интервале температур 400–450 °С происходит изменение структуры sp^2 -углерода (графита), присутствующего в исходном ДНА. Образуются графитовые сетки, состоящие из аморфной формы углерода. Данные превращения, как было показано, не затрагивают структуру ядра. Отжиг при 500 °С также приводит к окислительному травлению алмазов и, таким образом, к дальнейшему уменьшению размера наноалмазов и содержания не алмазной фазы. В работе [6] показано, что процесс десорбции летучих соединений начинается практически при комнатной температуре и продолжается при достижении температуры образца 900 °С, а в температурном интервале 700–750 °С на поверхности ДНА наблюдается минимальное количество функциональных групп. При температуре выше 1000 °С начинается уменьшение алмазного ядра и его переход в луковичную форму углерода [7].

Отжиг ДНА в широком диапазоне температур и контроль кинетики протекающих процессов в образцах с помощью метода ЭПР позволит установить не только возможность стабилизации структурных параметров ДНА, но и определить оптимальную температуру отжига активных функциональных групп поверхностного слоя нанокристаллического алмаза. Кроме того ЭПР спектроскопия позволяет количественно контролировать релаксационные процессы в нанокристаллах алмаза после их температурного отжига на каждой его стадии. Цель работы – исследовать динамику отжига парамагнитных дефектов в интервале температур 430–900 °С в образцах ДНА высокой степени очистки, и влияние мощности СВЧ на основные параметры спектров электронного парамагнитного резонанса образцов ДНА, отожжённых при разных температурах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе отжига образцов ДНА нами исследовались изменения основных параметров спектров ЭПР, таких как g -фактор, интенсивность сигнала ЭПР, частота резонансного поглощения, ширина линии и значение резонансного поля в зависимости от температуры отжига исследуемого образца (ДНА). Проводился расчет времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации парамагнитных центров.

На рисунке 1 представлен спектр ЭПР ДНА (*a*) и зависимость интенсивности сигнала ЭПР образца ДНА от температуры отжига при максимальной (*b*) и минимальной (*в*) мощности СВЧ излучения.

На графике видно, что интенсивность сигнала значительно уменьшается по мере увеличения температуры отжига в диапазоне 430–900 °С. Это обусловлено уменьшением количества парамагнитных дефектов, участвующих в поглощении микроволнового излучения. Заметно, что характер отжига парамагнитных центров в образцах ДНА, спектры которых регистрировались при разных уровнях мощности СВЧ

200 мВт и 20 мкВт, отличается. Поскольку уровень мощности микроволнового излучения влияет на насыщение парамагнитных центров, то можно предположить, что в образце присутствуют парамагнитные центры, имеющие разные времена парамагнитной релаксации, а значит – разную природу образования.

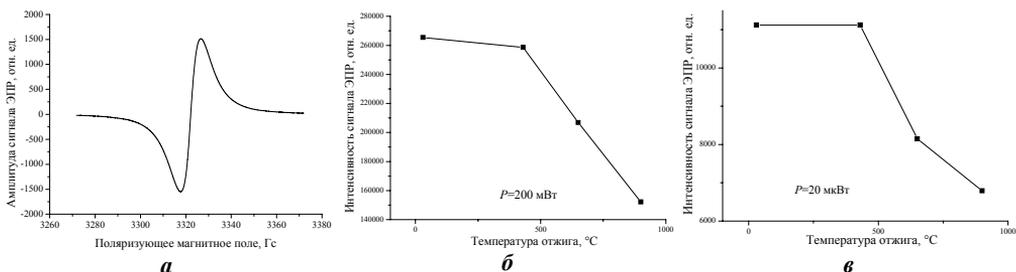


Рисунок 1. Спектр исходного образца ДНА (а) и зависимость интенсивности сигнала ЭПР образца ДНА от температуры отжига при максимальной (б) и минимальной (в) мощности СВЧ излучения

Кинетика отжига парамагнитных центров в образце количественно оценивается при расчете времени парамагнитной релаксации. Выделяют два основных механизма релаксации: спин-спиновая и спин-решеточная релаксация. Условие парамагнитного резонанса соответствует лишь часть спинов системы из-за неоднородности магнитного поля. Остальные спины не будут поглощать энергию СВЧ излучения. Однако, параллельно внутри системы происходит обмен энергией между этими спинами. С физической точки зрения это означает, что, в ходе резонанса участвуют как резонирующие парамагнитные центры, так и не резонирующие дефекты. Этот механизм получил название спин-спиновой релаксации, а T_1 – время спин-спиновой релаксации. Спин-решеточная релаксация T_2 – это процесс обмена энергией резонирующих спинов с кристаллической решеткой вещества.

Расчет времен парамагнитной релаксации для спинов в исходном образце ДНА и отожженном при температуре 650 °C показал увеличение времени как спин-решеточной (T_2), так и спин-спиновой (T_1) релаксации. Для исходного образца время спин-решеточной релаксации равно: $T_2 = 6,19 \cdot 10^{-7}$ с. Для образца, отожжённого при температуре 650 °C время спин-решеточной релаксации равно: $T_2 = 1,56 \cdot 10^{-5}$ с. Времена спин-спиновой релаксации соответственно равны: $T_1 = 7,87 \cdot 10^{-9}$ с и $T_1 = 8,38 \cdot 10^{-8}$ с. Значения рассчитанных времен парамагнитной релаксации близки по своим параметрам к парамагнитным центрам $P1$ (атом азота замещает атом углерода в узле кристаллической решетки алмаза), наблюдаемых в CVD алмазных поликристаллических пленках. При данной температуре также наблюдается увеличение резонансной частоты.

На рисунке 2 приведена зависимость резонансной частоты (а), g-фактора (б) и ширины линии (в) сигнала ЭПР образца ДНА от температуры отжига при максимальной и минимальной мощности СВЧ излучения.

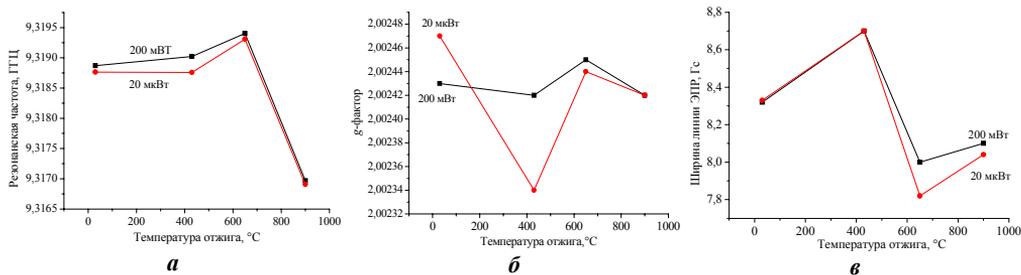


Рисунок 2. Зависимость резонансной частоты (а), g-фактора (б) и ширины линии (в) сигнала ЭПР образца ДНА от температуры отжига при максимальной и минимальной мощности СВЧ излучения

Как видно из рисунка 2, а при отжиге ДНА до $T = 650^\circ\text{C}$ резонансная частота увеличивается, как при минимальной, так и при максимальной мощности СВЧ излучения. Это свидетельствует о том, что уменьшение количества дефектов и парамагнитных центров на внешней оболочке ДНА с отжигом приводит к уменьшению нерезонансных потерь в резонаторе. В результате этого увеличивается резонансная частота поглощения и добротность резонатора.

При температуре отжига 900°C частота резко уменьшается. Это объясняется тем, что при данной температуре может начаться графитизация алмазного ядра, следовательно, есть вероятность образования проводящих структур. Наличие проводящих структур в образце всегда приводит к росту нерезонансных потерь. Следствием этого должно быть уменьшение частоты резонатора, что и наблюдается экспериментально (рис.2, а).

Из рисунка 2, б и 2, в видно, что значения g-фактора и ширины линии сигнала ЭПР образца ДНА претерпевают значительное изменение при температуре отжига 430°C , что свидетельствует о структурных перестройках в ДНА, сопровождающихся увеличением парамагнитных центров за счет разрыва химических связей на оболочке ДНА. В этом же диапазоне температур, как показано в работе [5], происходит упорядочивание sp^2 -гибридизации и начинается подавление графитовой фазы. Этим и обусловлены такие изменения параметров спектров ЭПР, как g-фактор и ширина линии, которые наиболее чувствительны к трансформации структуры изучаемых образцов. Важно, отметить, что при температуре отжига 650°C , не зависимо от уровня СВЧ излучения в резонаторе, параметры спектров ЭПР стабилизируются, что должно соответствовать минимизации функциональных групп на поверхности ДНА. Дальнейший рост температуры отжига должен приводить уже к воздействию на само алмазное ядро. При слабой защите нанокристалла поверхностной оболочкой температура отжига 900°C приводит к началу графитизации самого алмазного ядра. Эти процессы хорошо видны из экспериментальных зависимостей, приведенных на рисунке 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализируя изменения основных параметров спектров ЭПР от температуры отжига и влияния СВЧ мощности на эти образцы, было установлено следующее:

- последовательная минимизация содержания функциональных групп на поверхности ДНА за счет их термического отжига приводит к изменению параметров спектров ЭПР ДНА, что позволяет количественно оценивать, как концентрацию ото-

жженных дефектов, так и времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации в исследуемых образцах;

– при $T_{\text{отжига}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ в образце ДНА проявляются парамагнитные центры с g -фактором, равным 2,00245, и временами парамагнитной релаксации $T_2 = 1,56 \cdot 10^{-5}$ с и $T_1 = 8,38 \cdot 10^{-8}$ с, которые близки к $P1$ центру в синтетическом алмазе, природа которого обусловлена атомом азота, замещающего атом углерода в узле решетки. Это косвенно доказывает наличие парамагнитного азота в нанокристаллах алмаза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Reina G. Chemical functionalization of nanodiamonds: Opportunities and challenges ahead / G. Reina, L. Zhao, A. Bianco, N. Komatsu // *Angew. Chem.Int. Ed.* 58 (2019) 17918–17929..
2. Zhang, B. Analytical strategies for characterizing the surface chemistry of nanoparticles / B. Zhang, V. Yan// *Anal. Bioanal. Chem.* 396 (2010) 973–982.
3. Воробьев А.Е., Наноалмазы. Монография. / А.Е.Воробьев, К.А. Воробьев, Наноалмазы. Монография. Мир науки, 2018. – с.125.
4. Рычкова С.А. "Физико-химические закономерности сорбции полярных органических соединений различных классов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе: диссертация .. кандидата химических наук : 02.00.04 Москва 2016".
5. Yajuan Zou Organic chemistry for nanodiamond: Controlled functionalization, quantitative characterization and structure-property relationships / Yajuan Zou , Masahiro Nishikawa and Naoki Komatsu / *Carbon Reports* . Vol. 1 No. 2 2022. – P. 70–78.
6. Плотников В.А., Сорбционные и десорбционные свойства детонационного наноалмаза./ В.А. Плотников [и др.]. – Изв. вузов. Химия и хим. технология. Т. 60. Вып. 9, 2017.. – с. 28-30.
7. Долматов В.Ю., Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение, Успехи химии №76(5), 2007, С. 377–379.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НАПЫЛЕНИЯ НАНОПЛЕНОК ОЛОВА С ПОМОЩЬЮ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

М. П. Патапович¹, Н. Х. Чинь², М. А. Малец¹, Н. А. Лапцевич¹

¹⁾ Учреждение Образования «Белорусская государственная академия связи», ул. Ф.Скорины, 8/2, 220076 Минск, Беларусь, e-mail: mpetpat@mail.ru

²⁾ Vinh University, Vinh, Vietnam

Изучена возможность напыления нанопленок, содержащих в своем составе олово, на различных видах поверхностей (металл, стекло) при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень в атмосфере воздуха. Эксперименты проводились с помощью лазерного двухимпульсного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра LSS-1. Достоинствами импульсного лазерного напыления как метода получения кластеров, фракталов являются: универсальность по отношению к материалу, возможность исключения посторонних примесей, гибкость метода, возможность контроля образования пленочных структур.

Выполненные спектроскопические исследования лазерной плазмы, образованной при воздействии двух последовательных импульсов на мишень, иллюстрируют развитие методов получения нанокластеров различных химических элементов. Данным способом можно получать нанопленки не только чистых металлов, но и композици-

онных сплавов. Показана возможность напыления нанопленок для создания газочувствительных сенсоров.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия; сдвоенные лазерные импульсы; лазерная плазма; лазерная абляция; наноконплексы; напыление тонких пленок.

STUDYING THE POSSIBILITY OF DEPOSITION OF TIN NANOFILMS USING DOUBLE LASER PULSES

M. P. Patapovich¹, N. H. Trinh², M. A. Malets¹, N. A. Laptsevich¹

¹*Belarusian State Academy of Communications, st. F. Skarina, 8/2, 220076, Minsk, Belarus*

²*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

Corresponding author: M. P. Patapovich (mpetpat@mail.ru)

The possibility of deposition of nanofilms containing tin in their composition on various types of surfaces (metal, glass) under the action of dual laser pulses on a target in an air atmosphere has been studied. The experiments were carried out using a laser two-pulse multichannel atomic emission spectrometer LSS-1. The advantages of pulsed laser deposition as a method for producing clusters and fractals are: versatility in relation to the material, the ability to exclude impurities, the flexibility of the method, and the ability to control the formation of film structures.

The performed spectroscopic studies of laser plasma formed by the action of two successive pulses on a target illustrate the development of methods for obtaining nanoclusters of various chemical elements. This method can be used to obtain nanofilms of not only pure metals, but also composite alloys. The possibility of obtaining nanofilms for creating-gas-sensitive sensors is shown.

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

ВВЕДЕНИЕ

Для создания материалов, обладающих уникальными свойствами, необходимо изучить особенности в них входящих металлов и соединений, например, медь и ее сплавы (латуни, бронзы), оксиды полупроводниковых материалов [1]. В частности, оксид цинка привлекает внимание исследователей в связи с обширной сферой возможных применений, так как материалы на его основе могут быть использованы в качестве компонентов газовых сенсоров, катализаторов, люминесцентных материалов, светоизлучающих диодов [2–4]. Кроме того, оксиды полупроводниковых материалов характеризуются рядом уникальных свойств, таких как высокая чувствительность к составу газовой фазы, каталитическая активность, высокая реакционная способность поверхности. Создать тонкие слои оксида цинка можно с помощью как физических, так и химических методов. Латуни, имеющие двухкомпонентную основу, широко применяются в промышленности, причем используются в основном многокомпонентные латуни, в которых содержатся так называемые «третьи» элементы, существенно изменяющие характеристики исходного сплава [1].

Что касается олова, то его применение имеет несколько основных направлений. Например, благодаря своей нетоксичности и стойкости к коррозии в среде органических солей и кислот, данный металл получил распространение в пищевой промыш-

ленности. Его можно нанести в виде покрытия на различные изделия, имеющие контакт с продуктами питания. Так как олово защищает медь от негативного действия серы, содержащейся в резиновой изоляции, им покрывают медные жилы проводов. Наконец, для соединения элементов в производстве электронных приборов применяется пайка, и олово используется в качестве припоя. К тому же, олово является составляющей большого количества сплавов с медью, цинком, сурьмой. Этот металл также входит в состав нанопленок, которые требуются для развития микроэлектроники. Поэтому изучение способов формирования стабильных наноструктур имеет как фундаментальное, так и прикладное значение.

Одним из основных инструментов современных технологий, который расширяет круг материалов, позволяющих совершенствовать устройства квантовой электроники, является техника импульсного лазерного напыления. Достоинствам данного метода можно считать: его универсальность по отношению к материалу, возможность исключить наличие посторонних примесей, гибкость метода, возможность контроля роста пленочных структур [1–4]. Так как частицы в лазерной плазме обладают высокой энергией, то температура кристаллизации пленок оказывается ниже по сравнению с другими методами, вследствие чего существенно упрощается технология введения легирующих добавок.

Развитие технологии импульсного лазерного напыления невозможно без разработки новых методик. Кроме того, большое практическое значение имеют физические способы получения многокомпонентных порошков. В этом случае образование частиц происходит в неравновесных условиях, когда сдвоенные лазерные импульсы, характеризующиеся высокими давлением и температурой, воздействуют на сплавы, содержащие в себе различные соединения металлов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Метод двухимпульсного лазерного воздействия на мишень при различных параметрах проведения эксперимента (энергии накачки, параметра расфокусировки) позволяет одновременно как проводить спектральный анализ, так и управлять составом плазмы [5–6], направляемой на подложку. Характер данного метода даёт более высокую плотность частиц в факеле, что позволяет равномернее напылять необходимые нанопленки.



Изображение нанопленки олова на металлической поверхности

Применяемый в работе подход основан на использовании сдвоенных лазерных импульсов для распыления мишеней, содержащих требуемые металлы.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1, который включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между сдвоенными импульсами [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс напыления нанопленки олова на поверхность металла проводился серией сдвоенных лазерных импульсов, действующих на мишень, установленную под углом 25 градусов к падающему излучению. Энергия каждого импульса излучения равнялась примерно 35 мДж, а временной интервал между импульсами составлял 10 мкс. Изображение полученной нанопленки приведено на рисунке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтез тонкопленочных металлических покрытий показал, что использование сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок на металл непосредственно в воздухе. Это позволяет снизить негативное воздействие окружающей среды на процессы осаждения, такие как торможение осаждаемых частиц и внедрение атмосферных газов в объем пленки. Полученные нанопленки в дальнейшем могут быть использованы для создания газочувствительных сенсоров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Jagadish, C. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures.* / eds C. Jagadish, S. J. Pearton. - Amsterdam, Elsevier, 2006. - 589 p.
2. Крастева, Л.К. Синтез и характеристика наноструктурированных слоев оксида цинка для сенсорики. //Л.К. Крастева, Д.Ц. Димитров, К.И. Папазова, Н.К. Николаев, Т.В. Пешкова, В.А. Мошников, И.Е. Грачева, С.С. Карпова, Н.В. Канева. // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, вып. 4. – С.564–569.
3. Shukla, G. ZnO/MgZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates by pulsed laser deposition technique. // J. Phys. D Appl. Phys. – 2009.- V.42. - P. 75–105.
4. Urban, B. E. Optimization of nonlinear optical properties of ZnO micro and nanocrystals for biophotonics. /B. E. Urban, J. Lin, O. Kumar, K. Senthilkumar, Y. Fujita, and A. Neogi.// Opt. Mater. Express. – 2011. – V. 1. P. 658–669.
5. Жерихин, А.Н. Лазерное напыление тонких пленок. / А.Н. Жерихин. //Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. - М. ВИНТИ. 1990. – 107 с.
6. Анисимов, С.И. Избранные задачи теории лазерной абляции. / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук. //УФН. - 2002. - Т.172, №3. – С.301-333.
7. Баззал, Х. Исследование влияния формы канала на процессы образования нанокластеров AlN и AlO в плазме при воздействии серий сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень в воздушной атмосфере / Баззал Х., Е.С. Воропай, А.П. Зажогин, М.П. Патапович // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 57–64.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ ОРФОЛОГИЮ И СТРУКТУРУ а-С ПОКРЫТИЙ

Д. Г. Пилипцов¹, А. В. Рогачев¹, С. Ю. Чепкасов², К. А. Саховский¹

¹) УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», ул. Советская 102, 246003, Гомель, Беларусь, e-mail: piliptsov@gsu.by

²) Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 1, 630090, Новосибирск, Россия, e-mail: sergey@post.nsu.ru

Определено влияние магнитных полей, возникающих при прохождении импульса тока разряда через свободновисящий фильтр, включенный в разрядный контур испарителя на эффективность разделение ионной и нейтральной компонент потока углеродной плазмы, образующейся при различных энергетических режимах работы испарителя, а также установлены особенности формирования поверхностной морфологии и структуры осажденных при различных режимах сепарации.

Ключевые слова: углеродные покрытия; сепарация; шероховатость; структура.

INFLUENCE OF ELECTROMAGNETIC SEPARATION ON THE SURFACE MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF a-C COATINGS

D. G. Pilipstov¹, A. V. Rogachev¹, S. Y. Chepkasov², K. A. Sakhovskiy¹

¹) EI "Francysk Skorina Gomel State University", Sovetskaya str.102, 246003, Gomel, Belarus

²) Physical Department, Novosibirsk State University, Pirogova str. 1, 630090, Novosibirsk, Russia

Corresponding author: D. G. Pilipstov (pilipstov@gsu.by)

The influence of magnetic fields arising from the passage of a discharge current pulse through a free-hanging filter included in the discharge circuit of the evaporator on the efficiency of separation of the ionic and neutral components of the carbon plasma flow formed under various energy modes of operation of the evaporator is determined, and the features of the formation of the surface morphology and structure of the deposited different modes of separation of carbon coatings.

Key words: carbon coatings; separation; roughness; structure.

ВВЕДЕНИЕ

Покрытия на основе аморфного углерода (а-С) нашли широкое применение в различных областях машиностроения, электроники и оптики [1, 2, 3]. Наличие высокой износостойкости и оптической прозрачности в ИК диапазоне, позволяют использовать (а-С) покрытия для защиты поверхности элементов оптического назначения, однако высокая шероховатость и наличие макрочастиц в объёме и на поверхности покрытия не позволяют обеспечить поверхностную изотропию оптических свойств покрытий, осаждаемых из импульсных потоков. В потоке углерода присутствуют макрочастицы микронного размера, представляющие собой агломераты микрочастиц графита, а также заряженные атомные частицы и заметное количество частиц материала катода в виде нейтральных и заряженных нанокластеров и капельных образо-

ваний, имеющие поперечные размеры до нескольких микрон и возникающие за счет эрозии катода при распылении его импульсным дуговым разрядом. Это существенно снижает эксплуатационные свойства осаждаемых покрытий. Наиболее эффективным способом разделения ионной и капельной компонент является использование устройств, позволяющих осуществить фильтрацию потоков, за счет различного влияния внешних электрических или магнитных полей на заряженную (ионную) и нейтральную (капельную) компоненты потока [4]. Для разделения компонент потока углеродной плазмы применяют различные по своей геометрии электромагнитные фильтры, расположенные как снаружи вакуумной камеры, так и внутри [4, 5]. Фильтры, расположенные внутри вакуумной камеры, выполненные в виде части тора и позволяющие повернуть плазменный поток на 90 градусов, характеризуются высокой эффективностью работы и разделения потока. Улавливание макрочастиц затруднено для некоторых катодных материалов, таких как углерод, потому что макрочастицы имеют тенденцию упруго отражаться от поверхностей [5, 7]. Проблема отражения частиц от поверхности решается использованием свободновисящих фильтрами с открытой архитектурой, в которых упругие свойства макрочастиц используются для их отражения от элементов фильтра и выхода их из области переноса плазмы. Отраженные частицы загрязняют объем камеры, в котором находится открытый фильтр, но с использованием дополнительных экранов возможно их локализовать в области, где отсутствуют подложки.

Фильтры открытой архитектуры не имеют изолированного, механически отделённого от объёма камеры канала и представляют некоторое количества витков катушки магнитного поля (соленоида) [4–6]. Частицы могут либо покидать фильтр через отверстия между витками катушки возбуждения, либо прилипнуть к виткам.

Проходящий через соленоид ток должен иметь достаточно высокие значения ток для формирования магнитного поля, при этом достаточно небольшое количество витков, чтобы уменьшить явление самоиндукции и изменить параметры разрядного тока. Существуют различные способы электрического подключения соленоида и формирования в нем магнитного поля, но на наш взгляд самым удобным и экономически выгодным является его включение в разрядную цепь блока питания.

Целью данной работы является изучение работы плазменного фильтра с открытой геометрией, расположенного внутри вакуумной камеры и выполненного в виде части тора, позволяющего повернуть импульсный плазменный поток на 90 градусов, а также оценка его эффективности и рассмотрение возможности использовать такой фильтр для нанесения а-С покрытий более высокого качества в сравнении с отсутствием сепарации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для осаждения а-С покрытий использовался импульсный вакуумно-дуговой метод. Углеродная плазма генерировалась из области катодных пятен, возникающих на торце графитового катода в результате развития сильноточного импульсного вакуумно-дугового разряда между графитовым катодом и кольцевым анодом. Осаждение покрытий проводили при остаточном давлении $5,7 \cdot 10^{-3}$ Па. Покрытия осаждали на полированные подложки, изготовленные из монокристалла кремния с ориентацией (111), находящиеся при температуре 23 °С. Отличительной особенностью данного соленоида является его включение в электрическую схему блока питания импульсного генератора углеродной плазмы, при этом возникающее в соленоиде транспортирующее

шее поле является импульсным и возникает в момент импульсного разряда. Геометрически фильтр выполнен в виде части тора с внутренним диаметром 95 мм и длиной 380 мм. Схема эксперимента представлена на рисунке 1.

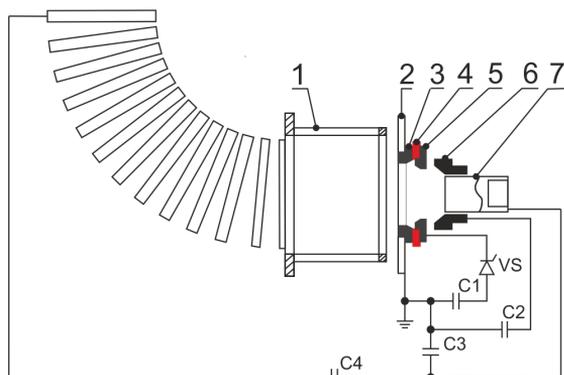


Рисунок 1. Схема осаждения углеродных покрытий.

- 1 – анодный узел с фильтром; 2 – дополнительный анод;
- 3 – графитовое кольцо; 4 – изолирующая керамика;
- 5 – поджигающий электрод из графита;
- 6 – электрод поджига; 7 – катод из графита

Для определения зависимости формирования структуры покрытий от условий осаждения, в частности напряжения разряда, которое определяет плотность и энергию частиц в потоке плазмы, а также появление макрочастиц в потоке, приводящих к изменению поверхностной морфологии были осаждены покрытия при различном напряжении разряда от 200 до 450 В (рисунок 1.) Частота следования импульсов разряда составляла 5 Гц, а их количество – 1000 импульсов.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света с использованием спектрометра Senterra (Bruker) изучена структура покрытий. Спектры возбуждались лазерным излучением с длиной волны 532 нм и мощностью 10 мВт. Спектры снимались в диапазоне волновых чисел от 1050 до 1900 см^{-1} . Морфологию поверхности покрытий изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режимах измерения топографии и фазового контраста с участка поверхности площадью $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ с использованием прибора Solver-PRO P47 (NT-MDT, Россия). В полуконтактном режиме исследованы морфологические и относительные механические характеристики поверхности. В результате последующей математической обработки трехмерного изображения рельефа определены параметры шероховатости поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получены зависимости толщины а-С покрытий, осажденных при различных энергетических режимах работы испарителя, оснащенного свободновисящим фильтром, изготовленным в виде четверти тора и включенного в разрядную цепь испарителя. Возникающее в сепараторе магнитное поле зависит от напряжения разряда. Установлено снижение толщины покрытий при осаждении из сепарированного потока. Изменение толщины покрытий зависит от напряжения разряда (рисунок 2).

На основании изменения толщины покрытий и поверхностной шероховатости RMS (рисунок 3) полученных покрытий определена эффективность работы сепаратора потока при различных энергетических режимах генерации углеродной плазмы. Видно (рисунок 3), что сепаратор снижает поверхностную шероховатость, в сравнении с покрытиями осажденными без сепарации. Определено оптимальное напряжение разряда (300 и 350 В), при которых формируется поверхность с минимальной шероховатостью.

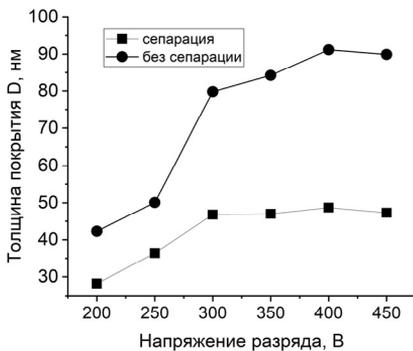


Рисунок 2. Зависимость толщины а-С покрытий от напряжения разряда

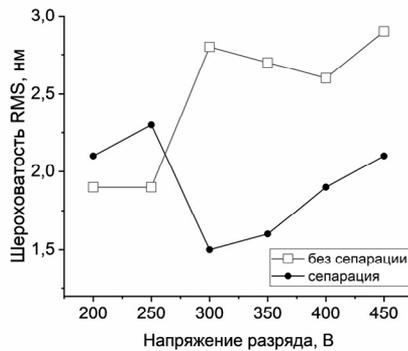


Рисунок 3. Зависимость шероховатости RMS от напряжения разряда для а-С покрытий

Анализ данных КР спектроскопии показал особенности формирования структуры покрытий, осажденных при различных параметрах магнитного поля сепарирующей системы. Установлено, что при напряжении разряда 300 В и 350 В формируются покрытия с высоким содержанием атомов углерода с sp^3 связями. При напряжении разряда 200 и 250 В количество sp^3 гибридинизированных связей значительно меньше (рисунок 4).

С ростом напряжения разряда наблюдается рост разупорядоченности структуры, что совместно со снижением отношения I_D/I_G указывает на увеличении sp^3 связей в покрытии.

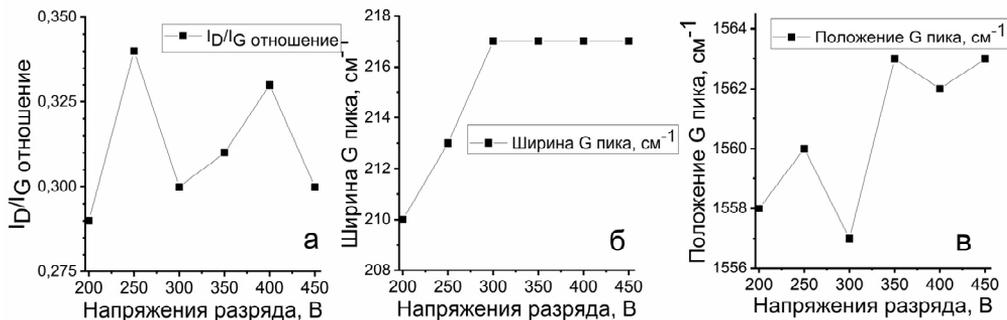


Рисунок 4. Параметры КР спектров а-С покрытий, осажденных из сепарированных потоков

Из рисунка 4 можно сделать вывод, что при низких напряжениях разряда до 250 В величина отношения I_D/I_G достигает максимальных значений, что указывает на высокую концентрацию ароматических колец. С ростом напряжения до 300 В происходит резкое снижение отношения I_D/I_G до минимальных значений и при дальнейшем увеличении напряжения разряда (более 300 В) происходит рост I_D/I_G отношения, что

указывает на незначительное увеличение ароматических колец в структуре покрытий.

Известно [3], что смещение положения G пика в сторону больших волновых чисел происходит тогда, когда размер Csp^2 кластеров углерода уменьшается, а их количество и упорядоченность возрастают, что свидетельствует о снижении отношения sp^3/sp^2 . Установлено, что с ростом напряжения разряда происходит смещение пика G в направлении более высоких волновых чисел, при этом можно сказать что при напряжении разряда равном 300 В значения положения пика G являются минимальными, что указывает на рост разупорядоченности, и, соответственно, рост sp^3 фазы в покрытии. При напряжении разряда менее 300 В формируется графитоподобная структура [3].

Также известно, что значения FWHM (G) пика являются основным параметром, характеризующим структурный беспорядок, и определяются искажением угла связей между атомами углерода. Установленная зависимость FWHM (G) от напряжения разряда (рисунок 4б) указывает на то, что при напряжении разряда 300 В наблюдается высокая степень разупорядоченности структуры с последующим ее снижением с ростом напряжения разряда.

Соответственно, можно сделать вывод, что напряжение разряда 300 В и 350 В являются оптимальными, поскольку содержание sp^3 атомов углерода велико и при этом наблюдается высокая степень разупорядоченности структуры [3, 4, 5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены зависимости толщины а-С покрытий, осажденных при различных энергетических режимах работы испарителя. На основании изменения толщины покрытий, а также анализа зависимостей поверхностной шероховатости RMS полученных покрытий определена эффективность работы сепаратора потока при различных энергетических режимах генерации углеродной плазмы. Показано, что эффективность работы сепаратора зависит от напряжения разряда, которое определяет ток разряда и соответственно величину магнитного поля сепаратора. Анализ данных КР спектроскопии показал особенности формирования структуры покрытий, осажденных при различных параметрах магнитного поля сепарирующей системы. Можно сделать вывод, что напряжение разряда 300 В и 350 В являются оптимальным, при таких начальных напряжениях разряда формируется покрытия с высоким содержанием атомов углерода с sp^3 связями. При напряжении разряда 200 и 250 В, согласно результатам анализа данных КР спектроскопии, количество sp^3 гибридных связей значительно меньше. С ростом напряжения разряда наблюдается рост разупорядоченности структуры, что совместно со снижением отношения I_D/I_G указывает на увеличение sp^3 связей в покрытии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 3.1.3 НИР №2). Авторы выражают благодарность ЦКП «ВТАН» НГУ за выполненные измерения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Композиционные углеродные покрытия, осажденные из импульсной катодной плазмы / под ред. А.В.Рогачева – Москва: Радиотехника, 2020. – 283 с.
2. Исследование структуры и механических свойств пленок тетраэдрального аморфного углерода, осажденных с помощью импульсного катодно-дугового источника при различных расстоя-

- ниях между источником и подложкой./ С. Ю. Чепкасов и [и др] // Сибирский физический журнал. –2018. –Т.13, № 3. –С .55–60.
3. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // Mater. Sci. Eng. R – 2002, – Vol. 37. – P. 129–281.
 4. Boxman, R. L. Macroparticle contamination in cathodic arc coatings: Generation, transport, and control /R. L. Boxman, S. Goldsmith // Surf. Coat. Technol.– 1992.–V. 52.– P. 39–50.
 5. Anders, A. Approaches to rid cathodic arc plasma of macro- and nanoparticles: A review. / A. Anders // Surf. Coat. Technol.– 1999.–Vol. 120-121.–P. 319–330.
 6. Handbook of Vacuum Arc Science and Technology. / Ed. by R.L. Boxman, D.M. Sanders, Ph.J. Martin. – NJ:Noyes Publications, Park Ridge, 1995.–742 p.
 7. Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition/ Ed. by A. Anders John.– New York: Wiley, 2000.– 736 p.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТРАНЗИСТОРНОЙ СТРУКТУРЫ С ДВУМЕРНЫМ КАНАЛОМ

Д. А. Подрябинкин, В. В. Мельникова, А. Л. Данилюк

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

Рассмотрено влияние на электрофизические параметры транзисторной структуры с двумерным полупроводниковым каналом ширины запрещенной зоны материала канала, емкости подзатворного диэлектрика, емкости интерфейсных состояний в зависимости от потенциала полевого электрода. Установлены закономерности, характеризующие взаимосвязи между электрофизическими параметрами транзисторной структуры с двумерным полупроводниковым каналом.

Ключевые слова: двумерный полупроводник; транзисторная структура; электрохимический потенциал; квантовая емкость; взаимосвязь параметров.

INTERRELATION OF THE ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF A TRANSISTOR STRUCTURE WITH A TWO-DIMENSIONAL CHANNEL

D. A. Podryabinkin, V. V. Melnikova, A. L. Danilyuk

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P.Browka, 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: D. A. Podryabinkin (podryabinkin@bsiur.by)*

The effect of the electrical parameters of a transistor structure with a two-dimensional semiconductor channel on the band gap of the channel material, the capacitance of the gate dielectric, and the capacitance of interface states is considered depending on the field electrode potential. Regularities that characterize the relationship between the electrophysical parameters of a transistor structure with a two-dimensional semiconductor channel were established.

Key words: two-dimensional semiconductor; transistor structure; electrochemical potential; quantum capacitance; interrelation between parameters.

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень технологий позволяет получать двумерные полупроводниковые кристаллы и формировать транзисторные структуры на их основе, хотя на этом пути еще предстоит решить ряд проблем. Наряду с неоспоримыми преимуществами, использование двумерных полупроводников в твердотельной электронике имеет ряд нерешенных проблем, связанных с режимами их функционирования, так как электрические характеристики таких приборов существенно зависят от ряда электрофизических параметров самой транзисторной структуры и входящих в нее материалов. Существенное влияние на электрические характеристики транзистора с двумерным полупроводниковым каналом оказывает толщины и материалы диэлектрических слоев, свойства подложки и интерфейсов. Эти факторы определяют такие важные электрофизические параметры как электрохимический потенциал носителей заряда, их концентрации, заряд канала, квантовая емкость C_Q , емкость канала C_{CH} и емкость затвора C_G . Указанные параметры обуславливают передаточные и выходные электрические характеристики транзистора с двумерным полупроводниковым каналом, его крутизну и коэффициент усиления по напряжению [1]. Поэтому наряду с совершенствованием технологии получения транзисторов с двумерными полупроводниковыми каналами также актуальным является исследование режимов их функционирования, особенно с точки зрения влияния на них электрофизических параметров самой структуры. Таким образом, моделирование электрофизических параметров транзисторной структуры с двумерным полупроводником, а также исследование влияния указанных параметров на основные электрические характеристики такой транзисторной структуры является актуальным.

Целью работы является определение взаимосвязи электрохимического потенциала, концентрации носителей заряда, квантовой емкости, емкости канала и затвора с потенциалом полевого электрода, емкостью подзатворного диэлектрика, емкостью состояний на интерфейсах транзисторной структуры.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим полевою транзисторную структуру с двумерным полупроводниковым каналом и полевым электродом (затвором), отделенным диэлектриком. В качестве материала двумерного полупроводникового канала могут использоваться дихалькогениды переходных металлов: MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , WSe_2 , $ZrSe_2$, $HfSe_2$, $PtTe_2$ [2]. Концентрация электронов на единицу площади двумерного полупроводника имеет вид

$$n_e(\mu) = \int_{E_c}^{\infty} D(E) f(E - \mu) dE, \quad (1)$$

где плотность состояний [3]

$$D(E) = \left(\frac{4\pi m_e}{h^2} \right) \sum_n H(E - E_n). \quad (2)$$

Здесь H – функция Хэвисайда, m_e – эффективная масса электронов, E_n энергия n^{th} -подзоны (основной вклад в концентрацию носителей заряда вносит основное состояние с $n = 0$), E_c – энергия минимума зоны проводимости, h постоянная Планка, μ – электрохимический потенциал, f – функция Ферми-Дирака. Для концентрации дырок n_h записывается аналогичное выражение. Связь между концентрацией носителей заряда в канале, электрохимическим потенциалом μ , концентрацией носителей, емкостью

подзатворного диэлектрика и емкостью интерфейсных состояний самосогласованно определяется уравнением электростатики [4]:

$$qV_G = \mu \left(1 + \frac{C_{it}}{C_{ox}} \right) + \frac{q^2 n_s(\mu)}{C_{ox}}, \quad (3)$$

где V_G – потенциал полевого электрода, $n_s = n_e - n_h$, C_{ox} – удельная емкость подзатворного диэлектрика, q – элементарный заряд, C_{it} – удельная ёмкость интерфейсных состояний, величину которой в рассматриваемом случае двумерного канала определяется положительно заряженными дефектами в материале диэлектрика.

Система уравнений (1)–(3) самосогласованным образом определяет зависимости концентрации носителей заряда и электрохимического потенциала от потенциала полевого электрода V_G , а также емкости диэлектрика и емкости интерфейсных состояний. В конечном итоге она определяет самосогласованную взаимосвязь всех электрофизических параметров транзисторной структуры с двумерным каналом.

Для построения эквивалентных (электрических) схем транзисторов с двумерным полупроводниковым каналом определяют емкость исток-затвор C_G (емкость затвора) и емкость канала C_{CH} . Отсутствие обеднённой области, существующей в традиционных кремниевых МОП-структурах, ведёт к уменьшению паразитных параметров. На низких частотах ёмкости затвора и канала могут быть определены следующим образом [4]:

$$C_G = \frac{d(n_s + N_t)}{dV_G} = \frac{C_Q + C_{it}}{1 + (C_Q + C_{it})/C_{ox}}, \quad (4)$$

$$C_{CH} = \frac{d(n_e + n_h)}{dV_G} = \frac{C_Q}{1 + (C_Q + C_{it})/C_{ox}}, \quad (5)$$

где $C_Q = q (dn_s/d\mu)$ – квантовая емкость. Отличительной чертой транзистора с двумерным каналом является важная роль квантовой ёмкости, связанной с видом энергетической зависимости плотности состояний в двумерном полупроводнике.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Используемые численные значения параметров транзисторной структуры при проведении расчетов: ширина запрещенной зоны двумерного полупроводника, E_g $E_g = 0,26 - 0,65$ эВ, удельная емкость подзатворного диэлектрика $(0,03-4)10^{-3}$ Ф/м², удельная емкость $C_{it} = (1-5)10^{-3}$ Ф/м², потенциал полевого электрода $V_G = 0-5$ В, эффективная масса электронов $(0,45-0,56)m_0$. Рассчитаны зависимости электрохимического потенциала канала μ , концентрации электронов, квантовой емкости, емкости затвора и канала от потенциала полевого электрода V_G при различных значениях ширины запрещенной зоны E_g емкости подзатворного диэлектрика C_{ox} , емкости C_{it} . Для расчетов рассматриваем только область концентраций электронов, соответствующих $V_G > 0$, $n_e \gg n_h$.

Результаты расчетов показали, что с ростом потенциала полевого электрода величина электрохимического потенциала монотонно возрастает, причем можно выделить две характерные области: резкий подъем и сравнительно медленный рост. При больших V_G , когда $n_e(\mu)$ выходит на насыщение, величина μ становится прямо про-

порциональной потенциалу V_G с коэффициентом $(1+C_{it}/C_{ox})^{-1}$. На рис.1 приведены зависимости заряда канала от электрохимического потенциала $Q(\mu)$. Как можно видеть они сдвигаются по оси μ с ростом ширины запрещенной зоны. Результаты расчета величины удельной квантовой емкости канала C_Q показали, что ее величина при $V_G = 5$ В достигает значений $0,25 \text{ Ф/м}^2$ при $C_{ox} = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ Ф/м}^2$ и $C_{it}=10^{-3} \text{ Ф/м}^2$. Рост ширины запрещенной зоны, уменьшение удельной емкости подзатворного диэлектрика и увеличение емкости C_{it} приводит к уменьшению величины C_Q . Наибольшее влияние оказывает емкость C_{ox} , E_g и емкость C_{it} оказывают существенно меньшее влияние на C_Q .

Получены зависимости, характеризующие взаимосвязь квантовой емкости и заряда канала, $C_Q(Q)$. При варьировании ширины запрещенной зоны, емкостей C_{ox} и C_{it} эти зависимости $C_Q(Q)$ вырождаются в одну кривую (стягиваются в одну зависимость), рис. 2. Вырожденная зависимость $C_Q(Q)$ ограничивается максимальными величинами C_{Qmax} . Значения C_{Qmax} определяются соотношениями величин C_{ox} , C_{it} , E_g . Такое поведение зависимости $C_Q(Q)$ можно объяснить наличием в данном случае синхронного изменения заряда канала и его электрохимического потенциала при варьировании C_{ox} , C_{it} , E_g . Такая синхронность обуславливается наличием самосогласования концентрации носителей заряда и электрохимического потенциала из-за условия электронейтральности транзисторной структуры.

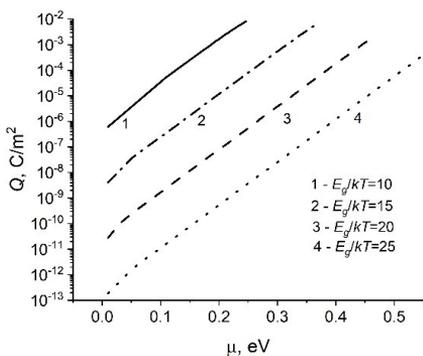


Рисунок 1. Зависимость заряда канала из двумерного кристалла от его электрохимического потенциала при различных E_g

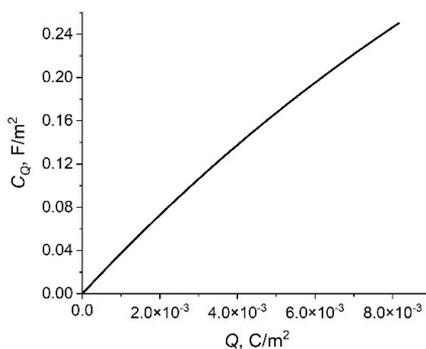


Рисунок 2. Зависимость квантовой емкости транзисторной структуры с каналом из двумерного кристалла от заряда канала

Результаты моделирования емкости затвора и канала при различной ширине запрещенной зоны показали следующее. С ростом V_G емкости C_G и C_{CH} выходят на насыщение, существенно зависящее от C_{ox} и слабо от C_{it} . Зависимость $C_G(V_G)$ характеризуется наличием двух полков с минимальным и максимальным значениями, разделенных областью быстрого роста. Влияние ширины запрещенной зоны состоит в сдвиге переходной области по оси V_G на $0,5-0,7$ В с ростом E_g . Рост C_{ox} в 2 раза ведет к росту C_G в области насыщения также в два раза, а в области минимума в $1,36-$

1,9 раза в зависимости от E_g . Рост емкости C_{it} в 5 раз ведет только к росту минимума C_G на 20% и к сдвигу зависимости $C_G(V_G)$ по оси V_G примерно на 1 В.

Поведение $C_{CH}(V_G)$ аналогично зависимости $C_G(V_G)$. Отличие состоит в отсутствии полки с минимальным значением, т.е. $C_{CH}(V_G)$ характеризуется только областью насыщения. Полученные зависимости, характеризующие взаимосвязь емкости затвора и заряда канала, приведены на рис. 3.

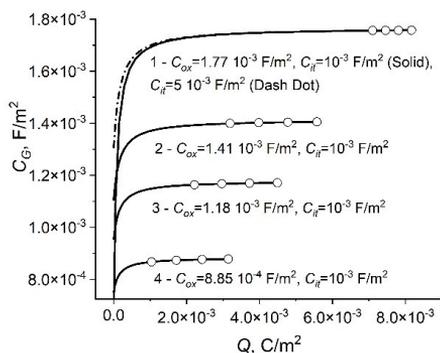


Рисунок 3. Емкость затвора в зависимости от заряда канала при различных емкостях подзатворного диэлектрика и интерфейса. Символами отмечены максимальные значения C_G в зависимости от E_g

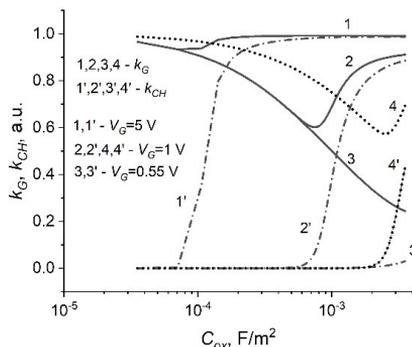


Рисунок 4. Зависимости отношений k_G и k_{CH} от емкости подзатворного диэлектрика:
1, 1', 2, 2', 3', 3' - $C_{it} = 10^{-3} \text{ Ф/м}^2$,
4, 4' - $C_{it} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Ф/м}^2$

При варьировании ширины запрещенной зоны и постоянных значениях C_{ox} и C_{it} они также вырождаются в одну кривую (стягиваются в одну зависимость), характеризующую наличием насыщения. В области насыщения емкость $C_G \approx C_{ox}$. Емкость C_{it} не влияет на насыщение, а только на начальный участок зависимости $C_G(Q)$, рис.3. Аналогичные зависимости характерны и для $C_{CH}(Q)$.

Получены соотношения $k_G = C_G/C_{ox}$ и $k_{CH} = C_{CH}/C_{ox}$ в зависимости от C_{ox} при варьировании значений V_G , E_g , C_{it} , рис. 4. Установлено, что с ростом C_{ox} , k_{CH} растет, стремясь к k_G при больших C_{ox} . При этом зависимости $k_G(C_{ox})$ немонотонные с наличием минимума при некотором значении C_{ox} , который проявляется сильнее при меньших потенциалах полевого электрода. Минимум отношения k_G связан с нелинейностью зависимости $C_G(C_{ox})$ и обусловлен влиянием квантовой емкости.

Отмеченные выше закономерности $\mu(V_G)$ определяются ограничением роста заряда канала с увеличением электрохимического потенциала μ , рост которого также ограничен величиной потенциала полевого электрода и соотношением емкостей C_{it}/C_{ox} . Последняя причина связана с тем, что разность зарядов полевого электрода и канала, регулируемая потенциалом V_G , определяется электрохимическим потенциалом канала. Это приводит к взаимосвязи зарядов полевого электрода и канала через электрохимический потенциал. Таким образом, электрохимический потенциал выполняет двойную роль – управляет зарядом канала в соответствии со статистикой Ферми-Дирака и регулирует зарядовый баланс структуры через условие электронейтральности. Влияние ширины запрещенной зоны состоит в уменьшении концентрации элек-

тронов в канале, т.е. уменьшении его заряда, что и приводит к соответствующему росту электрохимического потенциала при прочих равных условиях.

Этими же причинами объясняются и полученные закономерности взаимосвязи квантовой емкости и заряда канала. Вырождение зависимостей квантовой емкости от заряда канала при варьировании ширины запрещенной зоны, емкости подзатворного диэлектрика и емкости интерфейса говорит о наличии в рассматриваемой системе полной компенсации снижения заряда канала с увеличением E_g за счет роста химического потенциала. Таким образом, зависимость квантовой емкости от заряда канала отражает наличие в системе самосогласованного изменения электрофизических параметров. Влияние емкости подзатворного диэлектрика и емкости интерфейса состоит в изменении зарядового баланса структуры.

Использование полученных взаимосвязей электрофизических параметров при моделировании транзисторных структур с каналами из двумерных кристаллов позволяет выявить особенности токопереноса в них и повысить эффективность функционирования таких приборов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены взаимосвязи электрофизических параметров транзисторной структуры с каналом из двумерного полупроводника. Установлены закономерности влияния потенциала полевого электрода, ширины запрещенной зоны двумерного полупроводника, емкости подзатворного диэлектрика и емкости интерфейсных состояний на электрохимический потенциал и заряд канала, его квантовую емкость, емкость затвора и емкость канала. Показано, что квантовая емкость, емкость канала и емкость затвора при постоянных емкостях подзатворного диэлектрика и интерфейса определяются только зарядом канала и не зависят от ширины запрещенной зоны. Установлено, что отношения емкостей затвора и канала к емкости подзатворного диэлектрика носят нелинейный характер и существенно зависят от потенциала полевого электрода. Установленные взаимосвязи объясняются наличием синхронного изменения заряда канала и его электрохимического потенциала при изменении емкости подзатворного диэлектрика, емкости интерфейсных состояний и ширины запрещенной зоны двумерного полупроводника. Такая синхронность вызвана самосогласованием концентрации носителей заряда и электрохимического потенциала, обусловленного условием электронеutrальности транзисторной структуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Charge properties of the MOS transistor structure with the channel made from a two-dimensional crystal/ T.I. Makovskaya [et al.] // Russian Microelectronics. – 2020. – Vol.49, No.7. – P. 507–515.
2. Чернозатонский, Л.А. Квазидвумерные дихалькогениды переходных металлов: структура, синтез, свойства и применение / Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх // УФН. – 2018. – Т.188, №1. – С.3–30.
3. Jiménez, D. Drift-diffusion model for single layer transition metal dichalcogenide field-effect transistors / D. Jiménez // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol.101, Iss. 24. – P. 243501.
4. Zebrev, G.I. Graphene Field Effect Transistors: Diffusion-Drift Theory/ G.I. Zebrev // Physics and Applications of Graphene-Theory. Ed. by S. Mikhailov. – InTech, 2011. – P. 476–498.

РЕЛЯТИВИСТСКИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВБЛИЗИ ПАРЫ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ ПРОВОДНИКОВ СО СТАЦИОНАРНЫМ ТОКОМ

Н. А. Поклонский¹, И. А. Галимский², А. Т. Власов¹, С. А. Вырко¹

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь,
e-mail: poklonski@bsu.by*

²⁾ *НИИ Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь,
e-mail: ivan.galimsky@gmail.com*

Получена формула для релятивистского электрического потенциала вблизи пары параллельно расположенных квазиодномерных проводников электричества со стационарным током в зависимости от координаты детектора потенциала. Учтен вклад токоподводящих и токоотводящих электродов, которые присоединены к концам каждого проводника. Показано, что для двух проводников с противоположно направленными токами вклад электродов практически исчезает, и стационарный потенциал имеет чисто релятивистскую природу.

Ключевые слова: релятивистский электрический потенциал; пара квазиодномерных проводников; противоположно направленные токи.

RELATIVISTIC ELECTRIC POTENTIAL NEAR A PAIR OF QUASI-ONE-DIMENSIONAL CONDUCTORS WITH STATIONARY CURRENT

N. A. Poklonski¹, I. A. Halimski², A. T. Vlassov¹, S. A. Vyrko¹

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti Ave., 4, 220030, Minsk, Belarus*

²⁾ *Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Bobruiskaya str., 11,
220006, Minsk, Belarus*

Corresponding author: N. A. Poklonski (poklonski@bsu.by)

We obtain a formula for the relativistic electric potential near a pair of parallel quasi-one-dimensional conductors of electricity with a stationary current, depending on the coordinate of the detector of a potential. The contribution of current-carrying and current-removing electrodes, which are attached to the ends of each conductor, is taken into account. It is shown that for two conductors with oppositely directed currents, the contribution of the electrodes practically disappears, and the stationary potential has a purely relativistic nature.

Key words: relativistic electric field; pair of quasi-one-dimensional conductors; oppositely directed currents.

ВВЕДЕНИЕ

Из классической теории электромагнетизма известно, что стационарный электрический ток является источником стационарного магнитного поля [1–3]. В работе [4], однако, в рамках специальной теории относительности показано, что прямолинейный проводник конечной длины с возбужденным в нем стационарным током является также источником стационарного электрического поля. Это чисто релятивистский

эффект. В работах [4–7], где обсуждается релятивистский эффект в проводниках со стационарным током, не учитывается вклад в этот эффект электродов (катода и анода), в которых электроны движутся ускоренно.

Цель работы — вычислить релятивистский электрический потенциал в точке между двумя квазиодномерными проводниками со стационарным током, оценить вклады электрических контактов (электродов) к проводникам и обсудить следствия из полученных результатов.

Конфигурация исследуемой нами системы (рис. 1) выбрана так, чтобы уменьшить вклад контактов (электродов) в релятивистский электрический потенциал и регистрировать релятивистский потенциал самих проводников в вакууме. Рассматриваются два параллельных квазиодномерных проводника с электрическими контактами; стационарные токи в проводниках равны и противоположно направлены. К каждому из прямых квазиодномерных проводников длины L присоединены электроды длины ξ (в которых электроны последовательно ускоряются и замедляются). Для удобства расчетов проводники разбиты на участки и пронумерованы, их номера приведены в верхней части рисунка. Первый участок состоит из двух проводников с баллистическим дрейфом электронов. На этом участке скорость электронов постоянна и равна $v_1 = \beta c$, где $c = 299792458$ м/с — скорость света в вакууме. На втором участке вблизи катода электроны постепенно разгоняются от скорости v_2 до скорости v_1 , а вблизи анода на этом участке электроны постепенно замедляются от скорости v_1 до скорости v_2 . На третьем участке электроны движутся аналогичным образом. Четвертый участок в расчетах не учитывается, поскольку там электроны движутся с много меньшей дрейфовой скоростью, чем в первом участке (т. е. $v_2 \ll v_1$).

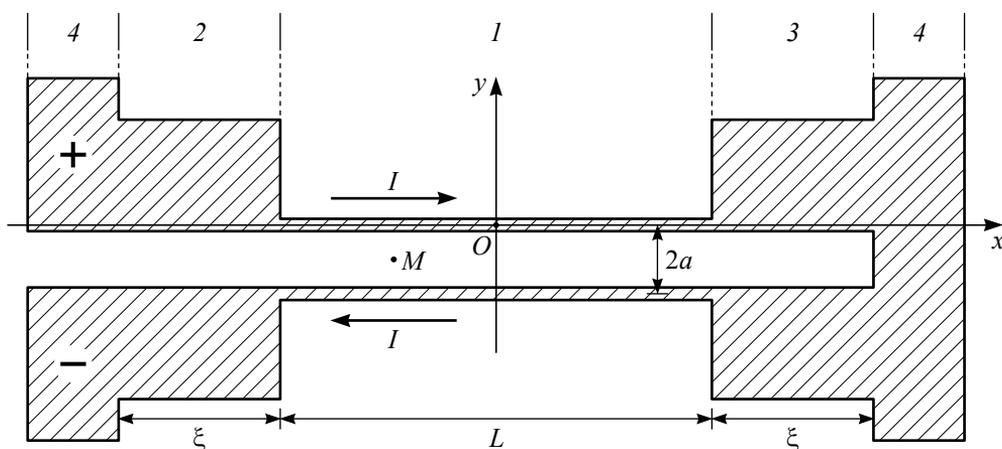


Рисунок 1. Конфигурация исследуемой системы на плоскости xu (M — точка наблюдения потенциала). Участок 1 состоит из двух квазиодномерных проводников (каждый длиной L) и расстоянием между центрами проводников $2a$ (в них электроны движутся с постоянной дрейфовой скоростью v_1 в направлении от катода « \leftarrow » к аноду « \rightarrow » в противоположных направлениях, обуславливая силу тока I). Участки 2 и 3 — электроды размера ξ , в которых электроны проводимости последовательно ускоряются и замедляются

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Вывод формулы и расчет релятивистского электрического потенциала φ основан на формуле потенциала Лиенара–Вихерта [1, 2]. Потенциал, создаваемый элементом тока интегрируется по проводнику, состоящему из верхней и нижней частей. В каждой точке проводника задана дрейфовая скорость электронов и их концентрация, проводник предполагается электрически нейтральным.

Вывод формулы для потенциала φ вначале проведем для одного проводника, а затем запишем формулу для двух проводников (потенциал подчиняется принципу суперпозиции).

Приведем краткую схему вывода формулы для потенциала.

1. Введем лабораторную систему отсчета S и семейство собственных систем отсчета $\{S'\}$ движущихся зарядов. Рассмотрим элемент заряда dq на участке проводника dx . Все электроны в dq имеют одинаковую дрейфовую скорость $v(x)$. Система отсчета S' выбирается с центром в точке P расположения заряда dq (так, чтобы электроны заряда dq были в ней неподвижны). Итак, точечный заряд $dq = \rho(x)s(x)dx$, находящийся в момент времени t_P в точке P с координатами $(ct_P, x_P, 0, 0)$, движется вдоль оси Ox со скоростью $v(x_P)$, зависящей от его положения x_P . В точке $M = (ct_M, x_M, y_M, z_M)$ в момент времени t_M измеряется потенциал $\varphi(x_M)$ электрического поля.

2. Поскольку в системе S' заряд dq неподвижен, электрический потенциал определяется кулоновской формулой $\varphi' = dq/4\pi\epsilon_0 r'$, где ϵ_0 — электрическая постоянная, r' — расстояние между источником P поля и приемником M (в системе S'). Применим преобразование Лоренца [8] к φ' и получим электрический потенциал в S : $\varphi = \gamma(x_P) dq/4\pi\epsilon_0 r'$, где $\gamma(x_P) = (1 - [v(x_P)]^2/c^2)^{-1/2}$.

3. Сила тока в проводнике равна $I = \rho(x_P)v(x_P)$, где P — точка проводника, в которой находится излучающий заряд $dq(x_P)$, дрейфовая скорость заряда $v(x_P)$ зависит только от его положения x_P в проводнике, $\rho(x_P)$ — линейная плотность заряда, равная $ns(x_P)$, $s(x_P)$ — поперечное сечение проводника [для участков 1, 2, 3 и 4 проводника выполняются соотношения: $s_1(x_P) \ll s_2(x_P) = s_3(x_P) < s_4(x_P)$; см. рис. 1], n — постоянная объемная плотность зарядов (отрицательных или положительных) на всех участках исследуемой системы. Теперь потенциал $d\varphi$ в системе S записывается так:

$$d\varphi = \frac{I}{4\pi\epsilon_0} \frac{\gamma dx_P}{v(x_P)r'}. \quad (1)$$

4. Используя преобразование Лоренца, выразим расстояние r' из (1) через величины в системе S :

$$r'(x_M, x_P) = (\gamma^2(v(x_P)) [(x_M - x_P) - v(x_P)((x_M - x_P)^2 + a^2)^{1/2}/c]^2 + a^2)^{1/2}, \quad (2)$$

где $a = |y_M|$ — расстояние от точки наблюдения M в плоскости xu до проводника, $2a$ — расстояние между проводниками электричества.

5. Полный электрический потенциал складывается из потенциала φ_+ неподвижных (положительных) зарядов ионных остовов и потенциала φ_- движущихся электронов проводимости. Для того, чтобы оценить потенциал всей системы, нужно проинтегрировать формулу (1) по отрезку $[-L/2 - \xi, L/2 + \xi]$. Полный потенциал запишется следующим образом:

$$\varphi(x_M) = \varphi_+(x_M) + \varphi_-(x_M),$$

$$\varphi_+(x_M) = \frac{I}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{dx_P}{v(x_P)r_+}, \quad \varphi_-(x_M) = -\frac{I}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\gamma(x_P) dx_P}{v(x_P)r'}, \quad (3)$$

где $r_+ = [(x_M - x_P)^2 + a^2]^{1/2}$ — расстояние для положительных зарядов, т. е. между неподвижным источником электрического потенциала и приемником (измерителем потенциала) в системе отсчета S . (Для вычисления релятивистского потенциала второго проводника используется сдвиг и поворот на угол π поля первого проводника.)

Чтобы оценить вклады каждого участка системы (ускоренного и равномерного движения), получим выражения для потенциала в относительных единицах. Выразим все длины в системе в единицах длины центральной части L , а все скорости — в единицах скорости света c . Тогда вклады положительных и отрицательных зарядов в безразмерный потенциал $\varphi(\eta_M) \cdot 4\pi c \epsilon_0 / I$ запишутся так:

$$\frac{4\pi c \epsilon_0}{I} \varphi_+(\eta_M) = \int_{\eta_1}^{\eta_2} \frac{d\eta_P}{v(\eta_P) [(\eta_M - \eta_P)^2 + k^2]^{1/2}}, \quad (4)$$

$$\frac{4\pi c \epsilon_0}{I} \varphi_-(\eta_M) = - \int_{\eta_1}^{\eta_2} \frac{\gamma(\eta_P) d\eta_P}{v(\eta_P) [\gamma^2(\eta_P) [(\eta_M - \eta_P) - v(\eta_P)((\eta_M - \eta_P)^2 + k^2)^{1/2}]^2 + k^2]^{1/2}}, \quad (5)$$

где η_1 и η_2 — пределы интегрирования (вдоль оси x); $\eta_M = x_M/L$, $\eta_P = x_P/L$, $k = a/L$, $v(\eta_P) = v(x_P)/c$ — безразмерные параметры.

Разложим теперь полный потенциал двух проводников электричества в относительных единицах в ряд по степеням β . Для противоположных токов разложение полного потенциала $\varphi(x_M/L)$ до членов второго порядка по β запишется следующим образом:

$$\frac{4\pi c \epsilon_0}{I} \varphi(x_M/L) = - \int_{\eta_1}^{\eta_2} \frac{2\beta(\eta_M - \eta_P)^2 v(\eta_P)}{[(\eta_M - \eta_P)^2 + k^2]^{3/2}} d\eta_P, \quad (6)$$

где $v(\eta_P) = v(x_P)/c$ — скорость электрона (в единицах c), которая учитывает наряду с баллистическим движением на участке 1 увеличение и уменьшение дрейфовой скорости электронов на участках 2 и 3 из-за изменении площади поперечного сечения проводников на этих участках.

РАСЧЕТ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим зависимость потенциала φ от геометрических параметров L , ξ и k (см. рис. 1).

Отметим, что при уменьшении β пропорционально уменьшается значение потенциала. Зависимость скорости зарядов от координаты x_P на участках 2 и 3 (рис. 1) выбиралась линейной (постоянное ускорение).

Зафиксируем значения $\beta = 0.001$, $k = 0.1$ и проведем расчеты потенциала φ по формуле (6) при разных ξ (рис. 2а и б). При вычислении суммарного потенциала φ системы проводников в интеграле (6) выбирается $\eta_2 = -\eta_1 = 1/2 + \xi/L$ (на рис. 2 сплошные линии 1), для расчета вклада центральной части проводников в интеграле (6) выбирается $\eta_2 = -\eta_1 = 1/2$ (штриховые линии 2), для расчета вклада электронов берется интеграл (6) по двум отрезкам $[-\xi/L - 1/2, -1/2]$ и $[1/2, 1/2 + \xi/L]$ (пунктирные линии 3). Видно, что при увеличении ξ увеличивается вклад участков ускорения

(пунктирные линии 3). Однако во всех случаях основной вклад вносит участок равномерного движения электронов (штриховые линии 2).

Зафиксируем значения $\beta = 0.001$, $\xi = 0.5L$ и проведем расчеты ϕ при разных k (рис. 2в и г). Видно, что с увеличением $k = a/L$ увеличивается вклад электродов в центре системы ($x_M = 0$), но основной вклад все еще продолжает вносить центральная часть. Локальные максимумы потенциала смещаются в сторону движения электронов. Для двух проводников с противоположными токами эти максимумы смещаются в противоположных направлениях, и в центре модуль потенциала уменьшается, что может привести к образованию минимума в центре, как на рис. 2г. Для экспериментов это существенно: надо выбирать точку измерения с максимальным значением модуля потенциала (в центре — для систем на рис. 2а–в или смещенной от центра — для системы на рис. 2г).

Рекомендуемые значения параметров при создании системы для экспериментов: $\xi/L = 0.1-0.2$, $k = a/L = 0.1-0.2$. Дрейфовая (баллистическая) скорость электронов в квазиодномерных проводниках (участок 1 на рис. 1), естественно, должна быть максимально возможной.

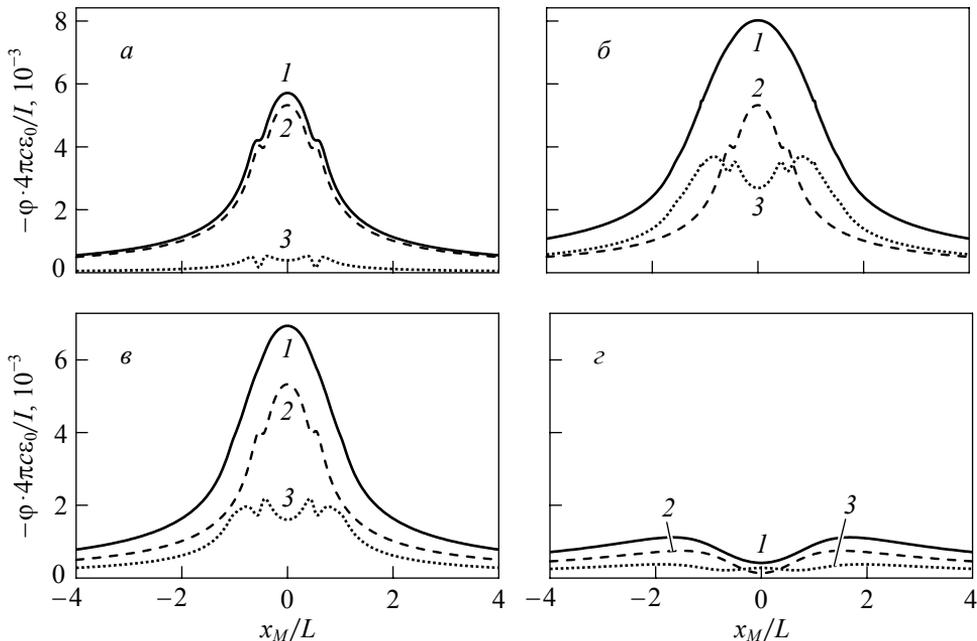


Рисунок 2. Потенциал двух проводников для $\beta = 0.001$ и $k = 0.1$ при разных ξ : $\xi = 0.1L$ (а), $\xi = L$ (б), а также для $\beta = 0.001$ и $\xi = 0.5L$ при разных k : $k = 0.1$ (в), $k = 1$ (г).

Сплошная линия 1 — суммарный потенциал, штриховая 2 — вклад центральной части системы (участок 1 на рис. 1), пунктирная 3 — вклад электродов (участки 2 и 3 на рис. 1)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован стационарный электрический потенциал вблизи двух прямых квазиодномерных проводников с баллистическим переносом электронов. При рассмотрении релятивистских эффектов учтен вклад токоподводящих электродов. Показано, что электроды вносят существенный вклад в электрический потенциал одного проводника. Однако для двух проводников с противоположно направленными

ми токами можно добиться практически полной компенсации вкладов в потенциал электродов, и тогда поле имеет чисто релятивистскую природу. Для полной компенсации вклада электродов (катода и анода) необходимо выбирать длину квазиодномерных проводников настолько большой относительно длины электродов, насколько это возможно (но без нарушения баллистического режима дрейфа электронов в этих проводниках). Полученная формула имеет и практическое значение: экспериментально регистрируя релятивистский электрический потенциал, можно затем расчетным способом определить некоторые электрические параметры квазиодномерных проводников [9].

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Конвергенция-2025» Республики Беларусь и Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант № Ф23РНФ-049).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – Т. 2: Теория поля. – М.: Физматлит, 2006. – 536 с.
2. Фейнман, Р. Фейнмановские лекции по физике / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. – Вып. 6: Электродинамика. – М.: УРСС, 2014. – 360 с.
3. Миллер, М. А. Неоднозначности обратных задач в макроэлектродинамике. Сферические и тороидальные источники электромагнитных полей / М. А. Миллер // Изв. вузов. Радиофизика. – 1986. – Т. 29, № 9. – С. 991–1007.
4. Митянок, В. В. Релятивистское электростатическое поле проводника с постоянным током / В. В. Митянок, Н. А. Поклонский // ЖТФ. – 1993. – Т. 63, № 1. – С. 189–191.
5. Pelzer, H. Interaction between currents as a relativistic second order effect of electrostatic forces / H. Pelzer, S. Whitehead // Br. J. Appl. Phys. – 1951. – Vol. 2, № 11. – P. 330–332.
6. Rosser, W.G.V. Second-order electric field due to a conduction current / W. G. V. Rosser // Am. J. Phys. – 1962. – Vol. 30, № 7. – P. 509–511.
7. Baker, D.A. Second-order electric field due to a conduction current / D.A. Baker // Am. J. Phys. – 1964. – Vol. 32, № 2. – P. 153–157.
8. Хуан, С.-Б. Строгий вывод преобразования Лоренца на основе минимальных предположений / С.-Б. Хуан // УФН. – 2011. – Т. 181, № 5. – С. 553–556.
9. Poklonski, N.A. Relativistic electric potential near a resting straight carbon nanotube of a finite-length with stationary current / N.A. Poklonski, I.A. Halimski, S.A. Vyrko, A.T. Vlassov, N.N. Hieu // J. Belarusian State Univ. Phys. – 2021. – № 1. – P. 20–25.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОСТРОВКОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ Si/SiGe ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ

С. Л. Прокопьев, П. И. Гайдук

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

Методами просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии резерфордского обратного рассеяния обнаружено, что при воздействии импульсов длительностью 15 нс лазерного излучения на длине волны 1,06 мкм с плотностью энергии 0,66–1,88 Дж/см² на монокристаллические слои Si/SiGe толщиной 500 нм, выра-

щенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии, происходит модификация поверхностного рельефа слоев SiGe, заключающаяся в формировании наноразмерных островков.

Ключевые слова: монокристаллические слои Si/SiGe; импульсное лазерное облучение; поверхностный рельеф; наноразмерные островки.

FORMATION OF NANOSIZED ISLANDS ON THE SURFACE OF SINGLE CRYSTALLINE SiGe LAYERS UNDER PULSED LASER IRRADIATION

S. L. Prakopyeu, P. I. Gaiduk

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

Corresponding author: S. L. Prakopyeu (prokopyev@bsu.by)

Using transmission electron microscopy and Rutherford backscattering spectroscopy, the modification of surface relief and the formation of nanosized islands in 500 nm thick Si/SiGe single crystalline layers was found after pulsed laser irradiation (15 ns pulse duration at a wavelength of 1.06 μm) and an energy density of 0.66–1.88 J/cm².

Key words: single crystalline Si/SiGe layers; pulsed laser annealing; surface relief; nanosized islands.

ВВЕДЕНИЕ

Слои SiGe находят широкое применение в микроэлектронной промышленности для изготовления на их основе ряда приборов дискретной и интегральной электроники [1, 2]. С другой стороны отметим, что изучение эффектов в твердых телах, связанных с воздействием на них импульсного излучения представляет большой интерес [3]. В настоящее время с этим связана актуальность исследований и поиска полупроводниковых структур для применения в перспективных приборах нанoeлектроники [4]. В данной работе представлены результаты структурно-фазовых исследований воздействия наносекундного лазерного излучения на монокристаллические слои SiGe.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходными подложками для формирования структур Si/SiGe служили пластины кремния ориентации (001). Методом молекулярно-лучевой эпитаксии на пластинах кремния выращивался буферный слой SiGe переменного состава, а затем – слой Si_{0,85}Ge_{0,15} толщиной 500 нм. Импульсная лазерная обработка структур Si/SiGe/Si_{0,85}Ge_{0,15} проводилась с использованием Nd:YAG лазера на длине волны 1,06 мкм с плотностью энергии 0,66–1,88 Дж/см². Длительность лазерных импульсов составляла 15 нс. Структурно-фазовые исследования проводились методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции (ПЭД) на микроскопе ЭМ-125 и методом спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния (РОР) с использованием ионов He⁺ с энергией 1.5 МэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения в планарной геометрии структур Si/SiGe/Si_{0,85}Ge_{0,15}, облученных лазерными импульсами длительностью $\tau = 15$ нс с плотностью энергии $W = 0,66–1,88$ Дж/см².

Сравнение ПЭМ изображений позволяет установить, что морфология поверхности сильно зависит от плотности энергии лазерного излучения. Так, после обработки структур $\text{Si}/\text{SiGe}/\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ лазерными импульсами с $W \leq 0,66 \text{ Дж/см}^2$ обнаружены только незначительные изменения морфологии поверхности по сравнению с исходными образцами. ПЭМ-изображение характеризуется достаточно однородным контрастом, что свидетельствует об однородности структуры исследуемого образца. Высокая однородность поверхности исследуемой структуры подтверждается контрастом на темнопольном ПЭМ-изображении, представленном на вставке в рис. 1, а. Сравнительный анализ светлопольного и темнопольного ПЭМ-изображений, приведенных на рис. 1, а, позволяет установить, что при воздействии лазерными импульсами с плотностью энергии $W \leq 0,66 \text{ Дж/см}^2$ на поверхности структуры $\text{Si}/\text{SiGe}/\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ образуется незначительное количество морфологических изменений.

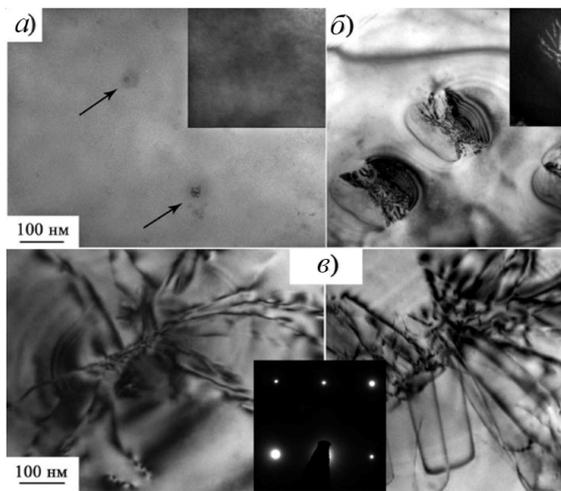


Рисунок 1. Светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения, а также картина ПЭД структуры $\text{Si}/\text{SiGe}/\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ после обработки лазерными импульсами длительностью $\tau = 15 \text{ нс}$ с плотностью энергии W : (а) $W_1 = 0,66 \text{ Дж/см}^2$; (б) $W_2 = 0,95 \text{ Дж/см}^2$; (в) $W_3 = 1,88 \text{ Дж/см}^2$. Вставки в рис. 1, а, б – соответствующие темнопольные ПЭМ-изображения, вставка в рис. 1, в – соответствующая картина ПЭ

вследствие релаксации напряжений в слое $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ при его кристаллизации из расплава после лазерной обработки. При этом в области островков релаксация напряжений максимальна. Увеличение плотности энергии лазерного излучения до $1,88 \text{ Дж/см}^2$ сопровождается значительным изменением контраста на ПЭМ-изображениях. Как следует из анализа светлопольных ПЭМ-изображений различных участков образца на рис. 1, в, островки практически исчезают, и образуется сильно неоднородная по структуре поверхность. Очевидно, что в этом случае происходит модифицирование структуры мощными лазерными импульсами. Релаксация напряжений в поверхностном SiGe слое в данном случае происходит, по-видимому, путем

Типичный пример таких локальных изменений морфологии виден на рисунке 1, а (отмечено стрелками). Облучение структуры $\text{Si}/\text{SiGe}/\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ лазерными импульсами с большей плотностью энергии приводит к резкому изменению ПЭМ-контраста. Так, при плотности энергии $0,95 \text{ Дж/см}^2$ появляется островковая структура, представленная на рис. 1, б, которая наблюдается и в темном поле (вставка рис. 1, б). Островки имеют вид “холмов” с основанием округлой формы. Основания ряда островков близки к окружности. Размер островков по основанию варьируется от $0,3$ до $0,5 \text{ мкм}$ в зависимости от его формы. Так, минимальный размер (около $0,3 \text{ мкм}$) наблюдается у островков с формой основания близкой к окружности. Плотность островков составляет $\sim 4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Можно предположить, что формирование островков происходит вследствие релаксации напряжений в слое $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ при его кристаллизации из расплава после лазерной обработки. При этом в области островков релаксация напряжений максимальна. Увеличение плотности энергии лазерного излучения до $1,88 \text{ Дж/см}^2$ сопровождается значительным изменением контраста на ПЭМ-изображениях. Как следует из анализа светлопольных ПЭМ-изображений различных участков образца на рис. 1, в, островки практически исчезают, и образуется сильно неоднородная по структуре поверхность. Очевидно, что в этом случае происходит модифицирование структуры мощными лазерными импульсами. Релаксация напряжений в поверхностном SiGe слое в данном случае происходит, по-видимому, путем

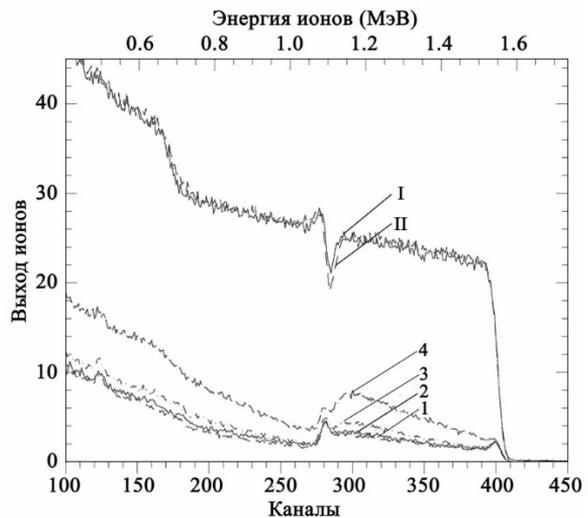
образования большого количества дефектов дислокационного типа (дислокационной сетки). На рис. 1, в видно, что облучение структуры лазерными импульсами с $W = 1,88 \text{ Дж/см}^2$ приводит к трансформации островков, что, вероятно, также играет существенную роль в формировании сильно неоднородного рельефа поверхности, возникающего вследствие теплового удара. Картина ПЭД (вставка в рис. 1, в), как и в случае структуры, не подверженной лазерному отжигу, содержит рефлексы от монокристаллической фазы, поэтому можно с большой долей уверенности утверждать, что фазовый состав слоев $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ при лазерной обработке с плотностью энергии до $W = 1,88 \text{ Дж/см}^2$ сохраняется неизменным по меньшей мере, в приповерхностной области.

Композиционный состав слоев по глубине структуры $\text{Si/SiGe/Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ исследовался методом POP. На рис. 2 приведены спектры POP в случайном режиме и в режиме каналирования для структуры $\text{Si/SiGe/Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ до и после обработки лазерным излучением.

Результаты обработки спектров POP, полученных от структур $\text{Si/SiGe/Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ в режиме каналирования (спектры 1–4), свидетельствуют о том, что увеличение плотности энергии лазерного излучения приводит к увеличению выхода обратнорассеянных ионов во всем диапазоне энергий ионов.

Это может быть связано со смещением атомов из узлов кристаллической решетки, т.е. с увеличением количества дефектов в структуре. Вместе с тем, отмечается заметное увеличение выхода обратнорассеянных ионов от структур $\text{Si/SiGe/Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$, подверженных лазерному облучению с максимальной плотностью энергии (спектр 4, $W_3 = 1,88 \text{ Дж/см}^2$) по сравнению, как с остальными режимами лазерной обработки, так и без нее (спектры 1–3). Сравнение данных ПЭМ, представленных на рис. 1, в, и POP, представленных на рис. 2 (спектр 4), позволяет сделать вывод, что максимальная плотность энергии лазерного излучения ($W_3 = 1,88 \text{ Дж/см}^2$) приводит к наиболее интенсивному формированию дефектов в слое $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$.

При облучении структуры лазерными импульсами с плотностью энергии $W_3 = 1,88 \text{ Дж/см}^2$ может происходить незначительное изменение состава верхнего слоя $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ преимущественно на границе с буферным слоем SiGe, т.к. при $W_3 = 1,88 \text{ Дж/см}^2$ возможно проплавление структуры вплоть до буферного слоя. По-



I и 1 – после выращивания, II и 2-4 – после обработки лазерными импульсами длительностью $\tau = 15 \text{ нс}$ с плотностью энергии: 2 – $W_1 = 0,66 \text{ Дж/см}^2$, 3 – $W_2 = 0,95 \text{ Дж/см}^2$; II и 4 – $W_3 = 1,88 \text{ Дж/см}^2$

Рисунок 2. Спектры POP в случайном режиме (I-II) и в режиме каналирования (1-4) от структуры $\text{Si/SiGe/Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ после выращивания и после обработки лазерным излучением

добное изменение состава следует из сравнения спектров РОР в режиме каналирования (спектры 1–3 и 4) и в случайном режиме (спектры I и II) в области каналов 270–300. Следует отметить, что по результатам обработки спектров РОР, полученных в случайном режиме, установлено, что заметное изменение состава по сравнению с исходным составом (спектры I и II, область каналов 270–300) характерно только для структуры, которая подвергалась облучению лазерными импульсами с максимальной плотностью энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Импульсное наносекундное лазерное воздействие на монокристаллические слои Si/SiGe/Si_{0,85}Ge_{0,15} приводит к формированию наноразмерных островков на поверхности слоев Si_{0,85}Ge_{0,15}. Размер островков по основанию варьируется от 0,3 до 0,5 мкм в зависимости от его формы. Так, минимальный размер (около 0,3 мкм) наблюдается у островков с формой основания близкой к окружности. Можно предположить, что формирование островков происходит вследствие релаксации напряжений в структуре Si_{0,85}Ge_{0,15} при ее кристаллизации из расплава после лазерной обработки. При этом в области островков величина релаксации напряжений максимальна.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. SiGe Heterojunction Bipolar Transistors / Ed. by P. Ashburn. – New York: John Wiley & Sons, 2005. – 272 p.
2. Silicon-Germanium Heterojunction Bipolar Transistors for mm-Wave Systems: Technology, Modeling and Circuit Applications / Ed. by N. Rinaldi, M. Schröter. – Gistrup: River Publishers, 2018. – 378 p.
3. Subsecond Annealing of Advanced Materials: Annealing by Lasers, Flash Lamps and Swift Heavy Ions / Ed. by W. Skorupa, H. Schmidt. – Berlin: Springer Science & Business Media, 2013. – 321 p.
4. Semiconductor Nanotechnology: Advances in Information and Energy Processing and Storage / Ed. by S. M. Goodnick, A. Korkin, R. Nemanich. – Berlin: Springer, 2018. – 236 p.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОДЛОЖКЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСКОРЯЮЩИХ ПОТЕНЦИАЛАХ ПРИ ОСАЖДЕНИИ НАНОПОКРЫТИЙ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

М. В. Пузырёв, В. К. Гончаров, А. А. Горбацевич

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 изучены процессы, происходящие на поверхности подложки при осаждении нанопокровтий лазерно-плазменным методом при изменении электрического поля ускоряющего ионы. Показано, что сток заряда затруднен с подложки и осаждение нанопокровтий происходит с меньшим КПД при отсутствии электрического поля. Показано, что реализуются три режима взаимодействия ионов с поверхностью при увеличении потенциала электрического поля: травление за счет вторичной эмиссии, создание псевдодиффузионного слоя материала лазерной мишени в приповерхностной зоне и осаждение нанопокровтий.

Ключевые слова: лазерная плазма; лазерное излучение; ионные потоки; нанотехнологии.

PHYSICAL PROCESSES ON A SUBSTRATE AT DIFFERENT ACCELERATING POTENTIALS DURING THE DEPOSITION OF NANOCOATINGS BY THE LASER-PLASMA METHOD

M. V. Puzyrev, V. K. Goncharov, A. A. Harbatsevich

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)

The processes occurring on the surface of the substrate during the deposition of nanocoatings by the laser-plasma method with a change of the electric field accelerating ions are experimentally studied. It is shown that the charge drain is difficult from the surface from substrate and the deposition of nanocoatings occurs with a lower efficiency in the absence of an electric field. It is shown that three regimes of ions interaction with the surface are realized with an increase of the electric field potential: etching due to secondary emission, the creation of a pseudo-diffusial layer of the laser target material in the near-surface zone, and the deposition of nanocoatings.

Key words: laser plasma; laser radiation; ion beams; nanotechnology.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных методов нанесения нанопокрывтий является лазерно-плазменный. Он позволяет получать нанопокрывтия из практически любого материала, находящегося в любом агрегатном состоянии. Если осаждение осуществляется в вакууме, то это происходит в стерильных условиях.

Данный процесс достаточно прост. При воздействии лазерного излучения на материал мишени получается плазма, которая состоит из компонентов материала мишени. Эта плазма вследствие газокинетического давления движется в сторону подложки и формирует на ней нанопокрывтие [1, 2].

Регулировать режимы осаждения за счет изменения энергии лазерного импульса, а также фокусировки лазерного излучения довольно сложно. Для устранения этого в [3] было предложено между лазерной мишенью и подложкой установить сетку. Подавая на сетку по отношению к мишени отрицательный потенциал, можно получить после сетки поток заряженных частиц преимущественно состоящих из ионов. Подавая на сетку положительный потенциал по отношению к подложке можно плавно управлять энергией ионов, попа-

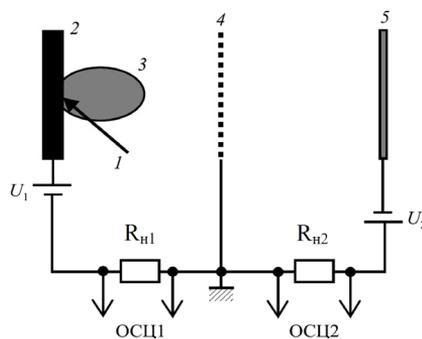


Рисунок 1. Схема управления электронными и ионными составляющими эрозионной лазерной плазмы: 1 – лазерное излучение; 2 – мишень 3 – эрозионный плазменный факел; 4 – сетка; 5 – подложка, ОСЦ1 и ОСЦ2 – сигналы, снимаемый осциллографом с нагрузок R_{n1} и R_{n2} U_1 – потенциал между сеткой и мишенью, U_2 – потенциал между сеткой и подложкой

дающих на поверхность подложки. Электрическая схема такого источника представлена на рисунке 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Для воздействия на мишень был использован импульсный YAG: Nd³⁺ лазер LS-2137 фирмы Lotis – ТП (Беларусь-Япония) с длиной волны $\lambda = 1064$ нм и длительностью импульса $\tau \sim 20$ нс. Частота следования лазерных импульсов $1 \div 10$ Гц, энергия в отдельном импульсе $0,1 \div 0,5$ Дж.

Эксперименты проводились в вакууме при давлении остаточных газов $10^{-3} \div 10^{-4}$ Па. Измерение временных параметров производились с помощью осциллографа Tektronix TDS 2022В (США). Мишень была изготовлена из технически чистого алюминия марки А7. В качестве подложки использовалась технически чистая медь. В промежутке мишень – сетка подавался потенциал $U_1=30$ В ("+" на мишени, "-" на сетке). Для управления ионным потоком между сеткой и подложкой подавались различные потенциалы U_2 ("+" на сетке, "-" на подложке).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим процессы, происходящие на подложке, когда в промежутке сетка-подложка отсутствует электрическое поле. Кривая тока при плотности мощности воздействующего лазерного излучения $3,6 \cdot 10^8$ Вт/см² представлена на рисунке 2, а. Следует заметить, что начало отсчета времени на всех графиках совпадает с началом лазерного воздействия. Как видно из этого рисунка через некоторое время после начала лазерного воздействия на подложке появляется ионный поток с некоторой задержкой. Первоначально он быстро нарастает. Через ~ 10 мкс ионный ток в цепи сетка-подложка достигает максимума. За это время на поверхности подложки формируется положительный заряд, который замедляет скорость подлетающих ионов, и в результате ионный ток на подложку уменьшается, а через ~ 25 мкс совсем прекращается. В дальнейшем ($\sim 25-30$ мкс) наблюдается отражение падающих на поверхность ионов за счет заряда, сформированного предыдущими ионами. Это происходит из-за того, что в промежутке сетка-подложка отсутствует электрическое поле, и свободные электроны материала подложки недостаточно быстро компенсируют заряд ионного потока.

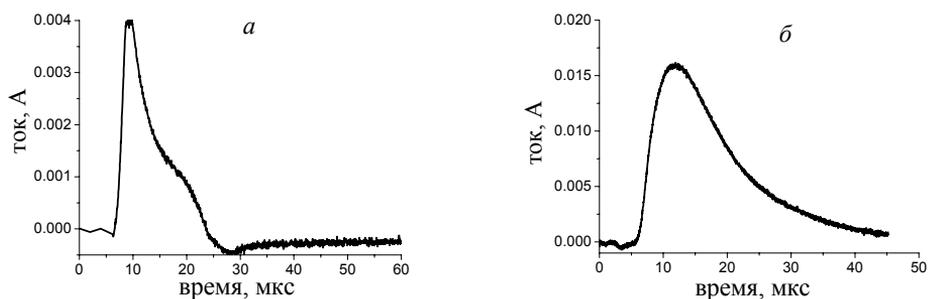


Рисунок 2. Ионный поток на подложку от времени при различных потенциалах в промежутке сетка-подложка: а – $U_2 = 0$; б – $U_2 = 25$ В; плотность мощности лазерного излучения $3,6 \cdot 10^8$ Вт/см²

Достаточно подать на подложку по отношению к сетке отрицательный потенциал электроны подложки компенсируют заряд ионов. Кривая тока в промежутке сетка-подложка представляет собой несимметричный колокол по форме близкий к кривой свечения плазмы в зоне лазерного воздействия. При этом общий ток в промежутке сетка-подложка резко возрастает (рисунок 2, б). Общая картина при плавном изменении потенциала в промежутке сетка-подложка представлена на рисунке 3. При дальнейшем увеличении потенциала в промежутке сетка-подложка (рисунок 4) происходит дополнительное увеличение скорости ионов и ионного тока. Однако при достижении в промежутке сетка-подложка потенциала ~ 50 В происходит замедление роста общего ионного тока и даже его уменьшение. Оценки кинетической энергии ионов в этом случае показывают, что этой энергии достаточно для появления вторичной эмиссии ионов с поверхности подложки. Коэффициент вторичной эмиссии оценивался по формуле, предложенной Зигмундом в [4]. Отношение числа вторичных ионов к падающим при отсутствии потенциала на подложке не превышает 3% (рисунок 2), а оценка при потенциале 50 В (рисунок 4) дает значение $\sim 70\%$. Таким образом, уменьшение общего ионного тока в цепи сетка-подложка происходит за счет вторичных ионов, движущихся в противоположную сторону. При увеличении потенциала в промежутке сетка-подложка до 100 В и более (рисунок 4) снова резко увеличивается общий ионный ток.

Это можно объяснить тем, что при увеличении скорости ионов за счет газокинетического давления и электрического поля приводит к уменьшению сечения столкновения падающих ионов с узлами кристаллической решетки материала подложки.

Такое физическое явление можно использовать для создания псевдодиффузного слоя материала лазерной мишени в приповерхностной области материала подложки. Это позволит получить более высокую адгезию нанопокрывтия к материалу подложки.

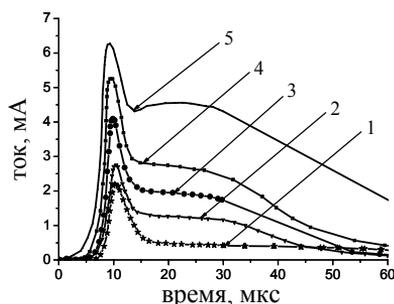


Рисунок 3. Зависимость тока подложки от времени при различных положительных потенциалах сетки по отношению к подложке: 1 – 1,5 В, 2 – 2 В, 3 – 5 В, 4 – 10 В, 5 – 20 В. Плотность мощности воздействующего лазерного излучения $2,86 \cdot 10^8$ Вт/см²

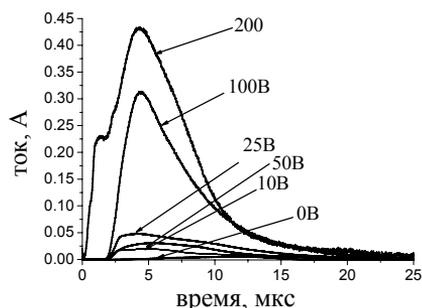


Рисунок 4 Зависимость тока подложки от времени при различных положительных потенциалах сетки по отношению к подложке. Плотность мощности воздействующего лазерного излучения $3,6 \cdot 10^8$ Вт/см²

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что без внешнего электрического поля в промежутке сетка-подложка на поверхности подложки формируется заряд ионов, тормозящих дальнейшее поступление ионного потока. Такой режим

нанесения нанопокровтий малоэффективен. При подаче на сетку положительного потенциала относительно подложки этот эффект пропадает.

При различных потенциалах в промежутке сетка–подложка можно реализовать три режима получения нанопокровтий. Вторичная эмиссия позволяет очистить поверхность подложки, имплантация позволяет создать в приповерхностной области псевдодиффузионный слой материала лазерной мишени в материале подложки и, наконец, произвести напыление материала мишени на поверхность подложки. Это все можно сделать последовательно не разгерметизируя вакуумную камеру. В результате можно получить высокоадгезионное нанопокровтие в стерильных условиях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ievlev V.M. Absorption spectra of thin TiO₂ 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 TiO₂ photocatalysis for CO₂ 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.

ДВУМЕРНАЯ ДИФРАКЦИОННАЯ РЕШЕТКА НА ОСНОВЕ БИНАРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

И. И. Рушнова, О. С. Кабанова, А. Л. Толстик

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,

e-mail: Rushnova@bsu.by

e-mail: Kabanova@bsu.by

e-mail: Tolstik@bsu.by

Разработана и изготовлена двумерная фазовая дифракционная решетка на основе пространственно упорядоченного массива микроразмерных жидкокристаллических доменов с чередующейся планарной и закрученной (твист) ориентациями директора. Для формирования в тонкопленочном слое нематического жидкого кристалла доменов с бинарной ориентацией использовалась технология текстурированной фотоориентации азокрасителя AtA-2. Экспериментально продемонстрирована возможность применения двумерной жидкокристаллической структуры для пространственно-поляризационного управления световыми пучками.

Ключевые слова: нематический жидкий кристалл; фотоориентация; двумерная дифракционная решетка; азокраситель.

TWO-DIMENSIONAL DIFFRACTION GRATING BASED ON BINARY ALIGNMENT OF A NEMATIC LIQUID

I. I. Rushnova, O. S. Kabanova, A. L. Tolstik

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,
Corresponding author: I. I. Rushnova (Rushnova@bsu.by)*

A two-dimensional phase diffraction grating based on a spatially arranged array of micro-sized liquid crystal domains with alternating planar and twisted director orientations has been designed and fabricated. The technology of patterned photoalignment of the azo dye AtA-2 was used for formation of domains with binary orientation in the thin-film layer of nematic liquid crystal. The possibility of using two-dimensional liquid crystal structure for spatial- polarization control of light beams was demonstrated experimentally.

Key words: nematic liquid crystal; photoalignment; two-dimensional diffraction grating; azo dye.

ВВЕДЕНИЕ

Свойство самоорганизации, присущее мягким органическим материалам, открывает большие перспективы для создания пространственно упорядоченных микро- и наноструктур, реализующих эффективное управление оптическим излучением. Нематические жидкие кристаллы, обладая большой оптической анизотропией и выраженным откликом к воздействию внешних полей, успешно применяются для решения актуальных задач фотоники, связанных с преобразованием пространственных, фазовых и поляризационных характеристик световых пучков.

Большинство оптических жидкокристаллических структур являются одномерными. Важной научно-прикладной задачей является разработка и создание двух- и трехмерных периодических жидкокристаллических структур [1, 2], характеризующихся переключаемыми оптическими свойствами. В частности, двумерные жидкокристаллические решетки позволяют пространственно разделять падающий световой пучок и изменять состояние поляризации дифрагированного излучения. Принцип создания структур данного типа основан на формировании локально-неоднородного (многодоменного) распределения директора в тонкопленочном слое жидкого кристалла с помощью технологии текстурированной фотоориентации азокрасителей. Использование метода текстурированной фотоориентации азокрасителей позволяет локально управлять ориентацией директора жидкого кристалла с пространственным разрешением порядка единиц микрон. Двумерные переключаемые жидкокристаллические структуры являются конкурентоспособными, портативными, энергоэффективными, что позволяет широко использовать их для решения актуальных задач фотоники.

В данной работе предложена двумерная дифракционная структура на основе пространственно-упорядоченных доменов нематического жидкого кристалла с планарной и закрученной ориентациями директора, сформированных с помощью технологии фотоориентации азокрасителя AtA-2. Экспериментально продемонстрирована возможность пространственно-поляризационного управления световыми пучками, что открывает перспективы применения двумерной жидкокристаллической решетки для решения задач фотоники.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Функциональную основу предлагаемой двумерной дифракционной решетки составляет массив пространственно упорядоченных областей нематического жидкого кристалла (размерами порядка 10 мкм) с планарной и закрученной (твист) ориентациями директора. Двумерная жидкокристаллическая решетка была изготовлена с помощью технологии текстурированной фотоориентации азокрасителя AtA-2, разработанного и синтезированного в ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси». Технология текстурированной фотоориентации жидких кристаллов [3] продемонстрировала большие успехи в последние десятилетия, став оптимальным решением для создания периодически упорядоченных одно-, дву- и трехмерных оптических структур, реализующих управление пространственными, фазовыми и поляризационными характеристиками световых полей. На рисунке 1 приведены микрофотографии изготовленной двумерной решетки в поляризованном свете.

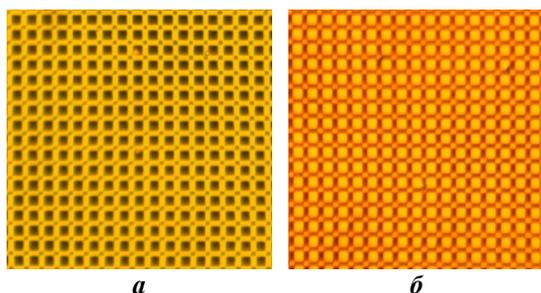


Рисунок 1. Поляризационные микрофотографии двумерной жидкокристаллической решетки с пространственным периодом 20 мкм: поляризаторы параллельны (а), поляризаторы скрещены (б)

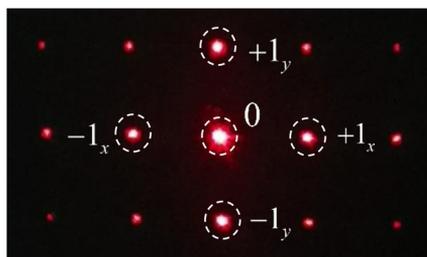


Рисунок 2. Дифракционная картина двумерной жидкокристаллической решетки (порядки дифракции по пространственным осям OX и OY отмечены нижним индексом x и y соответственно)

Для изучения дифракционных и поляризационных свойств двумерной решетки использовалась экспериментальная установка, включающая $He-Ne$ лазер генерирующий узконаправленный луч линейно поляризованного (вдоль оси OY) света с длиной волны 632.8 нм, ирисовую диафрагму, анализатор и фотодетектор, регистрирующий интенсивность дифрагированного в m -ый порядок излучения. Значения дифракционной эффективности η_m , характеризующей распределение энергии прошедшего света по порядкам дифракции m , рассчитывались по формуле:

$$\eta_m = \frac{I_m}{I_0} \cdot 100\% ,$$

где I_m – интенсивность света в m -ом порядке дифракции, I_0 – интенсивность светового пучка, падающего на решетку. Для определения состояния поляризации дифрагированных световых пучков использовался анализатор, который поворачивался в диапазоне $0^\circ \dots 360^\circ$ с шагом 10° .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характерной особенностью дифракционной картины двумерной жидкокристаллической решетки является наличие дифракционных максимумов по вертикальной (OY) и горизонтальной (OX) осям в плоскости наблюдения. Значения дифракционной эффективности для 0-го и 1-го дифракционных порядков по горизонтальной оси (оси

OX), а также для 1-го дифракционного порядка по вертикальной оси (оси OY) приведены в таблице.

Дифракционная эффективность двумерной жидкокристаллической решетки

Дифракционная эффективность, %		
Пространственная ось	0-ой порядок дифракции	1-ый порядок дифракции
OX	70,3	6,4
OY		7,7

На рисунке 3 приведены поляризационные диаграммы прошедшего и дифрагированных в 1-е порядки вдоль пространственных осей OX и OY световых пучков. Линейно поляризованное вдоль оси OY излучение He-Ne лазера направлялось перпендикулярно плоскости двумерной жидкокристаллической решетки. Прошедший световой пучок (нулевой порядок дифракции) оказался поляризован в направлении, перпендикулярном направлению поляризации падающего на решетку лазерного излучения.

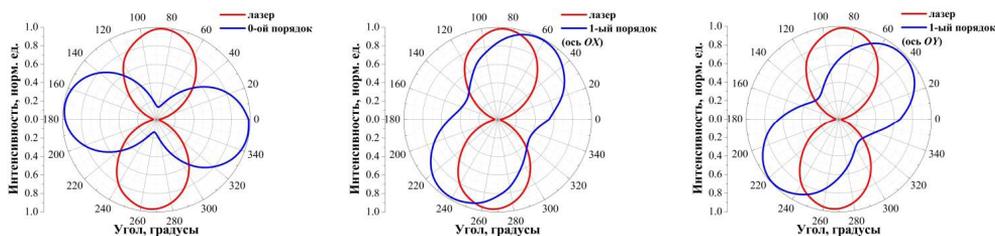


Рисунок 3. Полярные поляризационные диаграммы прошедшего (0 порядок) и дифрагированных в первый порядок световых пучков для двумерной жидкокристаллической решетки

В то же время прошедший и дифрагированные в 1-й порядок световые пучки характеризуются ортогональными направлениями поляризации. Следует отметить, что дифрагированные в первые порядки световые пучки характеризуются большей степенью эллиптичности по сравнению с прошедшим световым пучком, что связано с величиной фазового набега в слое жидкого кристалла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и изготовлена двумерная дифракционная решетка на основе пространственно упорядоченных жидкокристаллических доменов (размерами порядка 10 мкм) с бинарной ориентацией директора. Методом поляризационной микроскопии установлено, что структура характеризуется бездефектной бинарной ориентацией нематического жидкого кристалла, обеспечивающей формирование фазовой решетки. Экспериментально продемонстрирована возможность применения двумерной жидкокристаллической решетки для пространственно-поляризационного управления лазерным излучением.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Patterned surface alignment to create complex three-dimensional nematic and chiral nematic liquid crystal / I. Nys // *Liquid Crystals*. – 2020. – Vol. 29, № 4. – P. 65–83.
2. Complex liquid crystal superstructures induced by periodic photo-alignment at top and bottom substrates / I. Nys [et al.] // *Soft Matter*. – 2018. – Vol. 14, № 33. – P. 6892–6902.
3. Двумерная дифракционная оптическая структура на основе текстурированной фотоориентации полимеризуемого жидкого кристалла / О.С. Кабанова [и др.] // *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. – 2019. – № 3 – С. 4–11.

О РАБОТЕ ОДНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ТРАНЗИСТОРА В БИСТАБИЛЬНОМ РЕЖИМЕ

А. П. Сайко, С. А. Маркевич

*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П.Бровки, 19,
220072 Минск, Беларусь, e-mail:saiko@physics.by;markev@physics.by*

Рассчитаны вольт-амперные характеристики модели одномолекулярного транзистора при учете сильного нелинейного электрон-колебательного взаимодействия в молекуле. Построены фазовые диаграммы, определяющие области существования стабильных и бистабильных режимов функционирования транзистора, в осях: $\Gamma - \beta$, $\beta - T$, $V_G - T$ и $V_G - \Gamma$, где Γ – скорость туннелирования заряда, β – константа нелинейного электрон-колебательного взаимодействия, V_G – запирающее напряжение, T – температура термостата.

Ключевые слова: одномолекулярный транзистор; вольт-амперные характеристики; фазовые диаграммы.

ON A SINGLE-MOLECULAR TRANSISTOR OPERATION IN THE BISTABLE REGIME

A. P. Saiko, S. A. Markevich

*Scientific-Practical Material Research Centre, Belarus National Academy of Sciences,
P. Brovka str. 19, 220072 Minsk, Belarus,
Corresponding author: A. P. Saiko (saiko@physics.by)*

The volt-ampere characteristics of a model of a single-molecule transistor are calculated taking into account the strong nonlinear electron-vibrational interaction in the molecule. Phase diagrams are constructed that determine the regions of existence of stable and bistable regimes of the transistor operation in the axes: $\Gamma - \beta$, $\beta - T$, $V_G - T$, and $V_G - \Gamma$, where Γ is the charge tunneling rate, β is the constant of the nonlinear electron-vibrational interaction, V_G is the blocking voltage, and T is the thermostat temperature.

Key words: single-molecule transistor; volt-ampere characteristics; phase diagrams.

ВВЕДЕНИЕ

Построение электронных приборов, использующих отдельные молекулы, – одна из основных целей нанотехнологий. Важной проблемой в этой области является разработка устройств с молекулярной памятью, принцип действия которых основан на обратимом переключении молекулы между двумя проводящими состояниями при варьировании приложенного напряжения (такое переключение коренным образом отличается от стохастического переключения, не зависящего от прилагаемого напряжения). Для реализации указанного эффекта можно использовать такие экспериментальные конфигурации, например, как сканирующая туннельная микроскопия, одномолекулярный транзистор и др., в которых присутствуют контакты молекула-электрод [1–5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В одномолекулярном транзисторе (ОМТ) (рис. 1) ток через молекулу с энергией «рабочего» электронного уровня ε_0 описывается формулой (1):

$$I = \frac{e\Gamma}{4} \int_{-\infty}^{\infty} A(\varepsilon) \left[f_L^0 \left(\varepsilon - \frac{eV_B}{2} \right) - f_R^0 \left(\varepsilon + \frac{eV_B}{2} \right) \right] \frac{d\varepsilon}{2\pi} \quad (1)$$

где

$$f_L^0 = \left[\exp \left(\frac{\varepsilon - eV_B/2}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1} \quad f_R^0 = \left[\exp \left(\frac{\varepsilon + eV_B/2}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1} \quad (2)$$

– функции распределения Ферми для электронов в левом (L) и правом (R) электродах; Γ – скорость тунnelирования заряда от молекулы на один из электродов и обратно, V_B – приложенное к электродам напряжение, $\varphi_L - \varphi_R = V_B$, e – заряд электрона, T – температура, k_B – постоянная Больцмана;

$$A(\varepsilon) = 2\Gamma / [(\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_0)^2 + \Gamma^2] \quad (3)$$

– спектральная функция электронного состояния молекулы. Энергия электронного уровня ε_0 благодаря линейному $\lambda\sqrt{2m\omega_0}\hat{x}\hat{n}$ и квадратичному $\beta(2m\omega_0)\hat{x}^2\hat{n}$ взаимодействиям с внутримолекулярными колебаниями перенормируется и в приближении среднего поля становится равной $\tilde{\varepsilon}_0$:

$$\tilde{\varepsilon}_0 = \varepsilon_0 - \frac{2\lambda^2 n}{\omega_0 + \beta n} + \frac{\lambda^2 \beta n^2}{(\omega_0 + \beta n)^2} \quad (4)$$

где $\varepsilon_0 = eV_G - eV_B/2$, V_G – запирающее напряжение, которое регулирует энергию рабочего уровня, ω_0 – частота внутримолекулярного колебания, \hat{x} и m – вибрационное смещение и масса молекулы, \hat{n} – оператор населенности электронного уровня молекулы, λ и β – константы линейной и квадратичной электрон-колебательной (вибронной) связи, соответственно (всюду $\hbar = 1$). Средний заряд (средняя населенность рабочего электронного уровня молекулы) n определяется с помощью следующего уравнения:

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} A(\varepsilon) \left[f_L^0 \left(\varepsilon - \frac{eV_B}{2} \right) + f_R^0 \left(\varepsilon + \frac{eV_B}{2} \right) \right] \frac{d\varepsilon}{2\pi}. \quad (5)$$

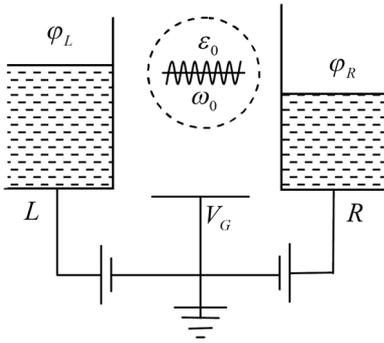


Рисунок 1. Принципиальная схема одномолекулярного транзистора

Как вольт-амперные характеристики ОМТ, так и заселенность уровня энергии молекулы, через который происходит перенос заряда, в первую очередь зависят от параметров системы: скорости туннелирования заряда Γ , констант вибронной связи λ и β , перенормированной энергии $\tilde{\varepsilon}_0$ рабочего электронного уровня молекулы, температуры T термостата, в который погружена рассматриваемая система. При определенных значениях этих параметров процесс переноса заряда в такой системе становится нестабильным, в данном случае – бистабильным.

Вольт-амперные характеристики ОМТ, рассчитанные по формуле (1) с учетом соотношений (2) – (5), приведены на рис. 2.

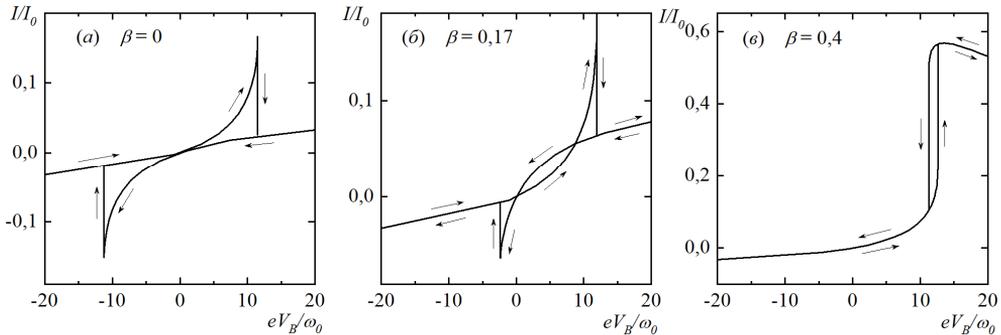


Рисунок 2. Рассчитанные вольт-амперные характеристики одномолекулярного транзистора; $\Gamma / \omega_0 = 5$, $k_B T / \omega_0 = 0,25$, $\lambda / \omega_0 = 5$

При учете только линейной λ и слабой квадратичной $\beta (>0)$ вибронной связи бистабильная кривая имеет двухпетлевый вид; с увеличением квадратичного вибронного взаимодействия начинает формироваться еще одна – третья – область бистабильности. Однако при достаточно больших значениях квадратичной константы связи β трехпетлевая бистабильная кривая вырождается в одну более узкую область бистабильности (по сравнению со случаем $\beta = 0$). Для положительных значений V_B направление обхода контура этой вырожденной гистерезисной кривой $I(V_B)$ прямо противоположно случаю, когда отсутствует квадратичное вибронное взаимодействие. Таким образом, для достаточно сильного квадратичного вибронного взаимодействия происходит качественное изменение в поведении бистабильной кривой: обход гистерезисной кривой заменяется на обратный, а смена низкопроводящего состояния на высокопроводящее (или наоборот) при понижении напряжения происходит уже не при нулевом его значении; при этом область бистабильности, т.е. разность $V_{on} - V_{off}$, сильно сокращается. Теоретически рассчитанные зависимости находятся в достаточно хорошем качественном согласии с данными эксперимента [1].

Нестабильный режим действия ОМТ обусловлен следующими причинами. Во-первых, благодаря сильному электрон-колебательному взаимодействию энергия электронного состояния молекулы становится немонотонно зависящей от среднего заряда на ней. Благодаря этому молекула может находиться или в низкопроводящем состоянии или же, наоборот, в высокопроводящем в зависимости от приложенного к электродам напряжения V_B . Во-вторых, если преобладает линейное вибронное взаимодействие, то ОМТ находится в высокопроводящем состоянии при повышении напряжения вплоть до некоторого предельного, а затем переходит в низкопроводящее состояние и при понижении напряжения находится в нем до тех пор, пока напряжение не достигнет нуля. Если же квадратичное вибронное взаимодействие также достаточно сильное, то поведение туннельного тока в ОМТ качественно изменяется: сначала (при повышении напряжения) реализуется низкопроводящее состояние, а затем – высокопроводящее, причем область бистабильности существенно сокращается.

Области существования стабильных и бистабильных режимов функционирования ОМТ в зависимости от параметров Γ , λ , β , T , eV_G определяются путем построения фазовых диаграмм на основе уравнений (1)–(5). На рис. 3 представлены рассчитанные фазовые диаграммы в осях: $\Gamma/\omega_0 - \beta/\omega_0$, $\beta/\omega_0 - k_B T/\omega_0$, $eV_G/\omega_0 - k_B T/\omega_0$, $eV_G/\omega_0 - \Gamma/\omega_0$. Всюду на графиках точками показаны расчетные значения, сплошной линией – аппроксимирующая кривая.

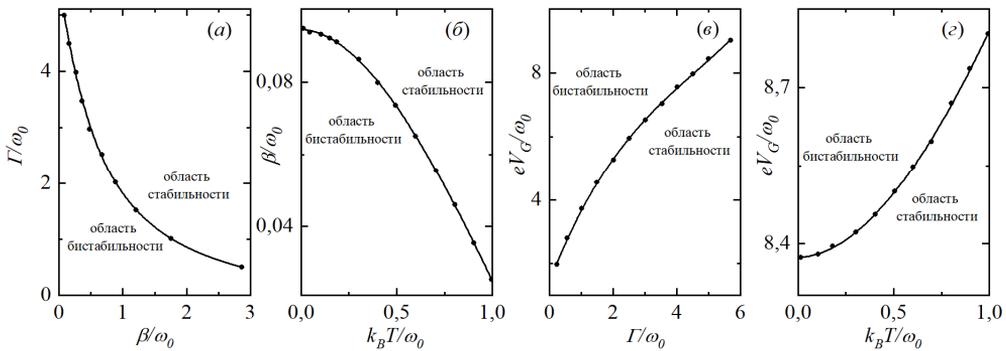


Рисунок 3. Фазовые диаграммы, $\lambda/\omega_0 = 3$, для (а) и (в) $k_B T/\omega_0 = 0,25$, для (б) и (з) $\Gamma/\omega_0 = 5$

Фазовая диаграмма $\Gamma(\beta)$ на рис. 3, а показывает, что для сохранения бистабильного режима в работе ОМТ необходимо, чтобы при сильном квадратичном вибронном взаимодействии β скорость туннелирования Γ была как можно меньшей. Следовательно область бистабильности лежит под кривой $\Gamma(\beta)$. Из фазовой диаграммы $\beta(T)$ на рис. 3, б вытекает, что для сохранения гистерезисного поведения вольт-амперных характеристик ОМТ необходимо при увеличении β уменьшать температуру термостата T . Область бистабильности лежит под кривой $\beta(T)$. Возрастание запирающего напряжения V_G уменьшает энергию рабочего электронного уровня, что содействует установлению бистабильного режима функционирования ОМТ, поэтому, согласно диаграмме $eV_G(\Gamma)$ на рис.3, в, гистерезис вольт-амперных характеристик реализуется в области над кривой $eV_G(\Gamma)$. Согласно диаграмме $eV_G(T)$ на рис. 3, з

для поддержания бистабильного режима необходимо, чтобы с увеличением температуры увеличивалось запирающее напряжение, т.е. гистерезис вольт-амперных характеристик можно наблюдать только в области, лежащей над кривой $eV_G(T)$. Отметим, что другие фазовые диаграммы в осях $k_B T / \omega_0 - \Gamma / \omega_0$, $\Gamma / \omega_0 - \lambda / \omega_0$ ранее были построены в [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитанные фазовые диаграммы в осях $\Gamma / \omega_0 - \beta / \omega_0$, $\beta / \omega_0 - k_B T / \omega_0$, $eV_G / \omega_0 - k_B T / \omega_0$, $eV_G / \omega_0 - \Gamma / \omega_0$ позволяют заключить, что для обеспечения функционирования одномолекулярного транзистора в бистабильном режиме необходимо, чтобы: а) при сильном квадратичном электрон-колебательном взаимодействии β скорость туннелирования Γ была как можно меньшей; б) с увеличением β обеспечивалось уменьшение температуры термостата T , в который погружена рассматриваемая система; в) с возрастанием запирающего напряжения V_G увеличивалась скорость туннелирования Γ ; г) с увеличением температуры T увеличивалось запирающее напряжение V_G .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Three-terminal devices to examine single-molecule conductance switching / Z. K. Keane [et al.] // Nano Letters. – 2006. – №6, №7. – P. 1518–1521.
2. Santamore, D. H. Vibrationally mediated transport in molecular transistors / D. H. Santamore, N. Lambert, F. Nori // Physical Review B. – 2013. – №87, №7. – 075422 (1-9).
3. Galperin, M. Hysteresis, switching, and negative differential resistance in molecular junctions: a polaron model / M. Galperin, M. A. Ratner, A. Nitzan // Nano Letters. – 2005. – №5, № 1. – P. 125–130.
4. Charge-memory polaron effect in molecular junctions / D. A. Ryndyk [et al.] // Physical Review B. – 2008. – №78, №8. – P. 1301 (1–6).
5. Kalla, M. Transient dynamics of a single molecular transistor in the presence of local electron-phonon and electron-electron interactions and quantum dissipation / M. Kalla, N. R. Chebrolov, A. Chatterjee // Scientific Reports. – 2022. – №12, № 1. – P. 9444 (1–12).

БИОЗОНД НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ С МЕРОЦИАНИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ

Д. С. Тарасов¹, А. А. Луговский², А. Л. Гурский²,
Г. А. Гусаков¹, М. П. Самцов¹

¹) НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А.Н.Севченко» БГУ,
ул. Курчатова, 7, 220045 Минск, Беларусь, e-mail: dmitrij-tarasov@list.ru

²) Учреждение БГУ «Республиканский центр проблем человека», ул. Курчатова, 7,
220064 Минск, Беларусь, e-mail: lugovski@bsu.by

Разработаны наноконплексы ультрадисперсных алмазов (УДА) с новым мероцианиновым красителем и исследованы их фотофизические свойства в водных растворах. Отсутствие агрегации мероцианинового красителя в комплексе с УДА по сравнению с исходным красителем, а также увеличение на порядок длительности затухания флуоресценции свидетельствуют об их комплексообразовании.

Ключевые слова: мероцианиновые красители; ультрадисперсные алмазы; био-зонд.

BIOPROBE BASED ON COMPLEXES OF ULTRADISPERSED DIAMONDS WITH MEROCYANINE DYE

D. S. Tarasov¹, A. A. Lugovskii², A. L. Gurskii²,
G. A. Gusakov¹, M. P. Samtsov¹

¹) *A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, Kurchatov str. 7, 220045 Minsk, Belarus*

²) *Establishment of BSU "Republican Center for Human Problems", Kurchatov str. 7, 220064 Minsk, Belarus*

Corresponding author: D. S. Tarasov (dmitrij-tarasov@list.ru)

Nanocomplexes of ultradispersed diamonds (UDD) with a new merocyanine dye have been developed and their photophysical properties in aqueous solutions have been studied. The absence of aggregation of the merocyanine dye in the complex with UDD as compared to the initial dye, as well as an increase in the duration of fluorescence decay by an order of magnitude confirm their complexation.

Key words: merocyanine dyes; ultradispersed diamonds; bioprobe.

ВВЕДЕНИЕ

Ультрадисперсные алмазы (УДА) являются перспективными материалами для применения в области доставки лекарственных средств и визуализации биологических процессов [1]. Интерес к УДА обусловлен их высокой биосовместимостью, химической стабильностью и большой удельной поверхностью. Кроме того, малый размер частиц и их низкая токсичность делают УДА безопасными при внутривенном введении. Эффективность УДА в качестве платформы флуоресцентного зонда уже была показана нами ранее при связывании УДА с трикарбоцианиновыми красителями. Также ряд синтезированных ранее бензтиазоловых красителей стирилового ряда показал чувствительность сигнала флуоресценции к присутствию амилоидных фибрилл [2]. В связи с этим предложено модифицировать УДА стироловым красителем (бромидом 1-(3-карбоксыпропил)-2-метилбензтиазолия) для увеличения стабильности и биосовместимости флуоресцентного зонда для детекции амилоидных фибрилл.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного материала использовался порошок марки УДА-ГО производства ЗАО «Синта» (г. Минск). Предварительная обработка УДА заключалась в проведении окислительного процесса поверхности УДА с целью максимального накопления на ней функциональных карбоксильных групп. Окисление поверхности наноалмазов производилось путем термообработки на воздухе при температуре 450°C. Длительность отжига варьировалась от 10 мин до 7,5 ч. В процессе отжига контролировалось изменение массы образцов. Для последующей модификации во избежание образования циклических амидов на поверхности УДА, которые в дальнейшем неактивны к образованию ковалентных связей, было предложено модифицировать УДА производным гескаметиленамина – N-(6-аминогексил)-трифторацетамидом с защищенной одной аминогруппой. Снятие трифторацетатной защиты в дальнейшем позволяет получить свободную аминогруппу, удаленную от поверхности УДА на 6 метиленовых звеньев. В последующем свободная аминогруп-

па связывалась с карбоксильной группой бензотиазолового стирилового красителя с образованием амида.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Промежуточные образцы УДА и конечный продукт исследовались методами колебательной ИК-спектроскопии, спектроскопии поглощения и флуоресценции. Получение амида на поверхности УДА подтверждается появлением характеристических полос 1660 см^{-1} (амид I) и 1573 см^{-1} (амид II), а также характерной для гексаметилендиамина группы полос в области $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. При этом интенсивность амидных характеристических полос возрастает при ковалентном привитии стирилового красителя, что свидетельствует о связывании стирилового красителя с поверхностью УДА.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства водных растворов нового мероцианинового красителя и его наноконплексов с УДА. Данный краситель является модификацией синтезированного ранее бензотиазольного красителя транс-2-[4-(диметиламино)стирил]-3-этил-1,3-бензотиазолия перхлорат (ДМАСЭБТ), который, в свою очередь, является новым аналогом широко используемого для обнаружения амилоидных фибрилл флуоресцентного зонда тιοфлавина Т (ThT). Предыдущие исследования показали, что данный краситель имеет сходный с ThT механизм связывания с фибриллами и улучшенные спектральные свойства по сравнению с ThT. Спектры ДМАСЭБТ сдвинуты примерно на 100 нм ближе к «прозрачному окну» биологических тканей, чем у ThT. Эти моменты делают ДМАСЭБТ перспективным инструментом для тестирования амилоидных фибрилл и изучения их структуры. Исходный ДМАСЭБТ был видоизменен путем замены этильного заместителя на атоме азота четырехуглеродным линкером, содержащим карбоксильную группу, что обеспечивает возможность дальнейшей прививки красителя на поверхность наноалмаза.

Основная полоса электронного поглощения исследованного красителя в воде деформируется при изменении концентрации (рис. 1). С увеличением концентрации наблюдается смещением максимума поглощения с 516 нм при 9,1 мкМ до 486 нм при 817 мкМ, что сопровождается уменьшением молярного коэффициента экстинкции с $1,89\text{ М}^{-1}\text{ см}^{-1}$ до $1,80\text{ М}^{-1}\text{ см}^{-1}$. В серии спектров поглощения в диапазоне концентраций 9,1–817 мкМ наблюдаются 2 достаточно выраженные изобестические точки на длинах волн 447 нм и 575 нм. Это указывает на то, что молекулы красителя в воде распределены между двумя поглощающими центрами – предположительно мономерами и агрегатами красителя. Новый краситель имеет в своей структуре карбоксильную группу, благодаря которой возможно образование молекулярных агрегатов за счет водородных связей. Такое наблюдается для различных соединений с карбоксильными группами.

Максимум флуоресценции нового красителя располагается на длине волны 600 нм (рис. 2). При этом форма спектра флуоресценции постоянна при сканировании длины волны возбуждения в пределах основной полосы поглощения, полуширина составляет 64 нм. Кинетика затухания флуоресценции красителя аппроксимируется одной экспонентой, длительность затухания красителя составляет 0,013 нс. Следовательно, в растворе наблюдается один флуоресцирующий центр. Степень поляризации флуоресценции красителя при комнатной температуре достигает предельного значения – 0,5, что согласуется с коротким временем жизни его возбужденного состояния. В тоже время, это указывает на низкий квантовый выход флуоресценции.

Примечательно, что исходный краситель без карбоксильного линкера имеет близкие характеристики флуоресценции [3]. Справедливо утверждать, что модификация структуры красителя не привела к значительному изменению его спектрально-люминесцентных свойств в воде.

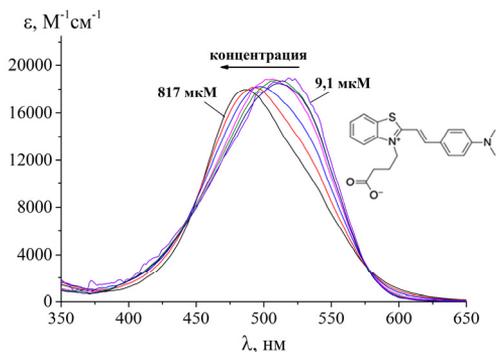


Рисунок 1. Спектры поглощения в воде мероцианинового красителя при изменении концентрации

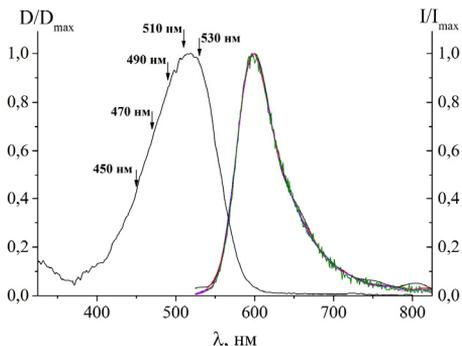


Рисунок 2. Спектры поглощения и флуоресценции в воде мероцианинового красителя (10 μM) при различных длинах волн возбуждения

Спектр возбуждения флуоресценции исследованного красителя в воде не зависит от длины волны регистрации, а его форма не повторяет форму спектра поглощения (рис. 3). Максимум спектра возбуждения флуоресценции располагается на длине волны 514 нм. Представляется разумным предположение, что в воде происходит частичная агрегация молекул красителя, при этом флуоресцируют только его мономеры.

Анализ спектрально-люминесцентных свойств наноконкомплекса УДА с новым мероцианиновым красителем не выявил проявления агрегации. Форма спектра поглощения постоянна при изменении концентрации наноконкомплекса и в значительной степени совпадает с формой спектра поглощения разбавленного водного раствора красителя с максимумом на длине волны 514 нм. Спектр флуоресценции красителя не изменился при связывании с УДА, его форма не зависит от длины волны возбуждения, максимум спектра расположен на длине волны 600 нм. Кинетика затухания флуоресценции наноконкомплекса УДА с красителем аппроксимируется двумя экспонентами с временами 0,14 нс (весовой коэффициент 98,3 %) и 11,1 нс (1,7 %). Второй флуоресцирующий центр обусловлен испусканием УДА, т.к. совпадает с временем затухания для чистого УДА в воде. Увеличение на порядок длительности затухания флуоресценции красителя с УДА свидетельствует об их комплексообразовании.

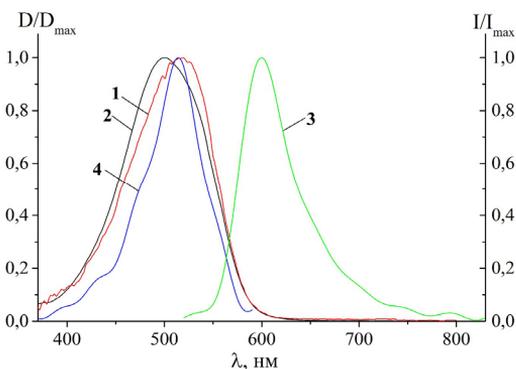


Рисунок 3. Спектры поглощения мероцианинового красителя (1 – 9,1 μM, 2 – 91 μM), флуоресценции (3) при возбуждении на 509 нм, возбуждения флуоресценции при регистрации на 600 нм (4) в водных растворах

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы фотофизические свойства в водных растворах синтезированного в РЦПЧ БГУ нового мероцианинового красителя, который является модификацией синтезированного ранее бензотиазольного красителя транс-2-[4-(диметиламино)стирил]-3-этил-1,3-бензотиазолия перхлорат (ДМАСЕБТ) – аналог флуоресцентного зонда тиофлавина Т для обнаружения амилоидных фибрилл с улучшенными спектральными свойствами. Установлено, что краситель, модифицированный путем замещения этилового окончания масляной кислотой, в водных растворах стал склонен к образованию агрегатов, что не было отмечено у исходного красителя ДМАСЭБТ. При этом фотофизические свойства мономеров нового красителя в воде в значительной степени совпадают с таковыми для красителя ДМАСЭБТ.

Разработаны наноконструкции УДА с новым мероцианиновым красителем и исследованы их фотофизические свойства в водных растворах. Отсутствие агрегации мероцианинового красителя в комплексе с УДА по сравнению с исходным красителем, а также увеличение на порядок длительности затухания флуоресценции свидетельствуют об их комплексообразовании

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Nanodiamonds for bioapplications – specific targeting strategies / D. Terada [et. al.] // BBA – General Subjects – 2020. – Vol. 1864. – P. 129354.
2. Effect of substituents on tict rate in thioflavin t based fluorescent molecular rotors / V. Stsiapura [et.al.] // Int. Journal of Nanoscience. – 2019. – Vol. 18, №. 3-4. – P. 1940046
3. Trans-2-[4-(dimethylamino) styryl]-3-ethyl-1, 3-benzothiazolium perchlorate-New fluorescent dye for testing of amyloid fibrils and study of their structure / A. I. Sulatskaya [et al.] // Dyes and Pigments. – 2018. – T. 157. – С. 385-395

ДИАГНОСТИКА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР СИСТЕМЫ Al-Fe/СТЕКЛО МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

И. И. Ташлыкова-Бушкевич¹, И. А. Столяр²

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, e-mail: uyluana@gmail.com*

Методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и покоящейся капли проведено комплексное исследование морфологии и свойств тонкопленочных наноструктур системы Al–Fe/стекло, полученных с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы с электродами, изготовленными из сплава Al–1,5 ат. % Fe, в режимах пассивного и ионно-ассистируемого ($U = 3$ кВ) осаждения. Скорость нанесения покрытий составила 0,1–0,2 нм/мин. В рамках выполненного аналитического анализа СЗМ-изображений определены амплитудные и шаговые характеристики шероховатости образцов, а также параметры-безразмерные комплексы (ψ и k), позволяющие выявить, как степень неоднородности поверхности коррелирует с процессом формирования пленок. Показано, что в зависимости от ре-

жима и времени осаждения модификация наноструктуры пленок сопровождается изменением поперечных и латеральных размеров элементов рельефа. Рассмотрено влияние структурной неоднородности субмикронной конусообразной морфологии поверхности на особенности метастабильного гетерогенного смачивания пленок водой.

Ключевые слова: ионно-ассистированное осаждение; сканирующая зондовая микроскопия; смачиваемость; сплавы Al–Fe.

DIAGNOSTICS OF THIN FILM NANOSTRUCTURES OF Al-Fe/GLASS SYSTEM BY SCANNING PROBE MICROSCOPY

I. I. Tashlykova-Bushkevich¹, I. A. Stoliar²

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)*

Complex study of morphology and properties of thin film nanostructures of Al–Fe/glass system produced using a resonance ion source of vacuum arc plasma with electrodes made from Al–1.5 at. % Fe alloy in passive and ion-assisted ($U = 3$ kV) deposition modes was performed by scanning probe microscopy (SPM) and sessile drop method. Coating deposition rate was of 0.1–0.2 nm/min. Amplitude and spatial characteristics of roughness of specimens, as well as parameters-dimensionless complexes (ψ and k) have been determined within the framework of carried out analytical analysis of SPM-images and allow to reveal how the degree of heterogeneity of surface correlates with the process of film formation. Depending on the mode and time of deposition, it is shown that the modification of the nanostructure of films is accompanied by a change in the transverse and lateral dimensions of the relief elements. The influence of structural heterogeneity of sub-micron cone-shaped surface morphology on features of metastable heterogeneous wetting of films by water is considered.

Key words: ion-assisted deposition; scanning probe microscopy; wettability; Al–Fe alloys.

ВВЕДЕНИЕ

Практический и научный интерес к синтезированию оптических пленок металлов на диэлектрических подложках с помощью ионно-лучевых методов осаждения покрытий вызван перспективами их использования в устройствах современной электроники и солнечной фотоэнергетики [1]. Для модификации характеристик и управления физико-механическими свойствами тонкопленочных металлических покрытий требуется понимание влияния условий осаждения на структуру поверхности системы покрытие/подложка. В частности, при комплексном изучении морфологии и шероховатости пленок актуально применение статистического подхода, в рамках которого профиль поверхности представляется реализацией случайного процесса [2], описываемого функцией спектральной плотности, которая характеризует частотную структуру профиля. Интенсивно проводятся теоретические и экспериментальные исследования [3, 4], чтобы определить универсальный набор дискретных и интегральных параметров для информативного описания наноструктуры шероховатых поверхностей, включая нанорельеф, распределение неровностей по высоте и др.

Целью данной работы является выполнение профильного и топографического анализа тонких пленок сплава алюминия с железом на стеклянных подложках, полученных при пассивном осаждении и в условиях ионного ассистирования, используя резонансный ионный источник вакуумной электродуговой плазмы. В комплексе с методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) данные равновесного краевого угла смачивания (РКУС) поверхности пленок дистиллированной водой использованы для оценки состояния поверхности системы покрытие/подложка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Металлическое покрытие (сплав Al–1,5 ат. % Fe) осаждалось на стеклянные подложки с применением вакуумного резонансного плазменно-дугового источника (вакуум 10^{-2} Па) [5], одновременно генерирующего нейтральный поток атомов и поток ионов осаждаемого сплава в двух режимах. При отсутствии ускоряющего потенциала (режим пассивного осаждения) время нанесения покрытия составляло 3 и 6 ч, а при ускоряющем напряжении $U = 3$ кВ (режим ионно-ассистируемого осаждения) – 6 и 10 ч. Скорость осаждения покрытий была $\sim 0,1\text{--}0,2$ нм/мин. В соответствии с методикой, предложенной Р. Sigmund [6], скорость «кристаллизации» (охлаждения каскадов атомных столкновений) была $10^{12}\text{--}10^{13}$ К/с.

Морфология и топография, включая шероховатость, поверхности тонкопленочных наноструктур исследовались методом СЗМ на атомно-силовом микроскопе NT-206 с зондами CSC-38 в контактном режиме на воздухе. Для каждого образца, используя программу SurfaceXplorer, был выполнен анализ не менее 7 площадок размером 20×20 мкм². Значение среднеарифметической шероховатости R_a определялось усреднением полученных данных. Затем отбиралась типичная площадка, для которой был выполнен дальнейший аналитический анализ СЗМ-изображения с использованием набора 7 дискретных параметров шероховатости: среднеарифметическая шероховатость R_a , среднеквадратичная шероховатость R_q , высота неровностей профиля по десяти точкам R_{10z} , асимметричность R_{sk} и островершинность R_{ku} (амплитудные параметры), а также среднее значение шага между выступами профиля S и средний шаг неровностей профиля S_m (шаговые параметры). Дополнительно определялись параметры-безразмерные комплексы: соотношение шаговых параметров профиля $\psi = S / S_m$ [7] и исследовательский гибридный коэффициент $k = R_{10z} / S$ [4], зависящий от амплитуды и шага шероховатости нанорельефа. Алгоритм расчета гибридного коэффициента k описан в [4]. Цифровая обработка полигонов частот, определенных для ординат профиля, была выполнена, чтобы сравнить экспериментальные результаты с теоретической функцией плотности вероятности $f(z)$ распределения Гаусса, используя OriginPro. Погрешность измерения дискретных параметров шероховатости было около 5%.

Измерение смачиваемости поверхности системы Al–Fe/стекло проведено методом покоящейся капли. Объем капли был 9,3 мкл, время стабилизации – 60 с. Погрешность измерения РКУС θ не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование методом СЗМ тонкопленочных наноструктур системы Al–Fe/стекло показало формирование субмикронной конусообразной морфологии. Изменяя условия нанесения сплава (время и режим осаждения) получены пленки различной тол-

щины с разными значениями шероховатости и РКУС. Результаты аналитического анализа полученных СЗМ данных приведены в табл., включая значения θ .

Значения параметров, описывающих морфологию, шероховатость и смачиваемость стеклянной подложки и пленок сплава Al–1,5 ат.% Fe, осажденных на стекло

Образец	t , ч	U , кВ	R_a , нм	R_q , нм	R_{sk}	R_{ku}	ψ	$k, 10^{-2}$	$\theta, ^\circ$
Стекло	–	–	0,17	0,22	-0,40	4,03	1,23	0,04	22,0
Al–Fe	3,0	–	22,87	37,70	2,66	17,13	1,13	2,90	51,90
	6,0	–	21,11	40,92	4,05	30,69	1,26	6,10	51,60
	6,0	3,0	23,42	36,98	2,27	12,28	3,13	1,20	78,20
	10,0	3,0	38,52	58,33	2,07	11,45	1,33	3,20	81,90

Получено, что в режиме пассивного осаждения нейтрального потока атомов металла, генерируемого ионным источником без включения ускоряющего напряжения на держатель мишени, среднеарифметическая шероховатость остается практически неизменной, составляя в среднем около 22 нм, что в 129 раз выше R_a стеклянной подложки. В результате изменения режима осаждения, когда металлические пленки сплава осаждаются на стекло при ускоряющем потенциале на мишени в 3 кВ, наблюдается повышение среднеарифметической шероховатости, достигающей 38,52 нм после 10 ч нанесения в условиях ионного ассистирования.

Результирующие гистограммы распределения высот/впадин неровностей пленок сплава Al–Fe имеют ярко выраженный максимум и по форме близки к распределению Гаусса. Анализ гистограмм с использованием параметров асимметричности и островершинности позволяет оценить то, насколько точно экспериментальные гистограммы стеклянной подложки и пленок аппроксимируются функцией плотности вероятности $f(z)$ нормального распределения. Примером наименьшего отклонения распределения рельефа поверхности образца по высоте от нормального ($R_{sk} = 0$, $R_{ku} = 3$) является стекло, см. табл. В то же время наблюдается асимметрия гистограмм пленок в области положительных значений z ($R_{sk} = 2,07$ – $4,05$), что свидетельствует о большем числе локальных максимумов относительно средней линии профиля поверхности по сравнению с гауссовым распределением. Следует также отметить, что при повышении R_{sk} параметр R_{ku} растет. Наибольшим эксцессом ($R_{ku} = 30,69$) характеризуется тонкая пленка, полученная после пассивного осаждения в течение 6 ч.

Значения краевого угла смачивания дистиллированной водой поверхности пленок, сформированных при ионно-ассистированном осаждении, достигают 80° и выше в отличие от пленок, осажденных при $U = 0$, для которых $\theta \approx 52^\circ$. Несмотря на то, что нанесение пленок сплава Al–Fe независимо от условий формирования снижает степень гидрофильности поверхности стеклянной подложки ($\theta = 22^\circ$), обнаружено, что в случае $U = 3$ кВ при времени осаждения 6 ч величина РКУС скачкообразно увеличивается на 52 % до $78,2^\circ$ по сравнению с пассивным осаждением без облучения, хотя увеличение шероховатости пленки незначительно и составляет 11 %.

На основании полученных результатов можно заключить, что использование только амплитудных параметров недостаточно, чтобы описать аperiodичность элементов наноструктуры пленок и исследовать влияние рельефа их поверхности на свойства системы Al–Fe/стекло. Корреляционная связь между параметрами R_a и R_q такова, что коэффициент пропорциональности колеблется в интервале 1,7–1,9 раз для пленок, нанесенных в условиях пассивного осаждения, снижаясь до значений

1,5–1,6 раз после ионно-ассистированного осаждения. В итоге для данной группы образцов при выборке $n = 4$ получено, что выборочный коэффициент регрессии равен 1,25, а вид выборочного линейного уравнения регрессии $R_q = 1,25R_a + 10,27$ (коэффициент корреляции Пирсона $r = 0,96$) отличается от известного соотношения для гауссовской случайной поверхности наличием свободного члена. Сравнение значений параметра ψ для поверхностей, осажденных при $U=0$ и 3 кВ, свидетельствует о том, что измеренные для пленок значения достаточно хорошо совпадают, находясь в интервале 1,26–1,33, и близки к значению $\psi = 1,23$ стеклянной подложки, за исключением пленок, нанесенных в течение 3 ч ($U = 0$) и 6 ч ($U = 3$ кВ). В первом случае в беспотенциальном режиме величина данного параметра, характеризующего соотношение шаговых параметров профиля, уменьшается на 11%, а во втором случае при ионном ассистировании возрастает значительно на 154%. Гибридный параметр k пленок немонотонно изменяется при росте их шероховатости. С увеличением длительности процесса осаждения, а значит, и толщины пленки, значение k повышается. В то же время при приложении ускоряющего потенциала величина k снижается. При том, что максимальное значение $k = 6,10 \cdot 10^{-2}$ соответствует случаю осаждения пленки в течение 6 ч при $U=0$, в режиме ионно-ассистированного нанесения сплава полученное тонкопленочное покрытие характеризуется напротив минимальным значением $k = 1,20$ ($t = 6$ ч при $U = 3$ кВ). Увеличение значений обоих параметров R_a и k для пленки, осажденной 10 ч при $U = 3$ кВ, по-видимому, связано с образованием микрокапельной фракции осаждаемого сплава. Как известно, размер капель и их концентрация значительно влияют на шероховатость покрытия.

Выполненный аналитический анализ СЗМ-изображений поверхности системы Al–Fe/стекло и изучение смачивания пленок позволили определить продольные (шаговые) и поперечные (амплитудные/высотные) характеристики геометрии поверхности пленок, включая параметры-безразмерные комплексы, и выявить как эволюция наноструктуры поверхности влияет на ее смачиваемость при ионно-ассистированном нанесении покрытий. Обнаружено, что пленки с одинаковым R_a могут проявлять разные поверхностные свойства. Можно сделать вывод, что, если при увеличении среднего шага местных выступов, когда растет расстояние между вершинами соседних пиков, распределение неровностей по высоте сохраняется и их амплитуда изменяется незначительно, то степень гидрофобности тонкой пленки сплава Al–Fe возрастает. Однако, уменьшение среднего шага местных выступов вместе со снижением среднего шага неровностей профиля при «неизменном» частотном составе шероховатости не приводит к большему растеканию капли воды и закономерному снижению степени гидрофобности пленок, например, см. случай пассивного режима осаждения при $t = 6$ ч в табл. Характер зависимости РКУС от R_a указывает на метастабильный гетерогенный режим смачивания пленок сплава Al–Fe водой и описывается моделью Касси-Бакстера. По-видимому, это объясняет нелинейную связь между амплитудой неровностей поверхности и степенью ее смачиваемости, поскольку вода не заполняет все полости нанорельефа из-за наличия воздуха в углублениях. При этом закономерности изменения рельефа покрытий, обнаруженные при пассивном осаждении (см. изменение параметров ψ и k в табл.), свидетельствуют о том, что пленки находятся на разных этапах роста в зависимости от времени нанесения. Комбинация механизмов островкового и послойного роста пленок при $t = 6$ ч ($U = 0$) приводит к тому, что рост высоты островков происходит медленнее, чем увеличение продольно-

го размера. Рост контактного угла θ для конструкций Al-Fe/стекло, полученных методом ионно-ассистированного нанесения в условиях самооблучения и характеризующихся более однородным рельефом, может быть дополнительно обусловлен неоднородностью поверхностного оксидно-гидроксидного слоя, гетерогенные области которого имеют различный химический состав, так как при контакте водной капли с покрытием величина краевого угла смачивания зависит от концентрации ОН-групп на поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эволюция субмикронной конусообразной морфологии тонких пленок сплава Al-Fe, осажденных на стекло при ассистировании собственными ионами и без ассистирования, изучена методами СЗМ и покоящейся капли. Сочетание обоих методов позволило, выполнив аналитический анализ СЗМ-изображений с использованием параметров шероховатости стандартов ИСО, а также дополнительных параметров-безразмерных комплексов, получить информацию о морфологии и топографии системы металлическое покрытие/подложка, численно оценить структурно-морфологические изменения в зависимости от условий осаждения и изучить влияние поверхностных неоднородностей на смачивающие свойства покрытий. Среднеарифметическая шероховатость пленок сплава Al-Fe изменяется в интервале от 21 до 39 нм. По сравнению с пассивным осаждением без облучения во всех случаях ионно-ассистируемого осаждения зарегистрировано формирование пленок с развитой топографией поверхности. При увеличении толщины пленки степень неоднородности рельефа снижается с уменьшением доли аномальных выступов на поверхности. В результате при $t = 10$ ч ($U = 3$ кВ) распределение рельефа имеет близкий к идеальному гауссовый характер. Рост шероховатости приводит к ухудшению смачиваемости пленок, что удовлетворительно описывается гетерогенным характером смачивания пленок водой. Обнаруженные в данной работе закономерности структурообразования пленок алюминия, легированных железом, могут быть использованы для управления свойствами тонкопленочных структур, в частности прогнозирования их смачиваемости.

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) и Ю. С. Яковенко (БГПУ) за помощь при получении образцов методом ионно-ассистированного осаждения и проведении измерений методами СЗМ и покоящейся капли.

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. Антонец, И. В. Гармонический анализ топографических АСМ-изображений наноразмерных глобулярных структур / И. В. Антонец, Е. А. Голубев, В. И. Щеглов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 6. – С. 85–93.
3. Афанасьева, Л. Е. Микротопография и микроструктура поверхности быстрорежущей стали после газолазерной резки / Л. Е. Афанасьева, В. В. Измайлов, М. В. Новоселова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 5. – С. 68–75.

4. Ташлыкова-Бушкевич, И. И. Нанорельеф поверхности тонких пленок сплавов Al-Mn и Al-Ni при ионно-ассистированном осаждении на стекло / И. И. Ташлыкова-Бушкевич, И. А. Столяр // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2023. – № 3. [В печати]
5. Ташлыков, И. С. Способ нанесения покрытий. Патент РБ № 2324 / И. С. Ташлыков, И. М. Белый // Офиц. бюл. гос. пат. Ведомства Республики Беларусь. – 1999. – № 1. – С. 30.
6. Sigmund, P. Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collision spikes in solids / P. Sigmund // Applied Physics Letters. – 1974. – Т. 25. – №. 3. – С. 169-171.
7. Измайлов, В. В. Топография поверхности стали после лазерного воздействия / В.В. Измайлов, Л. Е. Афанасьева, М. В. Новоселова // Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел, деталей технологического и энергетического оборудования. – 2020. – № 13. – С. 4–10.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРЯМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ИОННЫХ ПУЧКОВ

Е. В. Телеш, Н. Д. Гутенко

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

Проведено исследование влияния энергии ионов меди и аргона на скорость нанесения, удельное объемное сопротивление и температурный коэффициент сопротивления наноразмерных медных пленок. Установлено, что скорость нанесения снижалась при увеличении напряжения на диафрагме. У пленок, нанесенных на кремниевые подложки при $U_d > 50-60$ В, имел место резкий рост удельного объемного сопротивления. Наблюдалось монотонное снижение температурного коэффициента сопротивления при увеличении энергии ионов в пучке, что объясняется наличием диэлектрической прослойки на границах зерен меди.

Ключевые слова: ионный пучок; энергия ионов; медные пленки; электрофизические характеристики.

CHARACTERISTICS OF NANOSIZED COPPER FILMS PRODUCED BY DIRECT DEPOSITION FROM ION BEAMS

E. V. Telesh, N. D. Gutenko

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

A study of the influence of the energy of copper and argon ions on the deposition rate, volume resistivity, and temperature coefficient of resistance of nanosized copper films was made. It was found that the deposition rate decreased with an increase of diaphragm voltage. Films deposited on silicon substrates at $U_d > 50-60$ V exhibited a sharp increase in volume resistivity. A monotonic decrease in the temperature coefficient of resistance was observed with an increase in the energy of ions in the beam, which is explained by the presence of a dielectric layer at the boundaries of copper grains.

Key words: ion beam; ion energy; copper films; electrophysical characteristics.

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные медные пленки находят применение в качестве металлизации СБИС [1], для полупрозрачных электродов в гибких ЖК дисплеях [2], органических светодиодах [3], сенсорных экранах [4]. Перспективным направлением является также замена серебряных низкоэмиссионных слоев на медные в архитектурных стеклах и полимерных покрытиях [5]. Для нанесения медных пленок в основном применяют магнетронное распыление, химическое и электрохимическое осаждение. Недостатки этих методов связаны с низкой энергией ($< 2\text{--}5$ эВ) осаждаемых частиц, что не позволяет обеспечить высокие адгезию и плотность пленок при низких температурах подложки. Осаждение пленок непосредственно из пучков ионов дает возможность управления энергией осаждаемых ионов, позволяет изменять адгезию пленок к подложке, структуру и состав растущей пленки, а, следовательно, и ее свойства [6]. Пленки из меди были получены на подложке из Si (100) при комнатной температуре путем частично ионизованного лучевого осаждения [1]. Пленки имели текстуру в плоскости (111) и (200). Значительное увеличение размера зерна пленок происходило при напряжении анода U_a до 1 кВ. Удельное сопротивление пленок Cu уменьшалось с увеличением U_a . Адгезия пленки меди к кремнию, осажденной при $U_a = 3$ кВ, была в пять раз больше, чем адгезия пленки Cu, осажденной при $U_a = 0$ кВ. Метод прямого осаждения из ионного пучка был применен для получения медной металлизации. Когда энергия ионного пучка увеличивалась с 25 до 75 эВ, удельное сопротивление уменьшалось с 6,21 до 2,09 мкОм·см [7].

Авторами ранее был применен новый метод для нанесения тонких медных пленок, исследовано влияние параметров ионного пучка на электрофизические характеристики пленок. Задачей настоящей работы являлось исследование влияния энергии ионов меди и аргона на удельное объемное сопротивление и температурный коэффициент сопротивления наноразмерных медных пленок.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования осуществляли с использованием ускорителя с анодным слоем, работающего в режиме ионно-пучкового фокуса. Схема проведения экспериментов представлена на рисунке 1, а. Ускоритель 1 генерировал первичный пучок из ионов аргона 6, который распылял медную диафрагму 2. Магнитное поле, создаваемое дополнительным магнитом 5, способствовало формированию вторичного плазменного разряда 4, состоящего из ионов меди и аргона. Вторичный ионный пучок через отверстие в диафрагме попадал на подложку 3. Энергия ионов вторичного пучка зависела от величины положительного напряжения на диафрагме U_d , которое могло варьироваться путем изменения сопротивления переменного резистора 7 (рис. 1, б).

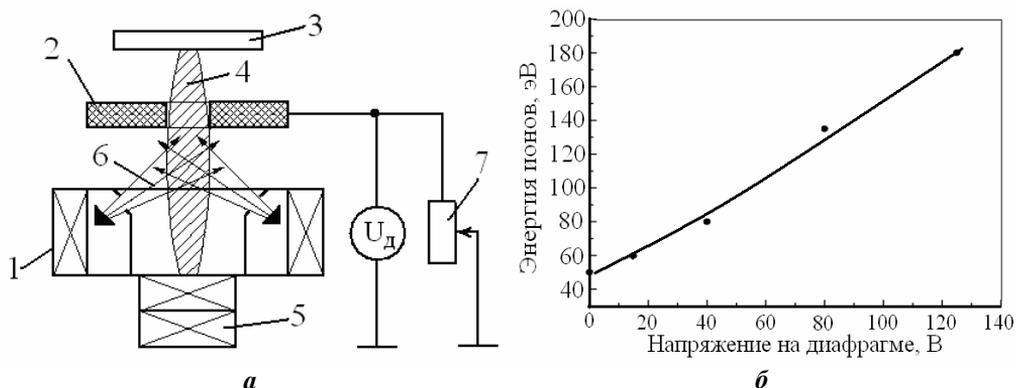


Рисунок 1. Схема проведения экспериментов (а) и зависимость энергии ионов во вторичном пучке (б) от напряжения на диафрагме

Толщину покрытий измеряли с использованием микроскопа-микроинтерферометра МИИ-4. Удельное поверхностное сопротивление измерялось с применением прибора ИУС-3. Покрытия наносили на подложки из кремния и окисленного кремния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

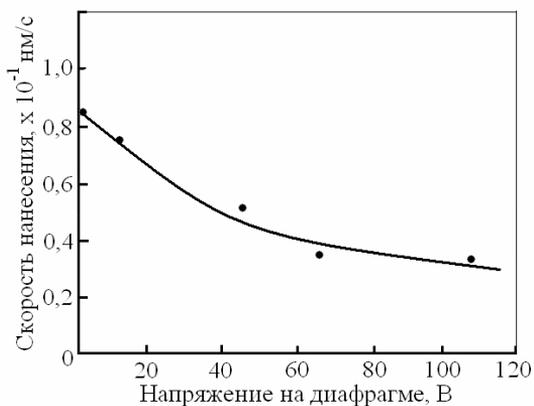


Рисунок 2. Зависимость скорости нанесения от напряжения на диафрагме

Установлено, что скорость нанесения снижалась при увеличении напряжения на диафрагме (рис. 2). Это можно объяснить торможением пучка положительно заряженных ионов меди электрическим полем диафрагмы, а также более эффективным распылением конденсирующейся пленки ионами вторичного пучка с энергией 120–160 эВ. В статье [8] также было установлено снижение скорости осаждения почти в два раза при увеличении энергии ионов с 25 до 150 эВ.

Удельное объемное сопротивление медных пленок толщиной 50–80 нм зависело не только от величины напряжения на диафрагме, но и вида подложки (рис. 3). Установлено, что у пленок, нанесенных на кремниевые подложки при $U_d > 50-60$ В, наблюдался резкий рост удельного объемного сопротивления ρ_v в 8–9 раз. При использовании подложек из окисленного кремния сопротивление увеличивалось лишь в два раза. При нанесении на монокристаллическую подложку последняя может оказывать значительное влияние на образование зародышей и, соответственно, на микроструктуру пленки. Хотя поверхность кремниевой подложки и была покрыта тонким слоем естественного оксида, эпитаксиальное влияние подложки приводило к формированию упорядоченной структуры конденсатов. Увеличение энергии ионов во вторичном пучке вызывало радиационные повреждения в медной пленке, аморфизацию ее структуры, что способствовало

росту ρ_v . С другой стороны повышенная энергия ионов стимулирует протекание химического взаимодействия между медью и кислородом, азотом, парами воды, т.е. с газами остаточной атмосферы в вакуумной камере, что также приводит к увеличению ρ_v . Похожие зависимости были получены в работе [7].

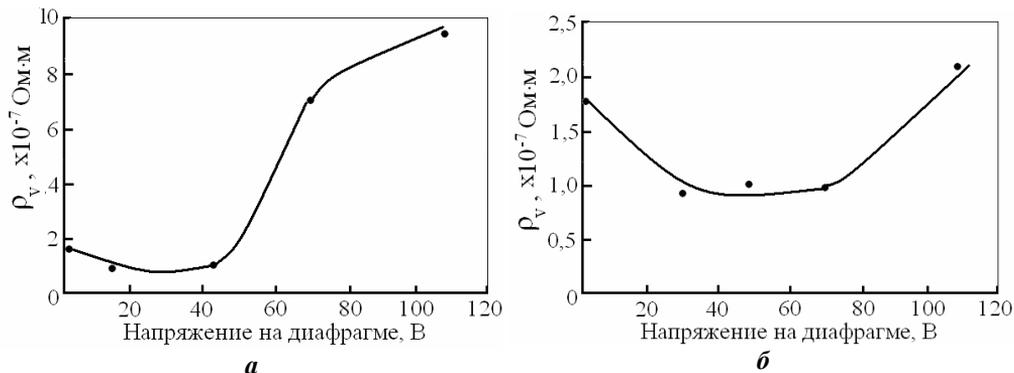


Рисунок 3. Зависимость удельного объемного сопротивления пленок меди, осажденных на подложки из кремния (а) и окисленного кремния (б)

На рисунке 4 представлены зависимости температурного коэффициента сопротивления α от напряжения на диафрагме. Наблюдалось монотонное снижение α при увеличении энергии ионов в пучке.

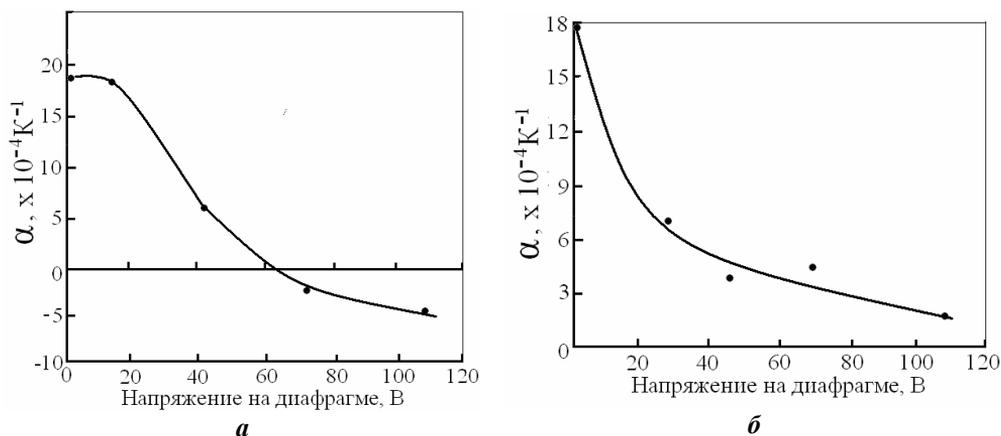


Рисунок 4. Зависимость температурного коэффициента сопротивления пленок меди, осажденных на подложки из кремния (а) и окисленного кремния (б)

Пленки, нанесенные на подложку из кремния при $U_d > 60 \text{ В}$, имели отрицательные значения α . Причиной снижения температурного коэффициента сопротивления является появление диэлектрической прослойки на границах зерен меди (оксиды, нитриды и оксинитриды меди). В этом случае токоперенос в пленках будет в большей степени осуществляться туннелированием электронов через диэлектрический барьер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что энергия ионов меди и аргона оказывает существенное влияние на скорость нанесения и электрофизические

характеристики наноразмерных пленок меди. Установлено влияние материала подложки на удельное объемное сопротивление и температурный коэффициент сопротивления пленок. Для получения медных покрытий с оптимальными электрофизическими характеристиками энергия ионов не должна превышать 100 эВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Kim, K.-H. Cu films by partially ionized beam deposition for ultra large scale integration metallization / K.-H. Kim et al. // Journal of Materials Research. – 1998. – V. 13. – No 5. – P. 1158 – 1163.
2. Kim, D.-J. Properties of ITO/Cu/ITO multilayer films for application as low resistance transparent electrodes / D.-J. Kim et al. // Trans. on electrical and electronic materials. – 2009. – V.10. – No 5. – P. 185–186.
3. Kang, M.-G. Semitransparent Cu electrode on a flexible substrate and its application in organic light emitting diodes / M.-G. Kang, L.G. Guo // J. of Vac. Sci. and Technol. B. – 2007. – V.25. – No 6. – P. 2637–2641.
4. Kim, D.-J. Indium-free, highly transparent, flexible Cu₂O/Cu/Cu₂O mesh electrodes for flexible touch screen panels/ D.-J. Kim et al. // Sci. Rep. – 2012. – V.5, 16838; doi: 10.1038/srep16838.
5. Zakharov, A.N. Properties of low-emission coatings based on Ag and Cu deposited on polymer film by magnetron sputtering / A.N. Zakharov et al. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2012. – V. 3. – No5. – P. 433 – 439.
6. Телеш, Е.В. Применение вторичного разряда в ускорителе с анодным слоем для формирования оптических покрытий из диоксида кремния. / Е.В. Телеш, А.П. Достанко // Контенант. – 2014. – Т.13. – №2. – С. 31–33.
7. Kim, D. Use of the direct negative Cu ion beam deposition for the control of the properties of Cu thin film/ D. Kim et al. // Applied Surface Science. – 2006. – V. 253. – No 4. – P. 2127–2131.
8. Kim, D. Deposition of polycrystalline Si thin films on glass substrates by direct negative Si ion beam deposition / Kim, D. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2011. – V. 269. – P. 2017–2019.

НЕЛИНЕЙНОЕ ОТРАЖЕНИЕ НИЗКОРАЗМЕРНОГО СУПЕРКРИСТАЛЛА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Е. В. Тимошенко¹, В. А. Юревич²

¹) МГУ имени А.А. Кулешова, ул. Космонавтов, 1, 212022 Могилев, Беларусь,
e-mail: timoshchenko@msu.by

²) БГУ пищевых и химических технологий, пр. Шмидта, 3, 212027 Могилев, Беларусь,
e-mail: va_yurevich@mail.ru

Представлены и рассчитаны соотношения, позволяющие анализировать следствия резонансной фазовой нелинейности как фактора оптической бистабильности в отражении суперкристалла.

Ключевые слова: квазидвумерные суперкристаллы квантовых точек; диполь-дипольное взаимодействие; оптический гистерезис.

NONLINEAR REFLECTION OF LOW-DIMENSIONAL QUANTUM DOTS SUPERCRYSTAL

E. V. Timoshchenko¹, V. A. Yurevich²

¹⁾ *A. Kuleshov State University, Cosmonautov str., 1, 212022 Mogilev, Belarus,*

²⁾ *Belarussian State University of Food and Chem. Technologies, Schmidt av., 3, 212027 Mogilev, Belarus*

Corresponding author: E. V. Timoshchenko (timoshchenko@msu.by)

The relations allowing to analyze the consequences of resonant phase nonlinearity as a factor of optical bistability in the reflection of a quasi-two-dimensional supercrystal are presented and calculated.

Key words: thin layers of quantum dots supercrystals; dipole-dipole interaction; optical hysteresis.

ВВЕДЕНИЕ

Из основных функциональных элементов устройств, применяемых для управления светом и востребованных в фотонике, нанооптике и оптоэлектронике, исключительный интерес привлечён к планарным квазидвумерным структурам из суперкристаллов [1]. Среди них особое место занимают суперкристаллы на основе полупроводниковых материалов, где обычны квантоворазмерные эффекты [2, 3]. Высокая чувствительность их оптических свойств к вариациям интенсивности действующего излучения объясняется большими значениями дипольных моментов образующих активных центров (квантовых точек) в условиях сравнительно плотной упаковки в среде. По этой причине их отклику присуща резонансная фазовая нелинейность при невысокой средней мощности поля.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В работе, положенной в основу сообщения, поставлена задача оценки влияния типичных для резонансного взаимодействия механизмов нелинейности материального отклика планарного наноразмерного массива суперкристалла на свойства отражения. К этим механизмам относят насыщение поглощения (просветление слоя) и нелинейную рефракцию, происходящие в условиях диполь-дипольного взаимодействия, особо эффективного при относительно плотной концентрации элементарных квантовых излучателей (КИ) в матрице активного слоя. Одновременной действительностью амплитудного и фазовых факторов нелинейности вызвана внутренняя оптическая бистабильность в системе КИ. Система уравнений взаимодействия поля с веществом слоя с включением оптического аналога квантовомеханических уравнений Блоха для электрических моментов КИ, формулируемая на основе допущения о сверхтонком слое с высокой плотностью КИ, принята как расчетная модель нелинейной реакции суперкристалла на резонансное поле [4].

ДИСПЕРСИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ И РАСЧЕТ РЕЗОНАНСНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Модификацией сформулированной в [4] системы уравнений для вероятностных квазистационарных переменных может быть получена динамическая модель переходных процессов при резонансном отражении планарного квазикристалла квантовых точек, в которую включены составляющие, учитывающие спектральное смеще-

ние центра линии поглощения ω_0 и фазовый сдвиг поля по мере изменения разности населённости $n(t)$ в двухуровневой схеме энергетических уровней КИ:

$$T_2 \frac{dR}{dt} = ANe_i - (1 + \kappa N)R + (\Delta + \kappa GN)S, \quad T_2 \frac{dR}{dt} = BNe_i - (\Delta + \kappa GN)R - (1 + \kappa N)S, \quad N = \frac{n}{A^2 + B^2},$$

$$T_1 \frac{dn}{dt} = 1 - n - \frac{1}{A^2 + B^2} [(AR + BS)e_i - \kappa(R^2 + S^2)], \quad A = 1 - \gamma B, \quad G = \gamma A - B, \quad B = \beta\kappa(1 - n). \quad (1)$$

В системе (1) e_i – нормированная безразмерная величина напряжённости внешнего резонансного поля, R, S – вероятностные составляющие комплексной резонансной поляризованности $\rho = R + iS$, T_1 и T_2 – времена продольной и поперечной (фазовой) релаксации ансамбля КИ, κ – показатель резонансного поглощения слоя, β – коэффициент резонансной нелинейности рефракции, γ – нормированный коэффициент в поправке Лоренца к локальному полю, $\Delta = (\omega - \omega_0)T_2$ – линейная отстройка частоты ω действующего поля от центра линии поглощения, нормированная по её ширине ($2/T_2$).

В сингулярных пределах уравнений из системы (1) следуют дисперсионные соотношения, которые в неявной форме выражают связь интенсивностей световых полей – нормально падающего извне на поверхность суперкристалла (для квазинепрерывной величины $e_f(t) = e_0$) и действующего на КИ, образующие квазирегулярную структуру объекта. Выражения, полученные на основе дисперсионных соотношений и позволяющие количественную оценку связи величин Δr и n_s с нормированной по уровню мощности насыщения интенсивностью ($I_0 = e_0^2$), можно записать в виде:

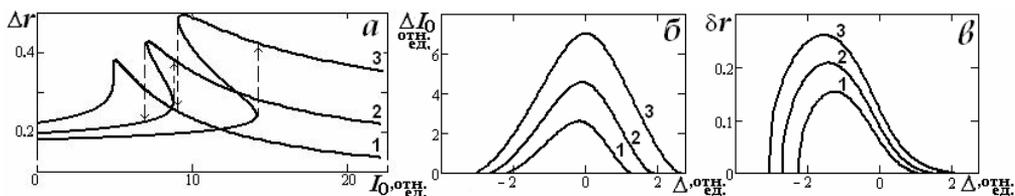
$$\Delta r = \frac{1}{A_S^2 + B_S^2} \left[B_S^2 + \kappa n_s \frac{A_S^2 - B_S^2 + \kappa n_s (A_S - \gamma B_S) - 2\Delta A_S B_S}{(1 + \gamma^2)\kappa^2 n_s^2 + (1 + \Delta^2)(A_S^2 + B_S^2) + 2\kappa n_s(1 + \Delta G_S)} \right],$$

$$I_0 = (1 - n_s) \left[(1 + \gamma^2)\kappa^2 n_s^2 + (1 + \Delta^2)(A_S^2 + B_S^2) + 2\kappa n_s(1 + \Delta G_S) \right] / n_s. \quad (2)$$

Здесь Δr – нелинейная добавка к амплитудному коэффициенту отражения, n_s – равновесное значение населённости. В выражениях (2) учтены типичные для суперкристаллов нелинейные фазовые эффекты, производимые диполь-дипольным взаимодействием и поглощением в квазирезонансных переходах (определяющим нелинейную рефракцию). Параметрический расчет стационарной интенсивности I_0 (при его проведении вероятностную величину n_s следует положить линейно нарастающим в пределах (0, 1) аргументом) на основе соотношений (2) дает возможность определить нелинейную или дисперсионную зависимость вариации эффективного амплитудного отражения Δr .

Параметры расчетов, в основном, соответствовали данным измерений, приведенным в работе [2]. На фрагменте *a* рисунка 1 приведена зависимость нелинейного отражения от мощности приложенного поля для различного уровня поглощения κ .

Кривые зависимости имеют вид деформированного резонанса. Увеличение концентрации КИ (ею определяется величина κ) соответствует сильной деформации, отмечается в связи с этим, что возникновение бистабильности и гистерезиса по параметру κ носит пороговый характер.



Зависимости резонансного отражения Δr от интенсивности приложенного поля I_0 (а), ширины гистерезисной петли ΔI_0 (б) и размера гистерезисного скачка в отражении δr (в) от отстройки резонанса: $\kappa = 1.5$ (кривая 1), 2.0 (2), 2.5 (3), $\Delta = -1.0$ (а), $\kappa = 2.0$ (1), 2.2 (2), 2.5 (3) (б, в), $\gamma = 2.0$, $\beta = 0.05$

Судя по дисперсионным кривым на рисунках (б, в), размер гистерезисной петли (расстояние между точками поворота бистабильной зависимости) и величина скачка отражения при переключении имеют оптимумы на шкале линейной отстройки резонанса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкоразмерные суперкристаллы с резонансной нелинейностью и возможностью стимулированного ею проявления гистерезисных переключений отклика представляют, таким образом, объект нанофотоники, перспективный для использования в компактных схемах управления излучением.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Krasnok, A. Nonlinear metasurfaces: a paradigm shift in nonlinear optics / A. Krasnok, M. Tymchenko, A. Alù // *Materials Today*. – 2018. – Vol. 21, No 1. – P. 8–21
2. Low-Dimensional Semiconductor Superlattices Formed by Geometric Control over Nanocrystal Attachment / W.H. Evers [et al.] // *Nano Letters*. – 2013. – Vol. 13, No 6. – P. 2317–2323.
3. Mak, K.F. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides / K.F. Mak, J. Shan // *Nature Photonics*. – 2016. – Vol. 10. – P. 216–226.
4. Timoshchenko, E.V. Resonance reflection of light by a thin layer of a dense nonlinear medium / E.V. Timoshchenko, V.A. Yurevich, Yu.V. Yurevich // *Technical Physics*. – 2013. – Vol. 58. – P. 251–254.

СВЕТОМОДУЛЯЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ОТРАЖЕНИИ КОГЕРЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАНАРНЫМ СУПЕРКРИСТАЛЛОМ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Е. В. Тимощенко¹, В. А. Юревич², Ю. В. Юревич²

¹ МГУ имени А.А. Кулешова, ул. Космонавтов, 1, 212022 Могилев, Беларусь,
e-mail: timoshchenko@msu.by

² БГУ пищевых и химических технологий, пр. Шмидта, 3, 212027 Могилев, Беларусь,
e-mail: va_yurevich@mail.ru

Представлены результаты моделирования динамического взаимодействия света с планарными суперкристаллами, позволяющие предсказать возможность регулярных режимов в отражении.

Ключевые слова: суперкристаллы квантовых точек; метаповерхности; резонансная нелинейность; самопульсации в излучении.

LIGHT MODULATION EFFECT IN THE REFLECTION OF COHERENT RADIATION BY PLANAR SUPERCRYSTAL OF QUANTUM DOTS

E. V. Timoshchenko¹, V. A. Yurevich², Yu.V. Yurevich²

¹) A.Kuleshov State University, Cosmonautov str., 1, 212022 Mogilev, Belarus,

²) Belarussian State University of Food and Chem. Technologies, Schmidt av., 3, 212027 Mogilev, Belarus

Corresponding author: E. V. Timoshchenko (timoshchenko@msu.by)

The results of modeling the dynamic interaction of light with planar supercrystals are presented, which make it possible to predict the possibility of light radiation regular regimes in reflection.

Key words: quantum dot supercrystals; metasurfaces; resonant nonlinearity; self-pulsations in radiation.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий позволило создавать так называемые метаматериалы (объекты с оптическими свойствами, отсутствующими у составляющих их материалов), среди которых структуры из активных центров с относительно высокой концентрацией, их именуют суперкристаллами (СК) квантовых точек. В планарном исполнении с наноразмерным форматом СК образуют так называемые метаповерхности, то есть оптические объекты, способные эффективно изменять фазу действующего светового поля [1]. Характерно также, что вещество СК чаще всего полупроводники с квантоворазмерными эффектами. Эффективностью особых свойств нелинейной реакции СК в зависимости от сочетания параметров объясняют многообразие динамических режимов резонансного отражения [2], и его изучение целесообразно для обоснования применений метаповерхностей в качестве компактных модулирующих элементов нанопотоники.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В работе, положенной в основу сообщения, поставлена задача оценки проявления следствий бистабильности в материальном отклике наноразмерного массива СК на динамику отражённого светового поля, и оригинальность работы представлена учетом фазовой нелинейности. Ее факторами выступают диполь-дипольное взаимодействие и нелинейная рефракция, непосредственно зависящая от плотности активных центров, развивающиеся в условиях резонансного поглощения. Бистабильность в отражении или пропускании СК представляет высшее проявление нелинейности отклика оптической системы, развивающееся в условиях действия ряда механизмов нелинейности.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВРЕМЕННОЙ ДИНАМИКИ РЕЗОНАНСНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Анализ нелинейной динамики в низкоразмерном массиве СК проводится в рамках обоснованных в [3] кинетических уравнений для напряжённости полей и переменных отклика – комплексной вероятности поляризованности ρ и разности населённостей уровней резонансного перехода n . Наряду с модификацией оптических уравне-

ний Блоха использовано приближение сверхтонкого слоя, предусматривающее учёт дополнительных к френелевым сверхизлучательных компонентов в граничных условиях для полей (отражённого – $e(\tau)$ и действующего на активные центры – $e'(\tau)$)

$$e'(\tau) = t_0 e_i - \kappa \left[\sqrt{\tau_1/\tau_2} \rho - i\beta(1-n)e'(\tau) \right] (1-i\gamma), \quad e(\tau) = -r_0 e_i - \kappa \left[\sqrt{\tau_1/\tau_2} \rho - i\beta(1-n)e'(\tau) \right] \quad (1)$$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = \sqrt{\tau_2/\tau_1} n e' - (1-i\Delta)\rho, \quad \frac{\tau_1}{\tau_2} \frac{dn}{d\tau} = 1-n - \frac{\sqrt{\tau_2/\tau_1}}{2} (\rho^* e' + \rho e'^*)$$

Здесь $e_i(\tau)$ – напряжённость инициирующего (нормально падающего извне) поля, κ – показатель резонансного поглощения слоя суперкристалла, β – показатель резонансной нелинейной рефракции, γ – нормирующий коэффициент в локальной поправке Лоренца, τ_1 и τ_2 – характерные времена продольной и поперечной (фазовой) релаксации, $\Delta = (\omega - \omega_0)\tau_2$ – нормированная по спектральной ширине резонанса ($2/\tau_2$) отстройка частоты ω от центра линии поглощения ω_0 , t_0 и r_0 – френелевы (нерезонансные) значения пропускательной и отражательной способностей метаповерхности.

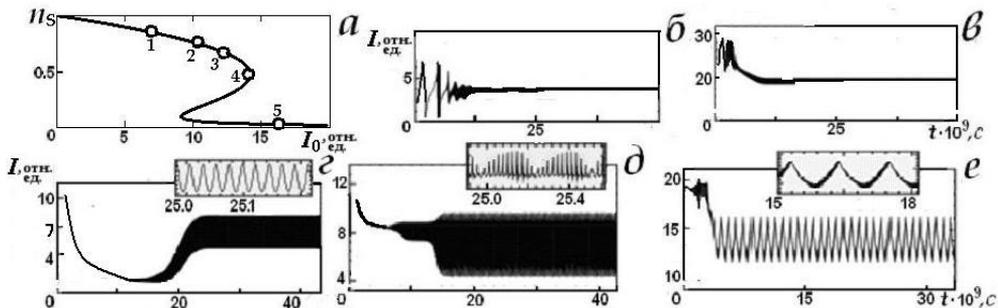
Равновесные состояния кинетической модели (1) определяются нелинейными соотношениями, неявно связывающими при условии $e_i(\tau) = e_0$ стационарные значения переменных ρ_S и n_S с величинами материальных характеристик (1) и нормированной «входной» интенсивностью I_0 :

$$\rho_S^2 + n_S^2 = n_s, \quad I_0 = (t_0 e_0)^2 = \frac{1 - n_s}{N} \left[(1 + \kappa N)^2 + (\Delta + \kappa P N)^2 \right], \quad (2)$$

$$B = \beta \kappa (1 - n_s), \quad N = n_s / [1 - 2\gamma B + (1 + \gamma^2) B^2], \quad P = \gamma - (1 + \gamma^2) B.$$

Расчёты для временных разверток $I(t) = |e(t)|^2$ и зависимостей $n_S(I_0)$ проводились для параметров (1), (2), перекрывающихся с их значениями, известными из литературы (например, в соответствии с [2]). Мощность насыщения поглощения, определяющая величины I_0 , по порядку соответствовала примерно $10^4 \dots 10^5$ Вт/см² для диапазона длин волн $\sim (1.25 \dots 1.30) \cdot 10^{-6}$ м.

Зависимость n_S от интенсивности I_0 , судя по расчетам (2), может быть выражено нелинейной и бистабильной – кривые $n_S(I_0)$ могут иметь области неоднозначности, типичная зависимость приведена на рис. 1, а.



Бистабильная кривая зависимости равновесного значения вероятности населённости от нормированной интенсивности инициирующего излучения (а) и временная зависимость интенсивности отражённого излучения для разного уровня возбуждения (б–е).

Развёртки на фрагментах б, в соответствуют уровням, отмеченным цифрами 1 и 5 на бистабильной кривой рис. а, картина модуляции на фрагментах (д–е) — уровням 2–4: $\kappa = 2.0$, $\Delta = -1.0$ (а), $\gamma = 2.0$, $\beta = 0.08$, $\tau_1 = 1.0 \cdot 10^{-9}$ с, $\tau_2 = 2.0 \cdot 10^{-12}$ с, $r_0 = 0.55$

В изменении n_s при циклическом изменении интенсивности зондирующего поля оказываются возможными «кинки», то есть, резкие, с гистерезисным свойством переключения.

Формирование регулярного режима с осцилляциями в пикосекундном диапазоне должно происходить, если отслеживать по результатам моделирования, только в зоне бистабильности равновесных состояний. За пределами этой зоны неустойчивости переход к равновесному состоянию носит чисто релаксирующий характер (рис. 1, б, в) – затухание после переходного ряда всплесков интенсивности приводит к «выходу» системы дипольных излучателей, образующих СК, на квазистационарный режим. На «нестабильных» развёртках (рис. 1, г – е), соответствующих возбуждению из области бистабильности, развиваются и принимают регулярный характер высокочастотные осцилляции. При наложении на релаксационные колебания (из-за различия характерных времён спонтанного изменения населённости и поляризованности) самодерживающиеся пульсации $I(t)$ способны принимать сложную форму (рис. 1, д). Возникновение регулярного или квазирегулярного режима в отражении тонким слоем СК объясняется колебаниями фазовой отстройки поляризованности и поля, вызванных смещением резонанса в условиях влияния ближних полей диполей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Quantum metasurfaces with atom arrays / R. Bekenstein [et al.] // Nature Physics.– 2020. Vol. 16.– P. 676-681.
2. Nonlinear optical response of a two-dimensional quantum-dot supercrystal: Emerging multistability, periodic and aperiodic self-oscillations, chaos, and transient chaos / I.V. Ryzhov [et al.] // Phys. Rev. A.– 2019.– Vol. 100.– P. 033820 – 1–15.
3. Yurevich, V.A. Resonant reflection by active thin layer / V.A. Yurevich, Yu.V. Yurevich, E.V. Timoshchenko // Журн. прикл. спектр. – 2016. – Т. 83, вып. 6–16.– С. 307–308.

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ($n,0$) АТОМАМИ АЗОТА НА ИХ ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА

О. Б. Томили¹, Е. В. Родионова¹, Е. А. Родин^{1,2}

¹) Национальный исследовательский Мордовский государственный университет, ул. Большевикская, 68, 430005 Саранск, Россия, e-mail: rodionova_j87@mail.ru

²) Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина 23, 603022 Нижний Новгород, Россия, e-mail: evg_rodin54@gmail.com

В настоящей работе методом DFT/B3LYP в базисе 6-31G были исследованы ультракороткие «молекулы», моделирующие одностенные открытые углеродные нанотрубки хиральности ($n,0$), модифицированные атомами азота. Содержание атомов азота в углеродном каркасе исследованных нанотрубок варьировалось от 2,4 до 20 ат. %. Результаты исследования показывают, что замещение части атомов углерода в каркасе нанотрубки атомами азота приводит к изменению их эмиссионных свойств. Для нанотрубки (5,0) наблюдается улучшение эмиссионных свойств при малых концентрациях атомов азота в каркасе наноструктуры и ухудшение — при содержании атомов азота более 10%. Эмиссионные свойства нанотрубок (6,0) и (7,0) улучшаются независимо от концентрации модифицирующих атомов азота.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; полевая эмиссия; эмиссионная молекулярная орбиталь; допирование.

NITROGEN DOPING EFFECT ON EMISSION PROPERTIES OF $(n,0)$ CARBON NANOTUBES

O. B. Tomilin¹, E. V. Rodionova¹, E. A. Rodin^{1,2}

¹⁾ National Research Mordovia State University, Bolshevistskaya str. 68, 430005 Saransk, Russia

²⁾ Lobachevsky University, Gagarina av. 23, 603022 Nizhny Novgorod, Russia

Corresponding author: E. A. Rodin (e-mail: evg_rodin54@gmail.com)

Ultrashort molecules modeling single-walled open carbon nanotubes $(n,0)$ modified by nitrogen doping atoms were studied by the DFT/B3LYP method in 6–31 G basis set. The concentration of nitrogen atoms in skeleton of nanotubes varied from 2.4 to 20 at. %. The results of the study show that the replacement of part of the carbon atoms in the nanotube skeleton by nitrogen atoms leads to a change in their emission properties. For the nanotube $(5,0)$, there is an improvement in the emission properties at low concentrations of nitrogen atoms in the nanostructure skeleton and a deterioration at a nitrogen atom content of more than 10%. The emission properties of nanotubes $(6,0)$ and $(7,0)$ are improved regardless of the concentration of modifying nitrogen atoms.

Key words: carbon nanotubes; field emission; emission molecular orbital; doping.

ВВЕДЕНИЕ

Замещение части углеродных атомов в каркасе нанотрубки на атомы других элементов является доступным и распространенным методом модификации свойств углеродных нанотрубок (УНТ). Даже небольшое количество примесных атомов в УНТ существенно изменяет электронные, транспортные и эмиссионные свойства нанотрубок [1]. Наиболее часто в качестве модифицирующих гетероатомов используются атомы бора и азота. Замещение части атомов углерода на атомы бора приводит к созданию электрон-дефицитных УНТ, в то время как введение атомов азота ведет к образованию электрон-избыточных наноструктур. Вероятно, углеродные нанотрубки, обладающие повышенной концентрацией р-электронов в сопряженной системе, будут более перспективными по сравнению с немодифицированными УНТ.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны ультракороткие молекулы, моделирующие одностенные открытые нанотрубки хиральности $(n,0)$, где $n = 5, 6$ и 7 , модифицированные атомами азота. Протяженность модельных нанотрубок составляла 12 Å. Свободные валентности концевых атомов углерода в рассмотренных модельных нанотрубках насыщались атомами водорода. Модификации подвергались атомы выделенной остоной области на развертке УНТ (рис. 1), исключаящие влияние концевых групп.

Для моделирования свойств модифицированных азотом нанотрубок, полученных экспериментально, в рамках данной работы был выбран хаотичный характер замещения атомов углерода на атомы азота. Положение гетероатомов в атомном каркасе УНТ определялось с помощью генератора случайных чисел. Для сохранения замкнутой электронной оболочки модифицированных УНТ замещение атомов углерода осуществлялось четным числом атомов азота. Число атомов азота, введенных в каркас нанотрубки, изменялось от 2 до 16. Точная концентрация атомов азота в каркасе УНТ рассчитывалась по формуле:

$$W = \frac{n_N}{n_C + n_N} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где n_N и n_C – число атомов азота и углерода соответственно, в модельной УНТ.

Атом азота, находясь в каркасе углеродной нанотрубки, может иметь различную химическую природу в зависимости от числа р-электронов, вносимых в сопряженную систему. В данной работе все атомы азота, внедренные в каркас нанотрубок, имеют графитоподобное состояние. Атом азота участвует в образовании трех σ -связей и вносит два р-электрона в общую сопряженную систему.

В рамках каждой концентрации W допирующих атомов, рассчитываемой по (1), были рассмотрены 5 модельных нанотрубок с различным расположением атомов азота в каркасе УНТ.

Исследование эмиссионных свойств немодифицированных и модифицированных УНТ проводилось при численном моделировании влияния постоянного электрического поля, направленного вдоль оси нанотрубки. Величина напряженности постоянного электрического поля варьировалась в пределах 0–2,1 В/Å с шагом в 0,1 В/Å.

Расчеты электронного строения модельных молекул проводились в рамках теории функционала плотности при использовании гибридного функционала B3LYP в базе 6-31G из пакета прикладных программ FireFly [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки относительной стабильности модифицированных нанотрубок была рассчитана отнесенная к одному атому энергия атомизации ($E_{ат}$) по формуле:

$$E_{ат} = \frac{x \cdot E_C + y \cdot E_N + z \cdot E_H - E_{УНТ}}{x + y + z}, \quad (2)$$

где $E_{ат}$ – энергия атомизации в расчете на один атом нанотрубки, E_C – энергия атома углерода, E_N – энергия атома азота, E_H – энергия атома водорода, x – количество атомов углерода, y – количество атомов азота, z – количество атомов водорода, $E_{УНТ}$ – энергия, молекул моделирующих нанотрубки состава C_xN_y .

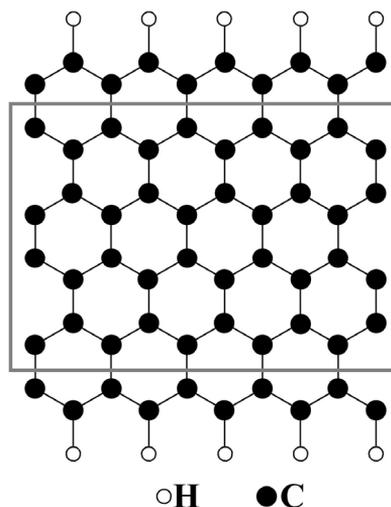


Рисунок 1. Развертка углеродной нанотрубки (5,0); модифицируемая область каркаса УНТ выделена прямоугольником

Рассчитанные по формуле (2) величины энергии атомизации для всех рассмотренных нанотрубок положительные, т. е. энергетически более выгодно существование цилиндрических молекул, чем совокупности индивидуальных атомов (см. табл. 1).

Таблица 1

**Средние величины энергий атомизации ($E_{\text{ат}}$, а.е.)
для немодифицированных ($W = 0$) и модифицированных ($W > 0$) УНТ**

УНТ (5,0)			УНТ (6,0)			УНТ (7,0)		
Формула	W , %	$E_{\text{ат}}$, а.е.	Формула	W , %	$E_{\text{ат}}$, а.е.	Формула	W , %	$E_{\text{ат}}$, а.е.
$C_{60}H_{10}$	0	0,260	$C_{72}H_{12}$	0	0,264	$C_{84}H_{14}$	0	0,268
$C_{58}N_2H_{10}$	3,3	0,258	$C_{70}N_2H_{12}$	2,8	0,263	$C_{82}N_2H_{14}$	2,4	0,266
$C_{56}N_4H_{10}$	6,7	0,256	$C_{68}N_4H_{12}$	5,6	0,261	$C_{80}N_4H_{14}$	4,8	0,264
$C_{54}N_6H_{10}$	10	0,254	$C_{66}N_6H_{12}$	8,3	0,259	$C_{76}N_8H_{14}$	9,5	0,261
$C_{52}N_8H_{10}$	13,3	0,251	$C_{62}N_{10}H_{12}$	13,9	0,255	$C_{72}N_{12}H_{14}$	14,3	0,257
$C_{48}N_{12}H_{10}$	20	0,246	$C_{58}N_{14}H_{12}$	19,4	0,250	$C_{68}N_{16}H_{14}$	19,0	0,253

Энергия атомизации углеродных нанотрубок превышает энергию атомизации нанотрубок, модифицированных атомами азота, следовательно, замещение части атомов углерода на атомы азота в каркасе УНТ приводит к уменьшению их относительной стабильности. Однако, величины энергии атомизации нанотрубок различных хиральностей и различного состава достаточно близки. Увеличение диаметра нанотрубки приводит к увеличению энергии атомизации, что связано с уменьшением структурной «напряженности» атомного каркаса в наноструктурах с меньшей криvizной углеродного остова.

Увеличение содержания атомов азота в каркасе нанотрубок приводит к уменьшению их стабильности. Относительное уменьшение стабильности модифицированных нанотрубок при достижении $\approx 20\%$ -ной концентрации атомов азота в УНТ составляет $\approx 5\%$. Этот результат соответствует имеющимся экспериментальным данным. Так теоретически предсказано существование тубулярных форм состава C_3N_4 [3]. Наиболее часто экспериментально получают нанотрубки с содержанием азота от 1 до 10% [4, 5]. Это связано с тем, что азот в основном входит в состав УНТ в виде пиррольных и пиридиновых дефектов, что ведет к деформации каркаса УНТ и уменьшению предельной концентрации азота в нанотрубке.

Исследование электронных спектров модифицированных УНТ показало, что в энергетическом спектре существуют вакантные эмиссионные молекулярные орбитали (ЭМО) [6] с локализацией электронной плотности на концах нанотрубок. В электрическом поле энергия одной из ЭМО уменьшается, и при некотором значении напряженности поля $E_{\text{кр1}}$ величина энергии ЭМО достигает величины энергии НВМО (низшей вакантной молекулярной орбитали), а затем при $E_{\text{кр2}}$ — величины энергии ВЗМО (высшей занятой молекулярной орбитали); см. рис. 2 и табл. 2. Величина $E_{\text{кр2}}$ соответствует минимальной напряженности поля, при которой будет наблюдаться начало процесса холодной эмиссии электронов [6, 7].

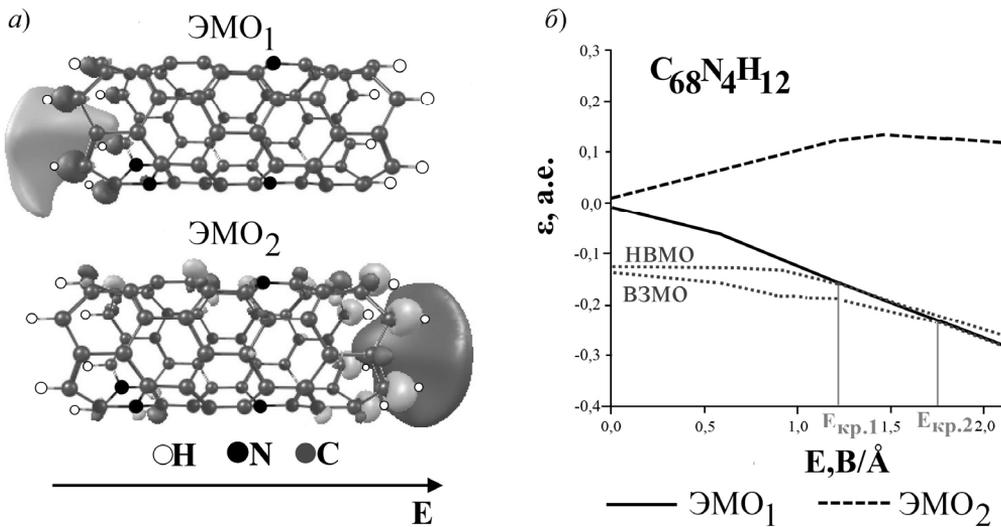


Рисунок 2. а) Распределение электронной плотности ЭМО на атомах УНТ.
 б) Зависимость энергий граничных молекулярных орбиталей и ЭМО от величины напряженности E постоянного электрического поля

Таблица 2

Средние величины критических напряженностей электрического поля $E_{кр2}$ для немодифицированных ($W = 0$) и модифицированных ($W > 0$) УНТ

УНТ (5,0)			УНТ (6,0)			УНТ (7,0)		
Формула	W , %	$E_{кр2}$, В/Å	Формула	W , %	$E_{кр2}$, В/Å	Формула	W , %	$E_{кр2}$, В/Å
C ₆₀ H ₁₀	0	1,3	C ₇₂ H ₁₂	0	1,8	C ₈₄ H ₁₄	0	1,9
C ₅₈ N ₂ H ₁₀	3,3	1,2	C ₇₀ N ₂ H ₁₂	2,8	1,7	C ₈₂ N ₂ H ₁₄	2,4	1,6
C ₅₆ N ₄ H ₁₀	6,7	1,3	C ₆₈ N ₄ H ₁₂	5,6	1,7	C ₈₀ N ₄ H ₁₄	4,8	1,8
C ₅₄ N ₆ H ₁₀	10	1,4	C ₆₆ N ₆ H ₁₂	8,3	1,8	C ₇₆ N ₈ H ₁₄	9,5	1,5
C ₅₂ N ₈ H ₁₀	13,3	1,4	C ₆₂ N ₁₀ H ₁₂	13,9	1,7	C ₇₂ N ₁₂ H ₁₄	14,3	1,5
C ₄₈ N ₁₂ H ₁₀	20	1,5	C ₅₈ N ₁₄ H ₁₂	19,4	1,5	C ₆₈ N ₁₆ H ₁₄	19,0	1,4

Из данных табл. 2 видно, что замещение части атомов углерода атомами азота в углеродных нанотрубках приводит к уменьшению величины критической напряженности постоянного электрического поля, необходимого для проявления полевой эмиссии электронов. Так, для УНТ (5,0) наблюдается некоторое улучшение эмиссионных свойств при замещении 3,3% атомов каркаса УНТ атомами азота. Дальнейшее увеличение содержания атомов азота в каркасе УНТ (5,0) приводит сначала (при $W = 6,7\%$) к значениям $E_{кр2}$, характерным для немодифицированной нанотрубки ($W = 0$), а затем и увеличению напряженности поля проявления полевой эмиссии модифицированных УНТ относительно немодифицированной нанотрубки (5,0). Таким

образом, ухудшение эмиссионных свойств модифицированных атомами азота нанотрубок (5,0) наблюдается при содержании атомов азота от 10 до 20 %.

Модификация атомами азота нанотрубок большего диаметра приводит к улучшению их эмиссионных свойств для всех рассмотренных концентраций W допирующих атомов. Для модифицированных нанотрубок хиральности (6,0) величина $E_{кр2}$ уменьшается на 17% для наноструктур, содержащих ~19,4% атомов азота в каркасе УНТ. Для модельной нанотрубки (7,0) наилучшие эмиссионные свойства наблюдаются при замещении ~19% атомов углерода атомами азота. Для нанотрубок (7,0) происходит улучшение эмиссионных свойств на 25% относительно немодифицированной УНТ.

Стоит отметить, что при замещении 19–20% атомов углерода в атомном каркасе УНТ на атомы азота наблюдается улучшение эмиссионных свойств нанотрубок ($n,0$) с ростом диаметра. Для немодифицированных нанотрубок наблюдается противоположное поведение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставляя полученные результаты с имеющимися экспериментальными данными, можно отметить, что в [8, 9] показано увеличение плотности эмиссионного тока в нанотрубках с атомами азота в каркасе по отношению к чистым УНТ. Кроме того, авторы работы [10] установили уменьшение работы выхода электрона из нанотрубок, допированных атомами азота. Таким образом, полученные в настоящей работе результаты полностью соответствуют имеющимся экспериментальным данным.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Margulis, V.I.A. Theoretical study of atomic chemisorption on single-walled carbon nanotubes. Application of Anderson–Newns model / V.I.A. Margulis, E.E. Muryumin, O.B. Tomilin // *Phys. B Condens. Matter.* – 2004. – Vol. 353, № 3–4. – P. 314–323.
2. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt [et al.] // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol. 14, № 11. – P. 1347–1363.
3. Ивановская, В.В. Моделирование новых сверхтвердых углеродных материалов на основе фуллеренов и нанотрубок / В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский // *Сверхтвердые материалы.* – 2010. – № 2. – С. 3–29.
4. Synthesis of high nitrogen doping of carbon nanotubes and modeling the stabilization of filled DAATO@CNTs (10,10) for nanoenergetic materials / Y. Zhong [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2010. – Vol. 71, № 2. – P. 134–139.
5. Elemental superdoping of graphene and carbon nanotubes / L. Yuan [et al.] // *Nat Commun.* – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 10921.
6. 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.
7. 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.
8. Controllable synthesis of fluorescent carbon dots and their detection application as nanoprobe / Y. Zhi [et al.] // *Nano-Micro Letters.* – 2013. – Vol. 5. – P. 247–259.
9. Field emission enhancement from directly grown N-doped carbon nanotubes on stainless steel substrates / W. Huang [et al.] // *Vacuum.* – 2022. – Vol. 198. – P. 110900.
10. Работа выхода электрона в индивидуальных многостенных углеродных нанотрубках, легированных азотом и бором / Н.А. Давлеткильдеев [и др.] // *Омский научный вестник.* – 2020. – № 6. – С. 87–92.

НАБЛЮДЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ ПОРОШКОВЫХ ЛЮМИНОФОРАХ

Л. С. Хорошко^{1,2}, А. В. Баглов^{1,2}, О. В. Королик¹

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

²⁾ *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь*

Порошок $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$, полученный золь-гель методом, характеризуется малых размером кристаллитов (до 50 нм) и демонстрирует фотолюминесценцию двух- и трехвалентных ионов европия при возбуждении УФ-излучением при комнатной температуре. Также показана возможность селективного возбуждения люминесценции Eu^{3+} лазерным излучением с длиной волны 532 нм. Композиты, солегирированные ионами Eu^{2+} и Eu^{3+} интересны для дисплейных технологий, оптоэлектроники, защитных изображений.

Ключевые слова: титанат бария; европий; фотолюминесценция; солегирирование.

OBSERVATION OF THE LUMINESCENCE OF $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ IONS IN NANOSTRUCTURED PEROVSKITE POWDER PHOSPHORS

L. S. Khoroshko^{1,2}, A. V. Baglov^{1,2}, O. V. Korolik¹

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

²⁾ *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: L. S. Khoroshko (khoroshko@bsu.by)*

The $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$ powder obtained by the sol-gel method is characterized by small crystallite sizes (up to 50 nm) and exhibits photoluminescence of di- and trivalent europium ions upon UV excitation at room temperature. The possibility of selective excitation of Eu^{3+} luminescence by laser radiation with a wavelength of 532 nm is also shown. Composites co-doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions are of interest for display technologies, optoelectronics, and security images.

Key words: barium titanate; europium; photoluminescence; co-doping.

ВВЕДЕНИЕ

Двойные и тройные оксиды, содержащие лантаноиды, в частности, титанат бария, являются широко изучаемыми и используемыми во многих областях науки и техники, включая оптоэлектронику, лазерную технику, катализ, устройства энергонезависимой памяти и др. [1–3]. При легировании перовскитной структуры ABO_3 чаще всего можно наблюдать стоксову и антистоксову люминесценцию трехвалентных ионов лантаноидов, как за счет нестехиометрического замещения позиции В, так и образования сопутствующих оксидов, которые обычно имеют формулу Ln_2O_3 , где Ln – ион лантаноида. Для ионов лантаноидов в перовскитных матрицах возможно одновременное присутствие как трехвалентных ионов, так и двухвалентных, при замещении

ими позиции А. Одним из распространенных и востребованных ионов для легирования различных материалов является европий (Eu), демонстрирующий стоксову люминесценцию трехвалентных ионов с максимумом в красной области спектра или двухвалентных ионов с максимумом в синей области спектра при возбуждении ультрафиолетовым излучением, причем, полоса возбуждения люминесценции достаточно широкая [4, 5]. При синтезе легированных европием соединений титаната бария и стронция можно также ожидать образования перовскита титаната европия – EuTiO_3 , который является перспективным мультиферроиком, демонстрирующим люминесцентные свойства. Возможность одновременного наблюдения красной и синей люминесценции ионов Eu^{3+} и Eu^{2+} в одной хост-матрице может быть интересно для создания защитных меток и источников белого света [5–7].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Порошок люминофора титаната бария, легированного европием, получали золь-гель методом из золь на основе ацетатов бария и европия и изопророксида титана, по методике, описанной в [8, 9]. Золи испаряли на воздухе, затем осуществляли ступенчатый отжиг ксерогеля для формирования фазы BaTiO_3 . Структурные и люминесцентные свойства готового порошка исследовали при комнатной температуре. Структурные свойства изучали методами оптической микроскопии и рентгеновской дифракции. Люминесцентные свойства изучали при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 355 нм с помощью спектрометра на базе конфокального микроскопа Nanofinder HE.

Порошки титаната бария, легированного европием, характеризуются достаточно высокой однородностью и дисперсностью (рис. 1, а) и не демонстрируют гидрофильных свойств при долговременном хранении (увеличение массы порошка в навеске 0,5 гр за 6 месяцев статистически достоверно не зарегистрировано), что может свидетельствовать о формировании твердого раствора замещения.

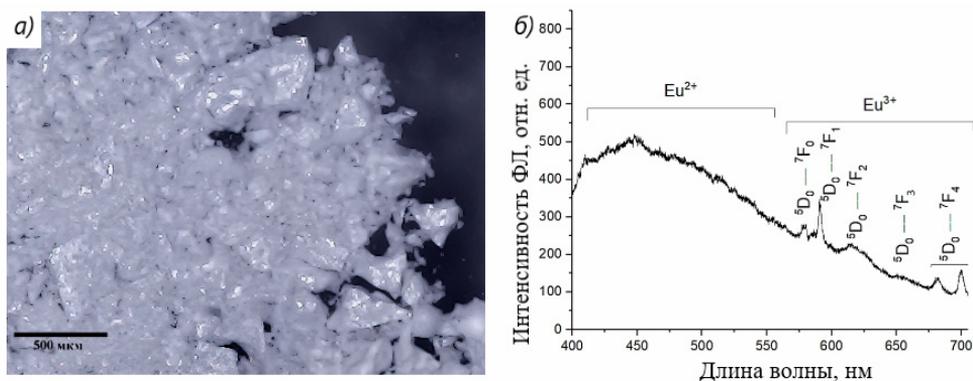


Рисунок 1. Фотография в отраженном свете (а) и спектр фотолюминесценции (б) при $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм порошка $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$

Люминесценция иона Eu^{2+} представлена широкой полосой в области длин волн 400–550 нм, в полосе люминесценции Eu^{3+} отчетливо разрешаются пики, характерные для оптических переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) трехвалентных ионов европия (рис. 2, б). Полученный спектр люминесценции характерен для ионов Eu^{3+} в кристаллическом окружении, а также для ионов Eu^{2+} , занимающих положение антиструктурного дефекта, понижение валентности которого может быть описано цепочкой уравнений квазихимических реакций:



где Ct – двухвалентный катион легируемого соединения.

По результатам рентгеновского дифракционного анализа, основной формирующейся фазой является BaTiO_3 в тетрагональной сингонии, относящейся к пространственной группе P4mm , со средним размером кристаллитов не более 30–50 нм, других соединений оксида трехвалентного европия, таких как Eu_2O_3 , $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ или Eu_2TiO_5 , обнаружено не было [10].

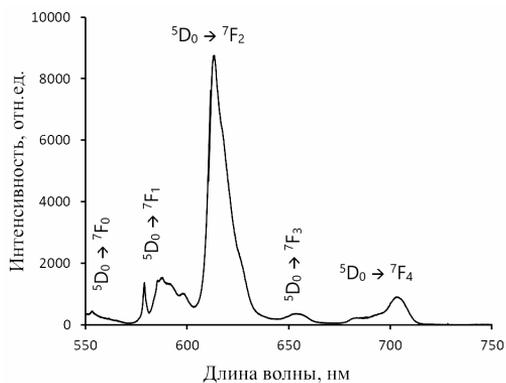


Рисунок 2. Спектр фотолюминесценции порошка $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$ при $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм

преимущественном нахождении трехвалентных ионов в аморфизированном окружении. Однако, спектр фотолюминесценции при прямом возбуждении иона Eu^{3+} ($\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм), показанный на рис. 2, соответствует люминесценции в кристаллической матрице, что опровергает данное предположение.

В качестве первоначального объяснения зарегистрированных особенностей люминесценции, можно предположить, что титанат европия формируется в виде кластеров, преимущественно располагающихся на поверхности зерен основной фазы, а не в виде объемной составляющей порошка $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$. Установление точной локализации атомов европия в получаемых материалах является целью дальнейших исследований. Интересным представляется также исследование зависимости интенсивности фотолюминесценции ионов $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ от мощности возбуждающего излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученный золь-гель методом с многоступенчатой термической обработкой порошок титаната бария, легированного европием, демонстрирует фотолюминесценцию ионов европия $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ при комнатной температуре при возбуждении УФ-

излучением (355 нм). Результаты исследований также показывают возможность возбуждения люминесценции Eu^{3+} излучением видимого диапазона (532 нм). Исследованный порошок характеризуется малым размером кристаллитов и не проявляет гидрофильности. Одновременное наблюдение люминесценции двух- и трехвалентных ионов европия в порошковых материалах интересно для разработки устройств освещения, дисплеев с фоновой подсветкой, лазеров, биомедицинских маркеров и т. д. Такие композиты, демонстрирующие люминесцентные свойства наряду с сегнетоэлектрическими, также могут найти широкое применение для создания новых оптоэлектронных устройств, элементов энергонезависимой памяти и защитных меток повышенного уровня безопасности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Kumar, S. A critical review on strategies for improving efficiency of BaTiO_3 -based photocatalysts for wastewater treatment / S. Kumar, R. Jinwoo, C.J. Hur // *J. Environ. Manage.* – 2021. – Vol. 290. – P. 112679.
2. Semiconducting Metal Oxides: SrTiO_3 , BaTiO_3 and BaSrTiO_3 in Gas-Sensing Applications: A Review / B. Szafraniak [et al.] // *Coatings.* – 2021. – Vol. 11, № 2. – P. 185.
3. Triple NIR light excited up-conversion luminescence in lanthanide-doped BaTiO_3 phosphors for anti-counterfeiting / X. Wang [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2022. – DOI: 10.1111/jace.17974.
4. Смагин, В.П. Исследование люминесценции европия (III) в органических матрицах различного состава / В.П. Смагин, А.А. Бирюков // *Известия АГУ. Химия.* – 2011. – Т. 71. – С. 154–158.
5. Синтез и люминесцентные свойства фосфатов европия (III, II) / Н.И. Стеблевская [и др.] // *Журнал неорганической химии.* – 2019. – Т. 64, № 2. – С. 146–152.
6. Peng, M. Reduction from Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu}$ phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of $\text{BaAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu}$ / M. Peng, G. Hong // *J. Lum.* – 2007. – Vol. 127. – P. 735-740.
7. Versatile luminescence of $\text{Eu}^{2+,3+}$ -activated fluorosilicate apatites $\text{M}_2\text{Y}_3[\text{SiO}_4]_3\text{F}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) suitable for white light emitting diodes / S. Qi [et al.] // *Opt. Mater. Express.* – 2014. – Vol. 4. – P. 396–402.
8. Upconversion emission from erbium doped sol-gel derived BaTiO_3 powders and coatings / N. V. Gaponenko [et al.] // *Eurodisplay 2019 : Book of abstracts of International Conference, Minsk, September 16-20, 2019 / Society for Information Display, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics ; ed.: V. A. Bogush [et al.]. – Minsk, 2019. – P. 62.*
9. Room temperature Eu and Er luminescence from amorphous sol-gel derived BaTiO_3 films embedded in multilayer structures / N. Gaponenko [et al.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. VIII Междунар. науч. конф., (Минск, 24-28 сентября 2018). В 3 т. Т. 1. – ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; ред. колл.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск: Ковчег, 2018. – С. 186–188.*
10. Люминесцентные и структурные свойства титаната бария-европия / Л.С. Хорошко [и др.] // *Мокеровские чтения. 13-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, 25-26 мая 2022 г.: сборник трудов.* – М.: НИЯУ МИФИ, 2022. – С. 106–107.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ (ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ) СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ЭПР И КРС

А. Н. Олешкевич¹, Н. М. Лапчук¹, Т. М. Лапчук¹,
Munkhtsetseg Sambuu², А. К. Сидорская¹

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

²⁾ *Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия,
e-mail: munkhtsetseg_s@num.edu.mn*

В работе исследовались ископаемые угли разной степени метаморфизма методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и комбинационного рассеяния света (КРС спектроскопии). Обнаружена корреляция основных технологических показателей углей с фактором спектроскопического расщепления (g-фактора) в спектрах ЭПР. Показано, что спектры комбинационного рассеяния света демонстрируют отличительные особенности углей различной степени метаморфизма на молекулярном уровне органического вещества. Установлено, что чем более в коротковолновую область смещается D полоса в спектрах КРС, тем меньше величина g-фактора в спектрах ЭПР исследуемых углей.

Основная особенность проведенных методом ЭПР и КРС исследований заключается в экспресс диагностике и простоте оценки метаморфизма любых ископаемых углей без разрушения самого исследуемого образца.

Ключевые слова: природные полимеры; ископаемые угли; метаморфизм углей; электронный парамагнитный резонанс; комбинационное рассеяние света.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE RESULTS OF INVESTIGATIONS OF NATURAL POLYMERS (FOSSIL COALS) BY EPR AND RMS SPECTROSCOPIC METHODS

A. N. Oleshkevich¹, N. M. Lapchuk¹, T. M. Lapchuk¹,
Munkhtsetseg Sambuu², A. K. Sidorskaya¹

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030 Minsk, Belarus*

²⁾ *National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia,
Corresponding author: A. N. Oleshkevich (oleshkevich@bsu.by)*

Fossil coals of varying degrees of metamorphism were studied by EPR and Raman spectroscopy. A correlation was found between the main technological parameters of coals and the spectroscopic splitting factor in the EPR spectra. It is shown that the Raman scattering spectra demonstrate the distinctive features of coals of various degrees of metamorphism at the molecular level of organic matter. It has been established that the more the D band in the Raman spectra is shifted to the short wavelength region, the smaller the value of the g factor in the EPR spectra of the coals under study. The main feature of the studies carried out by the EPR and Raman methods is the express diagnostics and simplicity of assessing the metamorphism of any fossil coals without destroying the sample itself.

Key words: natural polymers; fossil coals; coal metamorphism; electron paramagnetic resonance; Raman scattering of light.

ВВЕДЕНИЕ

Ископаемые угли – природные полимеры, состав и структура которых меняется в зависимости от возраста угля. Они содержат свободные электронные пары, что позволяет им участвовать в образовании ковалентных, донорно-акцепторных и водородных связей. Гетероатомы могут входить не только в состав органической, но и минеральной части ископаемых углей (гетероатом в органической химии — это любой атом соединения, который не является атомом углерода или водорода). Высокомолекулярная структура угля состоит из ароматических, гидроароматических, гетероциклических и алифатических фрагментов, различных функциональных групп. Эти фрагменты связаны между собой разнообразными способами, в том числе посредством алифатических связей углерод–углерод, углерод–кислород, углерод–азот, углерод–сера [1]. Стоит отметить, что главные цепи макромолекул полимеров, таких как полиэтиленгликоль, включают не только атомы углерода, но ещё и атомы кислорода, азота и серы - это гетероцепные полимеры [2]. Познание физических процессов структурирования и свойств природных полимеров, позволит понять механизмы преобразования и сдвиг равновесия в реакциях межцепного обмена, сопутствующих процессам структурирования полимеров, сопровождающихся самопроизвольной ориентацией макроцепей (их самоорганизацией)

Возможность выяснения природы парамагнитных центров углей основывается на сравнении параметров сигнала образцов с разной степенью метаморфизма [3]. В метаморфизме углей проявляется фундаментальная тенденция упрощения многокомпонентной структуры, сопровождающаяся целым рядом физико-химических превращений, в которых стадии эволюционных (количественных) изменений чередуются с качественными преобразованиями химического состава и перестройкой структуры углеводородного вещества. Каждое качественно новое состояние угольного вещества будет отличаться парамагнитными свойствами, а, следовательно, и величиной фактора спектроскопического расщепления. Существенным для процесса метаморфизма ископаемых углей является переход от сравнительно однородной СН-структуры с незначительной долей очагов С-фазы (по размерам и концентрации) через стадию максимальной гетерогенности (с соизмеримой концентрацией СН - и С-фаз) к квазиоднородной С-фазе с отдельными вкраплениями СН-фазы (высокая степень метаморфизма) [4]. Эти количественные и качественные преобразования химического состава и структуры углей коррелируют с изменением пористости угольного вещества, выходом летучих компонентов и основных параметров спектров ЭПР на всех стадиях метаморфизма ископаемых углей. Отмечается, что g-фактор сигнала ЭПР углей уменьшается при повышении стадии метаморфизма, что связывают с уменьшением количества кислородсодержащих и водородсодержащих радикалов [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами исследовались методом ЭПР и КРС бурые угли (месторождения Беларуси, Монголии и Польши), каменные угли средней степени метаморфизма (месторождения Монголии, Вьетнама) и антрациты (Россия). 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} . Поляризуемое магнитное поле модулировалось с частотой 100 кГц; чувствительность спектрометра $\approx 3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл. Для контроля

добротности резонатора и настройки фазы модуляции магнитного поля использовался сигнал ЭПР рубина. Спектры ЭПР регистрировались в идентичных условиях на воздухе, а линейные размеры образцов были приблизительно одинаковы и имели поперечное сечение не более 4 мм. Значения величин теплотворной способности исследуемых углей Монголии и России были указаны в сопроводительных письмах при передаче образцов для исследования их методом ЭПР. Для углей Польши, Белоруссии и Вьетнама этот параметр измерялся методом калориметрирования. В таблице приведены данные по теплоте сгорания исследованных образцов и их факторы спектроскопического расщепления.

Теплотворная способность и фактор спектроскопического расщепления ископаемых углей различных месторождений

№	Теплота сгорания, ккал/кг	g-фактор	Месторождение
1	5525	2,0053	Польша
2	6127	2,0043	Монголия
3	6209	2,0040	Польша
4	6648	2,00325	Беларусь
5	6750	2,00337	Монголия
6	6870	2,00375	Монголия
7	7487	2,00374	Монголия
8	7893	2,00275	Вьетнам
9	8271	2,00251	Россия
10	8820	2,00225	Россия

В соответствии со справочными данными [6] бурые угли характеризуются меньшей теплотворной способностью (5400–7200 ккал/кг), меньшим содержанием углерода (до 70 %). Каменные угли характеризуются высокой степенью углефикации с теплотой сгорания их в среднем 7500–8800 ккал/кг, содержат углерода 75–97 %.

Полученные результаты дают информацию о поверхностной активности угольного вещества и о специфических особенностях молекулярной структуры угля в отношении характера неспаренных электронов.

Нами также проводился сравнительный анализ результатов ЭПР спектроскопии и комбинационного рассеяния света в ископаемых углях. Для этого были выбраны шесть марок углей различного метаморфизма: бурый, длиннопламенный, жирный, кокс, антрацит и суперантрацит (близкий к графиту).

Спектры КРС записывались с помощью Nanofinder High End (LOTIS ТП) – микрорамановского спектрометра, совмещенного с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния, разрешение спектрометра составляло 0.3 см^{-1} . Использовалось возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 473 нм; подводимая к образцу мощность составляла 240 мВт.

На рисунках 1 и 2 показаны фотографии поверхности и спектры КРС углей разной степени метаморфизма снятые в идентичных условиях на микрорамановском спектрометре, совмещенном с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. Одинаковые условия возбуждения лазерным излучением поверхности угольного вещества выявляют существенные отличия в рассеянии света образцами с разной степенью метаморфизма – от бурых до суперантрацитов

Спектральное положение линий соответствует рассеянию возбуждающего излучения на оптическом ТО фоне и составляет, как видно из рисунка 2, для исследуемых образцов ископаемых углей приблизительно $(1332-1389) \text{ см}^{-1}$ и 1606 см^{-1} .

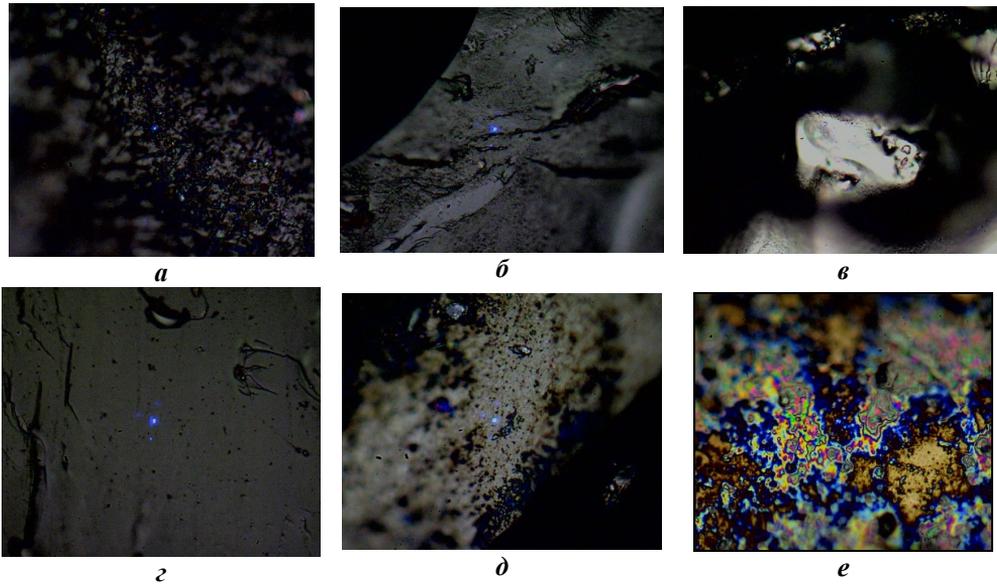


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности углей разной степени метаморфизма, снятые в идентичных условиях на микрорамановском спектрометре, совмещенном с 3D сканирующим конфокальным микроскопом: бурый уголь (а), длиннопламенный уголь (б), жирный уголь (в), кокс (г), антрацит (д), суперантрацит(е)

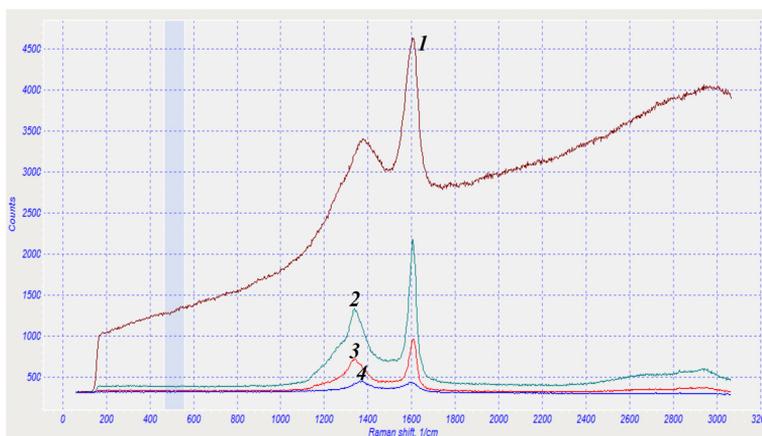


Рисунок 2. Спектры КРС углей, разной степени метаморфизма, записанные в идентичных условиях, на микрорамановском спектрометре, совмещенном с 3D сканирующим конфокальным микроскопом: 1 – бурый уголь, 2 – кокс, 3 – антрацит; 4 – суперантрацит

На участках спектра от 1000 до 2000 см^{-1} регистрируются так называемые D- и G-полосы, связанные с известными A_{1g} - и E_{2g} -модами колебаний атомов углерода с

sp^2 –гибридизированными связями [48]; от 2700 до 3200 $см^{-1}$ – широкие полосы, характерные для С–Н связей.

Как можно видеть, частотное положение G-пика в разных марках угля практически не изменяется ($\sim 1606\text{ см}^{-1}$), в отличие от положения D-пика, частота которого возрастает от 1338 $см^{-1}$ в антраците до 1389 $см^{-1}$ в буром угле. Таким образом, спектры комбинационного рассеяния света также демонстрируют отличительные особенности углей различной степени метаморфизма на молекулярном уровне органического вещества.

На рисунке 3 представлена зависимость величины g-фактора в спектрах ЭПР (а) и положение D полосы в спектре КРС (б) от процентного содержания углерода в исследуемых марках углей.

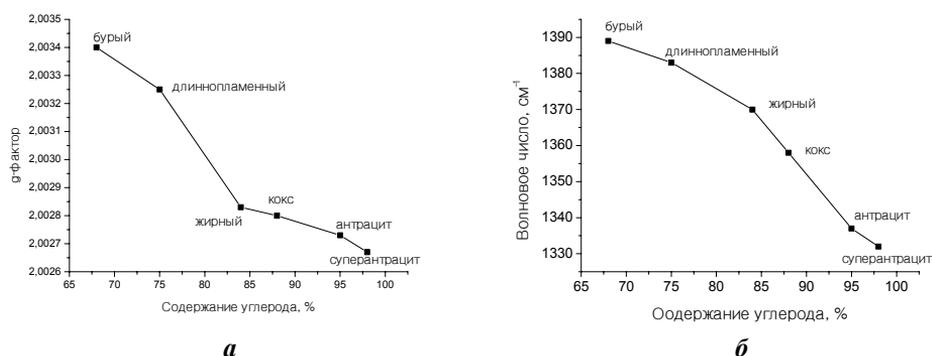


Рисунок 3. Зависимость величины g-фактора в спектрах ЭПР (а) и положение D полосы в спектре КРС (б) от процентного содержания углерода в исследуемых марках углей

Из рисунка 3 видно, что чем больше углерода содержится в угольном веществе, тем меньше величина фактора спектроскопического расщепления в спектрах ЭПР и тем в более коротковолновую область смещается D полоса в спектрах КРС. Данные исследования показывают, что такие спектроскопические методики, как ЭПР и КРС, могут быть надежными при определении метаморфизма ископаемых углей. так. Необходимо отметить, что ЭПР спектроскопия – единственный метод прямого детектирования неспаренных электронов. Другие методики, такие как флуоресцентная спектроскопия, могут косвенным образом регистрировать свободные радикалы, но лишь ЭПР дает неопровержимые доказательства их присутствия. Кроме того, ЭПР позволяет идентифицировать парамагнитные частицы, состояние которых очень чувствительно к локальному окружению, поэтому спектры ЭПР несут информацию также и о молекулярной структуре вблизи неспаренного электрона. Иногда в спектрах ЭПР наблюдаются существенные изменения формы линий, что позволяет судить о протекании динамических процессов, таких как молекулярное движение, текучесть или электропроводность в СВЧ диапазоне. Все эти преимущества радиоспектроскопии доказаны в проведенных исследованиях углей не только различной стадии метаморфизма, но и различного географического происхождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения работы получены следующие результаты:

1. Обнаружена корреляция основных технологических показателей углей с фактором спектроскопического расщепления. Основные параметры спектров ЭПР – *g*-фактор и ширина линии, возрастают с переходом в ряду метаморфизма от антрацитов (высокометаморфизованных углей) к бурым углям (ранняя стадия метаморфизма).

Поскольку от содержания углерода в углях зависит теплота его сгорания, то основная особенность проведенных методом ЭПР исследований заключается в экспрессности и простоте оценки по величине *g*-фактора теплотворной способности угля без разрушения самого исследуемого образца.

2. Спектры комбинационного рассеяния света демонстрируют отличительные особенности углей различной степени метаморфизма на молекулярном уровне органического вещества. Показано, что чем больше углерода содержится в угольном веществе, тем в более коротковолновую область смещается D полоса в спектрах КРС.

Автор выражает благодарность О. В. Королик (БГУ) за помощь при проведении измерений методом КРС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Н. Д. Русьянова, Углекислота. М.: Наука, 2003, 316 стр.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов // М.: высшая школа, изд. Центр «Академия». – 2001. – 743 с.
3. Валах, М.Я. Спектроскопические исследования ископаемых углей с разной степенью метаморфизма / М.Я. Валах, А.А. Кончиц, И.Б. Янчук. – Киев : Институт физики полупроводников НАН Украины, Институт физики горных процессов НАН Украины, 2011. – 149–159 с.
4. Кучеренко, В.А. О некоторых особенностях изменения содержания карбонильных групп в процессе метаморфизма / В. А. Кучеренко, Л. В. Кузнецова, В. А. Сапунов // Химия твердого топлива. 1983. № 1. С. 9–12.
5. Retcofaky H.L. EPR *g*-values of coals / H.L. Retcofaky, I.M. Stark, R.A. Friedel // Chem and Industry. 1967. Vol. 31, № 5. P. 1327–1328.
6. ГОСТ 11014 – 2001 Межгосударственный стандарт: угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы.

ОСАЖДЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ В УСЛОВИЯХ ЛАЗЕРНОГО АССИСТИРОВАНИЯ

М. А. Ярмоленко¹, А. А. Рогачев², А. М. Михалко¹,
А. В. Рогачев¹, С. А. Фролов¹

¹ Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, ул. Советская, 104, 246019 Гомель, Беларусь, e-mail: rogachevav@mail.ru

² Институт химии новых материалов Национальной Академии Наук Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь, e-mail: rogachev78@mail.ru

Установлены кинетические закономерности электронно-лучевого диспергирования полианилина (ПАНИ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) и их механических смесей в условиях лазерного ассистирования. Показано, что процесс выделения реакционно-активных летучих продуктов диспергирования ПАНИ и его смесей с ПТФЭ является нестационарным. При диспергировании ПАНИ, смеси ПАНИ-ПТФЭ в ус-

ловиях лазерного ассистирования установлен эффект повышения реакционной активности летучих продуктов диспергирования при сравнении с параметрами диспергирования без лазерного ассистирования. Повышение скорости роста гибридных покрытий ПАНИ-ПТФЭ, сформированных при дополнительном воздействии на зону диспергирования ультрафиолетового излучения, объясняется проявлением более интенсивной фотостимулированной эмиссии электронов и повышением температуры в зоне воздействия потока электронов.

Ключевые слова: полианилин; политетрафторэтилен; лазерное ассистирование; электроннолучевое диспергирование; толщина покрытия.

DEPOSITION OF POLYANILINE-BASED NANOCOMPOSITE COATINGS BY ELECTRON-BEAM DISPERSION UNDER LASER-ASSISTED CONDITIONS

M. A. Yarmolenko¹, A. A. Rogachev², A. M. Mikhalko¹,
A. V. Rogachev¹, S. A. Frolov¹

¹ F. Scorina Gomel State University, str. Sovetskaya, 104, 246019 Gomel, Belarus,

² Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Scoriny str., 36, 22014 Minsk, Belarus

Corresponding author: A.A. Rogachev (rogachev78@mail.ru)

The kinetic regularities of electron beam dispersion of polyaniline (PANI) and polytetrafluoroethylene (PTFE) and their mechanical mixtures under laser assisted conditions have been established. It is shown that the process of isolation of reactive volatile dispersion products of PANI and its mixtures with PTFE is nonstationary. When dispersing PANI, a mixture of PANI-PTFE under laser assisted conditions, the effect of increasing the reactivity of volatile dispersion products was established when compared with the dispersion parameters without laser assistance. An increase in the growth rate of PANI-PTFE hybrid coatings formed under additional exposure to the zone of dispersion of ultraviolet radiation is explained by the manifestation of more intense photostimulated electron emission and an increase in temperature in the zone of exposure to the electron flow.

Key words: polyaniline; polytetrafluoroethylene; laser assisted; electron beam dispersion; coating thickness.

ВВЕДЕНИЕ

Полианилин на основе эмеральдина (ПАНИ) является наиболее интенсивно изучаемым проводящим полимером благодаря его высоким электрофизическим свойствам и химической стабильности. Тонкопленочные наноконпозиционные системы на его основе проявляют уникальные свойства, которые могут быть с успехом применимы для создания высокочувствительных и селективных газовых и ионоселективных сенсоров для систем мониторинга окружающей среды [1, 2], суперконденсаторов [3], различных электромеханических устройств, систем для доставки лекарственных препаратов [4] и др. Однако его особенности, такие как нерастворимость в обычных растворителях, низкая технологичность и плохие механические свойства ограничивают применение и определяют необходимость разработки новых подходов к улучшению его свойств. Разработанные в последние годы методы синтеза [5], включая совместную полимеризацию, γ -радиолиз, электроосаждение, комплексообраз-

разование, вакуумное осаждение и межфазную полимеризацию позволяют формировать гибридные нанокomпозиты на основе ПАНИ с улучшенными свойствами, получить их в пленочном состоянии, в виде покрытий.

В работах [6–8] показано, что перспективным методом формирования покрытий из гибридных нанокomпозитов на основе ПАНИ является осаждение из активной газовой фазы, генерируемой электроннолучевым диспергированием смеси компонентов. Установлена возможность протекания реакций протонирования непосредственно в процессе электронно-лучевого осаждения, покрытия обладают высокими проводимостью и адсорбционной активностью молекул аммиака. В работах [6, 9] установлена также высокая эффективность воздействия лазерного излучения на зону электронно-лучевого диспергирования с целью инициирования различных химических реакций, в том числе и на реакционную активность летучих продуктов диспергирования.

Основной целью настоящей работы является установление особенностей влияния ассистирующего электромагнитного излучения на процессы диспергирования при осаждении гибридных покрытий на основе ПАНИ и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Такие покрытия обладают селективной адсорбцией и применимы в качестве активных элементов сенсоров.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Лазерное ассистирующее воздействие в процессе электронно-лучевого диспергирования мишени осуществляли с помощью устройства, схема которого представлена в [6]. Диспергирование мишени из смеси эмеральдина и ПТФЭ проводили с помощью потока низкоэнергетических электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0,01–0,03 А/см² в вакууме. Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере перед нанесением покрытий соответствовало $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па.

В качестве источника лазерного излучения использовали наносекундный лазер L-2137U+HG-5 (ЛОТИС ТИИ, Беларусь). Энергия лазерного импульса в системе генератор-усилитель в режиме модулированной добротности для $\lambda = 66$ нм составляла 120 мДж. Частота следования импульсов – 10 Гц, длительность импульса ~ 6 нс. Пятно лазерного луча – 6 мм. При формировании покрытий размер мишени соответствовал размеру пятна лазерного излучения (6 мм). При использовании такого лазерного излучения не регистрировалось разрушение полимерных мишеней. О реакционной активности летучих продуктов диспергирования судили путем измерения их давления и регистрации толщины осаждаемых слоев с помощью кварцевого измерителя толщины АЧ-03-001.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рисунка 1 кинетические параметры диспергирования ПАНИ и ПТФЭ отличаются: процесс диспергирования ПТФЭ под действием потока электронов является достаточно стационарным, диспергирование же ПАНИ характеризуется более длительным индукционным периодом и экстремальным изменением давления летучих продуктов.

При дополнительной обработке зоны электроннолучевого диспергирования ПТФЭ ультрафиолетовым излучением характер диспергирования практически не изменился, высокая стационарность процесса сохраняется даже при периодическом включении и выключении лазерного излучения (рисунок 2).

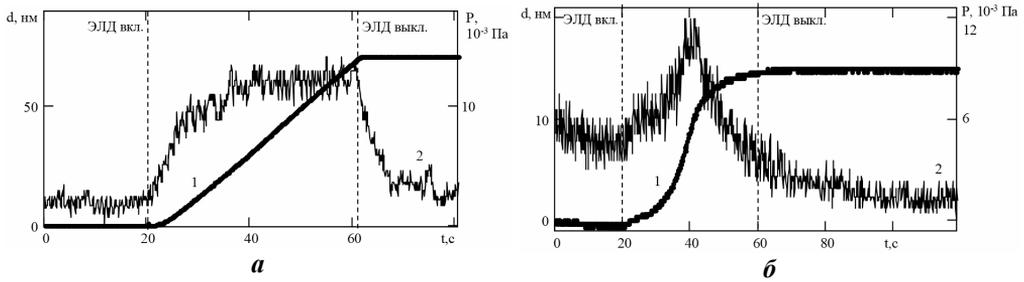


Рисунок 1. Изменение толщина покрытия (1) и давления в вакуумной камере (2) в процессе электроннолучевого диспергирования ПТФЭ (а), ПАНИ (б)

При аналогичных режимах диспергирования ПАНИ наблюдается значительное возрастание реакционной активности летучих продуктов диспергирования (скорость осаждения покрытия имеет значительно более высокие значения при создании в камере примерно такого же давления) (рисунок 2, б). Различный характер влияния лазерного ассистирования на процессы диспергирования полимеров объясняется проявлением при обработке ПАНИ более интенсивной фотостимулированной эмиссии электронов и снижением в итоге адсорбированного заряда и, соответственно, повышением энергии электронов вследствие снижения напряженности образующегося тормозящего электрического поля. При этом следует отметить, что ПАНИ более интенсивно поглощает ультрафиолетовое излучение и имеет место более интенсивный нагрев полимера в зоне диспергирования. Возможно также и активационное воздействие излучения на летучие продукты диспергирования, приводящее к увеличению скорости роста покрытия, что требует дополнительного изучения.

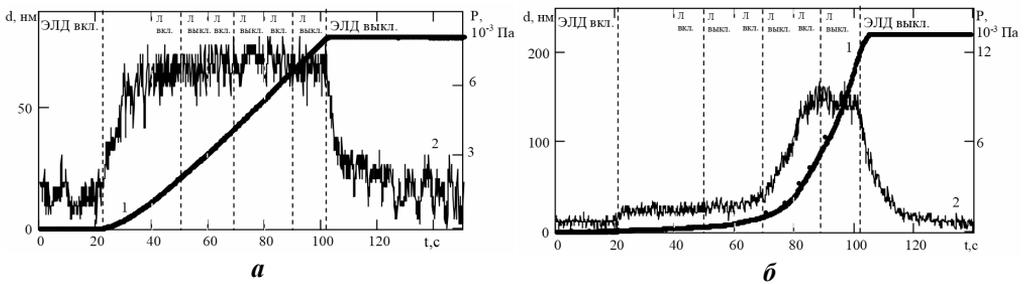


Рисунок 2. Изменение толщина покрытия (1) и давления в вакуумной камере (2) в процессе электроннолучевого диспергирования в условиях лазерного ассистирования ($\lambda = 266$ нм, $E = 120$ мДж) ПТФЭ (а) и ПАНИ (б)

Данные особенности сохраняются и при диспергировании смеси ПАНИ-ПТФЭ в условиях лазерного ассистирования (рисунок 3). При этом лазерная обработка приводит к возрастанию более чем в 3 раза скорости роста покрытия и почти в 2 раза давления в камере. Отсутствие корреляции изменений давления и скорости роста покрытий при периодическом воздействии лазерного излучения объясняется проявлением индукционного периода, в течение которого в поверхностных слоях мишени протекают процессы накопления низкомолекулярных фрагментов, формирующих поток летучих продуктов диспергирования.

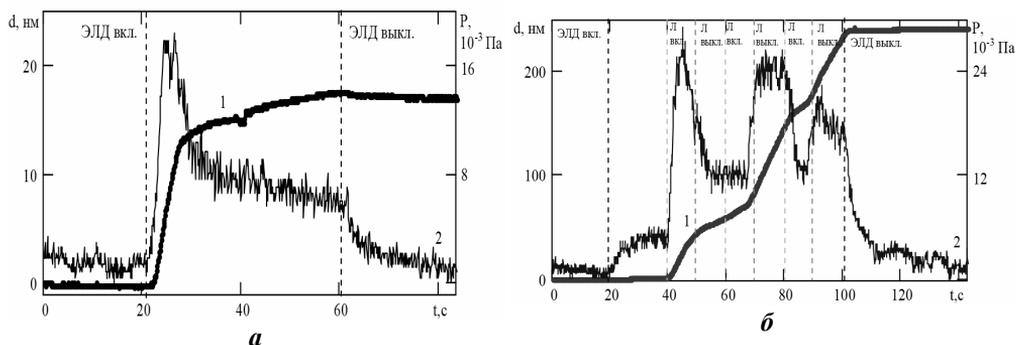


Рисунок 3. Изменение толщины покрытия (1) и давления в вакуумной камере (2) в процессе электроннолучевого диспергирования ПТФЭ+ПАНИ без (а) и в условиях лазерного ассистирования ($\lambda = 266$ нм, $E = 120$ мДж) (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены кинетические закономерности образования летучих продуктов при электронно-лучевом диспергировании полианилина и политетрафторэтилена и их механических смесей при наличии и отсутствии лазерного ассистирования. Установлено, что процесс выделения реакционно-активных летучих продуктов диспергирования ПАНИ и его смесей с ПТФЭ является нестационарным. При диспергировании ПАНИ, смеси ПАНИ-ПТФЭ в условиях лазерного ассистирования установлен эффект повышения реакционной активности летучих продуктов диспергирования. Данные особенности генерации летучих продуктов в условиях лазерного ассистирования объясняются проявлением при обработке излучением более интенсивной фотостимулированной эмиссии электронов и повышением температуры в зоне диспергирования вследствие поглощения ультрафиолетового излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках НИР «Разработка методов регулирования структурой и свойств покрытий медицинского назначения путем изменения состава и плотности потока летучих продуктов диспергирования органических соединений с использованием электростатических и фотохимических эффектов», комплексное задание 1.12 «Синтез нанокomпозиционных пленочных структур, формирование материалов с высокими функциональными свойствами с использованием электронно-лучевых, ионных, лазерных методов обработки» ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Фотоника и ее применения».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Incorporation of gold nanoparticles into Langmuir-Blodgett films of polyaniline and montmorillonite for enhanced detection of metallic ions/ De Barros [et al]// Sensors and Actuators B. – 2016. – Vol. 236. – P. 408–417.
2. CNT-GO modified PANI electrode based capacitometry ammonia gas nanosensor system. Application No.202111017368 A // The Patent Office Journal No. 04/2022.– Publication Date 28/01/2022.g.
3. Lira, L. M. Conducting polymer–hydrogel composites for electrochemical release devices: Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polyaniline–polyacrylamide networks / Luiz M. Lira, Susana I. Cordoba de Torresi // Electrochemistry Communications. – 2005. – Vol. 7, – P. 707–723.
4. Layered polyaniline/graphene film from sandwich-structured polyaniline/graphene/polyaniline nanosheets for high-performance pseudosupercapacitors// Zhongqiu Tong [et al.] // J. Mater. Chem. A, – 2014. – Vol. 2, № 2. – P. 4642–4651.

5. Kyomuhimbo, H. D Electroconductive Green Metal-polyaniline Nanocomposites: Synthesis and Application in Sensors / Hilda Dinah Kyomuhimbo, Usisipho Feleni // *Electroanalysis*. – 2021.
6. Микро- и нанокпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы / под ред. А. В. Рогачева. – Москва: Радиотехника, 2016. – 424 с.
7. Molecular structure, optical, electrical and sensing properties of PANI-based coatings with silver nanoparticles deposited from the active gas phase / A. A. Ragachev [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 351. – P. 811 – 818.
8. Structure and properties of polyaniline nanocomposite coatings containing gold nanoparticles formed by low-energy electron beam deposition / Surui Wang [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol. 428. – P. 1070–1078.
9. Ярмоленко, М. А. Особенности электронно-лучевого диспергирования бромида серебра в условиях лазерного ассистирования, состав и морфология осаждаемых покрытий / М. А. Ярмоленко, А. А. Рогачев, А. В. Рогачев // *Наноматериалы и наноструктуры – XXI век.* – 2017. – Т. 8. – С. 32 – 38.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ-БАРИЯ МЕТОДОМ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ

М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, С. Е. Демьянов, А. В. Петров

*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: jarmolich@physics.by*

Однофазный наноразмерный порошок SrBaFeMoO_{6-δ} был получен цитрат-гель методом. В результате оптимизации режимов ультразвуковой обработки порошков уменьшилось количество агломератов (~ 5 мкм) и увеличился объемный процент частиц со средними размерами 200 нм. Отработаны условия приготовления суспензии для формирования пленок ферромolibдата стронция-бария на поликоревой подложке методом центрифугирования. Установлено, что улучшенными структурными и микроструктурными характеристиками обладали пленки, полученные при скорости вращения подложки 4500 об/мин и дополнительно отожженные при 570 К в течение 1 часа.

Ключевые слова: двойные перовскиты; золь-гель синтез; ультразвуковое диспергирование; центрифугирование.

OBTAINING FILMS OF STRONTIUM-BARIUM FERROMOLYBDATE BY THE SPIN-COATING METHOD

M. V. Yarmolich, N. A. Kalanda, S. E. Demyanov, A. V. Petrov

*Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus,
P. Brovka str. 19, 220072 Minsk, Belarus*

Corresponding author: M. V. Yarmolich (jarmolich@physics.by)

Single-phase nanosized SrBaFeMoO_{6-δ} powder has been obtained by the citrate-gel technique. As a result of optimizing the modes of ultrasonic treatment of powders, the number of agglomerates (~ 5 μm) decreased and the volume percentage of particles with an average size of 200 nm increased. The conditions for the preparation of a suspension for the formation of films of strontium-barium ferromolybdate on a polycore substrate by spin-

coating method were worked out. It has been established that the films, obtained at a substrate rotation speed of 4500 rpm and additionally annealed at 570 K for 1 hour, have got the improved structural and microstructural characteristics.

Key words: double perovskites; sol-gel synthesis; ultrasonic dispersion; spin-coating.

ВВЕДЕНИЕ

Всё больший интерес исследователей связан с поиском различных оксидных систем, которые могут быть использованы в виде многофункциональных материалов, перспективных для применения в устройствах нового поколения для считывания и хранения информации, а также в сенсорах магнитного поля. В последние десятилетия стремительно растет популярность тонкопленочных материалов, применение которых представляет эффективный путь решения проблемы миниатюризации и снижения материалоемкости устройств различного назначения [1, 2].

Твердые растворы $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ (SBFMO) с упорядоченной структурой двойного перовскита являются перспективными материалами для спинтронных устройств. Они обладают высокой химической стабильностью в восстановительной атмосфере, большими значениями температуры Кюри $T_C \sim 380\text{--}420$ К, высокой степенью спиновой поляризации электронов проводимости ($\sim 100\%$), а также низкими значениями управляющих магнитных полей ($B < 0,5$ Тл) [3, 4]. При этом значения важных для использования в микроэлектронике физических характеристик этих материалов, полученные разными авторами, довольно сильно отличаются, что, по-видимому, связано с особенностями методик получения образцов.

Получение пленок SBFMO с контролируруемыми магниторезистивными и магнитными характеристиками сопряжено с рядом трудностей методического характера, определяемые условиями формирования пленки [5, 6]. Для достижения этих целей необходимо совершенствовать способы синтеза пленок SBFMO. Все большее внимание исследователей привлекает получение пленок методом центрифугирования, ввиду простоты его исполнения [1, 7, 8]. Микроструктура и толщина пленок, полученных таким методом, зависят от состава, однородности и вязкости суспензии, поверхностного натяжения, состояния поверхности подложки, а также от параметров процесса – скорости вращения ротора центрифуги, температуры, влажности окружающей среды и т.д. [1, 9, 10].

В связи с этим, для достижения микроструктурной и фазовой однородности пленки, полученной на основе нанопорошка SBFMO с помощью метода центрифугирования, проводилась оптимизация режимов ее получения. Данные исследования ускорят решение ряда проблем, возникающих при разработке магнитоуправляемых устройств для спинтроники, связанных с их стабильностью и надежностью.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для синтеза наноразмерного соединения $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ цитрат-гель методом, в качестве исходных реагентов, использовались $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ и моногидрат лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки “ОСЧ”. Для получения коллоидного золя производили смешивание водных растворов нитратов стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в мольном отношении: (Sr): (Ba): (Fe). Лимонная кислота была добавлена к раствору в мольном отношении: 6.5 (лимонная кислота) : (Fe). После этого готовый водный раствор с $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ был добавлен в общий раствор с нитратами стронция и железа в мольном отношении

(Mo):(Fe). Затем при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки ИКА С-MAG HS 7 добавлялся этилендиамин (ЭДА) до тех пор, пока значения pH раствора не становились равными 4. После этого производили упаривание вещества на магнитной мешалке при температуре 350 К. Полученное вещество помещалось в печь при температуре 370 К. Нагрев консистенции осуществлялся со скоростью 0,4 град/мин до 470 К с последующей выдержкой при этой температуре в течение 20 часов, а затем охлаждался в режиме выключенной термоустановки. Полученная твердая пена и отжигались на воздухе при $T = 770$ К и $p_{O_2} = 0,21 \cdot 10^5$ Па в течение 15 часов. Отжиги полученного порошка проводились в политермическом режиме при температурах 770–1480 К в потоке аргона и при различных скоростях нагрева ($v = 0,7, 1,4$ и $2,5$ град/мин) с последующей закалкой при комнатной температуре.

Полученные порошки и пленки, степень фазовых превращений (изменение фазового содержания в процессе синтеза), параметры кристаллической решетки, а также степень сверхструктурного упорядочения исследовались с использованием программного обеспечения PowderCell [9] методом Ритвельда на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН-3 в $CuK\alpha$ -излучении при комнатной температуре, со скоростью съемки $60^\circ/ч$.

Микроструктура, морфология и элементный состав зерен отожженных порошков исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) JEOL JSM-7000F (FESEM). Распределение частиц по размерам было получено методом динамического рассеяния света (ДРС) с использованием Zetasizer Nanoparticles analyzer (MalvernNano ZS90, UK).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

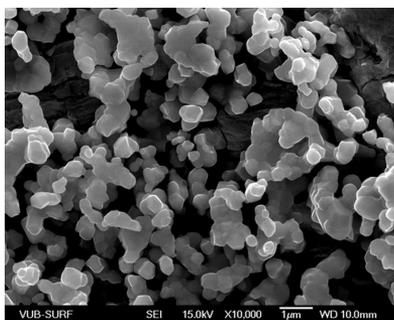


Рисунок 1. СЭМ изображение микроструктуры порошка SBFMO, полученного цитрат-гель методом

Для формирования пленки на поликоровой подложке методом центрифугирования цитрат-гель был синтезирован однофазный наноразмерный порошок SBFMO [10, 11]. Согласно данным ДРС было установлено, что средний размер частиц полученного порошка составлял 300 нм. Однако в порошке наблюдалась агломерация частиц размером вплоть до 5 мкм, на что указывают данные СЭМ (рис. 1).

Поскольку в порошке SBFMO наблюдалась агломерация, то для получения высокодисперсных частиц с одинаковым размером использовалось ультразвуковое диспергирование. В качестве жидкой среды был выбран этиловый спирт в связи с тем, что он не вступал в химическое взаимодействие и в нем не было обнаружено химического разложения двойного перовскита.

Для оптимизации процесса диспергирования порошка SBFMO, подверженного ультразвуковому воздействию, необходимо было изучить влияние времени и мощности излучения ультразвукового гомогенизатора на дисперсность исследуемых частиц. В ходе исследований проводилось варьирование мощности ультразвукового воздействия от 1 % до 100 % номинальной мощности (P_N) с шагом 25 % при частоте 22 кГц и времени воздействия от 15 до 60 мин с шагом 15 мин на спиртовой раствор с одинаковой концентрацией порошка SBFMO. На основании проведенных экспери-

ментов установлено, что постепенное увеличение мощности ультразвуковой обработки до $P = 0,75PN$ приводит к увеличению дисперсности частиц SBFMO, уменьшению количества агломератов (~ 5 мкм) и увеличению объемной доли частиц со средними размерами 200 нм. Эффективное диспергирование частиц происходит по всему объему при времени воздействия ультразвука до 45 минут. После обработки ультразвуком в течение 60 минут при мощности $P = 0,75PN$ размер частиц постепенно уменьшается от 200 нм и достигает средних значений 150 нм.

Для приготовления суспензии для получения пленок ферромolibдата стронция-бария методом центрифугирования использовался полимер – PVP (Polyvinylpyrrolidone). В качестве растворителя для полимера рассматривались дистиллированная вода, хлороформ и этанол. Последний был выбран ввиду чувствительности SBFMO к воде и высокой токсичности хлороформа. Вязкость суспензии оптимизировалась экспериментально, путем изменения концентраций полимера, растворителя и порошка. После полного растворения полимера суспензию подвергали ультразвуковой диспергации в течение 60 минут при мощности $P = 0,75P_n$. Далее, капля полученной суспензии наносилась в центр неподвижной подложки, а затем подложка начинала вращаться с высокой угловой скоростью, в результате чего под действием центробежной силы капля растекалась по поверхности. Для предотвращения образования трещин использовалось многократное нанесение суспензии. Понимание закономерностей эволюции микроструктуры поликристаллических пленок имеет большое значение для получения пленок с заданными свойствами. Формирование зернистой микроструктуры начинается уже при осаждении пленки и продолжается при ее термической обработке [1, 7, 8].

Для получения однородной по толщине пленки SBFMO оптимизировались условия процесса центрифугирования. Большое значение для микроструктуры пленки имеет скорость вращения подложки при нанесении суспензии. На малых скоростях центрифугирования слой полученной пленки неоднороден по толщине. Краевое утолщение занимает небольшую часть площади подложки. С увеличением скорости краевое утолщение уменьшается по ширине и смещается все ближе к периферии подложки. Слой становится более однородным по толщине, которая также уменьшается. Для наносимой смеси имеется определенная критическая скорость, превышение которой не вызывает дальнейшего уменьшения толщины слоя. Этот момент соответствует равновесию когезионных и центробежных сил [1, 7, 8]. С целью улучшения микроструктурных характеристик пленок скорость вращения подложки повышалась поэтапно. В работе рассматривались три случая: $v_{вр} = 2500$ об/мин, $v_{вр} = 3500$ об/мин, $v_{вр} = 4500$ об/мин.

При малых скоростях процесса центрифугирования слой полученной пленки неоднороден по толщине. Микроструктура пленок, нанесенных при скорости вращения подложки 4500 об/мин, характеризуется повышенной однородностью по сравнению с пленками, нанесенными при 2500 и 3500 об/мин. По этой причине дальнейшие исследования проводились на пленках, полученных при скорости вращения подложки 4500 об/мин.

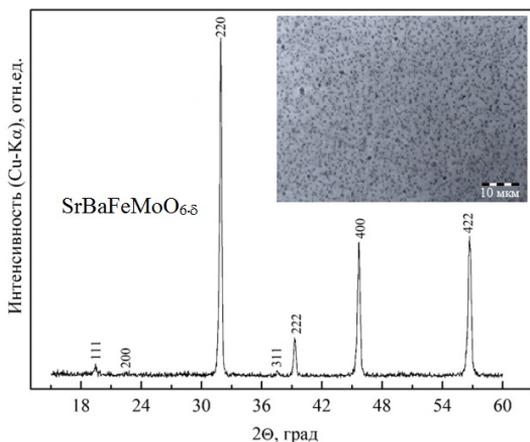


Рисунок 2. Рентгенограмма полимерной пленки $\text{SrBaFeMoO}_{6.6}$ на поликоровой подложке, полученной методом центрифугирования при скорости вращения подложки 4500 об/мин. Вставка: АСМ изображение полученной пленки

режимы ультразвуковой обработки порошков. После обработки ультразвуком в течение 60 минут при мощности $P = 0,75P_n$ размер частиц постепенно уменьшается от 200 нм и достигает средних значений 150 нм. Были подобраны и рассчитаны концентрации исходных реагентов (наноразмерного порошка двойного перовскита, полимера и этилового спирта в качестве растворителя), а также отработаны условия приготовления суспензии для формирования пленок ферромolibдата стронция-бария на поликоровой подложке методом центрифугирования. Установлено, что улучшенными структурными и микроструктурными характеристиками обладали пленки, полученные при скорости вращения подложки $v_{\text{вр}} = 4500$ об/мин и дополнительно отожженные при 570 К в течение 1 часа.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта БРФФИ № Ф21У-003.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Дуношкина, Л. А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография // Екатеринбург: УрО РАН. – 2015. – Т. 126.
2. Semiconductor Devices: Physics and Technology / Ed.: S.M. Sze. – NY: John Wiley, 1969. – 812 p.
3. Han, H. Magnetic properties of ordered perovskite $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ / H. Han, C.S. Kim, B.W. Lee // J. Magn. Mater. – 2003. – Vol. 254. – P. 574-576.
4. Enhancement of Curie temperature and room-temperature magnetoresistance in double perovskite ($\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}$) FeMoO_6 / X.M. Feng [et al.] // Solid State Comm. – 2004. – Vol. 129. – P.753–755.
5. Santiso, J. Thin films of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ grown by pulsed laser deposition: preparation and characterization/ J. Santiso, A. Figueras, J. Fraxedas // Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films. – 2002. – Vol. 33, No. 8. – P. 676–680.
6. Characterization methods of epitaxial $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ thin films/ Besse M. [et al.] // Journal of crystal growth. – 2002. – Vol. 241, No. 4. – P. 448–454.
7. Schubert, D.W., Dunkel, T. Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes influence of molar mass and distribution / D.W. Schubert, T. Dunkel// Mater. Res. Innov. – 2003. – Vol. – P. 314–316.

Для улучшения микроструктуры полученная пленка подвергалась термообработке при 570 К в течение 1 часа. Согласно данным рентгеновской дифракции была получена однофазная пленка на основе наноразмерного порошка ферромolibдата стронция-бария (рис. 2). Микроструктура полученной пленки приведена на вставке рис. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для формирования пленки на поликоровой подложке методом центрифугирования, цитрат-гель методом был синтезирован однофазный наноразмерный порошок SBFMO. Были оптимизированы

8. Spin coating of thin and ultrathin polymer films/ D.B. Hall [et al.] // Polym Eng Sci. – 1998. – Vol. 38, No.12. –P. 2039-2045.
9. Kraus, W. POWDER CELL—a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // Journal of Applied Crystallography. – 1996. – Vol. 29, № 3. – P. 301–303.
10. Influence of synthesis conditions on microstructure and phase transformations of annealed $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ nanopowders formed by citrate-gel method/M. Yarmolich [et al.] // Beilstein J. Nanotechnol. – 2016. – Vol. 7. – P.1202–1207.
11. Sequence of phase transformations and inhomogeneous magnetic state in nanosized $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / M. Yarmolich [et al.]. // Inorg. Mater. – 2017. – Vol. 53, №1– P. 96–102.

ФУЛЛЕРИДЫ МЕТАЛЛОВ КАК НОВЫЙ ТИП МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОНИКИ

Э. М. Шпилевский¹, С. А. Филатов¹, А. Г. Солдатов², Г. Шилагарди³

¹⁾ *Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, П. Бровки, 15, 220072, Минск, Беларусь, eshpilevsky@rambler.ru*

²⁾ *Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, П. Бровки, 17, 220072, Минск, Беларусь, andreisoldatov@mail.ru*

³⁾ *Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия, gshilagardi@yahoo.com*

Рассмотрены способы получения и некоторые свойства экзо- и эндофуллеридов. Уникальность свойств и широкий спектр значений оптоэлектронных характеристик фуллеридов дают основания для их применения в оптических, электрических, эмиссионных устройствах нового типа. Сильно выраженная анизотропия свойств эндофуллеридов обеспечивает им высокие сегнетоэлектрические свойства.

Ключевые слова: фуллерены; фуллериды; экзофуллериды; эндофуллериды.

METAL FULLERIDES AS A NEW TYPE OF ELECTRONICS MATERIALS

E. M. Shpilevsky¹, S. A. Filatov¹, A. G. Soldatov², G. Shilagardi³

¹⁾ *A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, NAS of Belarus, P. Brovki, 15, 220072, Minsk, Belarus*

²⁾ *Scientific and Practical Center NAS of Belarus for Materials Science, P. Brovki, 17, 220072, Minsk, Belarus*

³⁾ *National University of Mongolia, Ulaanbaatar*

Corresponding author: E. M. Shpilevsky (eshpilevsky@rambler.ru)

Methods for obtaining and some properties of exo- and endofullerides are considered. The uniqueness of properties and a wide range of optoelectronic characteristics of fullerides give grounds for their application in optical, electrical, emission devices of a new type. The strongly pronounced anisotropy of the properties of endofullerides provides them with high ferroelectric properties.

Key words: fullerenes; fullerides; exofullerides; endofullerides.

ВВЕДЕНИЕ

Фуллеридами называют химические соединения фуллеренов с другими химическими элементами или их комплексами. Различают экзофуллериды (соединения с образованием связей на внешней стороне сферического каркаса фуллерена) и эндофуллериды (соединения с расположением чужеродных атомов внутри сферического каркаса фуллерена). Известны экзофуллериды K_3C_{60} , Rb_3C_{60} , Cs_3C_{60} , Cu_6C_{60} , $(OH)_{24}C_{60}$ [1–3].

Для обозначения эндофуллеридов используется формула $M_m@C_n$, где M – инкапсулированный атом или молекула, а нижние индексы m и n указывают на число таких атомов и атомов углерода в молекуле фуллерена соответственно. Например, $K@C_{60}$ читается: «fullerene60-incar-kalium». К настоящему времени получено большое разнообразие эндофуллеридов: $Li@C_{60}$, $Na@C_{60}$, $K@C_{60}$, $N@C_{60}$, $Pr@C_{60}$, $Nd@C_{60}$, $Gd@C_{60}$, $La@C_{60}$ и $La_2@C_{60}$, $La@C_{82}$, $Er@C_{82}$ и др. В зависимости от типа и количества атомов внутри сферического каркаса эндофуллериды могут обладать как акцепторными, так и донорными свойствами [4–6]. Рядом исследователей получены экзо- и эндофуллериды: K_3C_{60} , Rb_3C_{60} , Cs_3C_{60} , Cu_6C_{60} , $H_{36}C_{60}$, $H_{48}C_{60}$, $Li@C_{60}$, $La@C_{60}$, $Na@C_{60}$, $K@C_{60}$, $N@C_{60}$ и др. Подчеркнем, что для проникновения чужеродных атомов внутрь каркаса молекулы фуллерена требуется значительная энергия. Эндоэдральные соединения получаются лишь посредством взаимодействия высокоэнергетических ионов с молекулами C_{60} .

В настоящей работе проанализированы публикации последних лет, включая публикации авторов, с позиции возможного применения фуллеридов металлов в электронике.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭКЗОФУЛЛЕРИДОВ

Получение химических соединений фуллеренов с внешним расположением атомов чужеродных элементов осуществляется по обычной схеме химических реакций: сближение до необходимого расстояния и обеспечение необходимого температурного режима, позволяющего не только занять, но и не уйти с определенного геометрического и энергетического положения.

Обнаружены сверхпроводящие свойства фуллеридов; установлено, что температура сверхпроводящего перехода фуллеридов щелочных металлов линейно зависит от постоянной решетки [1].

Большое внимание уделяется синтезу и изучению гидридов фуллеренов как с внешним расположением атомов водорода H_nC_{60} , так с эндоэдральным $H_n@C_{60}$. Интерес к этим соединениям обусловлен принципиальной возможностью использования их для компактного и безопасного хранения водорода. Исследование соединений $(OH)_nC_{60}$ привело к получению водорастворимых форм фуллеренов.

В наших экспериментах в результате отжига двухслойной плёнки $Cu-C_{60}$ за счёт диффузии по границам зерен образуется новая фаза. Дифрактограмма двухслойной плёнки медь-фуллерен, представленная на рис. 1, демонстрирует линии (отмеченные знаком «х»), не принадлежащие ни меди, ни фуллериту.

Методами рентгенографии и Оже-спектроскопии эта фаза идентифицирована нами как Cu_6C_{60} . Новая фаза формируется вдоль границ зерен, образуя конусообразные выступы и ещё раз подтверждая диффузионную природу их роста. Как показано в работе [4–7] полученное новое вещество Cu_6C_{60} имеет высокие эмиссионные свойства.

При отжиге за счет диффузии меди по границам зерен фуллерита зарождается и растет новая фаза. На рис. 2 приведен характерный вид поверхности двухслойной пленки Cu-C₆₀ после диффузионного отжига, указывающий на рост новой фазы в фуллеритовом слое пленки. Рядом исследователями были получены экзофуллериды: K₃C₆₀, Rb₃C₆₀, Cs₃C₆₀, Cu₆C₆₀, H₃₆C₆₀, H₄₈C₆₀ и др.

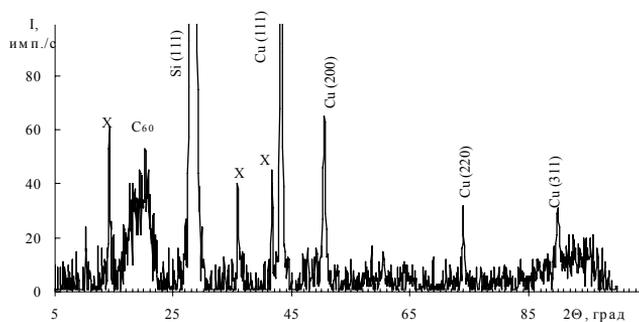


Рисунок 1. Дифрактограмма двухслойной пленки медь-фуллерен после отжига ($T = 623 \text{ K}$, $t = 7 \text{ ч}$)

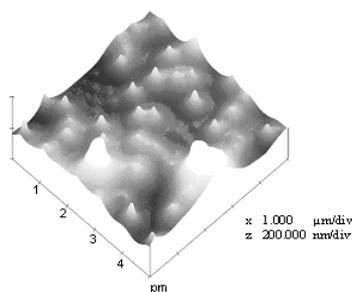


Рисунок 2. АСМ-изображение поверхности двухслойной пленки Cu-C₆₀ после отжига ($T = 573 \text{ K}$, $t = 6 \text{ ч}$)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭНДОФУЛЛЕРИДОВ

Для образования эндофуллеридов чужеродным атомам необходимо преодолеть более высокий энергетический барьер и проникнуть вовнутрь каркаса фуллереновой молекулы. Это может быть достигнуто двумя различными способами:

- созданием таких условий, когда уже в процессе синтеза фуллеренов некоторая доля молекул оказывается заполненной атомами или молекулами элемента, присутствующего в зоне синтеза;
- внедрением атомов или молекул внутрь углеродного каркаса уже готовых молекул фуллерена.

Для осуществления первого способа наиболее часто применяется электродуговой метод, который позволяет получать эндофуллериды в макроколичествах. Для осуществления второго способа используют ионную имплантацию. Для проникновения чужеродных атомов внутрь каркаса молекулы фуллерена требуется затратить определенную энергию, определяемую типом имплантированного атома. При ионной имплантации доля эндодральных молекул мала. На рис. 3 представлены зависимости

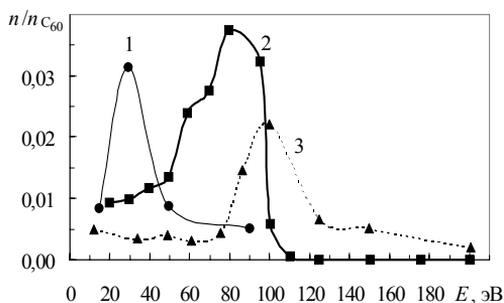


Рисунок 3. Зависимости отношения количества эндофуллеридов к количеству полых фуллеренов от энергии ионов, используемых для бомбардировки фуллереновой пленки:

1 – Li@C₆₀; 2 – K@C₆₀; 3 – Rb@C₆₀

сти отношения количества эндофуллеридов к количеству полых фуллеренов от энергии ионов щелочных металлов, используемых для бомбардировки фуллереновой пленки

ки. Выделение фуллеридов в обоих случаях осуществляется методами экстракции и хроматографии. Однако процедура выделения эндоэдральных фуллеридов в чистом виде в макроскопическом количестве остается весьма трудоемкой. Так, для получения 10 мг $K@C_{60}$ необходимо выполнить 40–50 хроматографических загрузок в течение 25–35 ч, при этом требуется 10–12 л толуола. Тонкие пленки фуллеридов в наших экспериментах получали традиционным методом испарения и конденсации в вакууме.

Физико-химические свойства эндофуллеридов определяются особенностями их электронной структуры. Поскольку внутренний диаметр фуллереновой оболочки значительно больше диаметра инкапсулированного атома, при передаче валентных электронов на внешнюю поверхность фуллереновой оболочки происходит смещение равновесного положения инкапсулированного атома относительно геометрического центра фуллереновой оболочки. Этим определяется наличие у таких молекул довольно значительного постоянного дипольного момента.

В свою очередь, дипольный момент молекул придает им определенную ориентацию в кристалле, обеспечивая постоянную поляризуемость таких кристаллов. Эндофуллериды, как правило, обладают сильно выраженными анизотропными свойствами, многие из них являются сегнетоэлектриками.

Перестройка электронной структуры эндоэдрального комплекса приводит к тому, что атомы металла передают, частично или полностью, свои валентные электроны на внешнюю часть фуллереновой оболочки, практически теряя свою химическую индивидуальность. Переход валентных электронов металла на внешнюю оболочку, отражается на таких электронных характеристиках молекул как ее потенциал ионизации и сродство к электрону. В таблице приведены значения потенциала ионизации IP , энергия сродства к электрону Ea фуллеренов и некоторых эндофуллеридов.

Потенциал ионизации IP , сродство к электрону Ea фуллеренов и эндофуллеридов

Фуллерен	C_{60}	C_{70}	C_{82}	$Sc@C_{82}$	$Y@C_{82}$	$La@C_{82}$
IP , эВ	7,78	7,64	6,96	6,4	6,22	6,19
Ea , эВ	2,57	2,69	2,37	3,08	3,20	3,22

Многообразие химических соединений фуллеренов обеспечивает широкое разнообразие их химических и физических свойств в зависимости от внедренного металла или комплекса, что вызывает большой интерес к этим соединениям.

Структура и свойства фуллеридов имеют ряд особенностей и зависят от типа присоединенного или инкапсулированного комплекса. Фуллериды представляют собой новый класс объектов, которые обладают уникальными физико-химическими свойствами и чрезвычайно перспективны для практического использования.

Одним из основных вопросов, изучаемых при исследованиях структуры эндоэдральных металлофуллеренов является выяснение особенностей положения атома металла внутри фуллереновой оболочки. Предполагается, что атомы металла не всегда находятся в центре фуллереновой сферы [8], более того, иногда они способны перемещаться внутри фуллерена. Молекулу эндоэдрального металлофуллерена можно представить как ионную пару, состоящую из положительно заряженного ядра металла и отрицательно заряженной углеродной оболочки. Соответственно, распределение заряда на внешней оболочке фуллерена будет определять положение катиона

металла внутри молекулярной части фуллерена. В случае симметричного распределения электронной плотности атом металла вероятнее всего будет располагаться в центре полости, тогда как для несимметричных фуллеренов возможно образование нескольких изомеров, в которых атом металла располагается в полости несимметрично центра в разных положениях

Таким образом, можно утверждать, что уникальность свойств и широкий спектр значений опто-электронных характеристик фуллеридов дают основания для их применения в оптических, электрических, эмиссионных устройствах нового типа. Сильно выраженная анизотропия свойств эндофуллеридов обеспечивает им высокие сегнетоэлектрические свойства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Витязь П. А., Стельмах В. Ф., Шпилевский Э. М. Фуллерены и фуллереносодержащие материалы // Фуллерены и фуллереносодержащие материалы: сб. науч. тр. Минск: БГУ, 2002. С. 5–26.
2. Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры. Успехи физич. наук. 2000, т. 170, no. 2, с. 113–142.
3. Shpilevsky E. M., Tuvshintur P., Davaasabuu Zh., Filatov S. A., Shilagardi G. Metal-fullerene materials for electronics. *Nanoscience and Technology*. 2019, №10.–P. 303–309.
4. Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э., Горох Г. Г. Химическая физика фуллеридов // *Recueil des exposes des participants VII Conference internationale scientifique et methodique «Les problemes contemporains de la technosphere et de la formation des cadres d'ingenieurs» du 8–16 octobre 2013 Suss (Tunisie)*. Donetsk, 2013. P. 242–245.
5. Shpilevsky E.M., Filatov S.A., Shilagardi G., Ulam-Orgikh D., Tuvshintur P., Otgonbaatar M. Properties of metal-fullerene composites. *Solid State Phenomena*. 2019. T. 288. С. 124–129.
6. Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э., Соловей Д. В. Получение и изучение пленок фуллерида меди // *Вакуумная техника, материалы и технология*. М.: ФГУП «НИИ вакуумной техники имени С. А. Векшинского». 2013. С. 151–155.
7. Евтух А. А., Матвеева Л. А., Литовченко В. Г., Семененко Н. А., Шпилевский Э. М. Электронная полевая эмиссия нанокompозитов Cu-C60 на кремнии // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. Минск: Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2004. С. 204–206.
8. Markin A. V., Smirnova N. N., Bykova T. A., Ruchenin V. A., Titova S. N., Gorina E. A., Kalakutskaya L. V., Ob'edkov A. M., Ketkov S. Yu., Domrachev G. A. // *J. of Chemical Thermodynamics*. – 2007. Vol. 39. No 5. P. 798–803.

ВОПРОСЫ ПРЕПОДАВАНИЯ И ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ. СОЦИАЛЬНО- ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

REFRACTION OF ELECTROMAGNETIC WAVES AT THE INTERFACE BETWEEN ISOTROPIC AND ANISOTROPIC MEDIA

V. Sobol¹, K. Yanushkevich², B. Korzun³, S. I. Latushka², D. V. Karpinsky²

¹*M. Tank Belarusian State Pedagogical University, Sovetskaya str., 18, Minsk, Belarus*

²*Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus*

³*The City University of New York, Borough of Manhattan Community College, 199 Chambers Street,
New York, NY 10007, United States*

Corresponding author: V. Sobol (vrsobol@mail.ru)

One particular case of transverse electromagnetic wave refraction at an isotropic/anisotropic medium interface is considered in the dual-type anisotropy approximation, when both electrical and magnetic ordering affect the nature of refraction. When a transverse electromagnetic wave is refracted at the boundary with an anisotropic medium, in the general case, the birefringence takes place, which means that there are two directions along which energy can propagate, depending on the state of polarization. Nevertheless, the wave normal vector remains general and satisfies the traditional Snell's law of refraction, when the product of the refractive indices of the first/second medium and the sine of the angle of incidence/refraction remains constant. It is customary to describe media that are anisotropic in terms of optical properties by tensor material constants, which, if they remain symmetrical, can be reduced to a diagonal form. The report presents a procedure for describing the process of refraction of a transverse electromagnetic wave in the wave vector formalism when the mentioned wave enters from an isotropic medium into an anisotropic optical medium, which is ordered both by electric and magnetic degrees of freedom.

Key words: electromagnetic wave; refraction; isotropic/anisotropic medium interface; birefringence.

ASSUMPTIONS FOR RESEARCH AND ANALYSIS. PROCEDURE FOR SOLVING. DISCUSSION

Here two factors of anisotropy are activated, as equal in importance to the impact on the formation of the response of the anisotropic environment [1–5]. This approach makes sense in view of the development of physical materials science and the emergence of complex in composition and structure not only electronically and magnetically ordered media on the example of transparent ferromagnets in thin layers, magnetic semiconductors-ferrites, material of the so-called ferroelectric segment. Ferroelectrics are known to combine two inter-related order parameters, including electric and magnetic moments, each of which is capable of affecting the properties of the electromagnetic field in a medium. The

above-mentioned substantiates the fundamental possibility of introducing two tensor coefficients in the description of similar media.

In this case, a medium with double anisotropy is considered by the example of a model optical ferroelectric, in which the dielectric and magnetic properties are characterized by the general permittivity and permeability tensors:

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad \hat{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_{xx} & \mu_{xy} & \mu_{xz} \\ \mu_{yx} & \mu_{yy} & \mu_{yz} \\ \mu_{zx} & \mu_{zy} & \mu_{zz} \end{pmatrix} \quad (1)$$

To reveal the regularities of refraction at the interface, it is necessary, as in the isotropic case, to formulate the dispersion law for two characteristic types of polarization of the refracted wave.

To obtain the dispersion ratios, the well-known material equations of the connection between the components of the vectors of electric D and magnetic B induction and a strength E and H of the wave field were used, which in the SI unit system look like

$$\vec{H} = \mu_0^{-1} \hat{\mu}^{-1} \vec{B} \quad (2)$$

$$\vec{E} = \varepsilon_0^{-1} \hat{\varepsilon}^{-1} \vec{D} \quad (3)$$

The geometry of incidence and refraction of the wave being plane polarized with respect to the vector of the electric induction (strength) is written in the tensor coordinate system and corresponds to Figure 1. Here the connection between the angles of incidence φ and refraction ψ is found on the basis of the continuity relations and using the form of the wave vector of the wave in the medium, depending on its polarization. Here the oy axis is the outward normal to the interface coinciding with the xz plane. In accordance with the Fresnel scheme (Fig. 1), the wave vectors of the incident, reflected and refracted waves (k) lie in the xy plane.

To formulate the dispersion law for the refracted wave the base Maxwell's equations have been applied:

$$-\nabla \times \hat{\mu}^{-1} \nabla \times \hat{\varepsilon}^{-1} \vec{D} = \varepsilon_0 \mu_0 \ddot{\vec{D}} \quad (4)$$

Using the unit vectors of the orthogonal Cartesian coordinate system i, j, k the Eq. (4) is applied to the components of the vector D in the most general form of the orientation D and k .

Following well-known expressions like

$$\vec{k} = k_x x + k_y y + k_z z \quad (5)$$

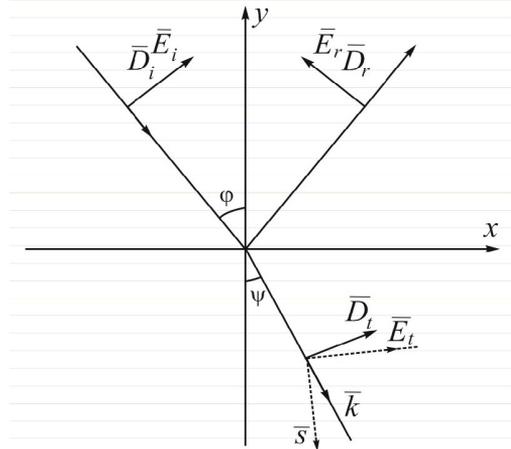


Figure 1. Scheme of refraction of a wave being linearly polarized for D in the plane of incidence (angle of incidence - φ , angle of refraction - ψ) on the surface (plane xz) of an optical anisotropic, k is the wave vector in an anisotropic medium, s - ray vector for one of the special case

$$\frac{\partial D_x}{\partial x} = -ik_x D_x e^{i(\omega t - \bar{k}r)} \quad (6)$$

$$\frac{\partial D_x}{\partial y} = -ik_y D_x e^{i(\omega t - \omega t - \bar{k}r)} \quad (7)$$

and so on (here i is the imaginary unit) the relation (4) can be reduced to the form corresponding to the type of the chosen anisotropy with respect to $\hat{\varepsilon}$ and $\hat{\mu}$ (8)

$$-\nabla \times (\hat{\mu}^{-1} \nabla \times [i(\varepsilon_{xl}^{-1} D_l) + j(\varepsilon_{yl}^{-1} D_l) + k(\varepsilon_{zl}^{-1} D_l)]) = i^{-1} \varepsilon_0 \mu_0 \ddot{D} \quad (8)$$

Here, over the coinciding indices, it is assumed, as usual, the summation. In the coordinate representation, equation (8) after expanding the inner vector product is transformed to the (9)

$$\begin{aligned} & \nabla \times \{i[\mu_{xx}^{-1}(\varepsilon_{zl}^{-1} D_l k_y - \varepsilon_{yl}^{-1} D_l k_z) + \mu_{xy}^{-1}(\varepsilon_{xl}^{-1} D_l k_z - \varepsilon_{zl}^{-1} D_l k_x) + \mu_{xz}^{-1}(\varepsilon_{yl}^{-1} D_l k_x - \varepsilon_{xl}^{-1} D_l k_y)] + \\ & j[\mu_{yx}^{-1}(\varepsilon_{zl}^{-1} D_l k_y - \varepsilon_{yl}^{-1} D_l k_z) + \mu_{yy}^{-1}(\varepsilon_{xl}^{-1} D_l k_z - \varepsilon_{zl}^{-1} D_l k_x) + \mu_{yz}^{-1}(\varepsilon_{yl}^{-1} D_l k_x - \varepsilon_{xl}^{-1} D_l k_y)] + \\ & k[\mu_{zx}^{-1}(\varepsilon_{zl}^{-1} D_l k_y - \varepsilon_{yl}^{-1} D_l k_z) + \mu_{zy}^{-1}(\varepsilon_{xl}^{-1} D_l k_z - \varepsilon_{zl}^{-1} D_l k_x) + \mu_{zz}^{-1}(\varepsilon_{yl}^{-1} D_l k_x - \varepsilon_{xl}^{-1} D_l k_y)]\} = \\ & i^{-1} \varepsilon_0 \mu_0 \ddot{D} \end{aligned} \quad (9)$$

Here it is necessary to distinguish k as the unit vector of a rectangular coordinate system and the components of the wave vector k_l . Also, as previously mentioned, i is the imaginary unit.

Vector equation (9) allows to write a system of equations for, as mentioned earlier, an arbitrary orientation of the vectors D and k in the coordinate system of the presented tensors. In fact, the component system of equations (9) contains three lines. In general, this system of equations (9) is somewhat redundant in terms of the number of elements, but it still attractive in the sense that it allows one to obtain the dispersion law and the angle of refraction for any particular case in terms of the state of polarization, the type of anisotropy, and the direction of the wave vector.

For example, in the simplest approximation - the incidence and refraction (in the xy plane) of a polarized wave on the surface of a medium being isotropic in optical properties, system (9) is

$$\begin{aligned} & (\mu_{zz}^{-1} \varepsilon_{xx}^{-1} k_y^2 - \varepsilon_0 \mu_0 \omega^2) D_x - \mu_{zz}^{-1} \varepsilon_{yy}^{-1} k_x k_y D_y = 0 \\ & -\mu_{zz}^{-1} \varepsilon_{xx}^{-1} k_x k_y D_x + (\mu_{zz}^{-1} \varepsilon_{yy}^{-1} k_x^2 - \varepsilon_0 \mu_0 \omega^2) D_y = 0 \\ & (\mu_{yy}^{-1} \varepsilon_{zz}^{-1} k_x^2 + \mu_{xx}^{-1} \varepsilon_{zz}^{-1} k_y^2 - \varepsilon_0 \mu_0 \omega^2) D_z = 0 = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

In (9) there are only diagonal equal components of tensors.

As is known, for given components D determinant of (10) allows us to find the dispersion law, i.e., the wave vector, refractive index as a function of frequency, angle of refraction, and parameters of the medium. Note that in this particular case of wave propagation in the accepted geometry (plane of incidence is xy) determinant of (10) leads to the dispersion equation for an isotropic medium for both types of polarization (11)

$$k_x^2 + k_y^2 = \frac{\varepsilon_0 \mu_0 \omega^2}{\varepsilon_{zz}^{-1} \mu_{zz}^{-1}}. \quad (11)$$

The performed procedure of limiting verification of system (9) gives grounds to consider the anisotropic interaction. In accordance with fig. 1 for a wave being polarized

with respect to the vector D in the direction of the z axis, the dispersion law corresponds to the expression (12)

$$k^{-2}\varepsilon_0\mu_0\omega^2 = \varepsilon_{zz}^{-1}(\mu_{yy}^{-1}\sin^2\psi + \mu_{xx}^{-1}\cos^2\psi) + \varepsilon_{zz}^{-1}(\mu_{yx}^{-1} + \mu_{xy}^{-1})\sin\psi\cos\psi - (\mu_{xz}^{-1}\varepsilon_{xz}^{-1}\cos^2\psi + \mu_{yz}^{-1}\varepsilon_{yz}^{-1}\sin^2\psi) - (\mu_{yz}^{-1}\varepsilon_{xz}^{-1} + \mu_{xz}^{-1}\varepsilon_{yz}^{-1})\sin\psi\cos\psi. \quad (12)$$

For the polarization of the vector D in the xy plane the dispersion law is (13)

$$k^{-2}\varepsilon_0\mu_0\omega^2 = \mu_{zz}^{-1}(\varepsilon_{xx}^{-1}\cos^2\psi + \varepsilon_{yy}^{-1}\sin^2\psi) + \mu_{zz}^{-1}(\varepsilon_{yx}^{-1} + \varepsilon_{xy}^{-1})\cos\psi\sin\psi - (\mu_{zx}^{-1}\varepsilon_{zx}^{-1}\cos^2\psi + \mu_{zy}^{-1}\varepsilon_{zy}^{-1}\sin^2\psi) - (\mu_{zy}^{-1}\varepsilon_{zx}^{-1} + \mu_{zx}^{-1}\varepsilon_{zy}^{-1})\cos\psi\sin\psi. \quad (13)$$

In both cases, the refractive index depends on the angle ψ , which corresponds to the condition of an extraordinary wave propagating in the xy plane with the dependence of the wave vector on the angle of refraction.

Respectively, for a example, for a wave being polarized with the electric induction vector in the plane of incidence (xy), the ratio between the angles of incidence and refraction has the form (14)

$$\varphi(\psi) = \arcsin\{[\mu_{zz}^{-1}(\varepsilon_{xx}^{-1}\cos^2\psi + \varepsilon_{yy}^{-1}\sin^2\psi) - \mu_{zx}^{-1}\varepsilon_{zx}^{-1}\cos^2\psi - \mu_{zy}^{-1}\varepsilon_{zy}^{-1}\sin^2\psi - ((\mu_{zy}^{-1}\varepsilon_{zx}^{-1} + \mu_{zx}^{-1}\varepsilon_{zy}^{-1} - \mu_{zz}^{-1}(\varepsilon_{xy}^{-1} + \varepsilon_{yx}^{-1}))0.5\sin(2\psi)]^{-0.5}\varepsilon_1^{-0.5}\mu_1^{-0.5}\sin\psi\}. \quad (14)$$

As mentioned, for double anisotropy, both waves are extraordinary and the energy flux vector will be out of the plane of incidence (xy).

It is rather difficult to analyze the situation in the approximation of the general form of permeability tensors and arbitrary geometry of wave incidence and refraction. We choose the geometry of the external problem, that is, the plane of incidence so that, without losing the generality of properties regarding anisotropy and the presence of optical axes, the tensors can be conveniently reduced to the main axes.

In this special case, when only the Hall components of the dielectric permittivity tensor are nonzero, and for the magnetic permeability tensor they are equal to zero, the normal polarization wave for the electric induction vector, that is, along the z axis becomes ordinary. The wave polarized in the plane of incidence will correspond to the extraordinary dispersion law waves

Indeed, for a medium with mentioned type of anisotropy of the form (15)

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad \hat{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_{xx} & 0 & \mu_{xz} \\ 0 & \mu_{yy} & \mu_{yz} \\ \mu_{zx} & \mu_{zy} & \mu_{zz} \end{pmatrix} \quad (15)$$

for a wave polarized with respect to the vector D in the direction of the z axis, the dispersion law corresponds to the expression (16)

$$k^{-2}\varepsilon_0\mu_0\omega^2 = \varepsilon_{zz}^{-1}(\mu_{yy}^{-1}\sin^2\psi + \mu_{xx}^{-1}\cos^2\psi). \quad (16)$$

For the polarization of the vector D in the xy plane the dispersion law corresponds to the expression (17)

$$k^{-2}\varepsilon_0\mu_0\omega^2 = \mu_{zz}^{-1}(\varepsilon_{xx}^{-1}\cos^2\psi + \varepsilon_{yy}^{-1}\sin^2\psi) + \mu_{zz}^{-1}(\varepsilon_{yx}^{-1} + \varepsilon_{xy}^{-1})\cos\psi\sin\psi. \quad (17)$$

For the case when the components ε_{xx} and ε_{yy} are equal, and this tensor is symmetric, the dispersion law for the waves under consideration with polarization of the vector D along z axis and in the xy plane has respectively more simple forms (18) and (19)

$$k^{-2}\varepsilon_0\mu_0\omega^2 = \varepsilon_{zz}^{-1}\mu_{xx}^{-1}, \quad (18)$$

$$k^{-2}\varepsilon_0\mu_0\omega^2 = \mu_{zz}^{-1}(\varepsilon_{xx}^{-1} + \varepsilon_{xy}^{-1}\sin 2\psi). \quad (19)$$

The chosen form of the tensor $\hat{\varepsilon}$ nevertheless represents a wide range of properties of anisotropic media. It responds to both uniaxial and biaxial materials. Indeed, after reducing tensor to the principal axes, it will have the form (20)

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (20)$$

Depending on the ratio between the components $\hat{\varepsilon}$, this tensor in new coordinates (x' , y' , z') will represent a medium with either one or two optical axes. For uniaxiality it is required that when the components ε_{xx} and ε_{yy} are equal, the component ε_{zz} is initially equal to either $\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xy}$ or $\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xy}$. Accordingly, after reduction to the principal axes, tensor (20) will correspond to a uniaxial medium in which the cross section of the wave surface in the $x'y'$ plane corresponds to an ovaloid of revolution that touches the circular cross section for a wave with orthogonal polarization.

If initially, at the equality of the components ε_{xx} and ε_{yy} , the component ε_{zz} is not equal to $\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xy}$ or $\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xy}$, then after reduction to the principal axes tensor (20) corresponds to a biaxial medium with three unequal diagonal elements, in which the section in the form of an ovaloid of revolution intersects with a circular section (circular section – for the polarization of the vector D normal to the plane xy).

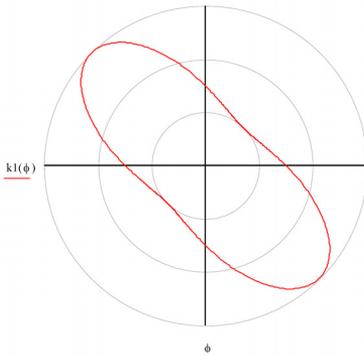


Figure 2. Section of the wave normals surface as an inverse square of the wave phase speed in fractions of square speed of light, $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 4$, $\varepsilon_{zz} = 2$, $\varepsilon_{zz} = 4$, $\varepsilon_{zz} = 6\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = 2$, $\mu_{zz} = 1$. For the case of $\varepsilon_{zz} = 2$, the intersection of the ovaloid of revolution and the circular section takes place, determining two special directions along which the phase velocities for the ordinary and extraordinary waves coincide, here the ray vectors are not equal in magnitude and direction

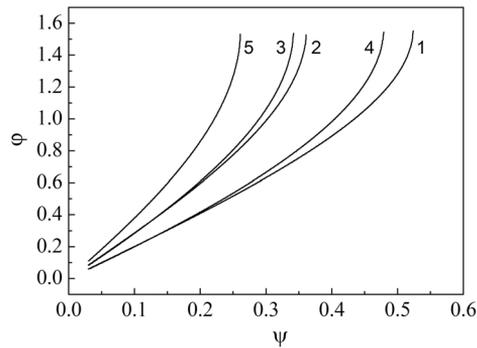


Figure 3. An example of the relationship between the angles of incidence and refraction for a model bianisotropic medium with anisotropy parameters:

- 1) $\varepsilon_{ii} = 4$; $\mu_{ii} = 1$; $\varepsilon_{ik} = 0$; $\mu_{ik} = 0$ – electrically isotropic, non-magnetic,
- 2) $\varepsilon_{ii} = 4$; $\mu_{ii} = 2$; $\varepsilon_{ik} = 0$; $\mu_{ik} = 0$ – electrically isotropic, magnetically isotropic,
- 3) $\varepsilon_{ii} = 4$; $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = 2$, $\varepsilon_{iz} = 0$; $\mu_{ii} = 2$; $\mu_{ik} = 0$ – electrically - anisotropic (biaxial), magnetically – isotropic,
- 4) $\varepsilon_{ii} = 4$; $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = 2$, $\varepsilon_{iz} = 0$; $\mu_{ii} = 2$; $\mu_{xy} = \mu_{yx} = 0$. $\mu_{zi} = 1$ – electrically - anisotropic (biaxial), magnetically – anisotropic,
- 5) $\varepsilon_{ii} = 4$; $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = 2$, $\varepsilon_{iz} = 0$; $\mu_{ii} = 4$; $\mu_{xy} = \mu_{yx} = 0$. $\mu_{zi} = 1$ – electrically - anisotropic (biaxial), magnetically - anisotropic

These considerations can be shown in the following diagram. Let the original tensor, after reduction to the main axes, be transformed to the form (21)

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 4 & 2 & 0 \\ 2 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{to} \quad \hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 6 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (21)$$

In this case, the direction cosine between the z and z' axes is equal to one. It is essential that following expression (20) the effective dielectric constant value changes from 2 to 6 as the angle of refraction ψ changes (μ_{zz} is accepted as unit) (Fig. 2).

In conclusion, we display the law of refraction of a wave linearly polarized with electric induction vector in the plane of incidence based on expression (15) for some types of anisotropy (Fig. 3).

The indicated directions of the wave vector of the refracted wave being linearly polarized along the electric induction vector correspond to the direction of phase propagation. Accordingly, the direction of propagation of light energy corresponds to the normal to this section at each point. It can be seen that at normal incidence of light on the surface, the wave with oscillations of the electric induction vector in the xy plane will deflect to the left. In conclusion note that Figure 3 presents the Snell relation for the angles of incidence and refraction for the particular case of the dispersion law based on (13), (14) in accordance with geometry of simplified refraction when the plane of incidence of the wave coincides with the plane of the coordinate system of the dielectric and magnetic permeability tensors.

REFERENCES

1. Spontaneous non-reciprocal reflection of light from antiferromagnetic Cr_2O_3 / B.B. Krichevtsov [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 1993. – № 5. – P. 8233-8244.
2. Nonlinear optical spectroscopy of magnetoelectric and piezomagnetic crystals / R.V. Pisarev [et al.] // Ferroelectrics. – 1997. – № 204. – P. 1–21.
3. Terahertz radiation by an ultrafast spontaneous polarization modulation of multiferroic BiFeO_3 thin films / N. Kida [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2006. – № 96. – P. 167–172.
4. Portugal, D. I. Intrinsic magneto-optical effects in magnetic crystals / D. I. Portugal // Phys. Rev. B. – 1978. – № 18. – P 3637–3644.
5. Chandrasekhar, P. On optical properties of crystals / P. Chandrasekhar and T.P. Srinivasan // J. Phys. C. – 1973. – № 6. – P 1085–1090.

ПОДГОТОВКА СПЕЦИАЛИСТОВ НА ФИЗИЧЕСКОМ ФАКУЛЬТЕТЕ БГУ ПО ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМ СТАНДАРТАМ ПОКОЛЕНИЯ 3+

Н. И. Горбачук, М. С. Тиванов, С. А. Бересневич

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

Изложены основные подходы к разработке образовательных стандартов поколения 3+ и организации образовательного процесса по специальностям ОКРБ 011-2022 с учетом введения в действие Новой редакции Кодекса Республики Беларусь об образовании. Представлены результаты анкетирования абитуриентов 2022 г., подтвер-

ждающие выбор направления развития системы подготовки специалистов на физическом факультете.

Ключевые слова: образовательный процесс; образовательные стандарты; компетентностный подход; модульный принцип.

TRAINING OF SPECIALISTS AT THE FACULTY OF PHYSICS OF BSU ON EDUCATIONAL STANDARDS OF GENERATION 3+

N. I. Gorbachuk, M. S. Tivanov, S. A. Beresnevich

Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030 Minsk, Belarus

Corresponding author: N. I. Gorbachuk (gorbachuk@bsu.by)

The main approaches to the development of educational standards of generation 3+ and to the organization of the educational process in the specialties according to OKRB (General State Classifier of the Republic of Belarus) 011-2022 are outlined with regard to the implementation of the New revised version of the Education Code of the Republic of Belarus. The results of the questionnaire survey of applicants in 2022, confirming the choice of the development direction of the professional education system at the Physics Faculty are presented.

Key words: educational process; educational standards; competency-based approach; modular concept.

ВВЕДЕНИЕ

Постановлением Министерства образования Республики Беларусь от 24.03.2022 утверждены Общегосударственный классификатор Республики Беларусь ОКРБ 011-2022 «Специальности и квалификации» (далее – ОКСК) [1] и перекодировочные таблицы, обеспечивающие преемственность с ОКРБ 011-2009. В действие ОКСК вводится с 01.09.2022.

ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ

Для студентов первого курса образовательный процесс в БГУ с 1 сентября 2023 г. должен осуществляться в соответствии с образовательными стандартами высшего образования, разработанными на основе новой редакции Кодекса Республики Беларусь об образовании [2], ОКСК и новой учебно-программной документации образовательных программ высшего образования. В новой редакции Кодекса определено три вида высшего образования [2]:

- общее высшее образование (присваивается квалификации и степень “Бакалавр”) со сроком получения образования 4–4,5 года;
- углубленное высшее образование (присваивается степень “Магистр”), срок получения составляет 1–2 года;
- специальное высшее образование, которое предусматривает реализацию непрерывной образовательной программы: от момента зачисления абитуриента, имеющего среднее образование, до его завершения с присвоением квалификации и степени «Магистр», срок получения специального высшего образования — 5–6 лет.

Согласно ОКСК предусмотрена следующая система кодирования:

{код уровня образования}- {код образовательной программы}- {код специальности}

По классификации ОКСК уровни высшего образования имеют следующие коды:

6 — бакалавриат или его эквивалент;

7 — магистратура или ее эквивалент.

Коды образовательных программы высшего образования:

05 — образовательная программа бакалавриата;

06 — образовательная программа магистратуры;

07 — непрерывная образовательная программа высшего образования.

Код специальности определяется структурой системы специальностей: профиль образования → направление образования → группа специальностей → специальность (при кодировании номер, который присвоен специальности в пределах группы, отделяется дефисом от остальных цифр).

Применительно к специальностям физического факультета структура системы специальностей выглядит следующим образом: 05 Естественные науки, математика и статистика (это профиль образования) → 053 Физические, математические и химические науки, науки о Земле (это направление образования) → 0533 Физика и математика (это группа специальностей). Внутри данной группы, определены, например, специальности бакалавриата: 01 Физика; 02 Прикладная физика; 03 Медицинская физика; 04 Компьютерная физика; 06 Радиофизика и информационные технологии.

Из группы 0533 Физика и математика на физическом факультете возможна реализация образовательных программ:

• бакалавриата:

6-05-0533-01 Физика — с присвоением квалификации «Физик. Преподаватель»;

6-05-0533-02 Прикладная физика — «Физик. Инженер»;

6-05-0533-04 Компьютерная физика — «Физик. Программист»;

• магистратуры:

7-06-0533-01 Физика;

7-06-0533-02 Прикладная физика;

• специального высшего образования:

7-07-0533-01 Фундаментальная физика — с присвоением квалификации «Физик»;

7-07-0533-02 Ядерные физика и технологии — «Физик. Инженер».

В качестве базовых принципов при разработке стандартов заявлены следующие: компетентностный подход; преемственность содержания образования на различных ступенях; модульный принцип построения учебных планов; использование системы зачетных единиц.

СТРУКТУРА ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

В связи с выше перечисленным, при разработке образовательных стандартов и примерных учебных планов необходимо в первую очередь определить для каждой специальности, с учетом особенностей ее предназначения, перечень компетенций и соответствующих им модулей, а также срок реализации образовательных программ.

С точки зрения подготовки высококвалифицированных специалистов оптимальным сроком обучения для высшего образования является пятилетний, что соответствует образовательным программам т.н. «специалитета». Однако, в силу сложившейся ситуации на рынке образовательных услуг и в связи с массовым характером высшего образования, пятилетняя подготовка на первой ступени во многих случаях оказыва-

ется не востребованной. Соответственно, «специалитет» Кодексом не предусмотрен, а максимальный срок общего высшего образования (бакалавриата) ограничен до 4,5 лет. Данный срок представляется неудобным с точки зрения организации образовательного процесса и последующего распределения выпускников. Поэтому в рамках действующего законодательства для общего высшего образования представляется оптимальным четырехлетнее обучение. В этом случае для обучения на следующем уровне (углубленное высшее образование) с целью повышения уровня выпускников и подготовки их к научной деятельности, необходимо выбрать двухлетний срок. Таким образом в качестве основной «траектории» получения высшего образования может рассматриваться четырехлетний бакалавриат с возможностью дальнейшего продолжения обучения лучших выпускников в магистратуре по двухлетней образовательной программе.

Специальное высшее образование с шестилетней непрерывной образовательной программой в существующих экономических условиях призвано, с одной стороны, удовлетворить запросы наиболее мотивированной части абитуриентов и, с другой стороны, обеспечить ведущие научно-промышленные предприятия и научно-исследовательские институты кадрами, с высоким уровнем как научной, так и практической подготовки. Фактически, специальное высшее образование стабилизирует систему подготовки «4+2», страхуя ее от рисков, связанных с неопределенностью выбора бакалаврами магистерских образовательных программ. Содержательно оно обеспечивает преемственность и непрерывность в освоении дисциплин: от фундаментальной подготовки по математике и физике (в начале обучения) — до узкоспециальных дисциплин (на завершающей стадии).

В качестве основных составляющих образования в области физики, формирующих компетенции, необходимые для научно-исследовательской, инженерно-технической и педагогической деятельности, можно выделить:

- математическую подготовку;
- подготовку по дисциплинам общей физики;
- подготовку по дисциплинам теоретической физики;
- подготовку в области информационных и компьютерных технологий;
- подготовку по специальным дисциплинам, ранее проводимой как в рамках направления специальностей (например, производственная, управленческая деятельность, и т.д.), так и в рамках специализаций (например, лазерная физика и спектроскопии, биофизика, физика полупроводников, наноэлектроника и т.д.).

Согласно ОКСК подготовка в рамках специализаций и направлений специальности исключается. Глубина и направленность обучения обеспечивается за счет вариативности учебных планов (компонент учреждений высшего образования), введения модулей и дисциплин по выбору, определяющих при необходимости профиль специальности. Для сравнения возможностей образовательных программ разного уровня в таблицах 1–3 представлена их примерная структура.

Таблица 1

**Структура образовательной программы специальности бакалавриата
«Прикладная физика»^{*)}**

Группы дисциплин (модулей)	Семестр							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Соц. Гум. Блок и иностранный язык	6	3	3		6	3		
Высшая математика и математическая физика	12	15	9					
Программирование	3	3	3	3				
Общая физика	8	9	9	8	9	4		
Теоретическая физика	–			6	6	9		
Инженерные дисциплины			6	6	3	6	6	
Дисциплины и модули по выбору				6	6	6	24	
НИР, практики, дипломная работа	1			1		2		30

* В ячейках таблиц 1–3 указаны количество зачетных единиц, отводимых для изучения дисциплин, выполнения практик и т.д.

Таблица 2

**Структура образовательной программы специальности магистратуры
«Прикладная физика»**

Группы дисциплин (модулей)	Семестр			
	1	2	3	4
Высшая математика и математическая физика	6	6		
Теоретическая физика	15	3		
Дисциплины и модули по выбору	6	15	27	
НИР, практики, магистерская диссертация	3	6	3	30

Таблица 3

**Структура непрерывной образовательной программы специальности
«Фундаментальная физика»**

Группы дисциплин (модулей)	Семестр											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Соц. Гум. Блок и иностранный язык	3	3	9	6				3				
Высшая математика и математическая физика	15	15	9	6	6	6	3	3				
Программирование	3	3	3	3								
Общая физика	8	9	9	9	9	8						
Теоретическая физика				6	9	9	9	3	9	9		
Дисциплины экспериментальной физики, биофизика, химия					6	6	18	12	3	3		
Дисциплины и модули по выбору								6	18	15	30	
НИР, практики, дипломная работа	1					1		3		3		30

ОЦЕНКА АНКЕТИРОВАНИЯ АБИТУРИЕНТОВ

Для разработки стандартов, максимально удовлетворяющих запросам со стороны молодежи, проводилось анкетирование абитуриентов, поступавших в 2022 на физический факультет. В анкетировании приняли участие более 150 абитуриентов. Результаты анкетирования представлены в таблицах 4–8.

Таблица 4

Распределение ответов на вопрос «Какой срок обучения на I ступени высшего образования (бакалавриате) с Вашей точки зрения является оптимальным?»

Ответ	Процент опрошенных, давших ответ
4 года	64
4,5 года	13
5 лет	23

Таблица 5

Распределение ответов на вопрос «Какой срок обучения на II ступени высшего образования (магистратуре) с Вашей точки зрения является оптимальным?»

Ответ	Процент опрошенных, давших ответ
1 год	21
1,5 года	38
2 года	41

Таблица 6

Распределение ответов на вопрос «В каких организациях Вы бы хотели работать после завершения обучения?»

Ответ	Процент опрошенных, давших ответ
Научно-исследовательские институты	22
Высшие учебные заведения (университеты)	6
Школы, гимназии, колледжи	2
Научно-промышленные предприятия	25
Предприятия энергетики, строительства и пр.	13
IT-компании	32

Таблица 7

Распределение ответов на вопрос «Какого рода деятельностью Вы бы хотели заниматься после завершения обучения?»

Ответ	Процент опрошенных, давших ответ
Научно-исследовательская деятельность	19
Преподавание	5
Конструирование новых приборов, устройств	13
Разработка новых технологий	19
Программирование	22
Производство устройств и материалов	6
Эксплуатация оборудования (в т.ч. АЭС)	9
Управленческая деятельность	8

Распределение ответов на вопрос «Обучение по каким направлениям (профилям) представляется для Вас наиболее интересным и перспективным?»

Ответ	Процент опрошенных, давших ответ
Компьютерное моделирование физических процессов	12
Физическая информатика	12
Теоретическая физика	11
Физика квантовых явлений	8
Ядерная физика и электроника	8
Физика ядерных реакторов	6
Физика твердого тела, Микро- и нанoeлектроника, Энергофизика, Оптика, Биофизика, Нанобиоматериалы и нанобиотехнологии	по 4 для каждого направления
Лазерная физика, Физика полупроводников, Физика наносистем	по 3 для каждого направления
Фотоника, Радиационное материаловедение, Функциональные наноматериалы, Физико-химическая инженерия и др.	2 и менее для каждого направления

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов анкетирования абитуриентов: показывает необходимость реализации непрерывных образовательных программ и обоснованность выбора специальностей для них; подтверждает тенденцию на востребованность четырехлетних программ общего высшего образования; показывает нецелесообразность дробления на профили специальностей факультета во время вступительной компании.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Общегосударственный классификатор Республики Беларусь ОКРБ 011-2022 “Специальности и квалификации” Утвержден и введен в действие постановлением Министерства образования Республики Беларусь от 24 марта 2022 г. № 54 – Минск: Минобразование, 2022. – 235с.
2. Кодекс Республики Беларусь об образовании: по состоянию на 1 сент. 2022 г. – Мн.: НЦПИ Республики Беларусь, 2022. –512 с.

ЭПР- СПЕКТРОМЕТРИЯ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ В ПРОРОСТКАХ СЕМЯН ТАБАКА

И. И. Азарко, Е. А. Храмцова, С. В. Лобач, И. А. Карпович, Ю. В. Сидоренко

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

Проведено исследование по возможности экспресс-анализа определения накопительной способности растениями ионов металла посредством ЭПР спектрометра. Была исследована динамика изменения параметров спектров ЭПР при накоплении никеля в сухой фитомассе и зольном остатке проростков семян табака. Установлено, что введение в питательный раствор хлорида никеля от 10^{-4} М до 10^{-3} М приводит к

уменьшению отношения величины интенсивностей сверх широкого сигнала от ферромагнитных включений к интенсивности сигналов с $g = 2,1467$ и $g = 1,8599$, при этом относительное количество парамагнитных центров, отвечающих за сверхширокую линию с $g = 2,0152$ в проростках, выращенных при добавлении в питательную среду хлорида никеля монотонно снижается при увеличении ширины линии от 320 до 480 Гс.

Ключевые слова: ЭПР; хлорид никеля; биологические объекты.

EPR SPECTROMETRY OF THE NICKEL CONTENT IN TOBACCO SEED SPROUTS

I. I. Azarko, E. A. Khramtsova, S. V. Lobach, I. A. Karpovich, Yu. V. Sidorenko

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: I. I. Azarko (azarko@bsu.by)

A study of the express analysis of determining the storage capacity of metal ions by plants using an EPR spectrometer was carried out. The dynamics of changes in the parameters of the EPR spectra during the accumulation of nickel in the dry phytomass and ash residue of tobacco seedlings was studied. It has been established that the introduction of nickel chloride from 10^{-4} M to 10^{-3} M into the nutrient solution leads to a decrease in the ratio of the intensities of the ultra-broad signal from ferromagnetic inclusions to the intensity of signals with $g = 2.1467$ and $g = 1.8599$, while the relative number of paramagnetic centers responsible for the ultra-broad line with $g = 2.0152$ in seedlings grown with the addition of nickel chloride to the nutrient medium decreases monotonically with an increase in the line width from 320 to 480 G.

Key words: EPR; nickel chloride; biological objects.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вследствие техногенных нагрузок на окружающую среду возникает реальная опасность деградации как локальных, так и глобальных экологических систем. Особую тревогу вызывает накопление тяжелых металлов в виду их способности образовывать прочные комплексы со многими органическими соединениями и связываться с различными функциональными группами клеток живых организмов, создавая проблему «вечного» загрязнения [1–4]. Исследование влияния никеля было выбрано из-за его активного использования. Помимо чисто научной составляющей данных исследований важное значение имеет вовлечение студентов в научную работу, особенно на стыке различных дисциплин, что повышает как мотивацию молодых специалистов, так и эффективность решения поставленной задачи. В работе использовался метод электронного парамагнитного резонанса применительно к чисто биологическим объектам проросткам семян табака.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспресс-анализ определения накопительной способности растениями ионов металла проводился в лабораторных условиях на стационарном спектрометре, работающем в X-диапазоне, как при комнатной температуре измерения, так и при температуре жидкого азота [4]. Была исследована динамика изменения параметров спек-

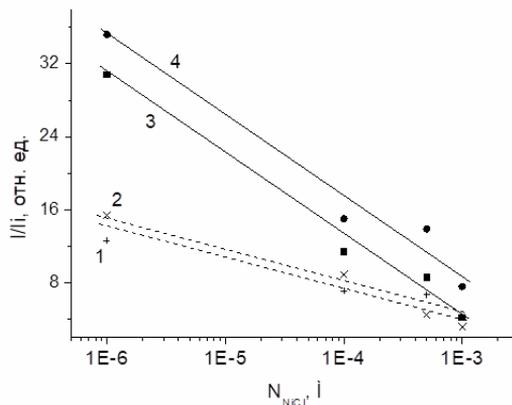
тров ЭПР при накоплении никеля в сухой фитомассе, в зольном составе растительных тканей и в пробах грунта.

Сложные спектры ЭПР высушенных проростков семян табака, выращенных на среде Мурасига-Скуга с добавлением хлорида никеля в различной концентрации имели надежно установленные количественные отличия. Наличие ферромагнитных включений фиксировалось также в зольных остатках растительной массы и в отборах почвы по присутствию в спектрах ЭПР сверхширокой (ΔH порядка 500 Гс) линии с $g = 2,019$. Помимо данного сигнала в спектрах проростков семян, выращенных без или с различным содержанием

никеля, наблюдались сигналы с сверхтонкой структурой: пять триплетов ($\Delta H = 20$ Гс) с эффективным g -фактором 1,987, а также синглетные линии с $g = 2,145$, $\Delta H =$ от 12,5 до 25 Гс и $g = 2,0027$, $\Delta H = 9,5$ Гс. Был также зарегистрирован спектр питательного раствора Мурасига-Скуга, который представлял собой сигнал ЭПР с СТС из 6-ти линий, характерную для включений ионов марганца [5]. С целью выявления природы парамагнетизма биологических объектов была изучена динамика взаимодействия СВЧ поля со спиновой системой образцов посредством изменения частоты модуляции магнитного поля от 35 Гц до 100 кГц, а также мощности излучения. Исследование эффекта насыщения ЭПР-сигналов выявило несколько типов парамагнитных центров, отвечающих за парамагнитные свойства проростков табака. Так, при увеличении мощности СВЧ излучения до 64 мВт, амплитуда сигналов с $g = 2,1467$ и $g = 1,8599$ насыщается при температуре жидкого азота, в то время как для контрольного образца при тех же условиях зависимость линейна. В каждом из образцов наблюдается насыщение амплитуды сигнала с $g = 2,0041$ как при комнатной температуре (299 К), так и при температуре жидкого азота (77 К). На данном этапе работы идентификация природы ЭПР сигналов не проведена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что введение в питательный раствор хлорида никеля приводит к изменению количественных характеристик спектров ЭПР проростков табака. Так, при увеличении концентрации ионов никеля в растворах выращивания проростков от 10^{-4} М до 10^{-3} М, (на рисунке в контрольных образцах концентрация ионов никеля порядка 10^{-6} М) наблюдается линейное уменьшение отношения величины интенсивностей сверх широкого сигнала к интенсивности сигналов с $g = 2,1467$ и $g = 1,8599$ в полулогарифмическом масштабе. При этом относительное количество парамагнитных центров, отвечающих за сверхширокую линию с $g = 2,0152$ в проростках, выра-



Зависимости отношения величины интенсивностей сверх широкого сигнала к интенсивности сигналов ЭПР с $g = 2,1467$ (1,2) и с $g = 1,8599$ (3,4) в проростках семян табака, при комнатной температуре измерения и температуре жидкого азота, соответственно, с различным содержанием хлорида никеля

шенных при добавлении в питательную среду хлорида никеля монотонно снижается при увеличении ширины линии от 320 до 480 Гс.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Майстренко, В. К. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей [Электронный ресурс]: учеб. пособие / В. К. Майстренко, Н. А. Ключев. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004.
2. Храмцова Е.А. Изучение устойчивости трансгенных растений *Nicotiana tabacum*, несущих бактериальный ACDS-ген, к загрязнению почвы солями никеля / Храмцова Е.А. и др. // Актуальные проблемы изучения фито- и микобиоты: Материалы IV между. науч.-практ. конф. – Минск: 2021. – С. 187–191.
3. Лапчук Н.М., Олешкевич А.Н., Поклонская О.Н. Парамагнетизм магнитоактивных примесей в целлюлозе листьев деревьев // Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. III Междунар. науч. конф., Минск, 25–26 сент. 2008 г. / редкол.: В. Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.].— Мн.: БГУ, 2008.— С. 123—127.
4. Азарко И. И. и др. Изменение свободнорадикального состояния меланиновых полимеров в комплексах с ме-таллами // Вузовская наука, промышленность, международное сотрудничество: Сб. научн. трудов 5-й Между-нар. научно-практ. конф., Минск —Мн., 2004. —С. 221–223.
5. Ч. Пул Техника ЭПР-спектроскопии. –М.:Мир, 1970.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, ИМПЛАНТРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, КАК ЭФФЕКТИВНАЯ БАЗА ИЗУЧЕНИЯ СПИН-ЗАВИСИМЫХ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА

В. И. Головчук, М. Г. Лукашевич

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

Приведено обобщение основных электрических, магнитных и гальваномагнитных характеристик ряда полимерных пленок, модифицированных имплантацией переходных металлов. Анализируются причины наличия или отсутствия переходов ди-электрик-металл и диамагнетик-ферромагнетик через суперпарамагнитное состояние формирующихся при имплантации включений. Показано, что результаты экспериментального изучения температурной зависимости сопротивления и намагниченности, а также петель гистерезиса намагниченности и магниторезистивного эффекта являются прекрасным иллюстративным материалом для формирования базовых знаний по физическим принципам управления спин-зависимыми процессами электронного транспорта, и могут эффективно использоваться как в спецкурсе «Спинтроника», так и при разработке приборных структур спинтронники.

Ключевые слова: спинтроника; ион; имплантация; полимер; проводимость; намагниченность; магнитосопротивление.

ELECTRIC, MAGNETIC, AND GALVANOMAGNETIC PROPERTIES OF POLYMERS IMPLANTED WITH TRANSITION METAL IONS AS AN EFFECTIVE BASE FOR STUDYING SPIN-DEPENDENT ELECTRON TRANSPORT PROCESSES

V. I. Golovchuk, M. G. Lukashevich

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

A generalization of the main electrical, magnetic and galvanomagnetic characteristics of a number of polymer films modified by implantation of transition metals is given. The reasons for the presence or absence of dielectric-metal and diamagnet-ferromagnet transitions through the superparamagnetic state of inclusions formed during implantation are analyzed. It is shown that the results of an experimental study of the temperature dependence of resistance and magnetization, as well as magnetization hysteresis loops and the magnetoresistive effect, are excellent illustrative material for the formation of basic knowledge on the physical principles of controlling spin-dependent processes of electron transport, and can be effectively used both in the special course "Spintronics", and in the development of device structures for spintronics.

Key words: spintronics; ion; implantation; polymer; conductivity, magnetization, magnetoresistance.

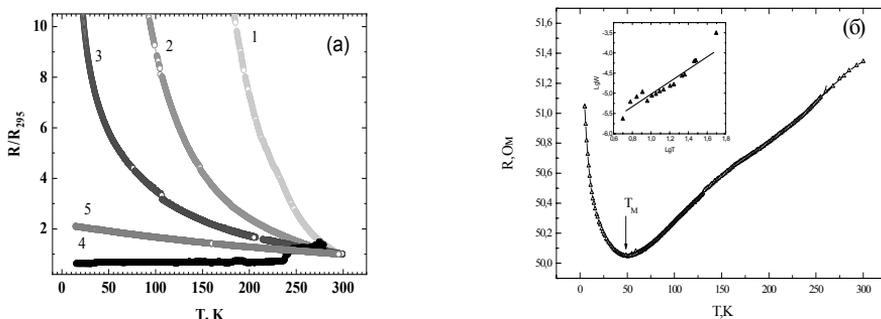
ВВЕДЕНИЕ

Присуждение Нобелевской премии за открытие гигантского магниторезистивного эффекта [1, 2] вызвало огромный интерес к изучению спин-зависимых процессов в конденсированных средах, преимущественно в тонких пленках и многослойных структурах с магнитным упорядочением, находящихся по обе стороны перехода диэлектрик-металл (ПДМ). Можно с уверенностью сказать, что это послужило отправной точкой рождения нового научно-технического направления, получившего название спинтроники [3]. В ведущих классических университетах появились новые специальные курсы лекций, обусловленные необходимостью глубокого изучения размерно- и спин-зависимых процессов, а именно: наноэлектроника, спинтроники и нанофотоника. В [4] рассмотрены особенности построения программы курса лекций по физическим основам спинтроники и возможности организации лабораторного сопровождения этого курса путем постановки лабораторных работ по изучению спин-зависимых процессов без использования высокотехнологичного оборудования путем измерения магниторезистивного эффекта и эффекта Холла в тонких магнитоупорядоченных пленках при комнатной температуре в учебной лаборатории. В данной работе мы акцентируем внимание на возможности эффективного использования результатов экспериментальных и теоретических исследований модификации таких электрофизических характеристик как проводимость, намагниченность и магниторезистивный эффект в тонких полимерных пленках имплантацией ионов не магнитных и магнитных металлов, являющейся одной из наиболее эффективных технологий современной твердотельной микро и наноэлектроники.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Напомним, что программа спецкурса включает теоретическое изучение основных механизмов переноса носителей заряда в конденсированных средах и физические аспекты возникновения базовых эффектов классической магнитоэлектроники и спинтроники: магниторезистивного эффекта и эффекта Холла в классических и квантовых магнитных полях в твердых телах по обе стороны ПДМ как в диамагнитных, так и магнитоупорядоченных. Отметим, что спин-зависимые процессы рассеяния обычно рассматриваются на металлической стороне перехода, а спин-зависимые процессы туннелирования – на диэлектрической. В этом отношении в изначально диэлектрические и диамагнитные полимерные пленки имплантацией ионов переходных металлов позволяют получить в них приповерхностный или заглубленный проводящий слой по обе стороны ПДМ, находящийся в диамагнитном, суперпарамагнитном или ферромагнитном состоянии, а полученные результаты позволяют эффективно демонстрировать фазовые переходы и возможности ионной имплантации при создании спинтронных тонко- и многослойных структур. Обобщение результатов таких исследований в ряде полимерных пленок, модифицированных имплантацией не магнитных и магнитных ионов приведено в [4].

Как и следовало ожидать увеличение дозы имплантации независимо от типа ионов и полимера приводит к уменьшению сопротивления модифицированного слоя, однако эта зависимость существенно различается для не магнитных и магнитных ионов. Так при имплантации ионов (Cu^+ и Ag^+) в интервале доз до $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ПДМ не наблюдается, в то время как при имплантации ионов магнитных металлов (Fe^+ и Co^+) наблюдаются процессы перехода к диффузионному механизму электронного транспорта через процессы слабой локализации. Прекрасным примером формирования проводящего слоя с переходом диэлектрик-металл с учетом процессов слабой локализации на металлической стороне перехода могут служить приведенные на рис. 1 и рис. 2 температурные зависимости сопротивления пленок полиэтилентерефталата и полиимида, имплантированные ионами железа и кобальта.

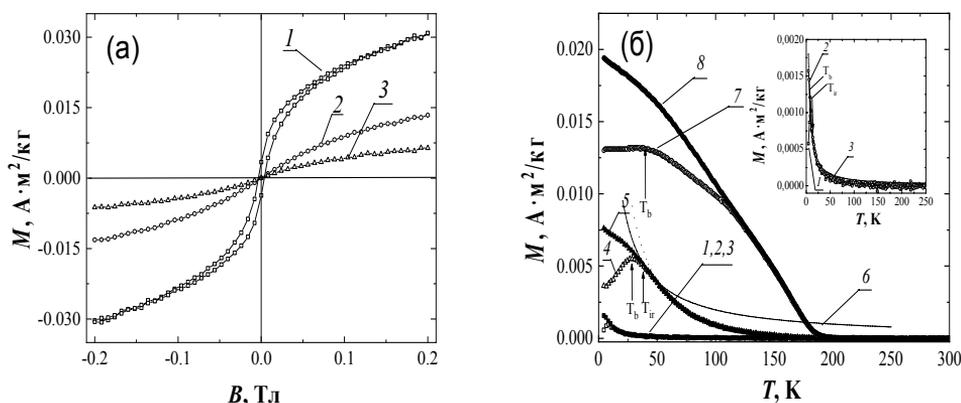


На вставке температурная зависимость локальной энергии активации

Рисунок 1. Температурные зависимости сопротивления пленок полиэтилентерефталата, имплантированных Fe^+ при плотности тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$; $D, \text{ см}^{-2}$: 1 – $2,5 \cdot 10^{16}$; 2 – $5 \cdot 10^{16}$, 3 – $7,5 \cdot 10^{16}$, 4 – $1 \cdot 10^{17}$, 5 – $1,25 \cdot 10^{17}$ (а) и полиимида, имплантированного Co^+ $D = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $j = 12 \text{ мкА/см}^2$ (б)

Экспоненциальное увеличение сопротивления при понижении температуры легко объяснимо с точки зрения уже изученных ранее современных теоретических представлений о прыжковом или туннельном механизмах переноса [5-7] или процессах слабой локализации на металлической стороне ПДМ в низкотемпературной области [8]. В то же время вопрос отсутствия ПДМ при имплантации меди и серебра и его появление при имплантации железа и кобальта является дискуссионным и может служить «затравкой» для проведения студентами поисковых исследований по характеру взаимодействия разных ионов с формирующейся карбонизированной структурой в модифицированном слое.

Имплантация магнитных ионов приводит и увеличению намагниченности пленки вследствие внедрения парамагнитных атомов и формирования суперпарамагнитных включений при увеличении дозы имплантации, что является принципиальным при разработке приборных структур спинтроники, а знание дозовой зависимости проводимости и намагниченности, а также критических доз фазовых переходов позволяет создавать спинтронные структуры с использованием гигантского или туннельного магниторезистивных эффектов, наблюдающихся в структурах с металлическим и диэлектрическим режимом переноса электронов. На рис. 2 показаны петли гистерезиса намагниченности и температурные зависимости намагниченности, демонстрирующие зарождение и увеличение размеров формирующихся магнитных включений в модифицированном слое, который может быть на диэлектрической или металлической сторонах ПДМ, теоретическое описание которых требует введения суперпарамагнитного состояния формирующихся включений и позволяет проводить оценку размера включения по величине магнитного момента [9].



На вставке – температурная зависимость намагниченности для $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$
 Рисунок 2. Петли гистерезиса намагниченности пленок полиимида, имплантированных Co^+
 $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; $T, \text{ K}$: 1 – 15; 2 – 100; 3 – 300 (а) и температурные зависимости намагниченности
 нанокластеров Co^+ при $D, \text{ см}^{-2}$: $5 \cdot 10^{16}$ (1, 2); $7,5 \cdot 10^{16}$ (4, 5); $1,25 \cdot 10^{17}$ (7, 8) (б).
 Пунктирные линии 3 и 6 – теоретический расчет по формуле Ланжевена

Типичные для основного эффекта спинтроники магнитные зависимости магниторезистивного эффекта приведены на рис. 3, а, б соответственно для слоев на металлической и диэлектрической сторонах ПДМ.

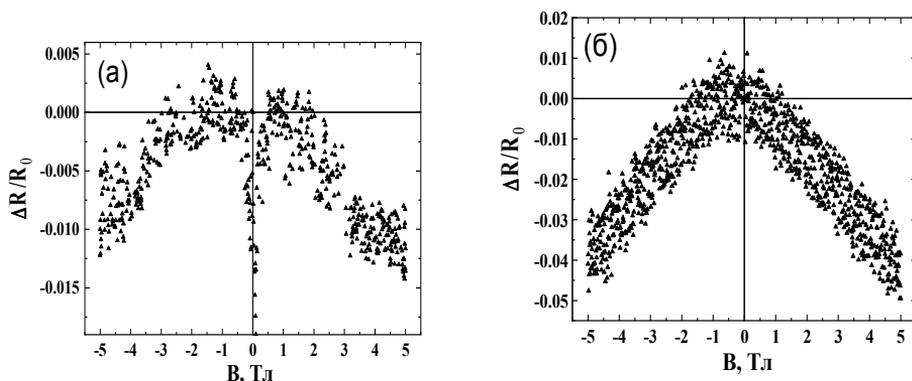


Рисунок 3. Магнитосопротивление пленки ПЭТФ, имплантированной Fe^+ , $D = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ с диэлектрическим режимом переноса (а) и $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с металлическим режимом переноса (б) при $T = 4,2 \text{ K}$ и $j = 4 \text{ мкА/см}^2$

Как видно знак эффекта отрицателен, что свидетельствует о доминировании спин-зависимых процессов электронного транспорта. При этом величина эффекта и особенности функциональной зависимости от магнитного поля определяются стороной ПМД на которой находится модифицированная пленка. На рис. 3, а можно отметить наличие особенностей на магнитолевой зависимости в виде резких пиков в области слабых магнитных полей, которые могут быть связаны с формирующейся доменной структурой и рассеянием электронов границами домен при перемагничивании образца. Представленные экспериментальные зависимости позволяют прекрасно иллюстрировать возможности ионной имплантации при создании тонко-и многослойных структур по обе стороны перехода диэлектрик-металл, которые могут находиться в суперпарамагнитном или ферромагнитном состоянии, демонстрировать спин-зависимые процессы электронного транспорта и могут использоваться при изготовлении приборных структур спинтроники.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представленный комплекс исследований электрических, магнитных и гальваномагнитных характеристик тонких полимерных пленок, модифицированных имплантацией ионами переходных металлов, представленный как температурные зависимости сопротивления, намагниченности и магниторезистивного эффекта, позволяет не только показать эффективность ионной имплантации при формировании спинтронных структур с разными механизмами электронного транспорта и разным магнитным состоянием, но и глубже понять физические модели описания процессов рассеяния и туннелирования электронов с учетом наличия у них собственного магнитного момента, т.е. может эффективно использоваться в спецкурсе «Спинтроника». Он также может быть использован в спецкурсах «Электронная теория полупроводников» и «Электронные состояния и процессы в конденсированных средах» при изучении теорий перехода Мотта и Андерсона, а также магнитных фазовых переходов соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001)Cr magnetic superlattices / M. N. Baibich [et. al.] // Phys. Rev. Lett. – 1988. – Vol. 61, № 21. – P. 2472–2475.
2. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange / G. Binasch [et. al.] // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 39, № 7. – P. 4828–4830.
3. Zutic, I. Spintronics: Fundamentals and applications / I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma // Rev. Mod. Phys. – 2004. – V.76. – P. 323–410.
4. Особенности изучения спин-зависимых электронных состояний и процессов в курсе лекций “Спинтроника” и проведении лабораторных работ / Головчук В.И., Лукашевич М.Г. // Материалы и структуры современной электроники : сборник научных трудов VII Международной научной конференции, посвященной 50-летию кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники, Минск, 14–16 октября 2020 г. / редкол. : В. Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. — Минск : Изд. центр БГУ, 2020.
5. 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.
6. Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников/ Б. И. Шкловский, Ф. Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
7. Abeles, B. Structural and electrical properties of granular metal films / B. Abeles, P. Sheng, M. Coutts, Y. Arie // Adv. Phys. – 1975. – Vol. 24. – P. 407–461.
8. Bergman, G. Weak localization in thin films / G. Bergman // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol.107, № 1. – P. 1–58.
9. Bean, C.P. Superparamagnetism / C.P. Bean, J. D. Livigston // J. Appl. Phys. Supplement. – 1959. – Vol. 30, № 4. – P. 120S – 129S.

ГРАДООТВОДЫ НАРКЕВИЧА-ИОДКО И ПОИСК ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

О. А. Гапоненко¹, Н. А. Поклонский², В. А. Самуйлов³

¹⁾ *Национальная академия наук Беларуси, пр. Независимости, 66, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: Olga@presidium.bas-net.by*

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: Poklonski@bsu.by*

³⁾ *State University of New York at Stony Brook, Department of Materials Science and Chemical Engineering, Stony Brook, NY11794 e-mail: Vladimir.Samuilov@stonybrook.edu*

В 80-х годах XIX века белорусский естествоиспытатель профессор Якуб Наркевич-Иодко предложил концепцию градоотводов. Указывая на аналогию между градоотводом и молниеотводом, он впервые отметил, что градоотводы являются «мягкими» стоками атмосферного электричества на земную поверхность. Многочисленные попытки использования электрического поля Земли напрямую в качестве источника электроэнергии до сих пор не показали практической целесообразности. Но в последнее время экспериментально установлено, что при взаимодействии влажного воздуха и гидрофильной поверхности микро- и наноструктурированных углеродных материалов может быть получена электроэнергия значимой величины. Этот способ получения электроэнергии – суть гигроэлектричества.

Ключевые слова: градоотвод; атмосферное электричество; пары воды; гигроэлектричество; гидрофильные углеродные материалы; оксид графена.

HAIL DEFLECTORS BY JACUB NARKIEWICZ-JODKO AND SEARCH FOR NEW ALTERNATIVE ELECTRIC ENERGY SOURCES

O. A. Gaponenko¹, N. A. Poklonski², V. A. Samuilov³

¹⁾ National Academy of Sciences of Belarus

²⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030 Minsk, Belarus

³⁾ State University of New York at Stony Brook, Department of Materials Science and Chemical Engineering
Corresponding author: V. A. Samuilov (Vladimir.Samuilov@stonybrook.edu)

In the 80s of the 19th century, Belarusian naturalist Professor Yakub Narkiewicz-Jodko proposed a concept of Hail Deflectors. Recognizing the analogy between hail and lightning rods, he was the first to note that hail rods are “soft” drains of the atmospheric electricity onto the ground surface. Numerous attempts to use the Earth’s electric field directly as an electric power source have not yet shown the practical possibility. However, it was recently experimentally shown that the interaction of moist air with the hydrophilic surface of micro- and nanostructured carbon materials can produce significant electrical energy. This method of generating electricity is the essence of hygroelectricity.

Key words: hail deflector; atmospheric electricity; water vapor; hygroelectricity; hydrophilic carbon materials; graphene oxide.

ВВЕДЕНИЕ

Мир физики и техники создавался благодаря исследователям и инженерам многих поколений разных народов. Творчески вобрав в себя опыт многих стран, заметный вклад в физико-технические науки, инженерию и практику внесли и представители Беларуси. Память о прошлом помогает естествоиспытателям в отчаянном противостоянии с бесконечностью на крутых траекториях познания. Ключевым аспектом в этом противостоянии является получение, преобразование и аккумуляция электрической энергии, которые во многом определяют развитие цивилизации [1, 2].

В 80-х годах XIX века на страницах периодической печати появились сообщения о градоотводах, которые использовались профессором Якубом Оттоновичем Наркевичем-Иодко на территории его имений в Минской губернии с целью уменьшения гроз и градобитий [37]. Первое официальное сообщение о системе градоотводов [3] сделано им на заседании Метеорологической комиссии Русского географического общества в феврале 1889 г. и получило ее одобрение. Градоотвод состоял из заостренного на верхнем конце медного стержня, соединенного металлической проволокой с цинковой пластинкой, закопанной в землю (ниже глубины промерзания грунта зимой). Медный стержень располагался на деревянном столбе высотой около 15–20 м. Результаты действия градоотводов, которые располагались на поле в шахматном порядке с плотностью одна штука на две десятины, были проанализированы в отчетах Главной физической обсерватории по наблюдению над грозами в Российской империи. Указывалось, что в Минской губернии в одиннадцати пунктах было 164 грозы за лето, из которых минимальное число — шесть — пришлось на поля Я.О. Наркевича-Иодко, где были установлены градоотводы. Сам исследователь, да и другие местные жители уверяли, что поля, снабженные градоотводами, никогда не страдали от града [8, 9].

Принцип действия градоотвода профессор Наркевич-Иодко предложил основываясь на собранных им за много лет сведениях об атмосферных явлениях и измерениях электрического напряжения атмосферы. Он был убежден, что возможность возникновения такого атмосферного явления, как гроза, зависит от напряжения электрического поля между грозовой тучей и поверхностью земли. Ученый считал, что на это влияют рельеф местности и метеорологические параметры, среди которых особенно важную роль играет влажность воздуха [10, 11].

ИДЕЯ ГРАДООТВОДОВ

Градоотводы по мнению Я.О. Наркевича-Иодко являлись «мягкими» собирателями (стоками) атмосферного электричества в землю, позволяющими уменьшить количество атмосферного электричества, а вместе с тем и опасность воздействий грозы, молнии, града. Признавая аналогию между градоотводом (см. рис. 1) и молниеотводом, ученый отмечал: «... что такой прибор чрезвычайно схож с тем, который бессмертный Франклин употреблял в своих классических исследованиях атмосферного электричества, хотя, разумеется, он меньше всего имел при них в виду “электрокультуру”» [12]. Цель градоотводов не ограничивалась предотвращением гроз и града. Они служили источниками электрического тока в его опытах по изучению влияния электричества на рост растений.

Действительно, в конце XIX столетия началось широкое практическое применение электрического тока для повышения урожайности растений. По этому вопросу публиковались работы в Англии, Германии, России, Франции. Для профессора Наркевича-Иодко, землевладельца и естествоиспытателя, изучение влияния электричества на растения представляло большой интерес. С целью проведения систематических исследований в этой области он оборудовал в имении Над-Нёман опытные участки электрокультивирования [12,13]. Изучая влияние электричества на растения, ученый приходит к выводу, что «электричество оказывает на них несомненное влияние, в большинстве случаев благотворное... Электричество может играть громадную роль в культуре растений» [13].

В январе 1892 г. на заседании «Собрания сельских хозяев» в Санкт-Петербурге Я.О. Наркевич-Иодко делает сообщение о результатах опытов по использованию электричества в сельском хозяйстве. «Из добытых в литературе данных оказывается, что большинство исследователей, которые до сих пор пробовали делать опыты, делали их с гальваническим элементом; но мои по-

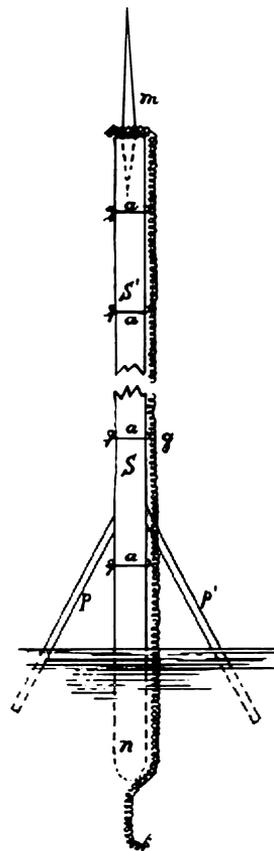


Рисунок 1. Схема градоотвода конструкции Я.О. Наркевича-Иодко в статье «Градоотводы-грозоотводы», опубликованной в журнале «Сельский Хозяин» (1889, № 32)

следние опыты 1891 г. были произведены над атмосферным электричеством» [13]. Ему удавалось сократить вегетативный период на три-четыре недели, а размер плодов при этом увеличивался в несколько раз. Обобщение и анализ экспериментальных результатов позволили ученому сделать вывод, что электричество способствует ускорению электрохимических процессов, происходящих в почве [13].

В настоящее время вопросам влияния электрических токов на растения посвящены многочисленные исследования. Установлено, что при пропускании тока через стебель растения линейный рост побегов увеличивается на 5–30% [14]. Установлена зависимость между интенсивностью фотосинтеза и значением разности электрических потенциалов между землей и атмосферой [14]. Однако, все еще не исследован механизм этих явлений.

При раскопках руин в 2017 г. усадебного дома в усадьбе Над-Нёман со стороны северного фасада на глубине около 1.5 метров от поверхности материкового слоя была обнаружена оцинкованная пластина с припаянной к ней длинной медной проволокой диаметром ≈ 3 мм, выходящей на поверхность земли. Малое значение площади поперечного сечения медного провода отвергает гипотезу о молниеотводе, установленном в непосредственной близости к усадебному дому (рис. 2). Анализ фотографии усадебного дома (первая половина XX века) позволил предположить принадлежность этой пластины с проволокой к отчетливо видимому градоотводу — разработке естествоиспытателя для «мягкого» сбора атмосферного электричества.

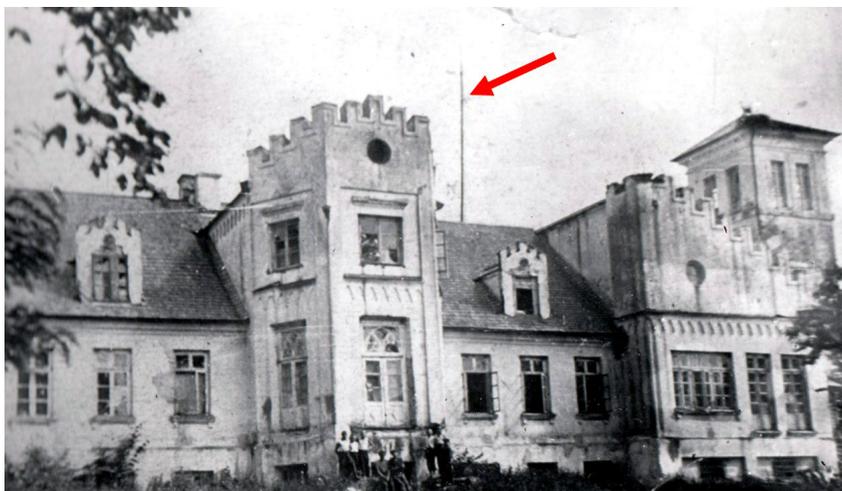


Рисунок 2. Фотография усадебного дома профессора Я.О. Наркевича-Иодко (фото С. Шкадинского, начало 1930-х годов). Стрелкой указана мачта градоотвода (рис. 1)

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

В солнечный день над равниной по мере подъема вверх электрический потенциал увеличивается с каждым метром на ≈ 100 вольт, т. е. в сухом воздухе существует вертикальное электрическое поле напряженностью $E = 100$ В/м, направленное вниз, что соответствует отрицательному заряду на поверхности Земли. Возникает вопрос [15]: «Если между моей головой и пятками действительно имеется напряжение ≈ 175 В, то почему же меня не ударяет током, как только я выхожу на улицу?» Ответ: челове-

ское тело является относительно хорошим проводником [16]. Когда мы стоим босиком на влажной земле, то вместе с нею образуем эквипотенциальную поверхность. Обычно эквипотенциальные поверхности параллельны земле (рис. 3, *а*), но когда на земле стоит человек, то эти поверхности искажаются (рис. 3, *б*). Так что разность потенциалов между головой и пятками практически равна нулю. Градоотвод высотой ≈ 20 м создаст еще большее искривление эквипотенциальной поверхности; градиент потенциала у острия может достигать напряженности пробоя воздуха (рис. 3, *в*).

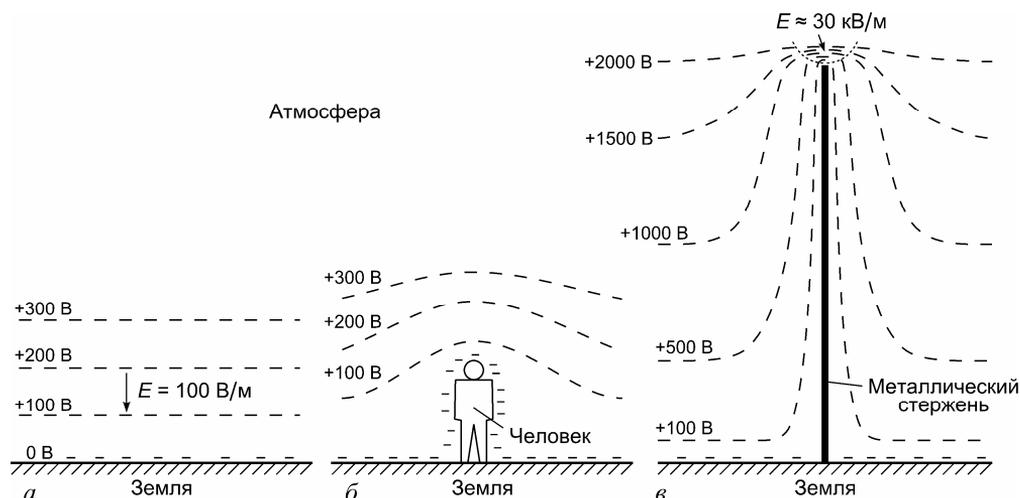


Рисунок 3. Распределение потенциала (по мотивам лекций Р. Фейнмана [15]):
а – над землей; *б* – возле человека; *в* – вблизи металлического градоотвода высотой 20 м.
 Напряженность электрического поля (изменение потенциала с расстоянием) имеет высокое значение вблизи острия градоотвода (рис. 1)

Проведено большое количество исследований по улучшению свойств катодов для автоэлектронной эмиссии посредством их покрытия чешуйками графена и массивами углеродных нанотрубок. Однако многочисленные попытки использования электрического поля Земли для извлечения электроэнергии пока не показали практической целесообразности из-за того, что в атмосфере у земной поверхности концентрация подвижных нескомпенсированных зарядов весьма мала: воздух является плохим проводником электричества [17].

ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЯ ИЗ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

Идея использования электричества, образовавшегося естественным путем в атмосфере, будоражит умы на протяжении столетий. Можно представить себе устройства, которые улавливают электричество из воздуха подобно тому, как солнечные батареи улавливают солнечный свет и генерируют электрическую энергию. Так, Никола Тесла мечтал улавливать и использовать электричество из атмосферы, образующееся при собирании водяного пара на микроскопических частицах в воздухе. Но в то время не было достаточных знаний о процессах, связанных с образованием и выделением электричества в присутствии воды в атмосфере. Ранее считалось, что капли воды в земной атмосфере электрически нейтральны и остаются таковыми даже после контакта с электрически заряженными частицами пыли и каплями других жидкостей.

Однако новые данные свидетельствуют о том, что капли воды в атмосфере действительно накапливают электрический заряд [18].

Исследователи уже находятся на стадии разработки устройств по преобразованию атмосферного электричества в альтернативный источник энергии [19]. Так, в работе [20] проведены лабораторные эксперименты, моделирующие контакт воды с частицами пыли в воздухе. В качестве частиц пыли использовались микрочастицы SiO_2 и AlPO_4 , которые являются обычными переносимыми по воздуху веществами. Было установлено, что в присутствии высокой влажности частицы SiO_2 становятся отрицательно заряженными, а частицы AlPO_4 — положительно заряженными. Это стало явным доказательством того, что пары и капли воды в атмосфере могут накапливать электрические заряды и передавать их другим материалам, с которыми вода вступает в электромеханический контакт. Было предложено называть электричество, получаемое в результате взаимодействия материалов с влагой окружающей среды, — «гигроэлектричеством».

При достаточно высокой влажности вблизи острия градоотвода в сильном электрическом поле происходит диссоциация молекул воды, сопровождаемая возникновением коронного разряда и компенсацией тока автоэмиссии электронов из острия потоком ионов из атмосферы [21].

В будущем возможно будет разработать коллекторы, которые улавливают гигроэлектроэнергию и направляют ее потребителю. Подобно тому, как солнечные элементы лучше всего работают в солнечных районах мира, гигроэлектрические панели будут работать более эффективно в районах с относительно высокой влажностью. Этот подход поможет предотвратить образование и удары молний, размещая гигроэлектрические панели на крышах зданий в регионах, где часто бывают грозы. Панели будут отводить электричество из воздуха и предотвращать накопление электрического заряда, высвобождаемого молнией.

НАНО-ГИГРОЭЛЕКТРИЧЕСТВО

В последнее время концепция гигроэлектричества была возрождена на атомно-молекулярном уровне, когда генерация электрической энергии происходит за счет взаимодействия влаги воздуха с гидрофильной поверхностью мембран, изготовленных из функциональных низкоразмерных углеродных материалов, таких как оксид графена [22] и оксиды некоторых металлов [23].

В соответствии с рис. 4 молекулы воды, адсорбированные на поверхности мембраны из оксида графена, диссоциируют, а протоны диффундируют вглубь мембраны при возникновении градиента протонов и создают разность электрических потенциалов на противоположных сторонах мембраны до ≈ 1.5 В, когда система (оксид графена + электроды) подвергается воздействию атмосферы с относительной влажностью 80% при температуре 25 °С [22, 24]. Гигроэлектричество, впервые описанное в ряде работ [22–31], открыло возможности для использования окружающего нас влажного воздуха в производстве электроэнергии. Это привело к исследованиям гигроэлектрической генерации: от концепции до практических приложений [27, 31].

Такие устройства (рис. 4) могут создавать постоянную разность электрических потенциалов на основе спонтанной адсорбции молекул воды, их диссоциации и диффузии протонов из-за сильного градиента их концентрации. Кроме того, их можно интегрировать в больших масштабах (простое последовательное соединение). Выходное напряжение этих интегрированных устройств приближается к чрезвычай-

но высокому значению (до 1000 вольт!) [25]. Электроэнергии, вырабатываемой такими устройствами в единицу времени, достаточно для питания бытовой электроники, что может создать основу для экологически чистой и устойчивой энергетики.

В то же время адсорбция и диссоциация воды на поверхности гидрофильных мембран из различных функциональных материалов, включая оксид графена и оксиды металлов, еще недостаточно изучены [32–35], также как и механизм протонного транспорта в этих материалах [22–31, 36].

Было обнаружено, что оксид графена является эффективным катализатором диссоциации молекул воды, снижая высоту барьера на 75% по сравнению с контрольной мембраной [35]. Электромиграция протонов через кристаллические мембраны из моно- и малослойного графена, а также гексагонального нитрида бора (hBN) и дисульфида молибдена (MoS_2) исследовалась в работе А. Гейма и др. [37]. Было установлено, что в результате эволюции в мембране протонов в молекулы водорода (H_2) наблюдается контролируемый поток H_2 .

Наше понимание протонной проводимости оксида графена в присутствии влаги следующее [38]: 1) адсорбция молекул H_2O происходит в результате конденсации на поверхности; 2) при взаимодействии молекул воды с гидрофильными функциональными группами оксида графена образуются протоны (H^+) [39]. Принято считать, что протоны перемещаются путем прыжков между соседними молекулами воды по механизму Гротхуса [40]. Однако, наше наблюдение протонной электрической проводимости соответствует области температур значительно ниже точки заморзания воды [38], что может быть интерпретировано как протонная электромиграция во льду. Тем не менее, при низких значениях влажности (точка росы ниже нуля градусов Цельсия) покрытие поверхности оксида графена молекулами воды далеко не сплошное, и вряд ли можно ожидать протонную электропроводность в воде или во льду [41]. Наш взгляд миграция протонов в оксиде графена является термически активируемым процессом с энергией активации ≈ 0.7 эВ, что соответствует высоте энергетического барьера для прохождения протона через шестиугольную ячейку решетки графена [37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Концепция градоотводов, мягких стоков атмосферного электричества, предложенная естествоиспытателем Якубом Оттоновичем Наркевичем-Иодко в 80-х годах XIX века, может быть использована для разработки дополнительных источников электрической энергии на основе достижений современных технологий.

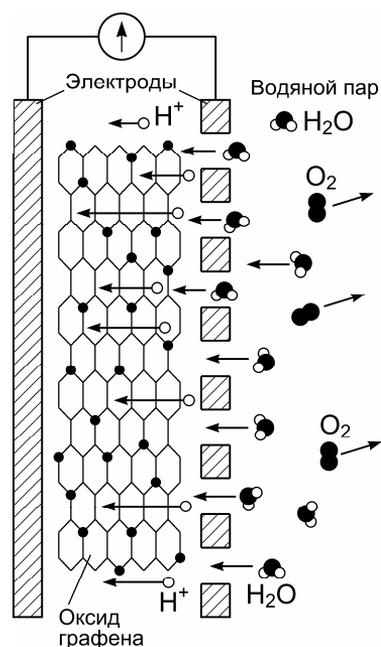


Рисунок 4. Схема работы гигроэлектрической наноячейки из оксида графена между двумя электродами, один из которых пронизаем для молекул воды

Работа выполнена при частичной поддержке ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» Республики Беларусь.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Капица, П.Л. Эксперимент. Теория. Практика / П.Л. Капица. – М.: Наука, 1987. – 496 с.
2. Капица, С.П. К теории роста населения Земли / С.П. Капица // УФН. – 2010. – Т. 180, № 12. – С. 1337–1346.
3. Журн. заседания Метеорологической комиссии 10 февраля 1889 г. // Изв. Имп. Рус. Геогр. О-ва, 1889. – Т. 25, вып. 3. – С. 29.
4. Журн. заседания Метеорологической комиссии 14 апреля 1889 г. // Изв. Имп. Рус. Геогр. О-ва, 1889. – Т. 25, вып. 4. – С. 52.
5. Наркевич-Иодко, Я.О. Градоотводы-грозоотводы / Я.О. Наркевич-Иодко // Сельский хозяин. – 1889. – № 32. – С. 560–561.
6. Наркевич-Иодко, Я.О. Гроза с градом 17-го (29) июня 1890 г. и действие градоотводов / Я.О. Наркевич-Иодко // Метеорологический вестник (СПб.). – 1891. – № 4. – С. 184.
7. Наркевич-Иодко, Я.О. О теории града и градоотводов (извлечение из реферата Я.О. Наркевича-Иодко) / Я.О. Наркевич-Иодко // Минский листок. – 1891. – 25 окт. (№ 86). – С. 3; Продолжение: 29 окт. (№ 87). – С. 5.
8. Грыбкоўскі, В.П. Прафесар электраграфіі і магнетызму: Якуб Наркевич-Ёдка / В.П. Грыбкоўскі, В.А. Гапоненка, У.М. Кісялёў. – Мінск: Навука і тэхніка, 1988. – 72 с.
9. Грибковский, В.П. Яков Оттонович Наркевич-Иодко / В.П. Грибковский, О.А. Гапоненко, В.Н. Киселев // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. – 1985. – № 5. – С. 117–123.
10. Яков Оттонович Наркевич-Иодко (1847–1905): библиографический указатель / сост. Я.Ю. Березкина, О.А. Гапоненко. – Минск: Белорус. наука, 2010. – 244 с.
11. Beryozkina N.Yu., Gaponenko O.A. Scientific activity of the Belarusian scientist J. Narkiewicz-Jodko (second half of the nineteenth and early twentieth centuries) // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. гуманіт. навук. – 2018. – Т. 63, № 4. – С. 461–475.
12. Протокол Петербургского Собрания сельских хозяев от 6 апреля 1893 г. // Зап. Петербург. О-ва Сельск. Хозяев. – 1893. – № 8. – С. 1–18.
13. Протокол Петербургского Собрания сельских хозяев от 28 января 1892 г. // Зап. Петербург. О-ва Сельск. Хозяев. – 1892. – № 2. – С. 1–15.
14. Галактионов, С.Г. Ботаники с гальванометром / С.Г. Галактионов, В.М. Юрин. – М.: Знание, 1979. – 144 с.
15. Фейнман, Р. Фейнмановские лекции по физике / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. – Вып. 5: Электричество и магнетизм // Гл. 9. Электричество в атмосфере. – М.: УРСС, 2013. – С. 174–198.
16. Манойлов, В.Е. Основы электробезопасности / В.Е. Манойлов. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 480 с.
17. Базелян, Э.М. Физика молнии и молниезащиты / Э.М. Базелян, Ю.П. Райзер. – М.: Физматлит, 2001. – 320 с.
18. Б.М. Смирнов. Электрический цикл в земной атмосфере / Б.М. Смирнов // УФН. – 2014. – Т. 184, № 11. – С. 1153–1176.
19. Electricity collected from the air could become the newest alternative energy source [Electronic resource] // 240th National Meeting of the American Chemical Society, Boston, Aug. 22–26, 2010. – Mode of access: <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/newsreleases/2010/august/electricity-collected-from-the-air-could-become-the-newest-alternative-energy-source.html>. – Date of access: 03.10.2022.
20. Gouveia, R.F. Electrostatic charging of hydrophilic particles due to water adsorption / R.F. Gouveia, F. Galembeck // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131, № 32. – P. 11381–11386.
21. Войцеховский, Б.В. Изолированный огонь св. Эльма на летающем концентраторе и шаровая молния / Б.В. Войцеховский, М.Б. Войцеховский // Докл. АН СССР. Физика. – 1987. – Т. 295, № 3. – С. 580–582.
22. Interface-mediated hygroelectric generator with an output voltage approaching 1.5 volts / Y. Huang [et al.] // Nat. Commun. – 2018. – Vol. 9. – P. 4166 (1–8).
23. Moist-electric generation / J. Bai [et al.] // Nanoscale. – 2019. – Vol. 11, № 48. – P. 23083–23091.

24. Water-enabled electricity generation: A perspective / X. Zhao [et al.] // *Adv. Energy Sustainability Res.* – 2022. – Vol. 3, № 4. – P. 2100196 (1–15).
25. Bilayer of polyelectrolyte films for spontaneous power generation in air up to an integrated 1,000 V output / H. Wang [et al.] // *Nat. Nanotechnol.* – 2021. – Vol. 16, № 7. – P. 811–819.
26. Gabris, M.A. Carbon nanomaterial-based nanogenerators for harvesting energy from environment / M.A. Gabris, J. Ping. // *Nano Energy.* – 2021. – Vol. 90, Part A. – P. 106494 (1–30).
27. A hygroelectric power generator with energy self-storage / Y. Han [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol. 384. – P. 123366 (1–5).
28. Asymmetrically patterned cellulose nanofibers/graphene oxide composite film for humidity sensing and moist-induced electricity generation / Z. Li [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – Vol. 12, № 49. – 55205–55214.
29. Chen, Q. Graphene-based assemblies for moist-electric generation / Q. Chen, J. Zhao, H. Cheng // *Front. Energy Res.* – 2021. – Vol. 9. – P. 738142 (1–13).
30. Sustainable power generation via hydro-electrochemical effects / A. Sohn [et al.] // *Nanoscale.* – 2022. – Vol. 14, № 11. – P. 4188–4194.
31. Energy harvesting by ambient humidity variation with continuous milliampere current output and energy storage / Y. Komazaki [et al.] // *Sustain. Energ. Fuels.* – 2021. – Vol. 5, № 14. – P. 3570–3577.
32. The chemistry of water on alumina surfaces: Reaction dynamics from first principles / K.C. Hass [et al.] // *Science.* – 1998. – Vol. 282, № 5387. – P. 265–268.
33. Sulpizi, M. The silica–water interface: How the silanols determine the surface acidity and modulate the water properties / M. Sulpizi, M.P. Gaigeot, M. Sprik // *J. Chem. Theory Comput.* – 2012. – Vol. 8, № 3. – P. 1037–1047.
34. Cheng, J. Acidity of the aqueous rutile TiO₂(110) surface from density functional theory based molecular dynamics / J. Cheng, M. Sprik // *J. Chem. Theory Comput.* – 2010. – Vol. 6, № 3. – P. 880–889.
35. McDonald, M.B. Graphene oxide as a water dissociation catalyst in the bipolar membrane interfacial layer / M.B. McDonald, M.S. Freund // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol. 6, № 16. – P. 13790–13797.
36. Marx, D. Proton transfer 200 years after von Grotthuss: Insights from ab initio simulations / D. Marx // *ChemPhysChem.* – 2006. – Vol. 7, № 9. – P. 1848–1870.
37. Proton transport through one-atom-thick crystals / S. Hu [et al.] // *Nature.* – 2014. – Vol. 516, № 7530. – P. 227–230.
38. Poklonski, N.A. Towards the understanding of the mechanism of dc protonic conduction in graphene oxide / N.A. Poklonski, V.A. Samuilov // *Материалы и структуры современной электроники: матер. VIII Междунар. науч. конф., Минск, 10–12 окт. 2018 г. / редкол.: В.Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2018. – С. 214–219.*
39. Enhanced proton conductivity of graphene oxide/nafion composite material in humidity sensing application / S. Ghosh [et al.] // *IEEE Trans. Nanotechnol.* – 2016. – Vol. 15, № 5. – P. 782–790.
40. Agmon, N. The Grotthus mechanism / N. Agmon // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 244, № 5-6. – P. 456–462.
41. Conway, B.E. Proton conductance in ice / B.E. Conway, J.O'M. Bockris // *J. Chem. Phys.* – 1958. – Vol. 28, № 2. – P. 354–355.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА

Э. З. Имамов¹, Р. А. Муминов², М. А. Аскарров³, Х. Н. Каримов¹

¹⁾ *Ташкентский университет информационных технологий*
e-mail: erkinimamov@mail.ru

²⁾ *Физико-технический институт, НПО «Физика-Солнце»*
e-mail: detector@uzsci.net

³⁾ *Каракалпакский государственный университет*
e-mail: asqarovm@list.ru

Параметры роста, оптимальные электрофизические и оптические свойства, обеспечивающие достаточно высокие скорости преобразования солнечного излучения в электричество, а также предсказуемый и контролируемый характер значения КПД, определяются компьютерным моделированием полуфеноменологической модели гетероконтактной структуры и ее вольтамперных характеристик.

Ключевые слова: преобразование солнечного излучения; парниковый эффект; углекислый газ; вольтамперная характеристика; математическое моделирование.

ELECTRICAL PROPERTIES OF A SOLAR CELL

E. Z. Imamov¹, R. A. Muminov², M. A. Askarov³, Kh. N. Karimov¹

¹⁾ *Tashkent University of Information Technologies*

²⁾ *Physical-Technical Institute, NPO "Physics-Sun" of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan*

³⁾ *Karakalpak State University*

Corresponding author: E. Z. Imamov (erkinimamov@mail.ru)

Growth parameters, optimal electrical and optical properties that provide sufficiently high rates of conversion of solar radiation into electricity and predictable and controllable nature of the efficiency value are determined by computer simulation of a semiphenomenological model of a heterocontact structure and its current-voltage characteristics.

Key words: conversion of solar radiation; greenhouse effect; carbon dioxide; current-voltage characteristic; mathematical modeling.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс производства электроэнергии на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ) приобрел в 21 веке всемирный масштаб. Актуальность и целесообразность перехода на возобновляемые источники энергии обоснованы следующими основными причинами: постепенное истощение запасов органического ископаемого топлива; быстрый рост численности населения мира с соответствующим увеличением его энергопотребления; катастрофический рост «парникового эффекта» вследствие накопления углекислого газа (CO₂) на планете.

В настоящее время все страны мира, учитывая современный характер энергопотребления и необходимость обеспечения комфортной жизни будущих поколений людей на планете, ведут поиск технологий и подходящих материалов, способных значительно повысить эффективность солнечных элементов и снизить стоимость продукции солнечной энергетики.

СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГИЯ

Процесс массового внедрения солнечной энергии происходит в широких масштабах и больших объемах [1–5] с учетом многих сопутствующих глобальных тенденций и препятствующих проблем. Научное обоснование перспектив его использования и совершенствования осуществляется с помощью фотовольтаики, в которой рассматриваются проблемы и противоречия солнечной энергетики с учетом социально-экономических и научно-технологических аспектов.

Основную функцию в процессе преобразования энергии излучения в электричество выполняет солнечный элемент. Перспективы развития солнечной энергетики и ее эффективность в научной сфере зависят от качества солнечного элемента и характеристик его полупроводникового гетероструктурного контактного поля (или $p-n$ -перехода). Прямое преобразование солнечного излучения в электричество осуществляется именно в контактном поле, в котором генерируемые электронно-дырочные пары разделяются на электрон и дырку, а также происходит перенос их на соответствующие электроды.

Солнечные элементы с высокоэффективным разделяющим гетеро- $p-n$ -переходом на полупроводниковой подложке обладают следующими свойствами:

- низкая стоимость технологии их производства;
- общедоступность материалов, используемых при их создании;
- долгосрочное и стабильное функционирование в суровых климатических условиях;
- расширенный спектр поглощения света;
- увеличенная добротность и срок службы солнечного элемента.

В связи с этими характерными особенностями создание эффективных солнечных элементов требует активных исследований, новых технологий и материалов для их производства. Кроме того, необходимо поиск новых, нетрадиционных подходов и методов, как для выбора полупроводниковой подложки, так и для создания гетероконтактного перехода.

В выполненных нами работах [6–10] предлагается применение двух нетрадиционных подходов для повышения эффективности солнечных элементов:

1. Выращивание халькогенидов свинца (PbS , $PbTe$ и $PbSe$), используемых для создания гетероконтактного перехода на поверхности подложки, с применением метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ).

2. Использование в качестве подложки недорогостоящего материала серийного производства – неупорядоченного, слабокристаллического технического кремния [12, 13].

Выращивание методом МЛЭ на поверхности технического кремния отдельных «островков» высокеемких халькогенидов свинца [11] основано на процессе самоорганизации вещества [12, 13], в результате которого на поверхности площадью 10^{-4} м^2 образуются многочисленные ($>10^7$) стабильные наноразмерные контактные гетероструктуры.

МЕТОД КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Метод математического моделирования, зависящий от выбора изучаемой задачи, сравним по своей универсальности с фундаментальными законами физики. В физике многие сложные явления могут быть объяснены и решены с помощью, так называемого вариационного принципа, согласно которому в качестве вариационного параметра рассматривается определенный коэффициент, характеризующий изучаемую

закономерность достаточно сложного объекта (системы, явления). Изменяя его значение, становится возможным достижение максимального приближение к известной экспериментальной зависимости. Совпадение типа зависимости достигается путем подбора исследуемого «паттерна» довольно сложного объекта, как можно более близкого к известному «паттерну», характерному для более простого варианта этого объекта. Например, вольтамперная характеристика (ВАХ) фотоэлемента со множественными наноразмерными $p-n$ -переходами должна быть очень похожа на ВАХ идеального $p-n$ -перехода, который всесторонне изучался в течение длительного времени, но с другим характеристическим коэффициентом. В данном примере сходство закономерностей отдельных проявлений как у самого простого, так и у довольно сложного объекта, демонстрирует правильность выбора вариационного метода (компьютерного моделирования) для решения данной задачи. Реализуется принцип «от простого к сложному», когда следующий шаг в изучении сложных процессов делается после достаточно детального изучения простой модели. Таким образом, применяя общие утверждения о рассматриваемом объекте (системе, явлении), из всех возможных вариантов его проявления выбираются только те, которые удовлетворяют определенному условию. Согласно этому условию, в качестве переменного параметра сложной системы выбирается определенный параметр, связанный с идеальным объектом и достаточно корректно описывающий экспериментальные проявления, варьируя который, достигается максимальное приближение расчетных значений к экспериментальным данным [15].

СВЕТОВАЯ ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Световая ВАХ солнечного элемента (СЭ) демонстрирует зависимость выходного тока, генерируемого при освещении СЭ и протекающего через подключенную нагрузку, от падения напряжения на этой нагрузке. Уравнение, описывающее световую ВАХ СЭ с наноразмерным гетеропереходом (НРГП), можно представить в следующем виде:

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{eU}{AkT}\right) - 1 \right] - \frac{U}{R_p}, \quad (1)$$

где I – величина тока, протекающего через нагрузку, U – падение напряжения на нагрузке, I_{ph} – величина генерируемого фототока, I_s – величина тока насыщения диода, A – диодный коэффициент (коэффициент неидеальности), e – модуль заряда электрона, k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура, R_p – параллельное (шунтирующее) сопротивление, R_s – последовательное сопротивление.

При исследовании электрических и оптических свойств солнечного элемента с наноразмерными гетеропереходами каждый из них рассматривается как идеальный $p-n$ -переход.

На рисунке представлены ВАХ и эквивалентная схема СЭ с НРГП, соответствующие уравнению (1). ВАХ является важнейшей характеристикой СЭ, поскольку определяет эффективность преобразования энергии солнечного излучения в электроэнергию – КПД СЭ [16, 17]:

$$\eta = \frac{P_m}{P} = \frac{ff \cdot I_{sc} U_{oc}}{P}, \quad (2)$$

где P – мощность падающего на СЭ излучения, P_m – максимальная выходная мощность СЭ, ff – фактор заполнения ВАХ, I_{sc} – ток короткого замыкания и U_{oc} – напряжение холостого хода;

$$ff = \frac{I_m U_m}{I_{sc} U_{oc}}, \quad (3)$$

где I_m и U_m – величины тока и напряжение, соответствующие точке наибольшей мощности P_m .

В силу того, что КПД СЭ зависит от формы его ВАХ, параметры СЭ, входящие в уравнение ВАХ (1), определяют эффективность СЭ. Зная легко измеряемые величины U_{oc} и I_{sc} , можно из этого равенства оценить R_p – величину параллельного сопротивления и R_s – последовательное сопротивление диодной части эквивалентной схемы.

Главными показателями эффективности СЭ являются параметры максимума мощности: I_m , U_m и P_m . Определив напряжение U_m , можно легко найти I_m и P_m . Положение максимума определяется из условия равенства нулю dP/dU – первой производной от мощности СЭ по напряжению U .

Анализируя рассмотренные зависимости, можно сделать вывод о том, что данным методом можно получить требуемые значения параметров СЭ с НРГП, предварительно введя ожидаемые результаты.

Эффективность солнечного элемента со множественными нано-гетеропереходами на бесструктурной подложке подтверждается работами известных научных групп [18–22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

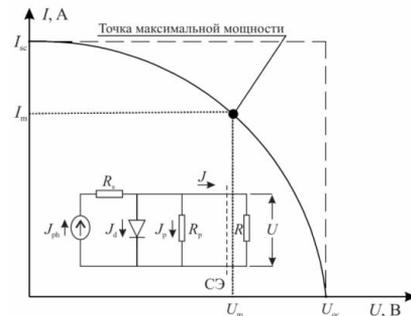
В работе рассмотрены некоторые проблемные аспекты возобновляемых источников энергии и определена целесообразность их активного внедрения.

Показано, что при использовании современных нанотехнологических методов в сочетании с принципом самоорганизации вещества возможно достижение значительного повышения эффективности солнечных элементов и, следовательно, снижение стоимости продуктов солнечной энергетики.

Показано, что математическое моделирование полуфеноменологических вольт-амперных характеристик солнечного элемента позволяет определить его оптимальные эффективные параметры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Rifkin J. If there is no more oil. Who will lead the global energy revolution? = The Hydrogen Economy: The Creation of the World-Wide Energy Web and the Redistribution of Power on Earth. – Moscow: Secret of the firm, 2006. – 416 p.
2. Kozlov S. I. Hydrogen energy: current state, problems, prospects. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2009. – 520 p.



ВАХ и эквивалентная схема СЭ с НРГП:

I_{sc} – ток короткого замыкания,
 U_{oc} – напряжение холостого хода

3. Kuzyk B. N., Yakovets Yu. V. Russia: the strategy of transition to hydrogen energy. – M.: Institute of Economic Strategies, 2007. – 400 p.
4. Under the general editorship of the corresponding member. RAS Ametistova E. V. Vol. 1 edited by Prof. Trukhnia A. D. // Fundamentals of modern energy. In 2 volumes. – Moscow: Publishing House of MEI, 2008.
5. Rezmanov R. Russia in the global hydrogen market. Business economic magazine "Invest-Foresight" (March 30, 2021). Accessed: April 28, 2021. Archived on April 27, 2021.
6. Imamov E. Z., Muminov R. A., Jalalov T. A., Karimov X. N. Ilmiy Xabarnoma-Scientific Bulletin. №1 p. 25–27 (2019).
7. Imamov E.Z., Muminov R.A., Jalalov T.A., Karimov X.N., Ergashev G. Uzbek journal of physics. No. 3. pp. 173–179 (2019).
8. Imamov E. Z., Muminov R. A., Jalalov T. A., Karimov X. N.. Physics of semiconductors and microelectronics. No. 4 Pp. 14–21 (2019).
9. Imamov E. Z., Muminov R. A., Rakhimov R. Kh. Scientific-technical journal (STJ FerPI, 2020, T. 24, №5) pp 31–36 (2020).
10. Imamov E. Z., Muminov R. A. Rakhimov R. Kh. / Analysis of the efficiency of a solar cell with nano-dimensional hetero transitions. Computational nanotechnology. – 2021. – Vol. 5. – P. 47–56.
11. Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Шукин В. А. и др. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры. ФТП.1998. Т. 32. №4. –С. 385–410.
12. Пригожин И. Р., Стенгерс И. Время, хаос, квант. К решению парадокса времени. – М.,2000.
13. Haken H. // Synergetics // Springer, Berlin-Heidelberg, 1997.
14. Гременок В. Ф., Тиванов М. С., Залесский В. Б. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов. – Минск: Изд. Центр БГУ, 2007, – С. 222.
15. Звонарев С. В.. Основы математического моделирования Учебное пособие Из-во Уральского университета, 2019.
16. Рейкви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / Пер. с англ. В. В. Высоцкой и др.; год ред. С. Н. Горина. М., 1984.
17. Васильев А. М., Ландсман А. П. Полупроводниковые фотопреобразователи. М., 1971.
18. Цой Б. Патент в Евразийском патентном ведомстве. EP2405487 A1. 08.30. 2012.
19. Цой Б. Патент во всемирной организации интеллектуальной собственности. № WO 2011/040838 A2 07. 04.2011.
20. Зимин С. П. Горлачев Е. С. // Наноструктурированные халькогениды свинца /Ярославль :ЯрГУ, 2011. – 232 с.
21. Sun B., Findikoglu A. T., Sykora M., Werder D. J., Klimov V. I. Hybrid photovoltaics based on semiconductor nanocrystals and amorphous silicon // Nano Lett. – 2009. – Vol. 9, № 3. – P. 1235–1241.
22. Stancu V., Pentia E., Goldenblum A., Buda M., Iordache G., Botila T. Romanian Journal of Information Science and Technology. Vol.10, №1, - P. 53–66, 2007.

ЗНАЧЕНИЕ ПРОВЕРОЧНЫХ ВОПРОСОВ И ЗАДАЧ В ПРЕПОДАВАНИИ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СТУДЕНТАМ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

Р. А. Аметов

Нукусский государственный педагогический институт имени Ажинияза, Республика Узбекистан, г. Нукус, e-mail: ruslan.physic@mail.ru

В данной статье представлена информация о важности преподавания физики полупроводников студентам высших учебных заведений с использованием тестовых вопросов и задач на практических занятиях.

Ключевые слова: задача; тестовые вопросы; полупроводник; логическое мышление; самостоятельное мышление.

THE SIGNIFICANCE OF TESTING QUESTIONS AND TASKS IN TEACHING SEMICONDUCTOR PHYSICS TO HIGHER EDUCATION STUDENTS

R. A. Ametov

Nukus State Pedagogical Institute named after Ajiniyaz, the Republic of Uzbekistan, Nukus
Corresponding author: R. A. Ametov (ruslan.physic@mail.ru)

This article provides information on the importance of teaching semiconductor physics to students of higher educational institutions using test questions and tasks in practical classes.

Key words: task; test questions; semiconductor; logical thinking; independent thinking.

ВВЕДЕНИЕ

При анализе многих педагогических источников и исследований наших ученых подчеркивается следующее двойное значение контроля: во-первых, контроль представляет собой административную процедуру проверки деятельности педагога и образовательного учреждения и служит для осуществления решения по его результатам, во-вторых, контроль служит для определения уровня усвоения учебного материала [1, 2].

Тестовый метод контроля имеет большое значение в быстром контроле и определении уровня образованности студентов, с меньшей затратой времени.

Тесты педагогического назначения выполняют три основные интерактивные функции:

1. Диагностическая функция – определяет уровень знаний, умений и навыков обучающегося. Это основная и наиболее важная функция тестирования. При контроле знаний она характеризуется быстротой и широтой диагностики, а также объективностью.

2. Задача преподавателя состоит в том, чтобы обосновать свою методику по способам овладения учебным материалом. Дополнительные меры стимулирования могут быть использованы для повышения воспитательной функции теста. Например, раздача учителем примерного списка вопросов для самостоятельной подготовки, наличие в тесте наводящих вопросов и комментариев.

3. Воспитательная функция – обусловлена периодичностью и неизбежностью тестового контроля. Она регулирует, организует и направляет деятельность учащихся, способствует выявлению и устранению проблем в областях знаний, формирует стремление к их развитию.

В статье рассматриваются различные виды деятельности студентов на уроках физики.

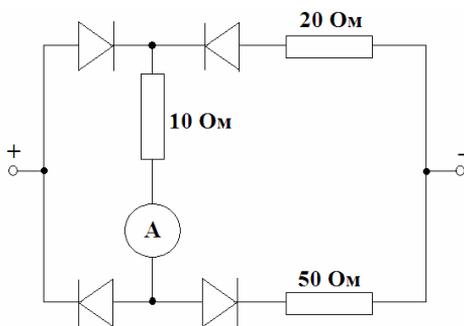
ТЕСТОВЫЙ ТИП КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

Преподаватель может использовать задания тестового типа, предназначенные для освоения и текущего контроля при планировании не только уроков, но и внеаудиторной работы и отдельных вопросов. Тесты можно выполнять устно, представлять на экране через слайд или раздавать в виде вариантов заданий. Выполнение письменных тестовых заданий занимает 10–15 минут в зависимости от уровня подготовки студентов. Решение задач развивает у учащихся логическое мышление, способность к обобщению и интерес к науке.

Пример тестовых заданий:

- Какова проводимость полупроводниковых материалов без примесей?
 - в основном электронная
 - в основном дырочная
 - содержит одинаковое количество электронов и дырок
 - ионная
- Какова проводимость полупроводниковых материалов с донорными примесями?
 - в основном электроны
 - в основном дырочная
 - содержит одинаковое количество электронов и дырок
 - ионная
- Для четырехвалентного кремния в первом случае трехвалентный индий, а во втором случае пятивалентный мышьяк добавлен. Какой проводимостью обычно будет обладать полупроводник в каждом случае?
 - в первом случае – дырочная, во втором случае – электронная
 - в первом случае – электронная, во втором случае – дырочная
 - является электронным в обоих состояниях
 - дырочная в обоих случаях
- Основная особенность p - n -перехода:
 - увеличение сопротивления при нагревании;
 - повышенная стойкость при расплавлении;
 - односторонняя проводимость;
 - дырочно-электронная проводимость
- Какие носители электрического заряда создают ток в полупроводниках?
 - в основном электроны
 - в основном ионы
 - в основном ионы и электроны
 - в основном электроны и дырки

Примеры задач:



Электрическая схема,
поясняющая условие задачи

1. Амперметр подключен к цепи и показывает ток $I = 1$ А. Какой ток покажет амперметр, если изменить его полярность без изменения величины напряжения? Считайте диоды идеальными. (Ответ: $I = 2$ А).

2. Концентрация электронов проводимости в германии при комнатной температуре $n = 3 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$. Какой процент от общего числа электронов составляет число электронов проводимости? Плотность германия составляет $5,4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, молярная масса 73 г/моль.

(Ответ: $k = \frac{nM}{z\rho N_A} \cdot 100\% = 2,1 \cdot 10^{-7}\%$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование тестовых вопросов и задач в учебном процессе развивает у учащихся культуру интеллектуального труда и является решающим фактором в достижении высоких результатов обучения. Он развивает такие качества как организованность, дисциплинированность, активность, целеустремленность в достижении цели и играет ведущую роль в формировании познавательных навыков, развивает способность к анализу событий и явлений, учит самостоятельному мышлению.

Таким образом можно заключить, что решение тестов и задач необходимо для успешного усвоения программного материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ахмаджонов О.И. Олий техника ўқув юртларида физика ўқитиш самарадорлигини ошириш йўллари. Автореф. дисс. пед.фан. докт. -Тошкент, 1995. -47 б.
2. Бондарев Б.В., Калашников Н.П., Спирин Г.Г. Курс общей физики: Электромагнетизм. Оптика. Квантовая физика. -М.:Высшая школа, 2003.-438 с.

НОВЫЕ УЧЕБНЫЕ ПРИБОРЫ, ДЕМОНСТРИРУЮЩИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

А. А. Сатторов

*Ташкентский государственный технический университет, Университетская 2,
100095, Ташкент, Узбекистан, e-mail: abdujalols@bk.ru*

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований разработанных и созданных нами новых учебных приборов с использованием физических возможностей фотоэлементов. Разработанные учебные приборы позволяют ученикам понять сущность физических явлений происходящих в фотоэлементах.

Ключевые слова: фотоэлемент; ток короткого замыкания; напряжение холостого хода; коэффициент поглощения; мультиметр.

NEW TRAINING DEVICES DEMONSTRATING PHYSICAL CAPABILITIES OF PHOTOCELLS

A. A. Sattorov

*Tashkent State Technical University, Universitetskaya 2, 100095, Tashkent, Uzbekistan
Corresponding author: A. A. Sattorov (abdujalols@bk.ru)*

This paper presents the results of experimental studies of new educational devices developed and created by us using the physical capabilities of photocells. The developed training devices allow students to understand the essence of physical phenomena occurring in photocells.

Key words: photocell; short circuit current; no-load voltage; absorption coefficient; multimeter.

ВВЕДЕНИЕ

Использование уникальных возможностей полупроводниковых фотоэлементов для раскрытия сущности и демонстрации различных физических эффектов представляет очень большой интерес. Это с одной стороны позволяет разработать и создать ряд новых учебных приборов с многофункциональными возможностями для демонстрации физических явлений. Проведение таких экспериментов позволяет ученикам более полно понять сущность физических явлений происходящих в фотоэлементах. С другой стороны они показывают перспективы и возможности использования фотоэлементов во всех отраслях науки, техники, а также в образовательных учреждениях технического профиля [1, 2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Целью данной работы является создание учебного лабораторного прибора для демонстрации возможности использования фотоэлементов при изучении поглощения света и получения новой оригинальной информации об оптических свойствах различных веществ, а также для их проверки учениками на практике в результате выполнения лабораторных работ при изучении законов оптики.

Нами был разработан принципиально новый учебный лабораторный прибор с использованием кремниевого фотоэлемента для школ, лицеев, колледжей и высших учебных заведений [3, 4].

Главными преимуществами разработанного учебного лабораторного прибора являются:

- абсолютная безопасность в работе, из-за отсутствия использования внешнего электрического питания;
- многофункциональность такого прибора за счет использования различных твердых тел с различной толщиной и разного цвета, которые позволяют ученикам понять физическую сущность природы поглощения света в твердых телах, и на одном и том же приборе выполнить десятки различных лабораторных работ с результатами не похожими друг на друга;
- прибор активно развивает у учеников творческое мышление и интерес к изучаемому физическому явлению, а также его применению на практике;
- прибор надежный, транспортабельный, с интересным дизайном, удобный для работы, достаточно долговечный и не дорогой;
- прибор одновременно позволяет ученикам изучать физические основы поглощения света, а также характеристики фотоэлементов и их функциональные возможности.



**Внешний вид прибора
для изучения поглощения света**

На рисунке представлен внешний вид прибора, позволяющего изучать способность поглощения света и определить коэффициент поглощения различных твердых тел, а также ознакомиться с принципом работы и характеристиками фотоэлементов.

В целом созданный прибор включает кремниевый фотоэлемент помещенный в футляр, мультиметр, позволяющий измерить основные параметры, как $I_{кз}$ – ток

короткого замыкания и V_{xx} – напряжение холостого хода фотоэлемента, как при отсутствии, так и при присутствии на поверхности фотоэлемента различных цветных пластмассовых пластин, которые полностью покрывают поверхность фотоэлемента. Эти пластинки (каждого типа по восемь штук) имеют одинаковую форму, но разную толщину от 3 до 1 мм.

Изучение поглощения света в различных веществах не только позволяет изучить поглощение света в веществах, но и активно стимулирует творческое мышление учеников для понимания природы поглощения света в веществах и показывает возможность использования этого интересного закона физики на практике.

Ученики самостоятельно, подбирая разные вещества с разной толщиной и цветом, могут провести на созданном приборе интересные эксперименты и решать задачи, существенно отличающиеся друг от друга. Возможность комбинирования и манипуляция различными объектами исключает получение одинаковых результатов, которые имеют место при использовании типичных учебных приборов. В результате эксперимента ученики получают новую интересную информацию об оптических свойствах различных веществ. Ученики сами по своему выбору также могут самостоятельно выбрать другие вещества: пленку, бумагу, стекло, ткань различной толщины и их разное количество.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На разработанном приборе можно выполнять следующие интересные лабораторные работы:

1. При постоянной интенсивности света, без каких – либо предметов определяется значения тока короткого замыкания ($I_{кз}^0$), которое появляется за счет поглощения света (I_0) в фотоэлементе. При таких же условиях освещенности на поверхность фотоэлемента ставятся пластинки с различным цветом и с одинаковой толщиной ($d = 3\text{мм}$) и измеряется значение тока короткого замыкания $I_{кз}^n$ для каждой пластинки. Разность значения тока короткого замыкания ($I_{кз}^0 - I_{кз}^n$) – показывает светопроницаемую способность каждого из исследуемых веществ.

Отношения токов короткого замыкания фотоэлемента $I_{кз}^0 / I_{кз}^n$, позволяет оценить способность поглощения света этих пластин друг- относительно друга в зависимости от их цвета. На основе полученных данных заполняется таб. 1.

Таблица 1

Результаты исследования пластмассовых пластин с одинаковой толщиной, но с различным цветом

Ток короткого замыкания	В отсутствии фильтра	Зеленый Фильтр	Желтый фильтр	Синий фильтр	Красный фильтр
$I_{кз}^0$	54,2	14,4	21,4	5,8	32,1
$I_{кз}^0 - I_{кз}^n$	0	39,8	32,8	48,4	22,1
$I_{кз}^0 / I_{кз}^n$	1	3,76	2,53	9,34	1,69

Ученики сами могут провести аналогичные эксперименты используя другие нужные материалы. Полученные результаты позволяют ученикам понять закономерности поглощения света различными веществами в зависимости от их природы, структуры, цвета и т.д. Анализируя результаты с преподавателем они могут разобраться с физической природой поглощения света в веществах.

2. Второй эксперимент, это изучение закона Бугера. При этом сначала измеряется $I_{кз}^0$, в отсутствие вещества на поверхности фотоэлемента, затем на поверхность фотоэлемента последовательно поочередно друг над другом ставятся несколько пластин с одинаковой толщины определённого вещества и каждый раз измеряется значения $I_{кз}^n$. Полученные результаты приводятся в таблице 2. Как видно из таблицы, с увеличением числа пластин, т.е. с увеличением толщины вещества значение $I_{кз}^n$ уменьшается. Это подтверждает закон Бугера:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (1)$$

где, I_0 – начальная интенсивность света, α – коэффициент поглощения, d – толщина вещества.

Из уравнения (1) получим выражения для коэффициента поглощения:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

При этом в нашем случае I_0 – это $I_{кз}$, $I = I_{кз}^n$. На основе полученных данных построим график $\ln(I_{кз}^0/I_{кз}^n)$ от d и определяем коэффициент поглощения исследуемого вещества. Ученики могут выбрать различные вещества с различной толщиной и могут оценить коэффициент поглощения данного вещества. В таб. 2 приведены изменения $I_{кз}$ в зависимости от толщины пластинки зеленого цвета.

Таблица 2

Изменения величины тока короткого замыкания в зависимости от толщины пластинки зеленого цвета

Толщина пластин, см	0	0,3	0,6	0,9	1,2
$I_{кз}$ (мА)	14.4	6.3	3.5	1.7	0.82
$I_{кз}^0/I_{кз}^n$	1	2.28	4.11	8.47	17.56

3. Третья работа – это изучение характеристик фотоэлемента в зависимости от интенсивности падающего света, так как $I_{кз}(l)$ и $V_{хх}(l)$. Этот эксперимент осуществляется путем изменения расстояния между фотоэлементом и освещающей лампой. Полученные зависимости тока приведены в таб. 3, и по ним можно построить зависимость $I_{кз}(l)$, где l – расстояние между фотоэлементом и лампой.

Таблица 3

Изменения величины тока короткого замыкания в зависимости от интенсивности падающего света

Расстояния от фотоэлемента до лампы					
l , см	5	10	15	20	30
$I_{кз}^0$, мА	71,7	59,4	46,0	33,0	10.0

Эти результаты показывают, что основные характеристики фотоэлемента существенно зависят от интенсивности освещающего света.

3. Четвертая работа проводится следующим образом. При постоянном освещении фотоэлемента определяются значения $I_{кз}^0$ и V_{xx} . Затем специально изготовленной картонной бумагой закрывается поверхность фотоэлемента. Сначала $\frac{3}{4}$, далее последовательно $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, и $\frac{1}{8}$ часть. Полученные значения $I_{кз}^0$ и V_{xx} заносятся в таб. 4

Таблица 4

Изменения величин тока короткого замыкания и напряжения холостого хода фотоэлемента в зависимости от освещаемой площади

Освещаемая площадь фотоэлемента	100 %	75 %	50 %	25 %	12,5 %
$I_{кз}$, мА	74,0	57,0	39,2	21,0	11,1
V_{xx} , мВ)	31,0	30,7	30,3	30,2	30,1

Как видно из таблицы значение $I_{кз}$ уменьшается пропорционально уменьшению освещаемой поверхности фотоэлемента, а значение V_{xx} практически не зависит от площади фотоэлемента. Эти данные, показывают, что увеличивая площадь фотоэлемента можно управлять значением получаемого от него тока, но при этом V_{xx} остается постоянным. Для управления V_{xx} необходимо увеличивать число фотоэлементов. Таким образом, используя функциональные возможности фотоэлемента, можно провести очень интересные и разнообразные эксперименты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные эксперименты позволяют ученикам не только экспериментально изучить и наглядно продемонстрировать законы физики, которые практически невозможно показать на основе существующих учебных приборов, но и изучать принципы работы фотоэлемента и его основные характеристики.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Бахадырханов М. К., Илиев Х. М., Курбанова У. Х. Современные проблемы энергетики, экологии и фотоэнергетики / ООО "Extremum press". Ташкент. 2016 г. стр. 189.
2. Qurbonova U. H., B. R. Rahmonov. Original educational devices and benches on basis of solar elements / 2016- International Conference on Information Selence and Communications Tehnologies (ICISCT). стр. 46.
3. Курбонова Ў. Х., Рахмонов Б. Р., Нуруллоев А. Учебные приборы и стенды с использованием солнечных элементов // Материалы международной научно-практической конференции. Институт повышения классификации и переподготовки кадров среднего специального образования. Ташкент-2016 г. стр. 183.
4. Рахмонов Б. Р., Тачилин С. А., Джумабаев А. С. Разработка промышленной технологии изготовления солнечных элементов // Материалы республиканский научно-практической конференции. Институт повышения классификации и переподготовки кадров среднего специального образования. Ташкент-2016 г. стр. 175.

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОБЛЕМНО-ЭВРИСТИЧЕСКОГО И STEAM-ПОДХОДОВ

И. И. Ташлыкова-Бушкевич¹, А. Ю. Бобрик¹, А. В. Кисель¹, С. С. Лапина¹,
К. П. Кузьмицкая¹, М. В. Кондратюк¹, Я. Г. Баршевич¹, А. А. Белецкая¹

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск, Беларусь,
e-mail: iya.itb@bsuir.by*

Продемонстрированы эффективность и востребованность комбинированного применения проблемно-эвристического подхода и концепции STEAM-обучения в образовательном процессе технического университета на примере двух потоков факультетов информационной безопасности и компьютерных систем и сетей БГУИР (257 человек) 2021 г. поступления. Исследована мотивация студентов технических специальностей принимать участие в коллективной творческой деятельности при создании собственного творческого продукта в форме научно-популярного контента по физике в рамках 9-го сезона социально-образовательного проекта «Эвристика в физике» («ЭвФ») (автор – И. И. Ташлыкова-Бушкевич). Определена степень удовлетворённости студентов организацией лекционных занятий по физике с применением в качестве дидактического материала научно-популярного контента, созданного в рамках проекта «ЭвФ». Практический опыт проекта является примером успешного проектирования и реализации системы эвристического обучения физике студентов технических специальностей с использованием интегративных педагогических технологий.

Ключевые слова: проблемно-эвристический подход; STEAM-образование; обучение физике; внеаудиторная работа.

PRACTICAL ASPECTS AND METHODOLOGICAL TECHNIQUES OF TEACHING PHYSICS WITH THE USE OF PROBLEM-HEURISTIC AND STEAM APPROACHES

I. I. Tashlykova-Bushkevich¹, A. U. Bobrik¹, H. V. Kisel¹, S. S. Lapina¹,
K. P. Kuzmitskaya¹, M. V. Kondratuyk¹, Y. G. Barshevich¹, H. A. Bialetskaya¹

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: I. I. Tashlykova-Bushkevicha (iya.itb@bsuir.by)*

The work shows the efficiency and demand for the combined use of the problem-heuristic approach and STEAM-learning concept in the educational process of a technical university on the example of two courses of the Faculties of Information Security as well as Computer Systems and Networks of BSUIR (257 people) enrolled in 2021. The motivation of engineering students to take part in collaborative art activities while creating their own innovative product in the form of popular science content on physics within the 9th season of the social-educational project "Heuristics in Physics" ("HiP") (author is I. I. Tashlykova-Bushkevich) was studied. The level of students' satisfaction with the organization of lecture

classes in physics with the use of popular science content created within the "HiP" project as didactic material was determined. Practical experience of the project is an example of successful design and implementation of the system of heuristic learning of physics for students of technical specialties using integrative pedagogical technologies.

Key words: problem-heuristic approach; STEAM education; physics teaching; extracurricular activity.

ВВЕДЕНИЕ

В условиях развития информационного общества и модернизации высшего образования учебный процесс приобретает новые формы: на занятиях применяются цифровые устройства, учебный процесс выстраивается в форме диалога и игры и др. [1, 2]. Это стимулирует университеты разрабатывать более эффективные образовательные технологии, позволяя тем самым подготовить востребованных и конкурентоспособных специалистов, способных успешно анализировать большой поток поступающих данных и тем самым генерировать решения нестандартных задач. Однако несмотря на существование разнообразных подходов к преподаванию в ВУЗах, поиск наиболее подходящего из них значительно усложняется разным уровнем подготовки студентов и их мотивацией к получению знаний. Актуальной задачей в рамках нового формата обучающих средств в вузах является комбинирование технологического образовательного компонента с индивидуальным подходом к обучающимся. Для подготовки специалистов, способных к решению реальных проблем, необходимо ориентироваться на современные технологии преподавания, способствующие формированию мотивации к обучению и развитию индивидуальных качеств студента [3].

Зародившаяся в конце XX в. концепция STEAM-образования предлагает организовывать учебный процесс, комбинируя пять предметных областей – науку, технологии, инженерию, искусство и математику [4]. Подобное сочетание гуманитарного и технологического компонентов позволяет гармонично развивать необходимые личностные и профессиональные качества студентов и вовлечь их в коллективную работу. В решении же проблемы поиска индивидуальной стратегии к обучению каждого обучающегося свою эффективность показал проблемно-эвристический подход, в рамках которого студент изучает новое, создавая оригинальный образовательный продукт, и получает многопрофильные знания, развивая навык рефлексии [5, 6]. Это предоставляет студенту возможность самостоятельного выбора пути развития своих личностных и специализированных компетенций, позволяет открывать новое не в отрыве от проблем реального мира.

Данная работа ставит своей целью исследовать востребованность и эффективность сочетания гуманитарного и технико-технологического компонентов при комбинировании проблемно-эвристического и STEAM-подходов в образовательном процессе университета на примере социально-образовательного проекта «ЭвФ», реализующегося на базе Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники (БГУИР). Проект «ЭвФ» (автор и научный руководитель – И. И. Ташлыкова-Бушкевич), организованный в 2018 г., включает 9 завершённых сезонов и продолжается в настоящее время. Для участия в проекте студенты проходят конкурсный отбор, аргументируя свою мотивацию и предлагая новые идеи для дальнейшей реализации в рамках проекта «ЭвФ». Дополнительно участие в проекте даёт студентам возможность осуществлять научно-исследовательскую деятельность.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование проведено в рамках курса физики в весеннем семестре 2021/2022 уч. г. на базе факультета информационной безопасности (ФИБ) и факультета компьютерных систем и сетей (ФКСиС) БГУИР. Проходные баллы для поступления на бюджетную форму обучения в 2021 г. на рассматриваемые далее специальности ФИБ находились в диапазоне 312–322 балла, на ФКСиС – 371 балл. Поток ФИБ изучает физику на протяжении двух семестров, поток ФКСиС – на протяжении одного. Согласно типовой учебной программе «Физика» в весеннем семестре 2021/2022 уч. г. студентами ФИБ изучались разделы «Физические основы механики, термодинамики и электростатики», а студентами ФКСиС – дополнительно еще и раздел магнетизма.

Курс физики преподавался с использованием проблемно-эвристического и STEAM-подходов студентам ФИБ (поток 161401-2, 163001, 163101-2) и ФКСиС (поток 151001-5). Общее число студентов 1-го курса потока 161401-2, 163001, 163101-2 составило 132 человека, потока 151001-5 – 125 человек. Всего в 9-й сезон проекта «ЭвФ» было принято 72 студента, что составило 28,0% от общего числа студентов двух потоков. От ФИБ принимали участие 49 студентов (37,1%), а от ФКСиС – 23 студента (18,4%). В течение семестра дважды проводилось анкетирование, направленное на изучение мотивации студентов-эвристов (в начале семестра) и получение отклика о работе проекта среди студентов потоков (в конце семестра).

Стабильную работу проекта обеспечивает разделение студентов на специализированные отделы. В 9-м сезоне выделились 7 групп участников проекта «ЭвФ»: авторы, научная группа, ответственные за социальные сети, креативная группа, журналисты, нормоконтролёры и кураторы. Число представителей каждой группы проиллюстрировано на рис. 1, *а*. Большинство из команды проекта на высоком уровне сдали централизованное тестирование (ЦТ) по физике, что отражено на рис. 1, *б*.

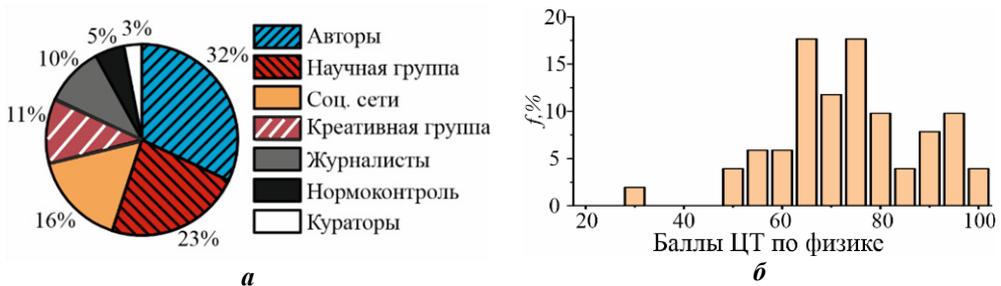


Рисунок 1. Анализ состава 9-го сезона проекта «ЭвФ»: *а* – численность отделов проекта; *б* – гистограмма баллов ЦТ по физике студентов-эвристов потоков ФИБ и ФКСиС

Отдельный сезон образовательного проекта «ЭвФ» реализуется на протяжении одного учебного семестра. Вошедшие в состав команды проекта студенты самостоятельно выбирают себе роль, становясь эвристом, т.е. активным участником проекта, или зрителем. Авторы-эвристы создают уникальный научно-популярный материал по физике, кураторы-эвристы сопровождают их под руководством руководителя проекта, а зрители оценивают всю публикуемую работу и участвуют в определении победителей сезона. Для вовлечения зрителей в учебный процесс реализуется работа

социальных сетей проекта, таких как YouTube, ВКонтакте, Instagram, Telegram и TikTok, за каждую из которых ответственна отдельная группа студентов-эвристов.

Процесс создания творческой работы в форме видеоролика командой из 3–5 студентов включает в себя несколько этапов, на каждом из которых обеспечивается сопровождение студентами-кураторами при помощи лектора (руководителя проекта). На стадии подготовки авторами выбирается тема видеоролика, создаётся план её раскрытия и затем согласуется конечный сценарий. На следующем этапе кураторы-эвристы отслеживают степень готовности работы и соблюдение установленных сроков. После завершения работы видеоролик принимается руководителем проекта. За дальнейшую презентацию работы и обратную связь со зрителями ответственны студенты-авторы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В анкетировании в конце учебного семестра приняли участие 129 студентов обоих потоков из 206 присутствующих на лекционных занятиях в день анкетирования (63%): из них 62,8% – зрители проекта «ЭвФ»; 37,2% – активные участники проекта, т.е. эвристы (рис. 2, *а*). Возраст опрошенных студентов находится в пределах 17–19 лет: 28 студентам (21,7%) исполнилось 17 лет; 93 студентам (72,1%) – 18 лет; 8 прошедшим опрос (6,2%) – 19 лет (рис. 2, *б*). Учитывая тот факт, что проект реализуется в интернет-пространстве, многие из студентов узнают о нём ещё до начала изучения физики в университете. Получено, что 78 опрошенных (60,5%) узнали о проекте «ЭвФ» до начала курса физики, 45 студентов (34,9%) – на лекции по физике, группа из 6 студентов (4,7%) знала о проекте ещё до поступления в университет (рис. 2, *в*).

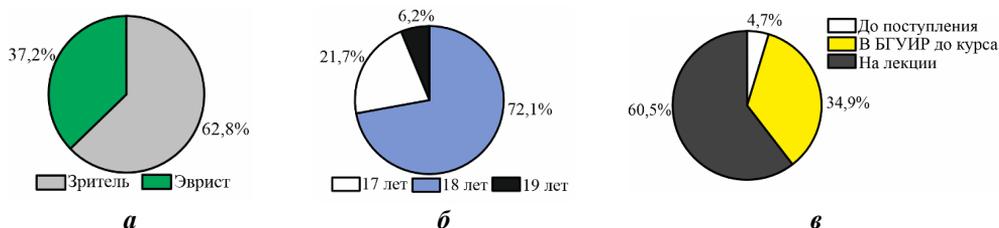


Рисунок 2. Статистика ответов студентов потоков ФИБ и ФКСиС на вопросы Google-опроса: *а* – «Вы зритель или участвуете в одной из команд/отделов проекта «ЭвФ»?»; *б* – «Сколько Вам полных лет?»; *в* – «Когда Вы узнали о проекте «ЭвФ»?»

Проект «ЭвФ» направлен не только на получение студентами специализированных знаний и навыков в области инженерно-технических профессий, но и на развитие личностных и творческих качеств. Чтобы выявить цели участия студентов в проекте «ЭвФ» и узнать степень их реализации, среди участников было проведено отдельное анкетирование всех 72 студентов-эвристов. Так, среди деловых качеств, которые студенты-эвристы хотят развить в ходе участия в проекте, выделяются умение работать в команде (81,1%), внимание к деталям (66,0%), умение оценивать работу товарища (28,3%). Постоянный поток задач и командное соперничество требуют от студента наличие определённых волевых качеств. Среди таковых, которые участники анкетирования хотели бы в себе развить, были выделены умение организовывать время (77,4%), стрессоустойчивость (67,9%) и доброжелательность (34,0%). По-

сколько в проекте реализуется работа как внутри, так и между командами, необходимо обладать определёнными лидерскими качествами: 71,7% опрошенных хотят сформировать способность быстро принимать решения, 49,1% – умение разрешать конфликты, а 45,3% опрошенных хотят стать более уверенными в себе. Среди навыков и качеств, помогающих успешно работать в команде, студентами-эвристами были отмечены ответственность (63,6%), чувство юмора (60,0%), дисциплинированность (45,5%) и находчивость (41,8%).

Студенты-зрители могут отслеживать успехи авторов в создании финального видеоролика. Для этого отдел социальных сетей проекта «ЭвФ» поддерживает работу сообществ и каналов в YouTube, Instagram, Telegram, TikTok и ВКонтакте. Из принявших в анкетировании студентов двух потоков 80,8% следят за работой проекта в социальных сетях (рис. 3, а). Наиболее высоко студентов интересуют материалы, публикуемые на каналах в YouTube, ВК и TikTok. При оценке эффективности проекта «ЭвФ» получено, что, согласно онлайн-опросу, большинство опрошенных положительно оценивает включение работ авторов проекта в курс лекций (рис. 3, б). Девятый сезон проекта «ЭвФ» был высоко оценён опрошенными студентами: более половины из них поставили проекту оценки 9 и 10 баллов (рис. 3в). Коэффициент «лояльности» NPS проекта «ЭвФ» студентами потоков составил 57%. Доказательством эффективности применения проблемно-эвристического и STEAM-подходов к обучению и, как следствие, востребованности авторского проекта являются результаты анкетирования о применимости опыта работы, полученного во время участия в «ЭвФ»: 91,7% опрошенных эвристов уверены в практической пользе полученных навыков (рис. 3, г).

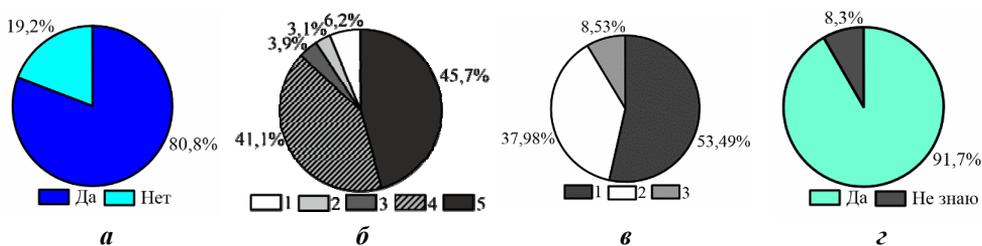


Рисунок 3. Результаты анкетирования потоков ФИБ и ФКСиС о работе соцсетей и эффективности проекта «ЭвФ»: а – «Следите ли Вы за соцсетями проекта «ЭвФ»?»; б – оценка информативности лекций по физике с применением контента авторов «ЭвФ» по 5-балльной шкале; в – общая оценка проекта по шкале «отлично» (1), «хорошо» (2) и «удовлетворительно» (3); г – «Пригодится ли Вам опыт работы в проекте в будущем?»

Практический опыт проекта «ЭвФ» наглядно показывает повышение уровня понимания учебного материала студентами, раскрывая их творческие способности. Индивидуальный подход к студентам обеспечивается непрерывным контактом в очно-дистантной форме с преподавателем-лектором в ходе функционирования проекта. С помощью интернет-технологий и ведения диалога между студентами-зрителями и студентами-авторами удаётся достичь большого охвата обучающихся. Внедрение новых конкурсных мероприятий повышает конкуренцию среди авторов, что положительно сказывается на качестве создаваемых работ и вовлеченности студентов потоков в образовательный процесс. Участники проекта «ЭвФ» самостоятельно определяют роль, в которой хотят себя проявить. Концепция STEAM-образования реализу-

ется путём создания команд студентов-авторов, которые делятся со зрителями теоретико-прикладными видеороликами по физике на протяжении всего сезона. Тематика работ выбирается авторами самостоятельно и согласуется с руководителем проекта. При реализации заданий творческого характера используется диалогический подход и игровая деятельность. Видеоролики отличаются своей оригинальностью, индивидуальным подходом и полнотой, что позволяет их использовать в качестве дидактического материала лекционного курса по физике. При их создании делается акцент на таких перспективных компьютерных направлениях как компьютерное моделирование и симуляции, визуальная коммуникация и виртуальные эксперименты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комбинирование проблемно-эвристического и STEAM-подходов при обучении физике в рамках проекта «ЭвФ» показало свою эффективность и востребованность в образовательном процессе: студенты охотнее вовлекаются в учебный процесс, а творческая деятельность положительно сказывается на развитии их компетенций, о чём свидетельствует развитие личностных и профессиональных навыков студентов, а также экзаменационные оценки по физике. Свобода в выборе темы творческой работы в форме видеоролика позволяет участникам проекта самовыражаться, создаёт креативную атмосферу в коллективе. Эвристическая игра и диалогизация образовательного процесса позволяют раскрыть творческий потенциал студентов и привлечь их внимание к научному познанию. Результаты апробации проекта «ЭвФ» свидетельствуют о целесообразности и перспективности внедрения комбинированных подходов и интегративных педагогических технологий к обучению в современных учреждениях высшего образования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Король А. Д. Эвристическая игра как принцип и форма диалогизации образования / А. Д. Король, Е. А. Бушманова // Педагогика. – 2020. – № 12. – С. 44-51.
2. Гнатышина, Е. А. Организационно-педагогические условия организации виртуального пространства непрерывного педагогического образования. / Е. А. Гнатышина, О. Ю. Леушканова // Вестник Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета. – 2020. – № 4. – С. 98–114.
3. Колесниченко, Н. А. Индивидуальный подход в обучении и воспитании как основной фактор повышения успеваемости студентов. / Н. А. Колесниченко, Л. С. Лаврова, Г. А. Поломошнова // Балтийский гуманитарный журнал. – 2017. – Т. 6, № 8 (21). – С. 320–322.
4. Сологуб, Н. С. STEAM-образование: сущность и анализ идеи в исторической ретроспективе / Н. С. Сологуб, Е. Я. Аршанский // Весті БДПУ. – 2020. – № 2. – С. 15–18.
5. Донченко, Н. А. Основные категории эвристического мышления / Н. А. Донченко. – Красноярск: Сибирский федеральный университет. – 2016. – 232 с.
6. Ташлыкова-Бушкевич И. И. Эвристические возможности в образовательном процессе: опыт проекта «Эвристика в физике» при обучении физике студентов технических специальностей / И. И. Ташлыкова-Бушкевич [и др.] // Университетский педагогический журнал. – 2022. – № 1. – С. 32–42.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Colibaba G. V. 316
Cristea E. 9
Hu X.-J. 310
Karpinsky D. V. 580
Kolesnikova E. A. 5, 231
Korzun B. 580
Kuleshov A. K. 231
Lanin V. L. 43
Latushka S. I. 580
Monaico E. I. 321
Monaico E. V. 316
Munkhsetseg Sambuu 560
Rusalsky D. P. 231
Rusu E. V. 9
Sobol V. 580
Teterukov E. V. 5, 231
Tiron A. V. 9
Tochilin E. V. 231
Uglov V. V. 5, 231
Vidritsky A. E. 43
Yanushkevich K. 580
Zalamai V. V. 9
Абдурахманов Г. 325
Абрамов И. И. 330
Адамчук Д. В. 69, 197
Азарко И. И. 249, 362, 591
Акобирова А. Т. 13
Алексеев А. А. 357
Алексеев Н. А. 447, 453, 458
Альхименок А. И. 18
Аметов Р. А. 612
Аникеев И. И. 175
Антонов В. И. 192
Антонович А. С. 423
Аскарлов М. А. 608
Баглов А. В. 334, 556
Балохонов Д. В. 296
Барайшук С. М. 21, 147
Баршевич Я. Г. 620
Башкиров Л. А. 226
Белецкая А. А. 620
Белько В. И. 338
Бердиев А. Г. 342
Бересневич С. А. 585
Бобрик А. Ю. 620
Бобрович О. Г. 147
Богатырев Ю. В. 268
Бондаренко А. В. 392
Бондаренко В. П. 347
Борздов А. В. 26
Борздов В. М. 26
Бородавченко О. М. 83, 471
Бринкевич Д. И. 30, 35
Бронвальд Ю. А. 40, 219
Буйновский Д. Н. 26
Бумай Ю. А. 244
Бушинский М. В. 486
Вабищевич Н. В. 35
Вабищевич С. А. 35
Василевский С. С. 366
Вахрушев С. Б. 40, 219
Величка А. Д. 244
Верезуб Н. А. 187
Витязь П. А. 264
Власов А. Т. 509
Волобуев В. С. 287
Волочаев М. Н. 486
Воробей Р. И. 47, 78
Воробьева С. А. 430
Воропай Е. С. 447, 453, 458
Воротынцев М. А. 98, 406, 412
Вохидова Г. С. 325
Върко С. А. 175, 509
Гайда Л. С. 235
Гайдук П. И. 133, 180, 239, 476, 514
Гайдук Ю. С. 163
Гайнутдинов Р. В. 305
Галимский И. А. 509
Галиулин Р. 325
Гапоненко Н. В. 264
Гапоненко О. А. 599
Гацак А. В. 83, 471
Говор Г. А. 366
Головчук В. И. 13, 244, 594
Голосов Д. А. 21
Гончаров В. К. 518
Горбацевич А. А. 518
Горбачук Н. И. 53, 274, 290, 585

Гребенщиков О. А. 142
Гревцов Н. Л. 347, 353
Громов И. Н. 439
Гурин В. С. 357
Гурский А. Л. 58, 530
Гусаков Г. А. 249, 362, 530
Гусев О. К. 47
Гутенко Н. Д. 540
Данилюк А. Л. 168, 214, 503
Двуреченский А. В. 471
Демиденко О. Ф. 366
Демьянов С. Е. 371, 418, 570
Дехконов А. 325
Дик Т. А. 435
Доан Х. Т. 63
Долгий В. К. 21
Долматов В. Ю. 490
Доросинец В. А. 69, 197
Дорошкевич А. С. 69
Евсейчик М. А. 380
Емельянов В. А. 73, 342
Ермаков О. В. 142
Ермакова Е. А. 53
Жарин А. Л. 78
Жданович Д. Н. 254
Жданович Н. Е. 254
Жевняк О. Г. 384
Желудкевич А. Л. 18, 366, 387
Живулько В. Д. 13, 83, 264, 471
Завацкий С. А. 392
Зажогин А. П. 447, 453, 458
Зайков В. А. 184, 397
Зайцев А. М. 259
Зикриллаев Н. Ф. 94
Зиновьев В. А. 471
Зиновьева А. Ф. 471
Золотов Д. А. 305
Зубова О. А. 30, 35
Иброхимов А. Б. 103
Ивашенко Д. В. 163, 403
Игнатенко О. В. 18, 387
Илиев Х. М. 89
Имамов Э. З. 608
Исаков Б. О. 89
Исамов С. Б. 89, 103
Исмаилов Б. К. 94, 103
Исмаилов К. А. 94, 103
Исмаилов Т. Б. 103
Истакова О. И. 98, 406, 412
Кабанова О. С. 522
Казючиц В. Н. 192, 259
Казючиц Н. М. 192, 259
Каланда Н. А. 418, 570
Кананович Н. А. 63
Капитанова О. О. 423
Каримов Х. Н. 608
Карпович И. А. 591
Карпушенков С. А. 387
Карпушенкова Л. С. 387
Кашевич И. Ф. 305
Кенжаев З. Т. 94, 103
Кетько А. В. 268
Кисель А. В. 620
Клындюк А. И. 122
Ковалев А. И. 290
Ковалев В. В. 107
Ковалев В. И. 107
Коваленко М. Н. 447, 453, 458
Ковальчук Н. С. 274
Козленко Д. П. 418
Козлова М. В. 310
Колесов Е. А. 423
Колибаба Г. В. 113
Коломейцева Н. В. 330
Колос В. В. 30
Колос В. Ф. 35
Комаров Ф. Ф. 397
Комиссаров И. В. 168
Конаков А. О. 430
Кондратенко Т. Т. 187
Кондратюк М. В. 620
Конев Д. В. 98, 406, 412
Коновалова А. В. 387
Конойко А. И. 152
Константинов С. В. 397
Корнилова Ю. Д. 264
Коробко Е. В. 118
Королева Е. Ю. 481
Королик О. В. 423, 556
Кострюкова Н. В. 113
Костюк Н. Н. 435
Красуцкая Н. С. 122

Круплевич В. Ч. 371
Ксенович В. К. 69, 197, 439
Кузьмицкая К. П. 620
Кулеш Е. А. 342
Кухарев А. В. 443
Лабунов В. А. 330
Лагунович Н. Л. 128
Ланин В. Л. 223
Лановский Р. А. 486
Лапина С. С. 620
Лапцевич Н. А. 494
Лапчук Н. М. 283, 287, 490, 560
Лапчук Т. М. 283, 287, 490, 560
Ларин А. О. 366
Ластовский С. Б. 290, 254, 268, 274
Лашкова А. К. 305
Лашковская Е. И. 264
Левчук Е. А. 462
Лемешевская А. М. 268
Лобанок М. В. 133, 180
Лобач С. В. 591
Лопато У. П. 347
Луговский А. А. 362, 530
Лукашевич М. Г. 13, 244, 594
Луценко Е. В. 83
Лученок А. Р. 264
Лядов Н. М. 244
Мавлонов Г. Х. 94
Мазаник А. В. 259
Макаренко Л. Ф. 462
Макоед И. И. 138
Максимов С. Е.
Малец М. А. 494
Малютина-Бронская В. В. 142, 152
Мантыцкая О. С. 486
Маркевич В. П. 254
Маркевич С. А. 526
Маркова Л. В. 453, 458
Матук Е. В. 235
Махнач Л. В. 118, 163
Машедо Н. В. 58.
Медведева И. Ф. 254
Мельникова Г. Б. 21
Мельникова В. В. 503
Микитевич В. А. 78
Митгова И. Я. 403
Михалко А. М. 565
Михалкович О. М. 147
Мищенко В. Н. 467
Мозжаров С. Е. 305
Молоков А. Ю. 481
Моховиков М. А. 133
Мудрый А. В. 13, 83, 264, 471
Муминов Р. А. 608
Мухаммад А. И. 476
Набережнов А. А. 481
Неверовский Г. 443А.
Нестерёнок А. В. 142, 152
Никитин А. В. 486
Никонович М. В. 203
Огородников Д. А. 254, 268
Оджаев В. Б. 94, 103, 203, 274, 283
Одринский А. П. 279
Олешкевич А. Н. 283, 287, 490, 560
Омельченко А. А. 157
Орлов Ю. С. 486
Павловский В. Н. 58
Павловский В. П. 83
Панин Г. Н. 423
Пантелеев К. В. 78
Паньков В. В. 163, 403
Пархоменко В. А. 362.
Пастушонок С. Н. 486
Патапович М. П. 494
Петлицкий А. Н. 26, 78, 274
Петраковская А. В. 443
Петров А. В. 371, 418, 570
Петров Г. С. 226
Петрович В. А. 353
Петрухно К. А. 40
Пилипенко В. А. 78, 157
Пилипцов Д. Г. 498
Подрябинкин Д. А. 168, 503
Поклонский Н. А. 53, 175, 290, 509, 599
Полонский Н. В. 180
Прищепа С. Л. 168, 214
Прокопьев С. Л. 184, 514
Просолович В. С. 30, 35, 89, 274, 283
Простомолотов А. И. 187
Пузырёв М. В. 518
Раевский И. П. 40, 219
Римский Г. С. 18, 138

Рогачев А. А. 565
Рогачев А. В. 498, 565
Родин Е. А. 550
Родионова Е. В. 550
Романов И. А. 397.
Рошин Б. С. 305
Русецкий М. С. 192, 259
Руснак Д. Ю. 113
Рутковская Л. С. 447
Рушнова И. И. 522
Сайко А. П. 526
Самарина М. А. 69, 197
Самуйлов В. А. 599
Самцов М. П. 362, 530
Сатторов А. А. 615
Саховский К. А. 498
Свиридов Д. В. 203
Свиридова Т. В. 203
Свистун А. И. 47
Свито И. А. 423, 439
Сенькевич Д. В. 142, 152
Сернов С. П. 296
Сидоренко Ю. В. 591
Сидорская А. К. 560
Сиколенко В. В. 418
Скуратов В. А. 259
Смагина Ж. В. 471
Солдатов А. Г. 575
Солодуха В. А. 157
Сорока С. А. 142
Стаськов Н. И. 208
Столяр И. А. 534
Судник Л. В. 264
Султонов Н. С. 13
Сысоева А. А. 481
Тарасик М. И. 274
Тарасов Д. С. 530
Ташлыкорова-Бушкевич И. И. 534, 620
Телеш Е. В. 301, 540
Терешко Н. В. 486
Тиванов М. С. 423, 585
Тимощенко Е. В. 544, 547
Толстик А. Л. 522
Толстихина А. Л. 305
Томилин О. Б. 550
Графименко А. Г. 168, 214

Турсунов М. 325
Тявловский А. К. 78
Тявловский К. Л. 47, 78
Усенко К. В. 290
Фадеева Е. А. 254
Файзрахманов И. А. 244
Федосенко Н. Н. 342.
Федотов А. К. 430
Федотова Ю. А. 430
Филатов С. А. 575
Филимонов А. В. 40, 219
Фролов С. А. 565
Хайбуллин Р. И. 244
Харламова И. М. 118
Харченко А. А. 430
Хацкевич А. Д. 223
Хмельницкий Р. А. 310
Хомич А. А. 310
Хомич А. В. 310
Хорошко Л. С. 334, 380, 556
Храмцова Е. А. 591
Цымбал В. С. 268
Чепкасов С. Ю. 498.
Чижов И. В. 397
Чинь Н. Х. 494
Чудаков Е. А. 208
Шадурская Л. И. 47
Шаронов Г. В. 249
Шевченко А. А. 21
Шестовский Д. В. 274
Шилагарди Г. 575
Шпаковский С. В. 53, 268
Шпилевский Э. М. 575
Шуба М. В. 439
Шут В. Н. 305
Щербакова И. Ю. 330
Юревич В. А. 544, 547
Юревич Ю. В. 547
Южно Е. К. 226
Яблонский Г. П. 83
Явид В. Ю. 274
Якушев М. В. 83
Янковский Ю. Н. 35, 89, 274
Янушкевич К. И. 138
Ярмоленко М. А. 565
Ярмолич М. В. 418, 570

СОДЕРЖАНИЕ

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

<i>E. V. Teterukov, E. A. Kolesnikova, V. V. Uglov</i> Surface morphology and crystal structure of indium antimonide films	5
<i>V. V. Zalamai, A. V. Tiron, E. Cristea I, E. V. Rusu</i> Interference of additional waves of excitonic polaritons in SnSe single crystals	9
<i>A. T. Акобирова, В. И Головчук, М.Г. Лукашевич, А. В. Мудрый, В. Д. Живулько, Н. С Султонов</i> Оптические характеристики пленок теллурида кадмия, полученных методом термического испарения в квазизамкнутом объеме.....	13
<i>A. И. Альхименко, Г. С. Римский, О. В. Игнатенко, А. Л. Желудкевич</i> Синтез и исследование процессов спекания композиционного материала на основе кубического нитрида бора с использованием алюминия	18
<i>С. М. Барайшук, Г. Б. Мельникова, Д. А. Голосов, А. А. Шевченко, В. К. Долгий</i> Диагностика поверхности пленок на основе Ti и V для сенсорных элементов.....	21
<i>A. В. Борздов, В. М. Борздов, Д. Н. Буйновский, А. Н. Петлицкий</i> Моделирование отклика тока кремниевого фотодиода с <i>p-n</i> -переходом на воздействие импульсов лазерного излучения.....	26
<i>Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович, В. В. Колос, О. А. Зубова</i> Спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок негативного фоторезиста NFR 016 D4.....	30
<i>Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович, Ю. Н. Янковский, В. Ф. Колос, О. А. Зубова, С. А. Вабищевич, Н. В. Вабищевич</i> Исследование структуры полиимидных пленок на кремнии.....	35
<i>С. Б. Вахрушев, Ю. А. Бронвальд, К. А. Петрухно, А. В. Филимонов, И. П. Раевский</i> Динамическая природа несоизмерных структур в твердых растворах антисегнетоэлектрик/сегнетоэлектрик.....	40
<i>A. E. Vidritsky, V. L. Lanin</i> Формирование контактных соединений фотоприемной матрицы с кремниевым мультиплексором.....	43
<i>Р. И. Воробей, О. К. Гусев, А. И. Свистун, К. Л. Тявловский, Л. И. Шадурская</i> Комбинированный оптико-магниторекомбинационный преобразователь.....	47
<i>Н. И. Горбачук, Н. А. Поклонский, Е. А. Ермакова, С.В. Шнаковский</i> Температурная стабильность заряда, накопленного в структурах Al/Si ₃ N ₄ /SiO ₂ /Si.....	53
<i>A. Л. Гурский, Н. В. Машедо, В. Н. Павловский</i> Температурная зависимость спектров люминесценции излучателей светодиодных ламп при оптическом возбуждении.....	58

<i>Х. Т. Доан, Н. А. Кананович</i> Влияние концентрации кислорода при реактивном магнетронном распылении на элементный состав пленок оксида титана-алюминия.....	63
<i>В. А. Доросинец, В. К. Ксенович, Д. В. Адамчук, М. А. Самарина, А. С. Дорошкевич</i> Магнитные свойства пленок SnO _{2-δ} , легированных железом, никелем и кобальтом.....	69
<i>В.В. Емельянов</i> Многоуровневые электрические межсоединения субмикронных интегральных схем	73
<i>А. Л. Жарин, А. К. Тявловский, К. Л. Тявловский, Р. И. Воробей, К. В. Пантелеев, В. А. Микитевич, В. А. Пилипенко, А. Н. Петлицкий</i> Контроль качества полупроводниковых материалов и приборных структур с использованием измерительной установки СКАН-2019.....	78
<i>В. Д. Живулько, А. В. Мудрый, О. М. Бородавченко, А. В. Гацак, В. П. Павловский, Е. В. Луценко, Г. П. Яблонский, М. В. Якушев</i> Температурная зависимость оптического поглощения тонких пленок твердых растворов CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂	83
<i>Х. М. Илиев, В. С. Просолович, С. Б. Исамов, Б. О. Исаков, Ю. Н. Янковский</i> Расчет профилей распределения примесных атомов галлия и сурьмы при их совместной диффузии в кремнии.....	89
<i>Б.К. Исмаилов, В.Б. Оджаяев, Н.Ф. Зикриллаев, К.А. Исмаилов, З.Т. Кенжаев, Г.Х. Мавлонов</i> Влияние электронейтральных атомов никеля на рекомбинационные параметры кремния.....	94
<i>О. И. Истакова, Д. В. Конев, М. А. Воротынцев</i> Спектрофотометрическое исследование процесса окислительного электролиза раствора 3,4-этилендиокситиофена и полистиролсульфоуксусной кислоты в условиях принудительной конвекции.....	98
<i>З. Т. Кенжаев, В. Б. Оджаяев, С. Б. Исамов, К. А. Исмаилов, Б. К. Исмаилов, А. Б. Иброхимов, Т. Б. Исмаилов</i> Повышение эффективности кремниевого солнечного элемента легированием никелем.....	103
<i>В. В. Ковалев, В. И. Ковалев</i> Диагностика поверхностных и заглубленных слоев в твердокристаллических структурах методами спектральной эллипсометрии с бинарной модуляцией состояния поляризации.....	107
<i>Г. В. Колибаба, Д. Ю. Руснак, Н. В. Кострюкова</i> Химические транспортные реакции в производстве высокопроводящей керамики и тонких пленок ZnO.....	113
<i>Е. В. Коробко, И. М. Харламова, Л. В. Махнач</i> Воздействие электрического поля и температуры на механизмы токов утечки электрореологического материала, содержащего алюмоникелат стронция перовскитоподобной структуры.....	118
<i>Н. С. Красуцкая, А. И. Клындюк</i> Термоэлектрическая керамика на основе слоистого кобальтита натрия.....	122
<i>Н. Л. Лагунович</i> Исследование электрофизических свойств кремниевого фотодиода с помощью моделирования.....	128

<i>М. В. Лобанок, М. А. Моховиков, П. И. Гайдук</i> Температурная зависимость роста SiC при быстрой вакуумно-термической обработке кремния.....	133
<i>И. И. Макоед, Г. С. Римский, К. И. Янушкевич</i> Диэлектрическая, импедансная и модульная спектроскопия поликристаллов, синтезированных на основе феррита висмута.....	138
<i>В. В. Малютина-Бронская, С. А. Сорока, Д. В. Сенькевич, О. В. Ермаков, О. А. Гребенчиков, А. В. Нестерёнок</i> Автоматизированный комплекс для исследования фотоприемников и фоточувствительных материалов на базе мультиспектрального источника лазерного излучения.....	142
<i>О. М. Михалкович, С. М. Барайшук, О. Г. Бобрович</i> Модификация поверхностных слоев кремния и стекла ионно-лучевым распылением титана и кобальта.....	147
<i>А. В. Нестерёнок, А. И. Конойко, В. В. Малютина-Бронская, Д. В. Сенькевич</i> Исследование солнечных элементов и солнечных модулей с использованием тепловизионных инфракрасных камер.....	152
<i>А. А. Омельченко, В. А. Солодуха, В. А. Пилипенко</i> Влияние уровня легирования и ретикулярной плотности исходных кремниевых пластин на их оптические характеристики после быстрой термообработки.....	157
<i>В. В. Паньков, Ю. С. Гайдук, Л. В. Махнач, Д. В. Иващенко</i> Керамический материал для импульсного инфракрасного излучения: синтез, микроструктура...	163
<i>Д. А. Подрябинкин, А. Г. Графименко, А. Л. Данилюк, И. В. Комиссаров, С. Л. Прищеп</i> Генерация носителей заряда в кремнии терагерцевыми импульсами.....	168
<i>Н. А. Поклонский, И. И. Аникеев, С. А. Вырко</i> Дипольный момент электрического конденсатора с рабочим веществом «изолятор – собственный полупроводник – изолятор»	174
<i>Н. В. Полонский, М. В. Лобанок, П. И. Гайдук</i> Сравнительное исследование барьерных структур SiC/Si и Pt ₂ Si/SiC/Si.....	180
<i>С. Л. Прокопьев, В. А. Зайков</i> Электрофизические характеристики приборных структур основе нанометровых поликристаллических слоев SiGe после импульсной лазерной обработки.....	184
<i>А. И. Простомолотов, Н. А. Везуб, Т. Т. Кондратенко</i> Проблемы выращивания трубчатых монокристаллов кремния для непланарных технологий силовой электроники.....	187
<i>М. С. Русецкий, Н. М. Казючиц, В. Н. Казючиц, В. И. Антонов</i> Оценка сцинтилляционных характеристик кристаллов синтетического алмаза.....	192
<i>М. А. Самарина, В. К. Ксенович, Д. В. Адамчук, В. А. Доросинец</i> Чувствительность к влажности пленок оксидов олова: влияние кристаллической структуры и концентрации кислородных вакансий.....	197
<i>Т. В. Свиридова, М. В. Никонович, В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов</i> Фотоиндуцированная полимеризация смешанных оксосоединений молибдена-ванадия в конденсированном состоянии.....	203

<i>Н. И. Стаськов, Е. А. Чудаков</i> Энергия Урбаха отожженных пленок сульфида индия.....	208
<i>А. Г. Трафименко, А. Л. Данилюк, С. Л. Прищеп</i> Низкотемпературная неустойчивость электронной системы контакта индий/легированный сурьмой кремний.....	214
<i>А. В. Филимонов, С. Б. Вахрушев, Ю. А. Бронвальд, И. П. Раевский</i> Нанонеоднородные структуры в твердых растворах антисегнетоэлектриков и релаксоров.....	219
<i>А. Д. Хацкевич, В. Л. Ланин</i> Локальный индукционный нагрев шариков припоя для Flip-Chip монтажа.....	223
<i>Е. К. Юхно, Г. С. Петров, Л. А. Башкиров</i> Магнитные и фотолюминесцентные свойства твердых растворов на основе индата лантана.....	226

**ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ.
РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ**

<i>Е. А. Kolesnikova, V. V. Uglov, A. K. Kuleshov, D. P. Rusalsky, E. V. Teterukov, E. V. Tochilin</i> Effect of gamma irradiation on electrical resistivity of indium antimonide films.....	231
<i>Л. С. Гайда, Е. В. Матук</i> Движение золотой наночастицы в физиологическом растворе NaCl 0,9% под действием лазерного излучения.....	235
<i>П. И. Гайдук</i> Влияние буферных слоев SiGe на формирование структур SiC/Si.....	239
<i>В. И. Головчук, Ю. А. Бумай, А. Д. Величка, М. Г. Лукашевич, Н. М. Лядов, И. А. Файзрахманов, Р. И. Хайбуллин</i> Низкотемпературная проводимость тонких нанокристаллических пленок железа: сильная или слабая локализация?	244
<i>Г. А. Гусаков, Г. В. Шаронов, И. И. Азарко</i> Влияние термообработки в вакууме на никельсодержащие дефекты в монокристаллах синтетического алмаза.....	249
<i>Д. Н. Жданович, Н. Е. Жданович, С. Б. Ластовский, В.П. Маркевич, И. Ф. Медведева, Д. А. Огородников, Е. А. Фадеева</i> Влияние электрического поля на образование радиационно-индуцированных центров в кремний-германиевых сплавах <i>p</i> -типа при облучении альфа-частицами.....	254
<i>Н. М. Казючиц, В. Н. Казючиц, М. С. Русецкий, А. В. Мазаник, В. А. Скуратов, А. М. Зайцев</i> Фотолюминесценция отрицательно заряженных вакансий в алмазе.....	259
<i>Ю. Д. Корнилова, Н. В. Гапоненко, Е. И. Лашковская, Л. В. Судник, П. А. Витязь, А. Р. Лученок, В. Д. Живулько, А. В. Мудрый</i> АП-конверсионная люминесценция в титанате бария, легированном эрбием и иттербием.....	264
<i>Д. А. Огородников, Ю. В. Богатырев, С. Б. Ластовский, А. М. Лемешевская, В. С. Цымбал, А. В. Кетько, С. В. Шпаковский</i> .Влияние гамма-квантов на темновой ток кремниевых фотоумножителей с оптической изоляцией ячеек.....	268

<i>В. Б. Оджаяев, Н. И. Горбачук, С. Б. Ластовский, А. Н. Петлицкий, В. С. Просолович, Н. С. Ковальчук, М. И. Тарасик, Д. В. Шестовский, В. Ю. Явид, Ю. Н. Янковский</i> Влияние γ -облучения на электрофизические параметры $p-i-n$ -фотодиодов.....	274
<i>А. П. Одринский</i> Фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия кристалла $TlGaSe_2$, легированного алюминием.....	279
<i>А. Н. Олешкевич, В. Б. Оджаяев, В. С. Просолович, Н. М. Лапчук, Т. М. Лапчук</i> Влияние ультрафиолетового излучения на парамагнетизм модифицированной ионами азота и отожженной в процессе БТО пленки диоксида кремния.....	283
<i>А. Н. Олешкевич, Н. М. Лапчук, Т. М. Лапчук, В. С. Волобуев</i> Релаксационные процессы в облученных ионами фосфора с $E = 60$ кэВ плёнках полиэтилентерефталата	287
<i>Н. А. Поклонский, К. В. Усенко, А. И. Ковалев, Н. И. Горбачук, С. Б. Ластовский</i> Импеданс барьерных структур переходной металл/ n -Si, облученных альфа-частицами.....	290
<i>С. П. Сернов, Д. В. Балохонов</i> Люминофоры в светодиодных устройствах головного освещения транспортных средств.....	296
<i>Е. В. Телеш</i> Влияние ионной бомбардировки пленки металла на электрофизические характеристики гетероструктур $Ni/n-n^+-GaAs$	301
<i>А. Л. Толстихина, Р. В. Гайнутдинов, А. К. Лашкова, Д. А. Золотов, Б. С. Роцин, В. Н. Шут, С. Е. Мозжаров, И. Ф. Кашиевич</i> Распределение примесей хрома в легированных слоистых сегнетоэлектрических кристаллах TGS.....	305
<i>А. А. Хомич, Р. А. Хмельницкий, М. В. Козлова, Х.-Ж. Ни, А. В. Хомич</i> Инженерия дефектов в алмазе при имплантации ионами гелия.....	310

НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОСТРУКТУРЫ, КВАНТОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ. НАНОЭЛЕКТРОНИКА. ПРИБОРЫ НА КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТАХ

<i>Е. V. Monaico, G. V. Colibaba</i> Impact of the electrolyte and electrochemical parameters upon the morphology of anodized zinc oxide.....	316
<i>Е. I. Monaico</i> Fabrication of diameter modulated gallium arsenide nanowires via anodization.....	321
<i>Г. Абдурахманов, Г. С. Вохидова, А. Дехконов, М. Турсунов, Р. Галиулин</i> Двойной переход металл-диэлектрик в свинцово-силикатном стекле, легированном RuO_2	325
<i>И. И. Абрамов, В. А. Лабунов, Н. В. Коломейцева, И. Ю. Щербакова</i> Моделирование приборных структур на основе двухслойного графена и других 2D-материалов с помощью системы NANODEV.....	330
<i>А. В. Баглов, Л. С. Хорошко</i> Электронная структура моно- и бислоев триклинного дисульфида рения.....	334
<i>В. И. Белько</i> Моделирование теплопереноса в наноразмерных структурах электроники.....	338

<i>А. Г. Бердиев, Н. Н. Федосенко, Е. А. Кулеш, В. А. Емельянов</i> Морфология и механические свойства Cr-TiN покрытий осажденных, при различном давлении азота.....	342
<i>Н. Л. Гревцов, У. П. Лопато, В. П. Бондаренко</i> Изучение морфологии буферных слоев пористого кремния для гетероэпитаксии нитрида галлия.....	347
<i>Н. Л. Гревцов, В. А. Петрович</i> Особенности электрохимического осаждения рения на проводящие подложки.....	353
<i>В. С. Гурин, А. А. Алексеенко</i> Оптические свойства золь-гель стекол с наночастицами селенида меди как новые плазмонные материалы.....	357
<i>Г. А. Гусаков, М. П. Самцов, А. А. Луговский, В. А. Пархоменко И. И. Азарко</i> Исследование примеси железа в ультрадисперсных алмазах детонационного синтеза.....	362
<i>О. Ф. Демиденко, А. Л. Желудкевич, Г. А. Говор, С. С. Василевский, А. О. Ларин</i> Новые резистивные материалы на основе капсулированных наноразмерными слоями металлических порошков, перспективные для изготовления компонентов высокоэффективных электротехнических устройств.....	366
<i>С. Е. Демьянов, А. В. Петров, В. Ч. Круплевич</i> Эффект Холла в пористом оксиде кремния на кремнии, заполненном медью и никелем.....	371
<i>М. А. Евсейчик, С. Е. Максимов, Л. С. Хорошко</i> Наноструктурирование поверхности диоксида титана для гетерофазных фотокаталитически активных покрытий.....	380
<i>О. Г. Жевняк</i> Моделирование влияния различных механизмов рассеяния на подвижность электронов в элементах флеш-памяти.....	384
<i>А. Л. Желудкевич, С. А. Карпушенков, Л. С. Карпушенкова, А. В. Коновалова, О. В. Игнатенко</i> Модифицирование графеном оксидно-композитного покрытия на поверхности магниевого сплава AZ31 методом плазменно-электролитического оксидирования.....	387
<i>С. А. Завацкий, А. В. Бондаренко</i> Системы микроэлектродов для разделения высокомолекулярных объектов в жидких средах.....	392
<i>В. А. Зайков, С. В. Константинов, Ф. Ф. Комаров, И. А. Романов, И. В. Чижов</i> Влияние добавок меди на состав, структуру и электрофизические свойства тонкопленочных покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN.....	397
<i>Д. В. Ивашенко, В. В. Паньков, И. Я. Миттова</i> Золь-гель синтез феррита бария со структурой магнетоплюмбита для микроволнового поглощения.....	403
<i>О. И. Истакова, Д. В. Конев, М. А. Воротынцев</i> Получение и активация тонких пленок полипиррола.....	406
<i>О. И. Истакова, Д. В. Конев, М. А. Воротынцев</i> Получение полиметаллопорфинов с центральными ионами переходных металлов и их каталитические свойства в реакции электровосстановления кислорода.....	412

<i>Н. А. Каланда, М. В. Ярмолич, С. Е. Демьянов, А. В. Петров, В. В. Сиколенко, Д. П. Козленко</i> Влияние высокого давления на искажение кристаллической структуры ферромolibдата стронция.....	418
<i>Е. А. Колесов, М. С. Тиванов, О. В. Королик, И. А. Свито, А. С. Антонович, О. О. Капитанова, Г. Н. Панин</i> Влияние отжига на фононные и электронные свойства графена на SiO ₂ /Si и Al ₂ O ₃	423
<i>А. О. Конаков, А. А. Харченко, Ю. А. Федотова, А. К. Федотов, С. А. Воробьева</i> Влияние анодных импульсов на морфологию получаемых на поверхности однослойного CVD-графена кобальтовых наноструктур в катодном режиме электроосаждения.....	430
<i>Н. Н. Костюк, Т. А. Дик</i> Формирование надмолекулярных наноразмерных олигомеров ацетилацетоната самария (II)	435
<i>В. К. Ксенович, И. Н. Громов, И. А. Свито, М. В. Шуба</i> Термоэлектрические свойства гибридных пленок из углеродных и WS ₂ -нанотрубок.....	439
<i>А. В. Кухарев, Г. А. Неверовский, А. В. Петраковская</i> Влияние параметра затухания на колебания намагниченности, возбуждаемые в ферромагнитных наноструктурах спин-поляризованным током.....	443
<i>М. Н. Коваленко, Н. А. Алексеенко, Е. С. Воропай, Л. С. Рутковская, А. П. Зажогин</i> Исследование процессов получения газочувствительных нанопленочных резисторов из CuO и Cu ₂ O, легированных Zn при лазерном распылении меди и цинка в атмосфере воздуха.....	447
<i>Н. А. Алексеенко, Е. С. Воропай, М. Н. Коваленко, Л. В. Маркова, А. П. Зажогин</i> Исследования процессов синтеза прекурсоров для получения нанокерамик типа CuAlO ₂ при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на сплавы АД1 и М2 в атмосфере воздуха.....	453
<i>Н. А. Алексеенко, Е. С. Воропай, М. Н. Коваленко, Л. В. Маркова, А. П. Зажогин</i> Исследования процессов синтеза прекурсоров для получения нанокерамик шпинелей типа CuAl ₂ O ₄ при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на сплавы АД1 и М2 в атмосфере воздуха.....	458
<i>Е. А. Левчук, Л. Ф. Макаренко</i> Численное моделирование магнитопольевых эффектов в элементах полупроводниковых квантовых компьютеров.....	462
<i>В. Н. Мищенко</i> Моделирование из первых принципов свойств графена, модифицированного атомами водорода.....	467
<i>А. В. Мудрый, В. Д. Живулько, О. М. Бородавченко, А. В. Гацак, В. А. Зиновьев, Ж. В. Смагина, А. Ф. Зиновьева, А. В. Двуреченский</i> Фотолюминесценция наноструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge.....	471
<i>А. И. Мухаммад, П. И. Гайдук</i> Зависимость ИК-поглощения структуры Si/SiO ₂ /Si от уровня легирования Si -слоев.....	476
<i>А. А. Набережнов, Е. Ю. Королева, А. Ю. Молоков, А. А. Сысоева</i> Использование модификации интерфейса для управления свойствами сегнетоэлектрических наноконкомпозитов на основе нанопористых матриц.....	481

<i>А. В. Никитин, Р. А. Лановский, М. В. Бушинский, О. С. Мантыцкая, Н. В. Терешко, М. Н. Волочаев, Ю. С. Орлов, С. Н. Пастушонок</i> Получение термоэлектриков на основе титаната стронция.....	486
<i>А. Н. Олешкевич, В. Ю. Долматов, Т. М. Лапчук, Н. М. Лапчук</i> Отжиг парамагнитных дефектов в интервале температур 430–900 °С в образцах ДНА высокой степени очистки.....	490
<i>М. П. Патапович, Н. Х. Чинь, М. А. Малец, Н. А. Лапцевич</i> Изучение возможности напыления нанопленок олова с помощью сдвоенных лазерных импульсов.....	494
<i>Д. Г. Филипов, А. В. Рогачев, С. Ю. Чепкасов, К. А. Саховский</i> Влияние электромагнитной сепарации на поверхностную морфологию и структуру а-С покрытий.....	498
<i>Д. А. Подрябинкин, В. В. Мельникова, А. Л. Данилюк</i> Взаимосвязь электрофизических параметров транзисторной структуры с двумерным каналом.....	503
<i>Н. А. Поклонский, И. А. Галимский, А. Т. Власов, С. А. Вырко</i> Релятивистский электрический потенциал вблизи пары квазиодномерных проводников со стационарным током.....	509
<i>С. Л. Прокопьев, П. И. Гайдук</i> Формирование наноразмерных островков на поверхности монокристаллических слоев Si/SiGe при импульсном лазерном облучении.....	514
<i>М. В. Пузырёв, В. К. Гончаров, А. А. Горбачев</i> Физические процессы на подложке при различных ускоряющих потенциалах при осаждении нанопокрываний лазерно-плазменным методом.....	518
<i>И. И. Рушинова, О. С. Кабанова, А. Л. Толстик</i> Двумерная дифракционная решетка на основе бинарной ориентации нематического жидкого кристалла...	522
<i>А. П. Сайко, С. А. Маркевич</i> О работе одномолекулярного транзистора в бистабильном режиме.....	526
<i>Д. С. Тарасов, А. А. Луговский, А. Л. Гурский, Г. А. Гусаков, М. П. Самцов</i> Биозонд на основе комплексов ультрадисперсных алмазов с мероцианиновым красителем.....	530
<i>И. И. Ташлыкова-Бушкевич, И. А. Столяр</i> Диагностика тонкопленочных наноструктур системы Al-Fe/стекло методом сканирующей зондовой микроскопии.....	534
<i>Е. В. Телеш, Н. Д. Гутенко</i> Электрофизические характеристики наноразмерных пленок меди, полученных прямым осаждением из ионных пучков.....	540
<i>Е. В. Тимощенко, В. А. Юревич</i> Нелинейное отражение низкоразмерного суперкристалла квантовых точек.....	544
<i>Е. В. Тимощенко, В. А. Юревич, Ю. В. Юревич</i> Светомодуляционный эффект при отражении когерентного излучения планарным суперкристаллом квантовых точек.....	547

<i>О. Б. Томилин, Е. В. Родионова, Е. А. Родин</i> Влияние допирования углеродных нанотрубок ($n,0$) атомами азота на их эмиссионные свойства.....	550
<i>Л. С. Хорошко, А. В. Баглов, О. В. Королик</i> Наблюдение люминесценции ионов $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ в наноструктурированных перовскитных порошковых люминофорах...	556
<i>А. Н. Олешкевич, Н. М. Ланчук, Т. М. Ланчук, Munkhsetseg Sambuu , А. К. Сидорская</i> Сравнительный анализ результатов исследований природных полимеров (ископаемых углей) спектроскопическими методами ЭПР и КРС.....	560
<i>М. А. Ярмоленко, А. А. Рогачев, А. М. Михалко, А. В. Рогачев, С. А. Фролов</i> Осаждение нанокomпозиционных покрытий на основе полианилина электронно-лучевым диспергированием в условиях лазерного ассистирования.....	565
<i>М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, С. Е. Демьянов, А. В. Петров</i> Получение пленок ферромолибдата стронция-бария методом центрифугирования.....	570
<i>Э. М. Шпилевский, С. А. Филатов, А. Г. Солдатов, Г. Шилагарди</i> Фуллериды металлов как новый тип материалов электроники.....	575

**ВОПРОСЫ ПРЕПОДАВАНИЯ И ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И
НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ. СОЦИАЛЬНО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ
СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**

<i>V. Sobol, K. Yanushkevich, B. Korzun, S. I. Latushka, D. V. Karpinsky</i> Refraction of electromagnetic waves at the interface between isotropic and anisotropic media.....	580
<i>Н. И. Горбачук, М. С. Тиванов, С. А. Бересневич</i> Подготовка специалистов на физическом факультете БГУ по образовательным стандартам поколения 3+.....	585
<i>И. И. Азарко, Е. А. Храмова, С. В. Лобач, И. А. Карпович, Ю. В. Сидоренко</i> ЭПР- спектрометрия содержания никеля в проростках семян табака.....	591
<i>В. И. Головчук, М. Г. Лукашевич</i> Электрические, магнитные и гальваномагнитные свойства полимеров, имплантированных ионами переходных металлов, как эффективная база изучения спин-зависимых процессов электронного транспорта.....	594
<i>О. А. Гапоненко, Н. А. Поклонский, В. А. Самуйлов</i> Градоотводы Наркевича-Иодко и поиск дополнительных источников электрической энергии.....	599
<i>Э. З. Имамов, Р. А. Муминов, М. А. Аскарлов, Х. Н. Каримов</i> Электрические свойства солнечного элемента.....	608
<i>Р. А. Аметов</i> Значение проверочных вопросов и задач в преподавании физики полупроводников студентам высшего образования.....	612
<i>А. А. Сатторов</i> Новые учебные приборы, демонстрирующие физические возможности фотоэлементов.....	615
<i>И. И. Ташлыкова-Бушкевич, А. Ю. Бобрик, А. В. Кисель, С. С. Лапина, К. П. Кузьмицкая, М. В. Кондратюк, Я. Г. Баршевич, А. А. Белецкая</i> Практические аспекты и методические приемы обучения физике с использованием проблемно-эвристического и steam-подходов.....	620

Научное издание

*Вузовская наука, промышленность,
международное сотрудничество*

**МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ
СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**

**Материалы
X Международной научной конференции**

Минск, 12–14 октября 2022 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 06.12.2022. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 51,60. Уч.-изд. л. 46,88.
Тираж 40 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