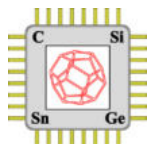


БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



ВУЗОВСКАЯ НАУКА, ПРОМЫШЛЕННОСТЬ,
МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Материалы
XI Международной научной конференции

Минск, 16–18 октября 2024 г.

Научное электронное издание

Минск, БГУ, 2025

ISBN 978-985-881-739-8

© БГУ, 2025

УДК 621.38(06)
ББК 32.85я431

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*;
доктор физико-математических наук, профессор *П. Жуковский*;
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 *С. А. Вырко*;
Т. М. Лапчук; 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 [Электронный ресурс] :
материалы XI Междунар. науч. конф., Минск, 16–18 окт. 2024 г. / Белорус. гос. ун-т ;
редкол.: В. Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2025. – (Вузовская наука, про-
мышленность, международное сотрудничество). – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). –
ISBN 978-985-881-739-8.

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

Издание адресуется научным, педагогическим и инженерно-техническим работни-
кам, деятельность которых связана с исследованием и созданием новых материалов, тех-
нологий опто-, микро- и наноэлектроники, а также будет полезно аспирантам, магистран-
там и студентам физических специальностей.

Минимальные системные требования:

PC, Pentium 4 или выше; RAM 1 Гб; Windows XP/7/10; Adobe Acrobat.

Оригинал-макет подготовлен в программе Microsoft Word

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *А. Н. Олешкевич*

Дизайн обложки *С. Н. Егоровой*

Компьютерная верстка *Т. М. Лапчук, А. Н. Олешкевич*

Подписано к использованию 07.02.2025. Объем 42 МБ

Белорусский государственный университет.

Управление редакционно-издательской работы.

Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Телефон: (017) 259-70-70

e-mail: urir@bsu.by

<http://elib.bsu.by>

НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ПОКЛОНСКИЙ, ПОЗДРАВЛЕНИЯ ЮБИЛЯРУ

Коллектив кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники

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

Представлены краткие биографические сведения и основные достижения Поклонского Николая Александровича, профессора кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники, доктора физико-математических наук, заслуженного работника БГУ, заслуженного деятеля науки Республики Беларусь, члена-корреспондента Национальной академии наук Беларуси, иностранного члена Российской академии наук.

Ключевые слова: Поклонский Николай Александрович; научная биография.

POKLONSKI NIKOLAI ALEKSANDROVICH, CONGRATULATIONS TO THE ANNIVERSARY CELEBRANT

The staff of the Department of Physics of Semiconductors and Nanoelectronics

*Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: semicon@bsu.by*

Brief biographical information and main achievements of Nikolai Aleksandrovich Poklonski, Professor of the Department of Physics of Semiconductors and Nanoelectronics, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Honored Worker of BSU, Honored Scientist of the Republic of Belarus, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Foreign Member of the Russian Academy of Sciences.

Key words: Poklonski Nikolai Aleksandrovich; scientific biography.

Николаю Александровичу Поклонскому, профессору кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники БГУ, доктору физико-математических наук, профессору, заслуженному работнику БГУ, заслуженному деятелю науки Республики Беларусь, члену-корреспонденту Национальной академии наук Беларуси, иностранному члену Российской академии наук исполнилось 75 лет.

Н. А. Поклонский родился 14 августа 1949 г. в д. Городок Узденского района Минской области в семье ветерана Великой отечественной войны. В 1971 г. окончил физический факультет Белорусского государственного университета, специализация «Физика полупроводников и диэлектриков». После окончания университета работал в Институте прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко при БГУ. С 1973 г. по 1976 г. обучался в очной аспирантуре БГУ. В 1982 г. им защищена кандидатская диссертация, а в 2002 г. – докторская. На долгом и плодотворном пути в науке наставниками юбиляра были В. Д. Ткачев, В. Ф. Стельмах, И. З. Рутковский и В. П. Доброго.

С 1993 г. – доцент, с 2002 г. – профессор кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета. Н. А. Поклонскому в 1987 г. присвоено ученое звание старшего научного сотрудника, в 1997 г. – доцента, в 2003 г. – профессора.

С 1986 г. работу в Институте прикладных физических проблем совмещал с чтением лекций в БГУ.

Являясь одним из самых авторитетных в Беларуси специалистов в области физики и электроники полупроводниковых систем, Н. А. Поклонский продолжает активную творческую научную и преподавательскую деятельность. За прошедшие годы им создана квантовая теория прыжковой электрической проводимости по атомам примесей в кристаллической матрице; предложена схема термоэлектрического генератора в условиях прыжковой миграции электронов по дефектам; при лабораторных условиях установлено ферромагнитное упорядочение электронных спинов радиационных дефектов в алмазах; обнаружено инвертирование сигнала электронного спинового резонанса атомов азота как примесей замещения в синтетических алмазах, что открывает путь к созданию полупроводниковых мазеров; обобщена теорема Рамо–Шокли на случай последовательной RCL-цепи детектора заряженных частиц; установлено, что квадратичное по затухающему току электрическое поле контура «сверхпроводящая катушка – резистор» возникает вследствие электрической поляризации резистора; впервые зарегистрированы в тонких пленках поликристаллического кремния инфранизкочастотные автоколебания тока (от единиц до десятков герц) и выявлен импеданс индуктивного типа в кремниевых p – n -диодах с дельта-слоем радиационных дефектов в двойном электрическом слое; открыто явление поглощения микроволнового электромагнитного излучения левитирующими над поверхностью природного алмаза электронами при межзонном фотовозбуждении алмаза; предложены новая светоизлучательная двумерная полупроводниковая гетероструктура и новый решеточный метаматериал из рулонов графен/нитрид бора и углеродных нанотрубок с отрицательным показателем преломления электромагнитных волн; выдвинута концепция нанодинамометра на основе двухслойного графена с электрической проводимостью между монослоями и выполнен расчет его параметров; методами теории групп показано, что из одного листа графена возможно формирование только восьми сплошных воронок для целей нанолитографии; предложена и методами квантовой термодинамики рассчитана схема получения ОН-радикалов и молекул водорода из потока паров воды между двумя искривленными листами графена; выдвинута концепция электрического переключателя на основе стопки воронкообразных макромолекул и рассчитаны его параметры методами квантовой электромеханики; предложена схема индуктона для сжатия импульсов тока в квантовых ветвях электрических цепей; предсказано, что электрическое сопротивление наполненной атомами калия одностенной углеродной нанотрубки ступенчатым образом увеличивается при увеличении ее диаметра; предложен и методами квантовой магнетомеханики рассчитан геркон из наполненных магнитными эндофуллеренами углеродных нанотрубок; предложен квантовый электрический конденсатор из двух листов графена, разделенных монослоем из атомов аргона; спроектирована и изготовлена пылезасищенная схема датчика влажности на основе пористого диоксида кремния со следами водорастворимой соли в порах; запатентована технология и изготовлена линейка резисторов из алмазоподобной пленки; предложен новый тип термоэлектрического генератора и конденсатора с прыжковой электропроводностью рабочего вещества для целей биомедицины; разработана, изготовлена и запатентована ячейка памяти на новом типе биполярного транзистора.

Результаты исследований Н. А. Поклонского внедрены в ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», НИЦ «Курчатовский институт» и ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ».

Н. А. Поклонским опубликовано более 215 статей в рецензируемых научных журналах, 5 монографий, 9 учебных пособий, получено 6 патентов. Под его редакцией изданы том 2 – «Физика. Математика». Минск: Беларус. Энцыкл. імя П. Броўкі, 2010. – 600 с., том 4 – «Мир техники». Минск: Беларус. Энцыкл. імя П. Броўкі, 2012. – 712 с. и том 6 — «Химия. Биология». Минск: Беларус. Энцыкл. імя П. Броўкі, 2016. – 456 с. «12-ти томной Энциклопедии для школьников и студентов».

Важнейшим итогом деятельности Н. А. Поклонского является развитие научной школы физики полупроводников. Под его руководством защищено 8 диссертаций на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, выполненных: А. И. Сягло, Н. И. Горбачуком, С. А. Вырко, Самбуу Мунхцэцэг, С. В. Шпаковским, Нгуен Нгок Хиеу, А. И. Ковалевым, А. Н. Деревяго.

Н. А. Поклонский вносит весомый вклад в организацию научной и педагогической деятельности в Республике Беларусь. Он является председателем экспертного совета № 1 Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь (Физика), членом бюро Государственного экспертного совета № 1 «Естественные науки», заместителем председателя секции Белорусского фонда фундаментальных исследований по физике, математике и информатике, заместителем председателя правления Белорусского физического общества, членом редколлегии трех журналов: «Журнал прикладной спектроскопии», «Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-математических наук», «Журнал технической физики» Российской академии наук. Делегат двух съездов ученых Республики Беларусь (2007, 2017 гг.).

Он награжден Почетной грамотой Министерства образования Республики Беларусь (2004 г.), Почетными грамотами Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь (2008, 2016 гг.). Н. А. Поклонский является лауреатом премии им. А. Н. Севченко Белорусского государственного университета (2008 г.). Ему присвоено звание «Заслуженный работник Белорусского государственного университета» (2012 г.).

Научные труды Н. А. Поклонского получили мировое признание. Он избран почетным доктором Монгольского национального университета (2012 г.), иностранным членом Российской академии наук (2022 г.), почетным членом Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН (2023 г.).

На высшем государственном уровне заслуги юбиляра в 2014 г. отмечены медалью «За трудовые заслуги». В 2021 г. Н. А. Поклонскому присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки Республики Беларусь».

Благодаря профессионализму, активной жизненной позиции, оптимизму Н. А. Поклонский пользуется заслуженным авторитетом у студентов и коллег. Максимально предан науке и активно популяризирует физику: выступает с лекциями в Лицее БГУ, на Международных Зимних школах по физике полупроводников в Санкт-Петербурге, Минском планетарии и на телевидении. Всегда искренен и доброжелателен в общении.

Коллеги, ученики и друзья сердечно поздравляют Николая Александровича с юбилеем и желают ему вдохновения в исследованиях и преподавании на благо Республики Беларусь.

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

MIGRATION OF IMPURITY Ni ATOMIC CLUSTERS IN Si LATTICE

B. K. Ismaylov¹, Z. N. Zikrillayev², K. A. Ismailov¹,
Z. T. Kenzhaev², S. A. Saparov¹

¹⁾ Karakalpak State University, St. Ch. Abdirov 1, 230112 Nukus, Karakalpakstan, Uzbekistan,
e-mail: i.bairam@bk.ru

²⁾ Tashkent State Technical University, St. University 2, 2100095, Tashkent, Uzbekistan,
e-mail: bahazeb@yandex.com

Corresponding author: B. K. Ismaylov (i.bairam@bk.ru)

New physical phenomenon, the migration of clusters of impurity nickel atoms in silicon, has been discovered. It was shown that clusters move in the silicon lattice with a high diffusion coefficient ($D_{\text{Ni}} \sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ at $T = 800^\circ\text{C}$). The composition of the clusters is determined, its structure and diffusion mechanism are proposed. It was shown that it is possible to control the state of clusters in the crystal lattice, thus, to obtain semiconductor materials of a new type with unique functional capabilities, using the process of migration of clusters of impurity nickel atoms.

Key words: diffusion; cluster migration; structure; composition; silicon.

INTRODUCTION

The formation of clusters of impurity atoms in the crystal lattice of semiconductor materials is of great interest. The formation of nanoclusters with controllable parameters in the lattice of semiconductor materials can serve as the basis for the technology of creating and obtaining a volumetric nanostructured semiconductor material. The properties and functionality of such materials have not yet been sufficiently studied. Therefore, the formation and control of the state of clusters of impurity atoms in silicon is of great practical and scientific interest. In this regard, nickel atoms are of particular interest. This is due to a fairly high solubility ($N \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) and a large diffusion coefficient ($D_{\text{Ni}} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ at $T = 1250^\circ\text{C}$), as well as the formation of mainly a solid solution embedded in the lattice of silicon [1]. The formation of clusters of nickel atoms in silicon and the effect of the doping conditions, the cooling rate, and the additional annealing temperature on the state of the clusters were studied in [2]. However, this raises a very important question related to their movement, i.e. diffusion of clusters in the lattice. This question is not only of scientific, but also of very great practical interest, from the point of view of creating a fundamentally new class of photonic materials and materials with a superlattice. This paper presents a number of new, original experimental results on the diffusion of clusters of nickel atoms in silicon.

TECHNOLOGY AND RESEARCH METHODS

Samples of *p*-type monocrystalline silicon with resistivity $\rho = 1 \Omega \cdot \text{cm}$ and orientation (111), oxygen content $N_{\text{O}_2} \sim (4-6) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and dislocation density $S \leq 10^3 \text{ cm}^{-2}$, were alloyed from a thin metallic layer of nickel in vacuum on the surface of silicon samples [3].

Diffusion of nickel was carried out both in evacuated ampoules and in air at $T = 1200-1250^\circ\text{C}$, for $t = 60-40$ minutes. After diffusion, the samples were ground off from all sides by $50 \mu\text{m}$ in order to study the clusters in the bulk of the crystal. The electrophysical properties of the samples were studied by the Hall effect method. The results of the study showed that the parameters of the initial material remained practically unchanged. This shows that the concentration of electroactive nickel atoms is not more than $4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, and the main dissolved part of the atoms in the lattice is in an electrically neutral state, which is confirmed by the results of. After polishing the surface of the samples, the state of the clusters was investigated using an INFRAM-I infrared microscope. To make sure that the formation of clusters occurs throughout the entire volume of the crystal, the samples were subjected to stepwise grinding. From the surface of the crystal, $5 \mu\text{m}$ and up to half the thickness of the crystal were ground off, and each time the samples were polished again and examined under a microscope.

RESULTS AND DISCUSSION

As the results of IR microscopic studies have shown, uniformly distributed dark dots with a size $d = 2-5 \mu\text{m}$ are observed in all samples (Fig. 1, *a*). It was found by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) that these dark dots are indeed clusters of nickel atoms.

Then the samples with clusters of nickel atoms were subjected to sequential thermal annealing for 1 hour at $T = 700, 800, 900, 1000^\circ\text{C}$. After each stage of thermal annealing, the state of the clusters was examined with an IR microscope.

Interesting results were found at $T = 800^\circ\text{C}$. In this case, the ordering of the clusters takes place in a clearly defined direction, and this process ends with the formation of cluster chains with a length of $40-45 \mu\text{m}$, consisting of numerous clusters (Fig. 1, *b*). The remaining parts of the crystal, as can be seen from (Fig. 1, *b*.) become completely transparent, that is, there are practically no clusters in this region of the sample.

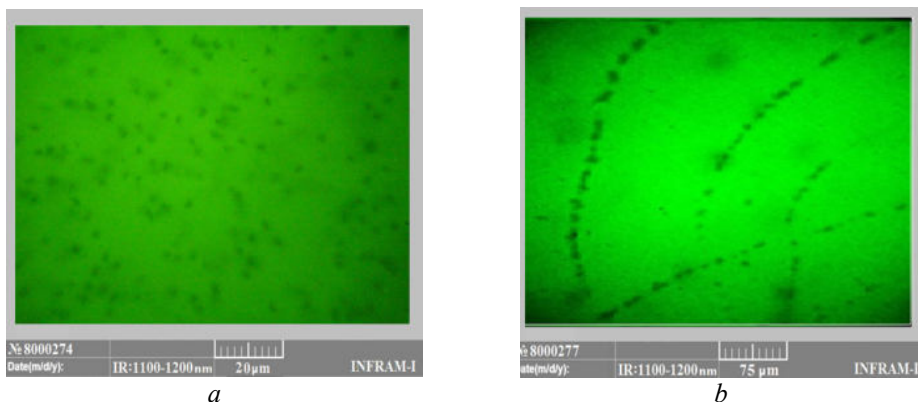


Fig. 1. Clusters of nickel atoms in silicon: *a* – dark dots with a size $d = 2-5 \mu\text{m}$; *b* – the formation of cluster chains with a length of $40-45 \mu\text{m}$ (thermal annealing for 1 hour at $T = 800^\circ\text{C}$)

These data show that during heat treatment in the temperature range $T = 700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$, the clusters are ordered. This phenomenon cannot be explained without the displacement of the clusters from their initial states, i.e. their diffusion in the lattice.

Thus, a very interesting and new phenomenon is observed – the diffusion of clusters, which makes it possible to control their state in the silicon crystal lattice. The diffusion coefficient of the clusters was calculated, taking into account their density ($S \sim 10^6\text{ cm}^2$) and the distance between them. Then, at a given temperature, the diffusion coefficient of the cluster is $D_{\text{Ni}} \approx 1.1 \cdot 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$, although this value is almost 1.5–2 orders of magnitude less than the diffusion coefficient of nickel atoms at a temperature of $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, it shows that clusters of nickel atoms diffuse with an anomalously high diffusion coefficient.

To elucidate the mechanism of diffusion of clusters of nickel atoms, it was necessary to determine the composition of the clusters. The composition of such clusters was determined by energy dispersive X-ray spectroscopy EDS (Fig. 2).

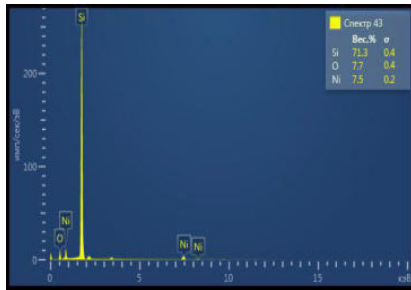


Fig. 2. Composition of clusters of impurity nickel atoms, obtained using energy dispersive X-ray spectroscopy EDS

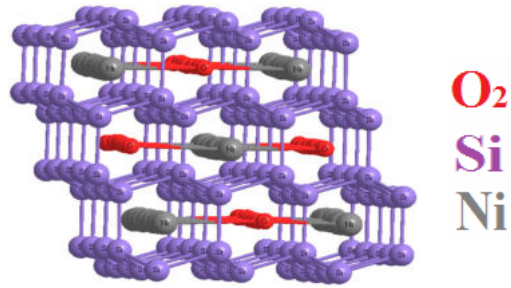


Fig. 3. Sublattice of a cluster of nickel atoms in the silicon lattice

As shown by the results of the study, such clusters contain $\text{Ni} \rightarrow 7\text{--}8\%$, $\text{O}_2 \rightarrow 8\%$, $\text{Si} \rightarrow 71\text{--}72\%$. This means that the cluster is a piece of silicon enriched in nickel and oxygen atoms. Therefore, it can be assumed that during the formation of clusters, the crystal structure of silicon is not significantly destroyed during the formation of a cluster. The cluster consists of interstitial nickel and oxygen atoms, which form a sublattice in the silicon lattice with a specific structure. This makes it possible to explain the diffusion of clusters of nickel atoms with such a large diffusion coefficient. Since nickel atoms are bonded to oxygen atoms in clusters being in interstitial positions in the lattice, all cluster atoms move synchronously under the action of external forces (temperature). This makes it possible not only to provide a thermodynamically more favorable state of clusters in the silicon lattice, but also provides a low free energy, i.e. the most favorable state of the system. This is evidenced by the appearing peaks on the X-ray diffraction pattern, which indicate that the region around the cluster of nickel atoms has a crystalline structure (Fig. 2).

According to the proposed structure, the clusters were modeled in the Avagadro and Chem-3 Dvisualiser programs, where the 3D structure of the cluster formed in the silicon sublattice was investigated. At the same time, based on the calculation, the distances between interstitial atoms inside the cluster ($R_{\text{O-Ni}} \sim 4\text{ \AA}$, $(R_{\text{O-O}}) \sim 4.56\text{ \AA}$, $(R_{\text{Ni-Ni}}) \sim 4.56\text{ \AA}$, $(R_{\text{Si-Si}}) \sim 2.34\text{ \AA}$, $(R_{\text{Ni-Si}}) \sim 5\text{ \AA}$. This model of clusters is not only in good agreement with the experimental results obtained, but also explains the diffusion of clusters of nickel atoms in silicon.

Thus, the experimental results obtained, as well as the proposed physical model of the structure of a cluster of nickel atoms, show that not only a new physical phenomenon has been discovered - the diffusion of clusters of impurity atoms in semiconductors, but also the possibility of controlling the state of clusters in semiconductors. This makes it possible to create a new class of photonic materials with bulk superlattices based on semiconductors with ordered clusters, which has unique functional capabilities for creating a new generation of optoelectronic, nanoelectronic, photoelectric devices and sensors of physical quantities. A more comprehensive study of their physical properties can open a number of new physical phenomena that do not exist not only in doped semiconductor materials, but also in semiconductors with clusters of impurity atoms.

REFERENCES

1. Lindroos, Jeanette & Fenning, David P. / Nickel: A very fast diffuser in silicon // Journal of Applied Physics. -2013. - P.7.0021-8979 (printed). DOI: 10.1063/1.4807799.
2. Bakhadyrkhanov M.K. Ismailov K.A. Ismaylov B.K. / Clusters of nickel atoms and controlling their state in silicon lattice // SPQEO. - 2018. - V. 21. N 4. - P. 300–304.
3. Bakhadyrkhanov M.K. Ismaylov B.K. Tachilin S.A. Ismailov K.A. Zikrillaev N.F. / Influence of electrically neutral nickel atoms // SPQEO. - 2020. - V. 23. N 4. - P. 361-365.

OPTICAL ACTIVITY IN Mn DOPED As₂S₃ GLASSES

V. V. Zalamai, A. V. Tiron

*National Center for Materials Study and Testing, Technical University of Moldova, Bv. Stefan cel Mare
168, Chisinau MD-2004, Republic of Moldova
Corresponding author: V.V. Zalamai (victor.zalamai@cnstm.utm.md)*

Spectral dependences of transmittance (T) and wavelength modulated transmittance ($\Delta T/\Delta\lambda$) of As₂S₃ layers doped by manganese (Mn) of different concentrations (0–0.5%) were investigated at temperatures from 10 K to 300 K. Photoluminescence bands at 1.762 eV, 2.107 eV and 2.282 eV due to transition $^4A_{2g}(^4F) \rightarrow ^4E_g(^2G)$, $4T_{1g}(^4G) \rightarrow ^6A_{1g}(^4F)$ and $^4T_{2g} \rightarrow ^6A_{1g}$ of Mn ions, respectively were observed at argon laser excitation. On the luminescence spectra the absorption bands of electron transitions $^6A_{1g}(^4F) \rightarrow ^4T_{1g}(^4G)$ were recognized. The magnitude of refractive index (n) of Mn (0.1 % and 0.5 %) ions doped As₂S₃ layers in low-energy range (1.6–1.9 eV) does not change at temperature decreasing from 300 to 10 K.

Key words: chalcogenide glasses; optical spectroscopy; manganese doping; refractive index; interference spectra.

INTRODUCTION

Chalcogenide glass-like materials attracts an attention of researchers and used as optoelectronics elements in the systems of analytical remote IR spectroscopy and as well as in telecommunications and nonlinear-optics [1]. The glasses activated by transition metal manganese were investigated as phosphors. Manganese ions incorporated in the glass matrix lead to the changes in optical properties and photoluminescence (PL) of material. The self-to-shell emission of manganese ions (especially divalent ion) has a practical interest due to Mn²⁺ ions are the most effective electroluminescent impurity in glasses [1, 2].

For receiving information about impurity ions behavior in a glass structure the corresponding changes of embedded optical characteristics were investigated by methods of Raman and infrared spectroscopies, edge absorption and x-ray spectroscopy [3–6]. In the region of fundamental absorption the incorporated impurities strongly affect the slope and the magnitude of the weak absorption tail. The impurities incorporated in glass matrix depress some lines attributed to matrix defects. This indicates the interaction of activators with the glass matrix. In this case, the maximums near the absorption edge may shift to the short-wavelength region (Dy, Sm) or to the long-wavelength region (Mn) [2, 5].

Manganese ions embedded in a glass matrix are luminescence centers and can have various valences (from +2 to +4). These materials possess well pronounced emitting characteristics from blue to red spectral range (depending on the charge state). In some glasses (borate) the both charge states Mn^{3+} and Mn^{2+} can be simultaneously [7, 8]. In silicate and germanate glasses, the manganese ion have the charge state +2 and situates in octahedral or tetrahedral environment [9]. The Mn^{2+} and Mn^{4+} ions have been identified as activators of luminescence. An investigation of x-ray stimulated oxidation of Mn^{2+} ions in phosphate glasses shows that Mn^{2+} ions plays the role of a sensitizing additive [10]. The Mn^{2+} ions practically do not dye glass in the visible spectral range but the Mn^{3+} ions impart the violet color to the irradiated glass due to the emerging absorption band of the Mn^{3+} ions in the green region of the spectrum [8]. The study of Mn^{2+} ion local environment in various structures is the subject of a significant number of papers [10–17]. This is due to the fact that the Mn^{2+} ions have an intense electron paramagnetic resonance signal and are easily detected in a glass matrix.

In the present work optical properties, edge absorption (transmission), photoluminescence and spectral dependences of refractive indices of glassy As_2S_3 doped with manganese ions were studied. The changing of above-mentioned properties was investigated at temperature range 300–10 K and at different concentration of manganese impurity.

EXPERIMENTAL METHODS

The bulk chalcogenide As_2S_3 glasses were made from initial elements of arsenic and sulfur (5N purity) by traditional melting method with quenching. The adding of transition metal impurity (Mn) into mixture of initial components was used for receiving of doped crystals. The synthesis process taken place in the quartz ampoules vacuumed to 10^{-4} – 10^{-5} Torr and deposited into the horizontal or vertical furnaces with vibrational and rotational mechanisms. Depending on glass composition the synthesis temperatures varied from 700 °C to 1100 °C and the synthesis duration was from 24 to 70 hours. After the synthesis the ampoule with liquid compound was quickly cooled (hardening) in air, in cold water or in liquid nitrogen. The nominal concentration of manganese ions was in the limits 0.01–0.5%. The color of received glasses varied from yellow-red (for undoped As_2S_3) to black (for As_2S_3 glass doped with Mn). Thin films of glasses with different thicknesses were made by vacuum deposition on glass substrates.

Absorption (transmission) and wavelength modulated transmission spectra were measured on MDR-2 spectrometer with linear dispersion 7 Å/mm and aperture 1:2. The low temperature spectra were measured in LTS-22 C 330 optical cryogenic system. Photoluminescence spectra were registered by double large-aperture spectrometer SDL-1 (aperture 1:2 and linear dispersion 7 Å/mm). The input and output slits of monochromators do not exceeded 70 μm i.e. the measurements resolution was ~ 0.5 meV. All optical spectra measurement systems are computerized.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

It is known that intracenter emission from the rare-earth ions levels in materials (glasses), especially divalent manganese, is of practical interest because manganese ions are the most efficient electroluminescent impurity [16]. Especially successful is the use of manganese ions with other rare-earth elements. According Ref. [2] absorption bands of manganese ions are observed at 393, 400 and 413 nm and it can be attributed to next electron transitions $6A_1(^6S) \rightarrow ^4T_2(^4D)$, $6A_1(^6S) \rightarrow ^4E(^4G)$ and $6A_1(^6S) \rightarrow ^4T_2(^4G)$, respective. The absorption of Mn^{2+} ions in the region of 450–465 nm is absent, therefore for luminescent properties; ions of other rare-earth elements are introduced into the system, for example, Eu^{3+} with an absorption band at 465 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$). The excitation of such system by light of wavelength range 450–465 nm is possible due to energy transfer from europium level $^5D_2$ to manganese level $^4T_2(^4G)$. This indicates that there is an exchange of electrons between the levels of different rare-earth ions.

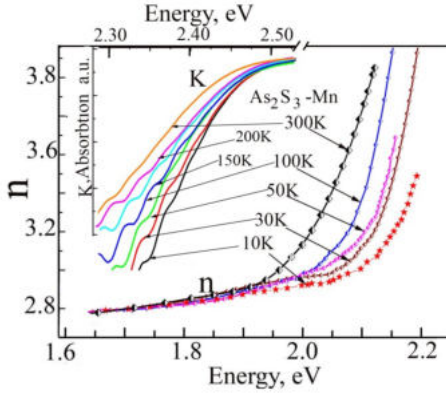


Fig. 1. Spectral dependences of absorption coefficient (K) and of refractive index (n) of As_2S_3 glass doped with Mn of 0.5% concentration measured at different temperatures

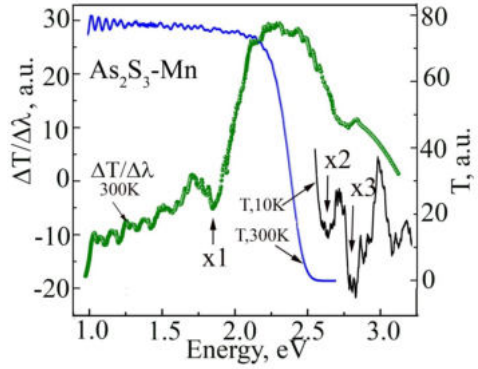


Fig. 2. Spectral dependences of transmission coefficient (T) and of wavelength modulated transmission ($\Delta T/\Delta\lambda$) of As_2S_3 glasses doped with manganese of 0.5% concentration measured at temperatures 300 K and 10 K

With temperature decreasing the edge absorption spectra are changes as one can see in the insert of Figure 1. These spectra were measured for thin layers of As_2S_3 doped by 0.5 % Mn. At low energies in these spectra the slope of the absorption curves changes with temperature. The slope of the curves becomes minimal at temperature 10 K. At energies $E < 2.3$ eV the absorption curve is shifted toward higher energies when temperature decreasing. The same behavior takes place and for the spectral dependences of refractive index. In the energy range $E > 2.3$ eV the absorption graphs tend to energy of 2.5 eV, Fig. 1. Absorption magnitude in this region is formed by the electron transitions between manganese ions levels.

A weak feature x1 at energy 1.776 eV is observed in wavelength modulated transmission spectra in long-wavelength range (see Fig. 2). We believe that electrons transitions from levels $^4A_{2g}(^4F) \rightarrow ^4E_g(^2G)$ of Mn^{4+} ions (1.764–1.778 eV [20]) are appeared in this region. At energies $E > 2.5$ eV some features x2 (2.61 eV), x3 (2.76 eV) and x4 (3.15 eV),

x5 (3.31 eV) and x6 (3.5 eV), fig. 3 were observed in the wavelength modulated transmission spectra.

The maximum x2 observed at energy 2.61 eV is more probably attributed to the absorption by electron transitions from levels ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(G)$ of Mn^{2+} ions (2.395 eV, [12]). Transitions ${}^4A_2g({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ of Mn^{4+} ions (2.413 eV [20]) are also observed in the same spectral range. The maximum x3 (2.76 eV) is believed to be due to electronic transitions from the ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(G)$ Mn^{2+} ions levels (2.799 eV, [13]) or ${}^4A_2g({}^4F) \rightarrow {}^2T_{2g}({}^2G)$ transitions of Mn^{4+} ions (2.761 eV [20]).

According data of Ref. [11] the most intensive absorption band of manganese with maximum around 405 nm (3.06 eV) is a superposition of bands of the next energy transitions ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$, ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow E({}^4G)$ and ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$. Observed absorption band x4 (3.15 eV, fig. 3) is more probably associated with transitions ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4AE_2({}^4D)$ of Mn^{2+} ions (3.141 eV [16]). The maximum x5 at energy 3.31 eV is due to the transitions ${}^4A_2g({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ Mn^{4+} ions (3.308 eV) and x6 by transitions ${}^4A_2g({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ (3.498 eV) [20].

CONCLUSIONS

When photons with an energy range of 2.65–2.89 eV (argon laser lines) are absorbed, an excitation mechanism is realized, the transition of electrons from ${}^4A_{1g}({}^4F)$ to ${}^4T_{2g}({}^4G)$ levels (Mn^{2+} ions) or from ${}^4A_{2g}({}^4F)$ to ${}^4T_{2g}({}^4G)$ (Mn^{4+} ions). Charge carriers migrate nonradiatively between ion levels. The recombination of electrons from ${}^4T_{2g}({}^4G)$ to ${}^4A_{2g}({}^4F)$ or to ${}^6A_{1g}({}^4F)$ levels appears as a luminescence band at 2.282 eV. At energies of 2.127 eV, a weaker luminescence band associated with transitions ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^4F)$ is observed. At energies of 2.192 eV, a narrow dip (absorption band) is detected on the contour of a wide band of luminescence spectra. This feature is associated with an absorption of emitted energy (photoluminescence) by electron transitions between levels ${}^6A_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$.

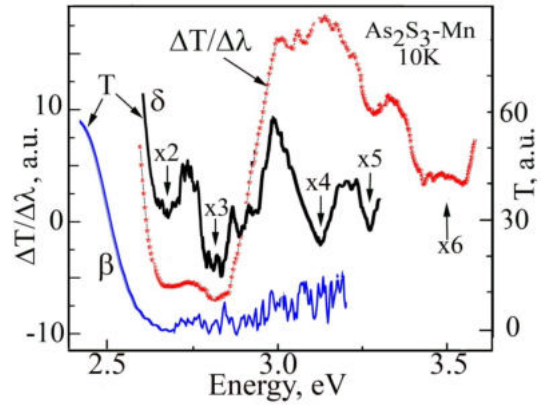


Fig. 3. Transmission (T) and of wavelength modulated transmission ($\Delta T/\Delta\lambda$) spectra of As_2S_3 layers ($d = 1.5 \mu m$, curve β) and nanolayers ($d = 350 nm$, curve δ) doped with Mn of 0.5 % concentration measured at 10 K

REFERENCES

1. E.M. Dianov, M.Yu. Petrov, V.G. Plotnichenko, V.K. Sysoev, Estimation of the minimum possible optical loss in chalcogenide glasses. *Quantum Electron.* 9(4). (1982) 798.
2. V.F. Aguekian, Intracenter transitions of iron group ions in semiconductor matrices of II - VI type. *Physics of the Solid State* 44(11) (2002) 1921–1939.
3. K. Tanaka, T. Gotoh, N. Yoshida, S. Nonomura, Photothermal deflection spectroscopy of chalcogenide glasses, *Journal of Applied Physics* 91(1) (2002) 125–128.
4. G.C. Righini, M. Ferrari, Photoluminescence of rare-earth-doped glasses, *La Rivista del Nuovo Cimento* 28(12) (2005) 53.
5. Simas Šakirzanovas, Novel $\text{Sm}^{2+/3+}$ Phosphors as Luminescence Converters for Near UV Radiation, Doctoral Thesis, Physical Sciences, Chemistry (03 P), Vilnius (2011) 112.
6. J.M.P. Almeida, C. Lu, C.R. Mendonca and C.B. Arnold, Single-step synthesis of silver sulfide nanocrystals in arsenic trisulfide, *Optical Materials Express*, 5(8) (2015) 241289.
7. S. Lee, M.-T. Trinh, J.-R. Nam, K.-S. Lim, M. Lee, E. Kim, Laser-induced defect centers and valence state change of Mn ions in sodium borate glasses, *J. Lumin.* 122-123 (2007) 142–145.
8. G.V. Rao, P.Y. Reddy, N. Veeraiah, Thermoluminescence studies on $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses doped with manganese ions, *Mater. Lett.* 57 (2002) 403–408.
9. A. Van Die, A.C.H.I. Leenaers, W.F.V.J. Der Weg, Germanate glasses as hosts for luminescence of Mn^{2+} and Cr^{3+} , *Non-Cryst. Solids.* 99 (1988) 32–44.
10. A. Murali, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao Allowed and forbidden hyperfine structure of Mn^{2+} ions in sodium tetraborate glasses – an EPR and optical study, *Physica B.* 358 (2005) 19–26.
11. V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, D.-K. Kima, EPR and luminescence properties of combustion synthesized $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Mn}$ phosphors, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 43–51.
12. R.W.A. Franco, J.F. Lim, C.J. Magon, J.P. Donoso, Y. Messadde, Magnetic resonance study of the crystallization behavior of InF_3 -based glasses doped with Cu^{2+} , Mn^{2+} and Gd^{3+} , *J. Non-Cryst. Solids.* 352 (2006) 3414–3422.
13. P.E. Menassa, D.J. Simkin, Spectroscopic investigations of Mn^{2+} in sodium borosilicate glasses, *J. Lumin.* 35 (1986) 223–233.
14. I. Bratu, I. Ardelean, A. Barbu, V. Mih, D. Maniu, G. Botezan, Spectroscopic investigation of some lead phosphate oxide glasses containing manganese ions, *J. Molec. Struct.* 482–483 (1999) 689–692.
15. R.V.S.S.N. Ravikumar, K. Ikeda, A.V. Chandrasekhar, Y.P. Reddy, P.S. Rao, J. Yamauchi Ravikumar, Site symmetry of Mn(II) and Co(II) in zinc phosphate glass, *J. Phys. Chem. Solids.* 64 (2003) 2433–2436.
16. D.L. Griscom, R.E. Griscom, Paramagnetic Resonance of Mn^{2+} in Glasses and Compounds of the Lithium Borate System, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2711–2722.
17. C. Sumalatha, B. Sreedhar, M. Yamazaki, T. Takeuchi, K. Mori, K. Kojima, ESR and optical absorption studies of Mn^{2+} ions doped silica and germania gels, *J. Non-Cryst. Solids.* 203 (1996) 84–87.
18. N.F. Mott and E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials* Clarendon Press: Oxford Univ. Press, Oxford, 1971; 437 pp.
19. H. Sobotta, V. Riede, Bestimmung der optischen Konstanten aus Reflexions- und Durchlassigkeitsmessungen im fernen Infrarot am Beispiel des $n\text{-GaAs}$, *Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math.-Naturwiss. R.*, 20 (1971) 147. [in German].
20. M. Srivastava, Mikhail G. Brik, Samuel J. Camardello, Holly A. Comanzo, and Florencio Garcia-Santamaria, Optical Spectroscopy and Crystal Field Studies of the Mn^{4+} Ion (3d3) in the Double Perovskite NaLaMgTeO_6 *Z. Naturforsch.* 2014, 69b, 141–149.

ПОГЛОЩЕНИЕ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРЕМНИИ С ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПОДЗОНОЙ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ СЕЛЕНОМ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКОЙ

Ван Тин¹, Ф. Ф. Комаров², И. Н. Пархоменко¹,
О. В. Мильчанин², Ю. В. Харлович²

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

²⁾ Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова 7,
220045, Минск, Беларусь, e-mail: komarovf@bsu.by

Кремниевые пластины были имплантированы ионами $^{80}\text{Se}^+$ с энергией 140 кэВ флюенсом $3,1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (Se (0,75 %)/Si) и $6,1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (Se (1,5 %)/Si), а затем облучены импульсом рубинового лазера с плотностью энергии 2,0 Дж/см². Состав приповерхностной области слоев, гипердопированных Se, был определен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Распределение концентрации имплантированного Se по глубине изучено методом обратного резерфордского рассеяния ионов He^+ . Результаты сканирующей туннельной спектроскопии свидетельствуют, что импульсный лазерный отжиг приводит к образованию примесной подзоны в запрещенной зоне Si, наличие которой обуславливает появлению широкой полосы поглощения в спектральном диапазоне 1,1–5,0 мкм.

Ключевые слова: кремний; ионная имплантация; гипердопирование Se; пассивация поверхности; лазерный отжиг; ИК-поглощение.

SUB-BAND GAP INFRARED ABSORPTION IN SILICON IMPLANTED BY SELENIUM WITH SUBSEQUENT PULSE LASER TREATMENT

Ting Wang¹, F. F. Komarov², I. N. Parkhomenko¹,
O. V. Milchanin², Yu. V. Kharlovich²

¹⁾ Belarusian State University, Independence Ave., 4, 220030, Minsk, Belarus

²⁾ A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of BSU,
Kurchatova str. 29, 220045, Minsk, Belarus
Corresponding author: Ting Wang (tingwang@bsu.by)

Silicon wafers were implanted with 140 keV $^{80}\text{Se}^+$ ions to the fluences of $3.1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (Se (0.75 %)/Si) and $6.1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (Se (1.5 %)/Si) and then irradiated by a ruby laser pulse with an energy density of 2.0 J/cm². The composition of near-surface layers of silicon, hyperdoped with Se, were examined by the X-Ray photoelectron spectroscopy. Rutherford backscattering of He^+ ions was used to measure the depth distributions of Se atoms concentration. The results of scanning tunneling spectroscopy evidenced the formation of a sub-band in the Si energy band gap that caused a broad band of absorption in the spectral range of 1.1–5.0 μm .

Key words: silicon; ion implantation; laser annealing; Se hyperdoping; surface passivation.

ВВЕДЕНИЕ

Кремний представляет собой фундаментальный материал микроэлектроники. Однако из-за своей относительно большой запрещенной зоны он может поглощать свет только в диапазоне длин волн не более $1,1\text{ }\mu\text{м}$, что значительно ограничивает его применение в оптоэлектронике. Таким образом, спектральная избирательность кремниевых солнечных элементов и фотоприемников не распространяется на инфракрасный диапазон солнечного спектра ($\sim 1,1\text{--}3,5\text{ }\mu\text{м}$).

В последние годы широко обсуждается концепция изготовления ИК-фотоприемников и солнечных элементов с промежуточной подзоной [1–3] в запрещенной зоне кремния. Такие структуры могут обеспечить КПД солнечных элементов до 63 % при максимальной концентрации солнечного излучения, используя один полупроводниковый материал [4]. Гипердопирование кремния примесями, создающими глубокие уровни, считается перспективным методом для создания таких структур на основе кремния [1–4], одной из которых является селен.

В настоящем докладе рассмотрена возможность создания гипердопированных селеном слоёв кремния ионной имплантацией с последующей импульсной лазерной обработкой, фоточувствительных в широком ИК диапазоне ($1,1\text{--}5,0\text{ }\mu\text{м}$). Считается, что за значительное увеличение ИК-поглощения ответственны легирующие примеси, которым соответствуют относительно глубокие уровни в запрещенной зоне кремния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В кремниевые (111) двухсторонне полированные пластины *p*-типа были имплантированы ионы $^{80}\text{Se}^+$ с энергией 140 кэВ и флюенсом $3,1 \times 10^{15}\text{ см}^{-2}$ (Se (0,75 %)/Si) и $6,1 \times 10^{15}\text{ см}^{-2}$ (Se (1,5 %)/Si). Импульсное лазерное облучение (ИЛО) имплантированных образцов осуществлялось рубиновым лазером ($\lambda = 694\text{ нм}$, FWHM = 70 нс) с *in situ* регистрацией фазовых превращений и с равномерным распределением энергии импульса по площади диаметром 4 мм. Плотность энергии I в лазерном импульсе была установлена равной 2 Дж/см^2 .

Элементный состав приповерхностной области образцов был измерен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием прибора Omicron MultiProbe XPS. Спектры высокого разрешения были получены при энергии прохождения 50 эВ с использованием монохроматического источника Al K₂ (XM 1000, 1486,6 эВ).

Измерения методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии (СТС) проводились с использованием коммерческой низкотемпературной системы компании Createc с базовым давлением 3×10^{-11} мбар при температуре жидкого азота. Данные СТМ были получены в режиме постоянного тока с использованием монокристаллического зонда W (001). Препарируемые образцы предварительно распылялись ионами Ag с энергией 750 эВ при давлении 2×10^{-5} мбар в течение 10 минут в камере для их подготовки. Спектры обратного резерфордского рассеяния 1,4 МэВ ионов He^+ регистрировались на типовом оборудовании аналитического комплекса NTA-2500 НИИПФП БГУ. Спектры оптического поглощения измерялись на спектрометре Lambda 1050 UV-Vis-NIR (0,2–2,5 мкм) и Фурье-спектрометре (Perkin Elmer Spectrum 3 Optica FT-IR spectrometer).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФЭС спектр исходного образца показывает наличие кремния, углерода и кислорода на поверхности образца после ИЛО. В режиме высокого разрешения были записаны спектры для Si 2p, Si 2s, Se 3d, Se 3p, O 1s и C 1s состояний для образцов до и после распыления приповерхностного слоя (~2–3 нм) ионами Ag (рис. 1). В области спектра 140–180 эВ для исходного образца проявляются два пика Si 2s при 150 эВ и 154 эВ. Пики с более высокой энергией исчезают как в спектре Si 2s, так и Si 2p после распыления. Эти пики соответствуют атомам Si в SiO₂. Кроме того, в этой области спектра в обоих случаях наблюдается широкая полоса с максимумом при 167.7 эВ. Следует отметить, что электроны Se 3p^{1/2} и Se 3p^{3/2} с энергиями связи 168 эВ и 162 эВ соответственно вносят вклад в общий спектр Se 3p. Мы заметили, что до распыления на поверхности образца наблюдалось загрязнение кислородом и углеродом из-за воздействия воздуха при ИЛО. Однако после мягкого распыления количество кислорода и углерода значительно уменьшилось, что свидетельствует об удалении загрязнения с поверхности. Результаты анализа спектров РФЭС свидетельству-

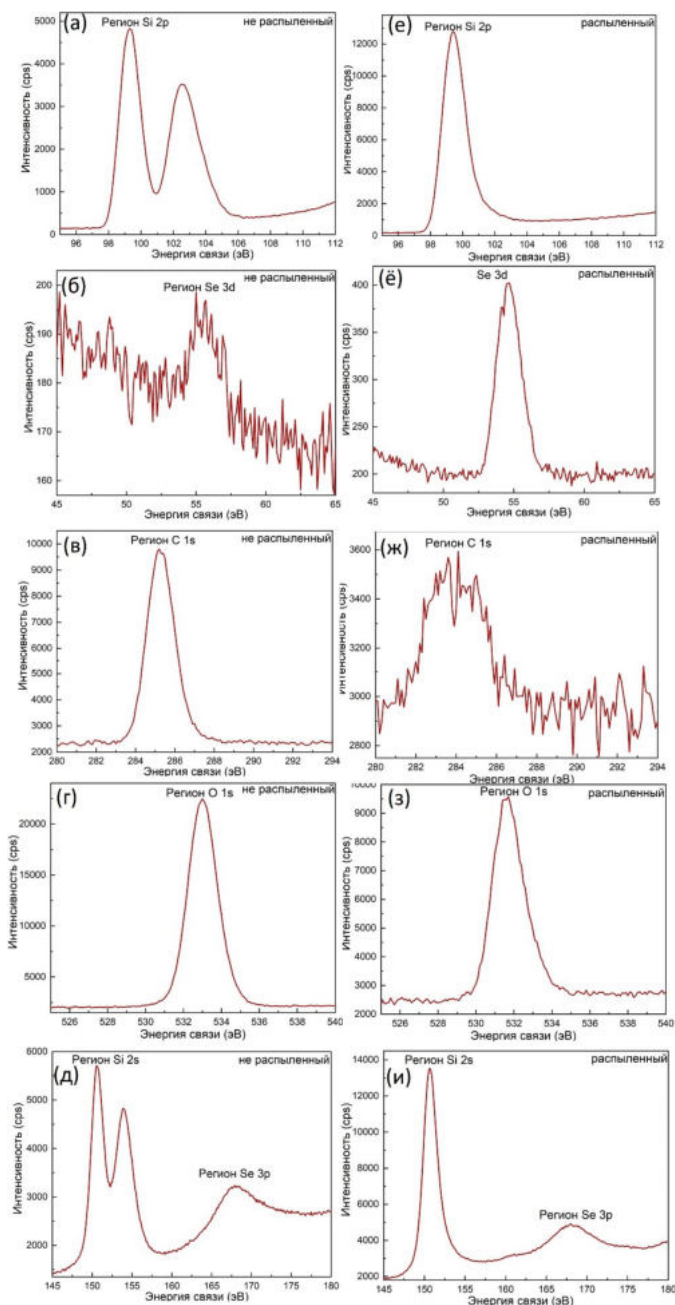


Рис. 1. РФЭС спектры с высоким разрешением обсуждаемых образцов (1.5 %)/Si: а–д — до распыления ионами Ag; е–и — после распыления ионами аргона

ют так же о том, что связи Se–O оксидной компоненты не образуются в процессе ИЛО. Относительные концентрации Si и Se при рассмотрении площадей под пиками Si 2p и Se 3d до ИЛО составляют 99,9 % Si и 0,1 % Se. Для образцов после ИЛО соответствующие величины составляют 99,33 % Si и 0,67 % Se ($3,35 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

Спектры РОР в произвольном (*random*) и каналированном режимах были измерены для образцов, имплантированных Se, и отожженных образцов. После имплантации образуются аморфные слои для обоих интегральных потоков ионов (рис. 2).

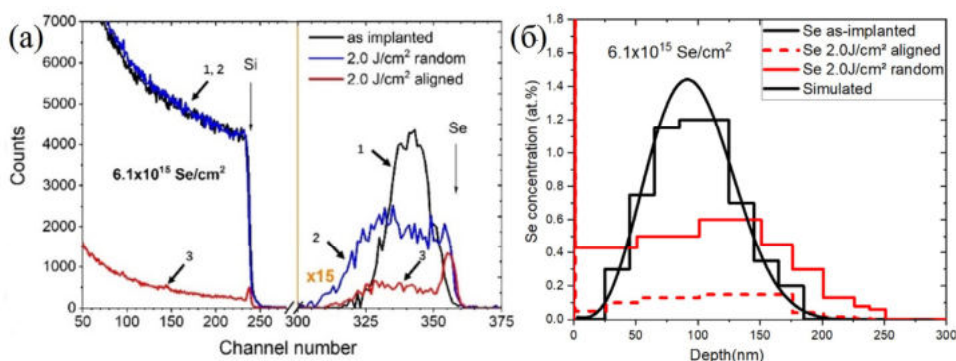


Рис. 2. Случайные и каналированные спектры РОР от слоев кремния после имплантации ионов Se с энергией 140 кэВ с флюенсом $6,1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$

Для этих потоков ионов число зарегистрированных импульсов в случайном режиме от атомов Se в образцах, имплантированных ионами, и образцах, отожженных лазером, практически одинаковы. Это свидетельствует о том, что содержание Se практически не теряется при лазерном отжиге. Анализ спектров РОР, снятых в обоих режимах, свидетельствуют о том, что фракция атомов селена после ИЛО, находящихся в узлах кристаллической решетки Si, составляет 69,6 %, остальная часть Se, видимо, находится в виде кластеров после ИЛО. Степень кристалличности кремниевых слоев после ИЛО составляет 91,9 %.

Измерения коэффициентов пропускания (T) и отражения (R) проводились при комнатной температуре, а область освещения спектрометров была сфокусирована на пятне диаметром около 3 мм, чтобы гарантировать проведение измерений исключительно в области лазерного пятна диаметром 4 мм. Общий коэффициент поглощения A определяли по непосредственно измеренным коэффициентам пропускания T и отражения R в соответствии с соотношением:

$$A (\%) = 100\% - T (\%) - R (\%). \quad (1)$$

Полученные спектры поглощения в NIR и MIR диапазонах указывают на формирование подзоны в запрещённой зоне кремния (рис. 3, а). Как видно на рис. 3, б, использование ИЛО приводит к увеличению коэффициента поглощения примерно в 15–17 раз в диапазоне NIR. Приведенные данные также показывают значительное увеличение поглощения после ИЛО в диапазоне MIR. Это свидетельствует о существовании переходов между сформированной подзоной и зоной проводимости кремния. Перед отжигом имплантированные слои демонстрируют слабое поглощение после края основного поглощения (1,1 мкм). ИЛО приводит к образованию широкой

полосы поглощения в диапазоне 1–5 мкм с максимумом при 2 мкм (0,6 эВ), что коррелирует с энергией активации глубокого донорного уровня Se в Si ($E_c - 0,593$ эВ) [5].

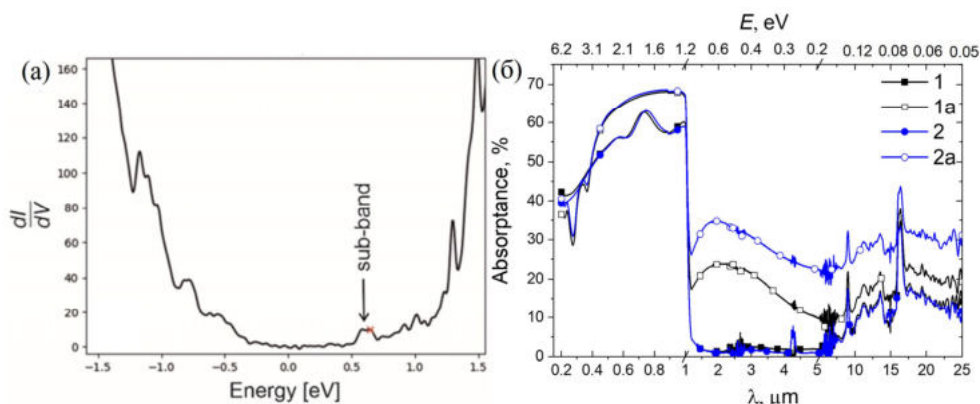


Рис. 3. Данные СТС: *a* – полученные на имплантированном кремнии (Se (0,75 %)/Si) после ИЛО; *б* – спектры поглощения образцов с концентрацией Se 0,75 % и 1,5 % до (1 и 2) и после (1, *a* и 2, *a*) ИЛО

Интенсивность полосы поглощения возрастает с увеличением концентрации Se в слое и достигает 24 % и 35 % для образцов с концентрацией 0,75 % и 1,5 % соответственно. Полоса поглощения MIR очень широкая и достигает, по меньшей мере, 0,05 эВ. Следует отметить, что увеличение поглощения для квантов с энергией выше 1,0 эВ обусловлено фундаментальным межзонным поглощением кремниевой подложки, а вклад свободных носителей в оптическое поглощение относительно невелик, но он не является незначительным при энергиях ниже примерно 0,2 эВ [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом XPS была исследована приповерхностная область слоев Se-гипердопированного кремния, изготовленных методом ионной имплантации ($140 \text{ кэВ } ^{80}\text{Se}$, $3.1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и $6.1 \times 10^{15} \text{ ион/см}^2$) с последующим ИЛО ($\lambda = 694 \text{ нм}$, $W = 2.0 \text{ Дж/см}^2$, $\tau = 70 \text{ нс}$). Было показано, что количество загрязнения кислородом и углеродом приповерхностной области после распыления ионами Ag (удаленный слой $\sim 2\text{--}3 \text{ нм}$) существенно уменьшилось. ИЛО приводит к образованию широкой полосы поглощения в диапазоне 1–5 мкм с пиком в области 2 мкм (0,6 эВ), что соответствует энергии активации глубокого донорного уровня Se^+ в кремнии ($E_c - 0,593$ эВ). Экспериментально продемонстрировано формирование промежуточной подзоны, что способствует появлению широкой полосы поглощения кремния в ИК-диапазоне.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Understanding of sub-band gap absorption of femtosecond-laser sulfur hyperdoped silicon using synchrotron-based techniques / M.V. Limaye [и др.] // Scientific Reports. – 2015. – Т. 5, № 1. – С. 11466.
2. Room-temperature short-wavelength infrared Si photodetector/ Y. Berencén, S. Prucnal, F. Liu, I. Skorupa, R. Hübner, L. Rebohle, S. Zhou, H. Schneider, M. Helm, W. Skorupa // Sci. Rep. — 2017. – Vol. 7. – P. 1–9.
3. Structural and optical properties of Si hyperdoped with Te by ion implantation and pulsed laser annealing / F.F. Komarov, N.S. Nechaev, G.D. Ivlev, L.A. Vlasukova, I.N. Parkhomenko, E. Wendler, I.A. Romanov, Y. Berencen, V.V. Pilko, D.V. Zhigulin, A.F. Komarov // Vacuum. – 2020. – Vol. 178. – P. 109434.

4. Intermediate band solar cells: Present and future [Текст] / I. Ramiro, A. Martí // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2021. – Vol. 29, № 7. – P. 705–713.
5. High-resolution studies of sulfur- and selenium-related donor centers in silicon [Текст] / E. Janzén [и др.] // Physical Review B. – 1984. – Vol. 29, № 4. – P. 1907–1918.
6. Emergence of very broad infrared absorption band by hyperdoping of silicon with chalcogens / I. Umezu, J.M. Warrender, S. Charnvanichborikarn, A. Kohno, J.S. Williams, M. Tabbal, D.G. Papazoglou, X.-C. Zhang, and M.J. Aziz // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 113. – P. 213501.

СПИН-ЗАВИСИМЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ТИРОЗИН – Fe КОМПЛЕКСОВ ПРИ МЕЛАНИНОГЕНЕЗЕ «ЧЁРНЫХ» ДРОЖЖЕЙ

**И. И. Азарко¹, Е. А. Грибанова², В. Е. Мямин²,
В. П. Курченко², И. А. Карпович¹**

¹⁾ *Белорусский государственный университет, физический факультет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: karpovich@bsu.by*
²⁾ *Белорусский государственный университет, биологический факультет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: lika-den98@mail.ru*

Представлены результаты поведения спиновой системы тирозин – Fe комплексов при изменении мощности СВЧ-излучения, температуры и времени синтеза. Рассмотрена возможность экстракции меланиновых комплексов из клеток психрофильных дрожжей и эффективность их СВЧ-диагностики.

Ключевые слова: ЭПР; биополимеры; СВЧ-диагностика.

SPIN-DEPENDENT ELECTRONIC PROCESSES OF TYROSINE – Fe COMPLEXES IN MELANIGENESIS OF «BLACK» YEAST

**I. I. Azarko¹, E. A. Gribanova², V. E. Myamin²,
V. P. Kurchenko², I. A. Karpovich¹**

¹⁾ *Belarusian State University, Faculty of Physics, Independence Ave., 4, 220030, Minsk, Belarus*
²⁾ *Belarusian State University, Faculty of Biology, Independence Ave., 4, 220030, Minsk, Belarus*
Corresponding author: I. A. Azarko (azarko@bsu.by)

The results of the behavior of the spin system of tyrosine – Fe complexes with changes in the microwave radiation power, temperature and synthesis time are presented. The possibility of extracting melanin complexes from psychrophilic yeast cells and the effectiveness of their microwave diagnostics are considered.

Key words: EPR; biopolymers; microwave diagnostics.

ВВЕДЕНИЕ

Использование меланиновых комплексов в качестве как полупроводников, так и транспортеров ионов открывает возможности для создания гибридных устройств, соединяющих классические проводники с биологическими системами [1]. Меланин

подходит для таких устройств не только по физическим требованиям, но и из-за очень широкого распространения в природе - он встречается почти у всех многоклеточных животных и даже обитающих в Антарктиде. Нейтрализуя окислители, образующиеся в ответ на стресс, меланины играют большую роль в способности грибов противостоять неблагоприятным условиям. У меланизированных грибов, как правило, этот пигмент расположен во внешнем слое клеточной стенки, связанном с хитином, выполняя своего рода барьерную функцию для грибной клетки. На современном этапе исследований недостаточно изучено влияние состава среды и условий культивирования на продукцию пигмента в дрожжах, которые обитают в экстремальных климатических условиях [2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Тёмнопигментированные микроорганизмы выявлены в 30 % образцов наземных биотопов на западном побережье Антарктического полуострова, на островах Аргентинского архипелага (Galindez, Skua, Corner, Barchans, Irizar, Uruguay, Cruls, Three little pig, King-Georg), а также на близлежащих к ним островах Petermann, Jalour, Berthelot; Darboux и Lippmann. В антарктических лишайниках частота встречаемости тёмнопигментированных микроорганизмов, их общее количество, а также биоразнообразие значительно выше, чем в других антарктических биотопах.

В целом, так называемые «черные дрожжи» (класс *Euscomycetes*) – это группа несовершенных дрожжеподобных грибов аскомицетового аффинитета, характеризующихся образованием черных или бурых либо чернеющих со временем колоний за счет синтеза меланинов. К ним относятся представители родов *Exophiala*, *Aureobasidium*, *Hormonema*, *Botryomyces*, *Phaeotheca*, *Sarcinomyces*, *Phialophora*, *Rhinocladiella*, *Phaeococcomyces* [3].

В настоящее время представляется актуальным комплексное исследование свободнорадикального состояния меланиновых пигментов антарктических микроорганизмов на стыке биологии и физики, для проведения которого наиболее эффективно применение методов ЭПР-диагностики. В качестве образцов были использованы пигменты, входящие в состав клеточной стенки лиофильно высушенных чёрных дрожжей *Dothiora cannabinae* БИМ Y-383, в том числе при добавлении разных концентраций железа в ростовую среду. Дрожжи в 2015 году были выделены из образца мелкозёма «чёрного ручья» у подножья горы Вечерней, Земли Эндерби, Восточная Антарктида.

Посредством ЭПР спектроскопии, определяли зависимость меланиногенеза чёрных дрожжей от температуры культивирования, времени культивирования, добавления в питательную среду дополнительно тирозина и фенилаланила (в качестве предшественников для синтеза пигмента), и различных концентраций ионов Fe^{3+} , положительно стимулирующих активность тирозиназы исследуемых грибов [4]. Следует отметить, что данный метод является высокоэффективным, быстрым и при этом позволяет сохранить целостность синтезированных материалов в ходе диагностики.

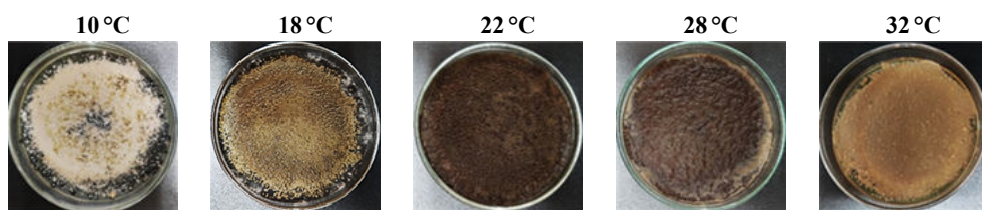
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились на стационарном спектрометре в X-диапазоне (9.3 ГГц). Биополимеры на основе меланиновых пигментов, независимо от своего происхождения и структурных особенностей, характеризуются стабильным парамагнитным поглощением близким

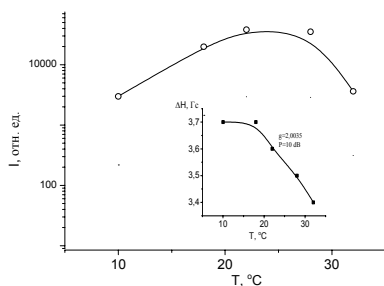
по своим качественным характеристикам к поглощению свободного электрона [5]. Практически на всех спектрах исследованных нами образцов доминирует одиночный идентификационный сигнал ЭПР бензосемихинонной природы с g -фактором 2,0036, шириной линии $\Delta H = 2,7\text{--}3,7$ Гс. В ряде образцов (с добавлением FeCl_3 в концентрациях 0,0001–0,001 моль/л и тирозина) g -фактор центрального сигнала равен 2,0035. Наряду с вышеуказанной линией в ряде спектров ЭПР зарегистрированы дополнительные относительно широкие сигналы (ΔH от 9 до 12 Гс) с близким значением g -фактора, а также слаборазрешимые сложные спектры, состоящие из восьми равноудаленных от виртуального центра с $g = 2,0030$.

Для сравнения были взяты две системы: 1 – лиофильно высушенные клетки *Dothiora cannabinae* БИМ Y-383, выращенные с добавлением тирозина в среду, 2 – Меланин, выделенный путем щелочной экстракции из клеток *Dothiora cannabinae* БИМ Y-383, выращенных с добавлением тирозина в среду. Согласно результатам, интенсивность сигнала экстрагированных пигментов падала в 5,5 раз относительно сигнала, полученного от лиофильно высушенных клеток, содержащих меланин в своем составе. Следует отметить, что в процессе экстракции получали выход не всего возможного пигмента, значительная часть оставалась связана с клетками, что и наблюдали в разнице ПЦ экстрагированных пигментов и связанных с поверхностью клеток.

Для образцов, полученных при изменении температуры и времени синтеза меланиновых пигментов, значения g -фактора и форма линии практически остаются постоянными (исключение для образца выделенного в течение 3 суток $g=2,0041$) – меняются только количественные значения интенсивности и ширины линий ЭПР. При увеличении времени синтеза от 3 до 9 суток интенсивность линейно растет, а затем выходит на насыщение. При этом ширина линии ЭПР уменьшается от 4,2 Гс до 3,3 Гс. Варьирование температуры получения образцов показали, что интенсивность сигнала выходит на максимум при комнатной температуре, а ширина линии ЭПР уменьшается от 3,7 Гс до 3,4 Гс, как видно из рисунка 1.



a



б

Рис. 1. Температурная зависимость меланиногенеза у *Dothiora cannabinae* БИМ Y-383:

a – фото роста *Dothiora cannabinae* БИМ Y-383 при 10–32 °C;

б – зависимости интенсивности сигнала с $g = 2,0035$ от температуры роста меланиногенеза дрожжей.

На вставке: зависимость ширины линии сигнала ЭПР от температуры роста

Для исследования поведения спиновой системы композиционных материалах на основе меланиновых пигментов, синтезированных при добавлении различных концентрации FeCl_3 в среде (от 0,000001 до 0,001 моль/л) были проведены эксперименты с изменением мощности СВЧ-излучения. Выявлено уменьшение интенсивности сигнала при увеличении концентрации ионов Fe^{3+} в среде, что обратно пропорционально количеству синтезированных пигментов (рисунок 2).

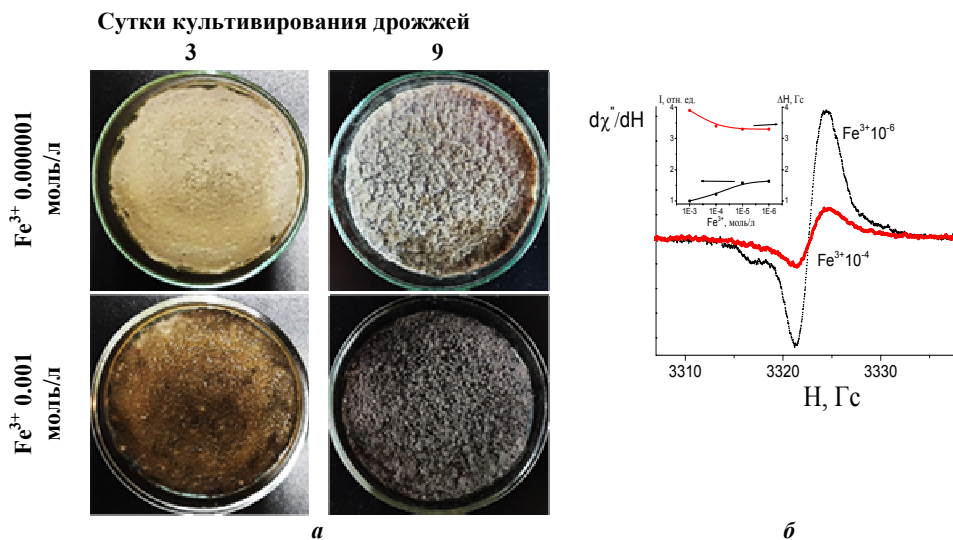

а
б

Рис. 2. Влияние содержания ионов Fe^{3+} в среде на меланиногенезис:
 а – фото роста *Dothiora cannabinae* БИМ У-383 на среде с Fe^{3+} на 3 и 9 сутки культивирования;
 б – ЭПР спектры при добавлении разных концентраций железа в среду.
 На вставке: зависимости интенсивности и ширины линии ЭПР с $g = 2,0035$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По кривым насыщения спектров ЭПР лиофильно высушенных клеток, выращенных на среде с добавлением тирозина при 28 градусах или на среде Сабуро при 28 и 32 градусах были выявлены как насыщающиеся, так и не насыщающиеся сигналы ЭПР с $g = 2,0035$. К последним относятся относительно широкие линии, что свидетельствует о неоднородном характере уширения сигнала ЭПР и возможном присутствии в биополимерах различных свободнорадикальных структур.

Данная работа была выполнена при поддержке проекта, финансируемого Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований № 20231168 («Продукция биологически активных веществ психрофильными дрожжами, выделенными из образцов почв Восточной Антарктиды»), а также в рамках задания 2.2.02.3 ГПНИ «Конвергенция 2025».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Albertus B. Mostert, Benjamin J. Powell, Francis L. Pratt, Paul Meredith. Role of semiconductivity and ion transport in the electrical conduction of melanin // Applied Physical Sciences – 2012. – V. 109, № 23. – P. 8943–8947.
2. Механизмы адаптации микроорганизмов к различным условиям среды обитания: тезисы докладов Второй Всероссийской научной конференции с международным участием. Иркутск, Байкал, 28 февраля – 6 марта 2022 г. / СИФИБР СО РАН ; [отв. ред. Ю. А. Маркова]. – Иркутск: Издательство ИГУ, 2022. – 291 с.

3. Таширев А. Б. и др. Скрининг дрожжей-продуцентов меланина из наземных антарктических биотопов // Мікробіологічний журнал. – 2010. – № 72, № 1. – С. 3–8.
4. Ushakova N.A., Dontsov A.E., Bastrakov A.I., Garmash N.Y., Pavlov D.S. Paramagnetics Melanin and Mn^{2+} in Black Soldier Fly *Hermetia illucens*. // Doklady Biochemistry and Biophysics. – 2017. – Vol. 473 – P. 102–105.
5. Кукулянская Т.А., Курченко Н.В., Курченко В.П., Бабицкая В.Г. // Прикладная биохимия и микробиология. – 2002. – Т. 38, № 1. – С. 68–72.

ИЗУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНО ИНДУЦИРОВАННОЙ ДЕГРАДАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ИК-ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

**С. М. Барайшук¹, М. Муродов², Х. Абдулхаев²,
В. И. Митюк³, О. М. Михалкович⁴**

¹⁾ *Белорусский государственный аграрный технический университет, пр. Независимости, 99, 220012 Минск, Беларусь, e-mail: bear_s@rambler.ru*

²⁾ *Наманганский инженерно-строительный институт, ул. И. Каримова, 12, 160103, Наманган, Республика Узбекистан, e-mail: m_murodov@mail.ru*

³⁾ *Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. Петруся Бровки, 19, 220072, Минск, Беларусь, e-mail: mitsiuk@physics.by*

⁴⁾ *Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка, ул. Советская, 18, 220030, Минск, Беларусь, e-mail: phyzbober@tut.by*

Потенциал индуцированная деградация (ПИД) кремниевой подложки и сформированного на ней функционального слоя сенсорного или солнечного элемента, вызванная возникновением разности потенциалов между подложкой и корпусом в условиях облучения в видимом и инфракрасном диапазонах вызывает потерю их эффективности. В работе исследована деградация тонких пленок дисилицида молибдена, полученных на пластинах монокристаллического кремния (111) Si, с последующим облучением ионами Mo^{+} при ускоряющем потенциале 5 кВ–15 кВ.

Ключевые слова: потенциал индуцированная деградация; молибденовые покрытия; сенсорные элементы; фотопреобразователи.

STUDY OF THE POTENTIAL OF INDUCED DEGRADATION OF ELEMENTS FOR OPTICAL IR GAS ANALYZERS

**S.M. Baraishuk¹, M. Murodov², Kh. Abdulkhaev²,
V. I. Mitsiuk³, O. M. Mikhalkovich⁴**

¹⁾ *Belarusian state agrarian technical university, Nezavisimosti av. 99, 220012 Minsk, Belarus*

²⁾ *Namangan engineering-construction institute, 160100, Namangan, Uzbekistan*

³⁾ *Stale Scientific and Production Association «Scientific-Practical Materials Research Centre of National Academy of Sciences of Belarus», P. Brovki Sir. 19, 220072, Minsk, Belarus*

⁴⁾ *Belarusian State Pedagogical University named after M. Tank, Sovetskaya, 18, 220030, Minsk Belarus*

Corresponding author: S. M. Baraishuk (bear_s@rambler.ru)

Potentially induced degradation of the silicon substrate and the functional layer of the sensor or solar cell formed on it, caused by the occurrence of a potential difference between the substrate and the case during irradiation in the visible and infrared ranges, leads to the loss of their performance. In this paper, the degradation of thin films of molybdenum disilicide obtained on wafers of monocrystalline silicon (111) Si with subsequent irradiation with Mo^+ ions at an accelerating potential of 5 kV–15 kV was investigated..

Key words: potentially induced degradation; molybdenum coatings; sensor elements; photoconverters.

ВВЕДЕНИЕ

Потенциал индуцированная деградация (ПИД) – деградация кремниевой подложки или сформированного на ней функционального слоя сенсорного элемента, вызванная возникновением разности потенциалов между подложкой и корпусом в условиях облучения в видимом и инфракрасном диапазоне. Наибольшее влияние это явление оказывает на ИК-датчики, датчики освещения и фотоэлементы, вызывая потерю эффективности последних из-за наличия токов утечки. Это явление затрагивает наиболее распространенные солнечные панели на основе кремния. Механизм деградации, известный как поляризация в цепях, имеющих положительный потенциал напряжения относительно земли, обсуждался в [1–4]. Структурный отказ наиболее распространен для кристаллических кремниевых фронтальных ($n-p$) фотопреобразователей и наиболее интенсивно развивается, когда модули находятся под отрицательным напряжением относительно земли [5].

Снижение эффективности достигает 30 % после 3 лет эксплуатации. Скорость деградации зависит от рабочего напряжения системы, влажности и температуры элементов. Особенностью для фотоэлектрических панелей является возникновение индуцированных токов между фотоэлектрическими панелями и землей, что существенно увеличивает деградацию частей элементов, подключенных к отрицательному или заземленному электроду (корпусу панели). Явления ПИД, возникающие в модулях с отрицательной полярностью цепи, можно полностью избежать, если каркас панели выполнить из диэлектрических, фототермостойких материалов с достаточной механической прочностью. Известно также решение на основе анодного заземления [6] для защиты кремниевых пластин путем смещения электрохимического потенциала земли. В отличие от солнечных элементов, площадь сенсора значительно меньше, и необходимо контролировать как состояние самого сенсорного слоя, так и состояние подложки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Покрытия для сенсорных элементов наносились распылением молибдена на пластины монокристаллического кремния Si (111) с последующим облучением ионами Mo^+ при ускоряющем потенциале 5 кВ–15 кВ. Для этого использовалась методика с применением резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы, описанная в [7]. Источник ионов вначале использовался для создания структур подложек Mo/Si путем пассивного осаждения нейтрального потока атомов металла, после чего проводилось ионно-ассистированное доосаждение покрытий. Плотность ионного тока находилась в пределах 50–100 А/см². Давление в вакуумной камере $\sim 10^{-3}$ Па, а скорость осаждения $\sim 0,45$ нм/мин. Ионная бомбардировка при нанесении покрытий в ионно-активированных условиях обеспечивает взаимное перемешивание

на границе раздела металл/кремний [8] и образование силицидов металлов, что представляет интерес для исследователей ввиду его широкого применения в электронике.

Топографию поверхности покрытий изучали с помощью сканирующей электронной зондовой микроскопии (EDX Oxford Instruments AZtecEnergy-Advanced), элементный анализ состава поверхности пленок проводили методом обратного рассеяния энергии электронов с использованием кремний-дрейфового детектора X-act. Атомно-силовая микроскопия (NT 206 (Microtestmachines Co.)). Твердость и модуль Юнга измеряли с помощью нанотвердомера Fisher H100. Дegradацию изучали по известной схеме с применением потенциостата-гальваностата Р-40Х.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

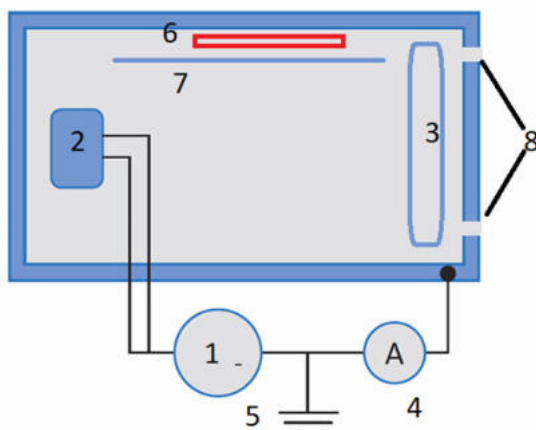


Схема изучения потенциально индуцированной деградации сенсорных элементов:

- 1 – потенциостат-гальваностат; 2 – испытательный элемент;
3 – источник света; 4 – амперметр;
5 – заземление; 6 – нагреватель; 7 – экран нагревателя;
8 – выходы для поддержания газовой среды

В нашей работе было предложено использовать в качестве слоев сенсорных элементов тонкие пленки дисилицида молибдена, полученные путем нанесения металлического покрытия с сопутствующим облучением ионами того же металла. Возможность применения таких структур в качестве элементов сенсорных систем обсуждалась нами ранее [9]. Для исследования процессов деградации таких элементов нами была собрана установка на основе потенциостата-гальваностата Р-40Х, схематично представленная на рисунке.

Такая конфигурация измерительной системы позволяет исследовать влияние различной освещённости, в том числе в ИК диапазоне, на характеристики сенсора, что интересно для нас, поскольку предложенные системы предназначены для формирования конструкции, тонкопленочных ИК-излучателей на основе MoSi_2 , при создании оптических газоанализаторов, построенных на принципе бездисперсионной ИК-спектроскопии. Измерительная система позволяет контролировать или поддерживать газовую среду, температуру и статировать потенциал на поверхности исследуемых систем. При отсутствии газовой среды, или при проточной подаче воздуха такая схема дает возможность изучить и явление деградации солнечных элементов. Эксперимент проводился для группы образцов в течение 500 часов, температура поддерживалась в диапазоне 55–60 °С. Освещенность 100 Вт/м². В некоторых сериях испытаний, в камере поддерживалась концентрация аммиака 2 %.

Анализ данных, полученных из АСМ-изображений и СЭМ для различных образцов, после экспериментов по деградации показал, что покрытия с дополнительной ионно-ассистированной обработкой имеют более низкую деградацию поверхности,

меньшую в 2,7 раза (по результатам обработки программой), чем для обычного покрытия. Анализ состава поверхности (методом электронного рассеяния) с помощью электронной микроскопии подтверждает деградацию, а фактически отсутствие покрытия, в видимых областях и соответствует результатам АСМ-анализа поверхности. При подключении исследуемых структур при помощи тыльного контакта под всей площадью сенсора, на поверхности наблюдается равномерная деградация покрытия, сопровождающаяся увеличением шероховатости и снижением проводимости поверхности до 18 %. Подключение исследуемых структур при помощи торцевого контакта подтверждает возникновение явления аналогичного тому, что наблюдалось другими авторами [5, 10] для солнечных элементов, а именно ускоренной деградации вблизи отрицательного электрода (контакта с отрицательным потенциалом).

Предложенная система позволила провести измерение сенсорного отклика структур на основе исследуемых пленок. Исследования проводились следующим образом: на образец подавалось напряжение 15 В; освещение в камере отключалось; через 60 секунд через систему пропусклась смесь аргона с воздухом и включался ИК излучатель. Измерение токов проводилось с интервалом в 10 секунд. Измерения были произведены при одинаковых температурах, с одинаковыми интенсивностью ИК излучателя, с интервалом 48 часов, для выявления изменения чувствительности. При этом под чувствительностью понимается отношение сопротивления пленки в присутствии ИК-излучения к сопротивлению пленки при полном отсутствии освещения. Чувствительность сенсоров нелинейно спадала, с течением времени уменьшаясь от 2,5 до 1,5 для сенсоров на стандартных подложках и до 1,87 для сенсоров на подложках с ионно-ассистированным осаждением Мо. Кроме того, проводились исследования на выявление изменения отклика пленок, в зависимости от интенсивности ИК излучения при температуре 50 °С (для уменьшения влияния колебания температур окружающей среды), которые также показали снижение сенсорного отклика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе получены структуры покрытие-подложка, содержащие силициды молибдена, имеющие равномерное распределение по поверхности, высокую термическую стабильность резистивных свойств (ПВД-элементы до 2,7 раз меньше по сравнению с другими материалами), смачиваемостью 200, что ниже, чем у исходных подложек. Анализ результатов измерений твердости показал, что твердость самих покрытий в 4,3 раза превышает твердость исходного кремния что подтверждает хорошие прочностные характеристики полученных покрытий. Полученные результаты показывают возможность формирования датчика ИК-излучения групповым методом в виде чипа, вырезанного из кремниевой пластины, с повышенным сроком службы, который будет иметь значительно меньшую деградацию в сравнении с известными системами [10].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Potential-induced degradation in photovoltaic modules: a critical review / Luo W. [et al.] // *Energy & environmental science*. – 2017. – Т. 10. – №. 1. – С. 43–68.
2. Experimental Evidence of PID Effect on CIGS Photovoltaic Modules / Boulhidja, S. [et al.] // *Energies*. – 2020, Т. 13, P. 537–542.
3. Effect of negative potential on the extent of PID degradation in photovoltaic power plant in a real operation mode / Hylsky, J. [et al.] // *Microelectron. Reliab.* – 2018. – Vol. 85. – P. 1218.
4. Diagnostics of PID Early Stage in PV Systems / Finsterle, T. [et al.] // *Energies*. – 2021. – Vol. 14. – P. 2155.

5. PID- and UVID-free *n*-type Solar Cells and Modules / Maciej K. [et al.] // Energy Procedia. –2016. – Vol. 92. – P. 609–616.
6. Барайшук, С. М. Снижение сезонных колебаний сопротивления растеканию тока заземляющих устройств применением смесей для стабилизации влажности грунта/ С. М. Барайшук, И. А. Павлович, М. И. Кахоцкий // Эпоха науки. – 2020. – №. 24. – С. 87–93.
7. Ташлыков И. С. и др. Композиционный состав и повреждение поверхности кремния при ионно-ассистированном нанесении тонких пленок. – 2009.
8. Surface Properties of Me/Si Structures Prepared by Means of Self-Ion Assisted Deposition / I. S Tashlykov [et al.] // Acta Physica Polonica A. No. 6. Proc. of the 8-th International Conference NEET 2013, Zakopane, Poland. – June 18–21. – 2013. –P. 1306–1309.
9. Исследование структур покрытия на основе Мо/кремниевой подложки для тонкопленочных ИК-излучателей / С. М. Барайшук [и др.] // Ученые записки физического факультета Московского университета. – Москва : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2024. – N 1. – С. 2410601-1-2410601-7.
10. Causes, consequences, and treatments of induced degradation of solar PV: a comprehensive review./ Kazem, H. A. [et al.] // Arab Journal of Basic and Applied Sciences. – Vol. 31(1). –2014. – P. 177–191.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ШУМОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНИЕВОЙ ДИОДНОЙ СТРУКТУРЫ С УЧЕТОМ ПРОЦЕССОВ ГЕНЕРАЦИИ-РЕКОМБИНАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

А. В. Борздов¹, В. М. Борздов¹, 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 флуктуаций плотности тока в кремниевой диодной n^+-n-n^+ -структуре при постоянном напряжении на электродах с учетом процессов генерации-рекомбинации электронов через ловушки. Процессы генерации-рекомбинации включены в процедуру моделирования в качестве дополнительного механизма рассеяния. Рассчитаны автокорреляционные функции и спектральная плотность токовых флуктуаций для нескольких различных значений времени генерации и рекомбинации электронов при температуре кристаллической решетки 300 К.

Ключевые слова: генерация-рекомбинация; кремниевая диодная структура; метод Монте-Карло; шумовые характеристики.

SIMULATION OF SILICON DIODE STRUCTURE NOISE CHARACTERISTICS WITH ACCOUNT OF ELECTRON GENERATION-RECOMBINATION PROCESSES

A. V. Borzdov¹, V. M. Borzdov¹, 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 density fluctuations in silicon $n^+ - n - n^+$ -diode structure has been performed for constant applied voltage with account of electron generation-recombination processes via traps. Generation-recombination processes have been included in the simulation procedure as an additional scattering mechanism. Autocorrelation and spectral density functions of the current fluctuations for some different values of electron generation and recombination times for the lattice temperature of 300 K have been calculated.

Key words: generation-recombination; silicon diode structure; Monte Carlo method; noise characteristics.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и проектирование субмикронных интегральных приборных структур зачастую требует предварительного численного моделирования их электрических характеристик. Многочастичный метод Монте-Карло, как имитационный метод моделирования процессов переноса носителей заряда в полупроводниках и полупроводниковых приборных структурах, является одним из наиболее эффективных методов приборного моделирования в микро- и нанoeлектронике [1]. Одним из преимуществ метода Монте-Карло является возможность включения в процедуру моделирования важных физических процессов и явлений, таких, как различные процессы рассеяния носителей заряда, процессы их генерации и рекомбинации, эффекты размерного квантования и др., которые определяют электрофизические свойства, а также электрические и шумовые характеристики полупроводниковых приборов и приборных структур.

В настоящей работе представлены результаты моделирования флуктуаций плотности тока в субмикронной кремниевой диодной $n^+ - n - n^+$ -структуре. Подобного рода полупроводниковые диодные структуры часто рассматриваются в качестве тестовых при моделировании шумовых характеристик, поскольку являются прототипами каналов кремниевых интегральных МОП-транзисторов [2, 3], а также активно исследуются ввиду возможности их использования в качестве генераторов колебаний СВЧ и терагерцового диапазонов [4, 5].

ДИОДНАЯ СТРУКТУРА И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Сечение моделируемой диодной структуры схематически представлено на рис. 1. Рассматривается симметричная диодная структура с контактными n^+ -областями длиной $L_1 = L_3 = 100$ нм и уровнем легирования донорной примесью 10^{24} м^{-3} , а n -область, называемая каналом диода, имеет длину $L_2 = 100$ нм и уровень легирования 10^{22} м^{-3} . Моделирование проводится для температуры кристаллической решетки кремния $T = 300$ К. Легирующая примесь при данной температуре полагается полностью ионизированной.

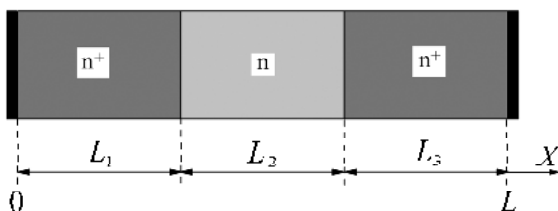


Рис. 1. Моделируемая диодная структура

Контакты металл-полупроводник рассматриваются как идеальные омические, т. е. считается, что со стороны кремния в некоторой приграничной области поддерживается квазиравновесное состояние для носителей заряда. В таком случае при моделировании переноса частицы, достигающие контакта металл-полупроводник со сторо-

ны полупроводника, свободно покидают область моделирования. Металлический контакт при этом постоянно инжектирует определенное число носителей заряда, необходимое для поддержания квазиравновесного состояния в этой приграничной области. Инжектируемые частицы имеют максвелловское распределение по импульсам. Поскольку все области диодной структуры являются кремнием *n*-типа, то зарядом дырок при моделировании мы пренебрегаем за исключением заряда, который генерируется в процессе ударной ионизации. Для электронов учитываются такие основные механизмы рассеяния, как рассеяние на фононах, ионизированной примеси и плазмонах, а также процесс ударной ионизации. Для дырок процедура моделирования включает рассеяние на фононах и ионизированной примеси.

Процессы генерации-рекомбинации электронов через ловушки включены в качестве дополнительного механизма рассеяния в процедуру моделирования методом Монте-Карло с помощью таких величин, как среднее время рекомбинации носителей заряда τ_r и среднее время их генерации с ловушки τ_g [6]. В таком случае величина $1/\tau_r$ есть интенсивность рассеяния электрона с захватом на ловушку. В случае захвата электрона на ловушку разыгрывается время его нахождения на уровне ловушки t_l в соответствии с формулой $t_l = -\tau_g \ln r$, где r – случайное число, равномерно распределенное на интервале (0, 1). При этом полагается, что пока электрон находится на уровне ловушки, его скорость равна нулю, а его пространственные координаты не изменяются. При генерации электрона с уровня ловушки в зону проводимости его состояние разыгрывается исходя из равновесного максвелловского распределения по импульсам.

Моделирование проводится на основе самосогласованного подхода с решением одномерного уравнения Пуассона. Количество моделируемых частиц в ансамбле составляет порядка 25000. Время коррекции электрического поля для самосогласованной процедуры составляет 5×10^{-15} с.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для расчета шумовых характеристик диодной структуры временной интервал моделирования составляет 1 нс. Времена генерации и рекомбинации полагаются постоянными во всех областях структуры. Также время генерации τ_g (среднее время нахождения электрона на ловушке) полагается значительно меньшим времени рекомбинации τ_r .

Автокорреляционные функции токовых флуктуаций $R(t)$ определяются следующим образом [7, 8]:

$$R(t) = \langle \delta I(0) \delta I(t) \rangle, \quad (1)$$

где $\delta I(t) = I(t) - \langle I \rangle$ – флуктуации плотности тока I . Усреднение в (1) проводится по времени.

Спектральная плотность токовых флуктуаций S определяется на основании рассчитанных автокорреляционных функций (1) с помощью следующего выражения [7, 8]:

$$S(f) = 4 \int_0^{\infty} C(t) \cos(2\pi f t) dt. \quad (2)$$

На рис. 2, *а* представлены рассчитанные автокорреляционные функции флуктуаций плотности тока в диодной структуре для напряжения между электродами, равного 1 В. На рис. 2, *б* представлены спектральные плотности флуктуаций для этого же

значения напряжения. Сплошные кривые соответствуют результатам моделирования без учета процессов генерации-рекомбинации. Штриховые кривые соответствуют результатам, полученным для $\tau_r = 10^{-10}$ с и $\tau_g = 10^{-12}$ с, а пунктирные кривые – $\tau_r = 10^{-10}$ с и $\tau_g = 10^{-11}$ с.

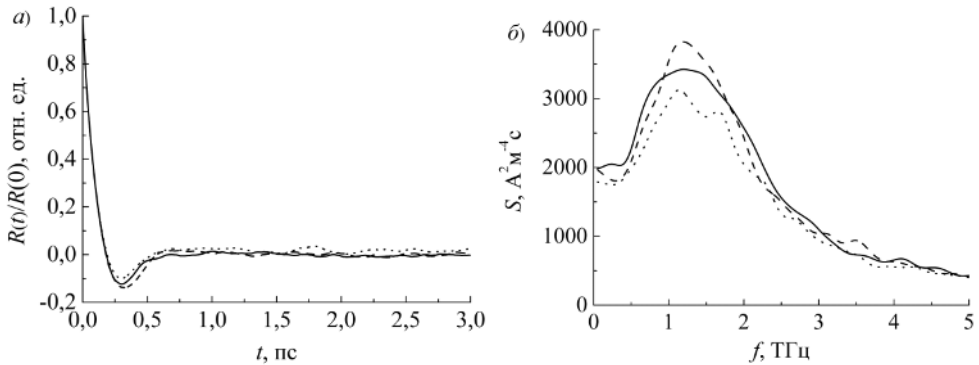


Рис. 2. Автокорреляционные функции флуктуаций плотности тока в диодной структуре (а) и спектральные плотности флуктуаций в зависимости от частоты f (б)

Рассчитанное время корреляции флуктуаций плотности тока, определяемое как:

$$t_{\text{cor}} = R^{-1}(0) \int_0^{\infty} R(t) dt, \quad (3)$$

в случае, когда процессы генерации-рекомбинации не учитываются, составляет $t_{\text{cor}} = 0,168$ пс. В случае учета процессов генерации-рекомбинации с параметром $\tau_r = 10^{-10}$ с при $\tau_g = 10^{-12}$ с t_{cor} составляет 0,170 пс, а при $\tau_g = 10^{-11}$ с t_{cor} увеличивается до 0,250 пс. Спектральная плотность токовых флуктуаций для первых двух случаев имеет один максимум при значении $f \approx 1,3$ ТГц а для $\tau_g = 10^{-11}$ с – два различных максимума для $f \approx 1,2$ и 1,8 ТГц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчетов автокорреляционных функций токовых флуктуаций в диодной $n^+ - n - n^+$ -структуре при постоянном смещении на электродах с учетом процессов генерации-рекомбинации электронов через ловушки, включенных в процедуру моделирования процессов переноса многочастичным методом Монте-Карло в качестве дополнительного механизма рассеяния, показали, в частности, что при увеличении времени генерации электронов с ловушек τ_g происходит увеличение времени корреляции токовых флуктуаций. Также учет процессов генерации-рекомбинации электронов с различными значениями параметров времени генерации τ_g и рекомбинации τ_r влияет на форму и положение максимумов спектральной плотности токовых флуктуаций в структуре. Таким образом, включение процессов генерации-рекомбинации в качестве дополнительного механизма рассеяния носителей заряда в процедуру многочастичного метода Монте-Карло является важным при моделировании шумовых характеристик субмикронных полупроводниковых приборных структур.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Борздов, В. М. Моделирование методом Монте-Карло приборных структур интегральной электроники / В.М. Борздов [и др.]. – Мн.: БГУ, 2007. – 175 с.
2. Starikov, E. Hydrodynamic and Monte Carlo simulation of steady-state transport and noise in n^+-n-n^+ submicrometre silicon structures / E. Starikov [et al.] // Semicond. Sci. Technol. – 1996. – № 11. – P. 865–872.
3. Muscato, O. Electro-thermal behaviour of a sub-micron silicon diode / O. Muscato, V. Di Stefano // Semicond. Sci. Technol. – 2013. – №. 28. – P. 1–10.
4. Varani, L. Numerical modeling of TeraHertz electronic devices / L. Varani [et al.] // J. Comput. Electron. – 2006. – №. 5. – P. 71–77.
5. Persano Adorno, D. Monte Carlo simulation of harmonic generation in GaAs structures operating under large-signal conditions / D. Persano Adorno, M. C. Capizzo, M. Zarcone // J. Comput. Electron. – 2007. – №. 6. – P. 27–30.
6. Perez, S. Microscopic analysis of generation-recombination noise in semiconductors under dc and time-varying electric fields / S. Perez [et al.] // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 88, № 2. – P. 800–807.
7. Martin, M. J. Analysis of current fluctuations in silicon pn^+ and p^+n homojunctions / M. J. Martin, J. E. Velazques, D. Pardo // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79, № 9. – P. 6975–6981.
8. Reklaitis, A. Monte Carlo investigation of current voltage and avalanche noise in GaN double-drift impact diodes / A. Reklaitis, L. Reggiani // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – P. 043709-1–043709-8.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Н. А. Босак¹, М. В. Бушинский², А. Н. Чобот²,
Л. В. Баран³, В. В. Малютина-Бронская⁴, И. А. Таратын⁵

¹⁾ Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости, 68-2,
220072, Минск, Беларусь, e-mail: n.bosak@ifanbel.bas-net.by

²⁾ ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. Петруся Бровки 19,
220072, Минск, Беларусь, e-mail: bushinsky@physics.by

³⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4,
220030, Минск, Беларусь, e-mail: baran@bsu.by

⁴⁾ ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», пр. Независимости, 68,
220072, Минск, Беларусь, e-mail: malyutina@oelt.basnet.by

⁵⁾ Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65,
220013, Минск, Беларусь, e-mail: mnt@bntu.by

Методом высокочастотного импульсно-периодического $f \sim 10\text{--}12$ кГц воздействия лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1,064$ мкм и плотностью мощности $q = 33$ МВт/см² на пьезокерамику ЦТС-19 (цирконат-титанат свинца) при давлении в вакуумной камере $p = 2,2 \times 10^{-2}$ мм рт. ст. получены наноструктурированные тонкие пленки на кремниевой и стеклянной подложках. Изучена морфология поверхности тонких пьезокермических пленок с помощью атомно-силовой микроскопии. Исследованы спектры пропускания пленок в видимой, ближней и средней ИК-области. Проведен анализ электрофизических свойств структуры ЦТС-19/Si на кремниевой подложке.

Ключевые слова: высокочастотное лазерное воздействие; структура тонких пленок; спектры пропускания и отражения; электрофизические характеристики.

SURFACE MORPHOLOGY, OPTICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF PIEZOCERAMIC FILMS

N. A. Bosak¹, M. V. Bushinsky², A. N. Chobot²,
L. V. Baran³, V. V. Malyutina-Bronskaya⁴, I. A. Taratyn⁵

¹⁾ B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
68-2 Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Belarus

²⁾ GO «Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science», st. Petrusya Brovki 19, 220072, Minsk, Belarus

³⁾ Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Belarus

⁴⁾ GNPO «Optika, optoelektronika i lazernaya tehnika», 68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus

⁵⁾ Belarusian National Technical University, Nezavisimosti Ave., 65, 220013, Minsk, Belarus
Corresponding author: N. A. Bosak (n.bosak@ifanbel.bas-net.by)

By the method of high-frequency repetitively pulsed $f \sim 10\text{--}12$ kHz laser radiation with a wavelength $\lambda = 1.064$ μm and a power density $q = 33$ MW/cm² on the piezoceramics PZT-19 target at a pressure in the vacuum chamber $p = 2.2 \times 10^{-2}$ mm Hg Art nanostructured thin films on a silicon and glass substrates have been obtained. The morphology of thin piezoceramics films was studied using atomic force microscopy. Transmission spectra of the PZT films in the visible, near and mid-IR regions were investigated. The electro-physical characteristics of piezoceramics structure on a silicon substrate was carried out.

Key words: high-frequency laser irradiation; the structure of thin films; transmission and reflection spectra, electrophysical characteristics.

ВВЕДЕНИЕ

К числу наиболее эффективных сегнетоэлектриков относятся пьезокерамические материалы системы цирконат-титанат свинца $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$, представляющие собой твердые растворы цирконата PbZrO_3 и титаната свинца PbTiO_3 , которые могут быть получены не только в виде объемных материалов, но и в виде тонких пленок [1–4]. Тонкие пленки ЦТС обладают большой диэлектрической проницаемостью, высоким пьезомодулем, уникальными электрооптическими свойствами.

В данной работе проведены исследования тонких пьезокерамических пленок ЦТС-19, осажденных в вакууме на кремниевую и стеклянную подложки при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии [5]. Изучена морфология полученных тонких пленок с помощью электронной и атомно-силовой микроскопии, выявлены особенности спектров пропускания в ближней и средней ИК-области и спектров отражения в видимой и ближней ИК-области, исследованы вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные (ВФХ) характеристики.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пьезокерамические пленки осаждались методом высокочастотного лазерного распыления керамической мишени в вакууме ($p = 2,2 \times 10^{-2}$ мм рт. ст.). Экспериментальная лазерная установка ($\lambda = 1,06$ мкм) с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц содержала: источник лазерного излучения, оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, ваку-

умную камеру и измерительно-диагностический модуль. Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора из радиационно облученного кристаллического фторида лития LiF с F_2^- -центрами окраски; длительность лазерных импульсов на полувысоте составляла $\tau \sim 85$ нс. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения $q = 33$ МВт/см² и частоте повторения импульсов $f \sim 10\text{--}12$ кГц.

Данные по элементному составу мишени и пленки получены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM EVO 10 с микрорентгеноспектральным анализатором Oxford Instruments Nanotechnology Tools Ltd.

Морфология поверхности пленок ЦТС, полученных на кремниевой и стеклянной подложках, изучалась методами сканирующей электронной (микроскоп SEM EVO 10) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 PRO. Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра измерялось на спектрофотометре Cary 500 Scan. Спектры пропускания в средней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне $400\text{--}4000$ см⁻¹. Измерения вольт-амперных (ВАХ) и вольт-фарадных (ВФХ) характеристик проводились с помощью автоматизированного измерителя иммитанса E7-20 при комнатной температуре. ВФХ измеряли на частоте сигнала 100 кГц, 500 кГц и 1 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по элементному составу мишени и пленки, полученные методом EDX, представлены в таблице. Результаты получены в весовых и атомных процентах с участков поверхности мишени и пленки, представленных на рисунке 1. Исследования показали хорошее согласование состава мишень – пленка.

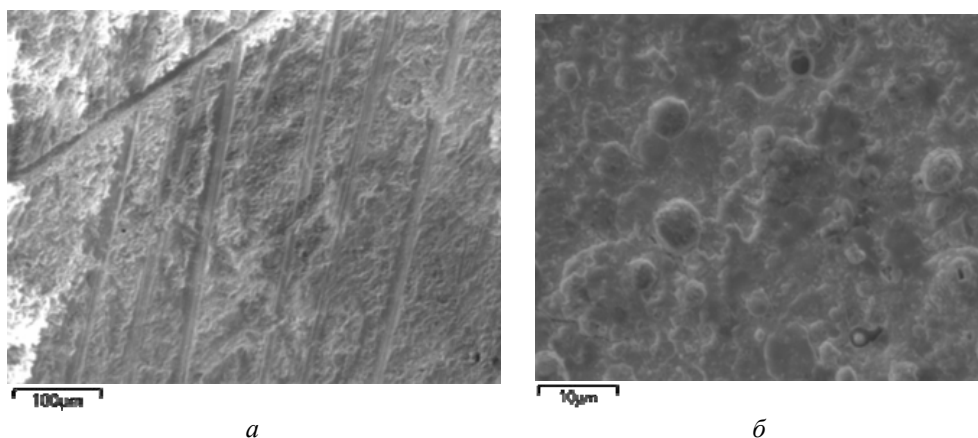


Рис. 1. Данные EDX: а – участки поверхности мишени; б – участки поверхности пленки

Элементный состав мишени и пленки

Элемент	Состав мишени		Состав пленки	
	Вес. %	Атом. %	Вес. %	Атом. %
C	4,80	21,62	3,57	17,54
O	13,91	47,06	12,57	46,30
Ti	6,46	7,30	7,10	8,74
Zr	13,47	7,99	15,41	9,96
Pb	61,36	16,03	61,34	17,45
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00

АСМ-изображения поверхности пленок ЦТС, полученных на кремниевой подложке, представлены на рис. 2. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что при осаждении пленок на кремниевую подложку формируется развитая поверхность пленок с большим разнообразием форм структурных элементов различных размеров. Так, наряду с крупными шарообразными частицами диаметром 1–5 мкм встречаются образования в виде замкнутых и разорванных колец, удлинённых образований. В результате сканирования области 5×5 мкм выявлено, что пленка также состоит из мелкодисперсной фазы, причем размер мелких структурных элементов варьируется от 50 до 300 нм. Средняя высота рельефа поверхности пленок ЦТС, полученных на кремниевой подложке, составляет 880 нм при среднеквадратической шероховатости 384,2 нм.

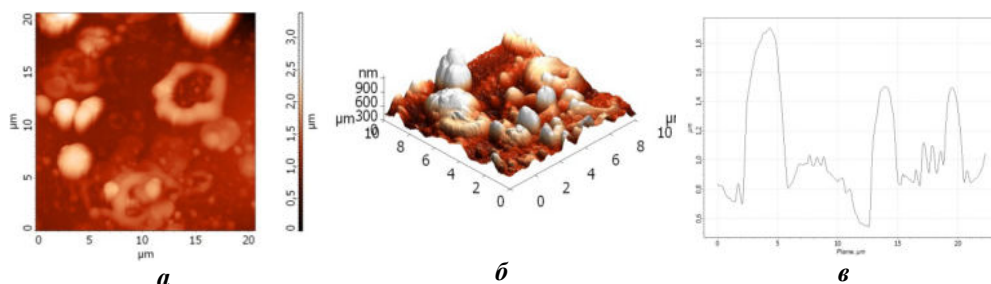


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной тонкой пьезокерамической пленки на кремниевой подложке (а–б) и профиль сечения рельефа вдоль выделенной линии (в)

Коэффициент пропускания лазерно-осажденной пьезокерамической пленки на кремнии в ближней ИК-области спектра (рис. 3, а) составляет от $T = 34,8\%$ на длине волны $\lambda = 1155$ нм с плавным увеличением до $T = 47,1\%$ на длине волны $\lambda = 2500$ нм. Коэффициент пропускания пленки ЦТС на кремниевой подложке в средней ИК-области (рис. 3, б) резко увеличивается от $T = 6,1\%$ при волновом числе $\nu = 403$ см⁻¹ до величины пропускания $T = 34,9\%$ при волновом числе $\nu = 1232$ см⁻¹, а в диапазоне волновых чисел от $\nu = 1232$ см⁻¹ до $\nu = 3783$ см⁻¹ составляет от 36,4% до 38,2%. Коэффициент отражения R пьезокерамической пленки на кремниевой подложке (рис. 3, в) изменяется от 4,8% до 9% в диапазоне длин волн λ от 200 нм до 1098 нм.

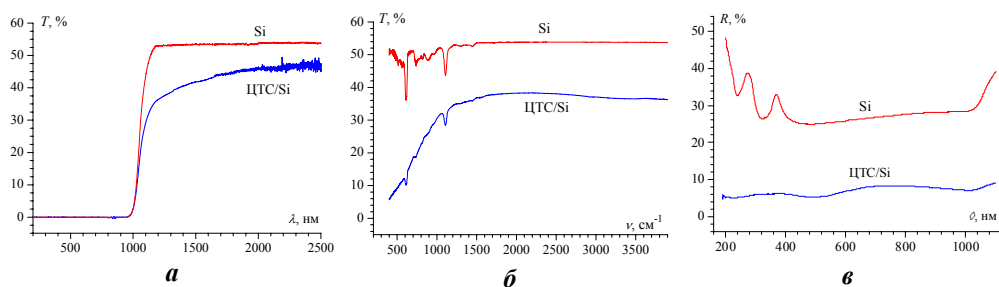


Рис. 3. Спектры кремниевой подложки и лазерно-осажденной пьезокерамической пленки на кремниевой подложке: *a* – пропускания в видимой, ближней области; *б* – в средней ИК-области; *в* – отражения

На рис. 4, *a* представлена ВАХ структуры ЦТС/Si. Полярность напряжения на ВАХ соответствует полярности напряжения подаваемого на пленку ЦТС. Зависимость силы тока от приложенного напряжения имеет несимметричный вид и отношение тока при положительном и отрицательном напряжении 15 В составляет 2,16. Данную несимметричность ВАХ можно связать с различной величиной потенциальных барьеров, локализованных на нижней и верхней границе раздела пленки при наличии поляризации.

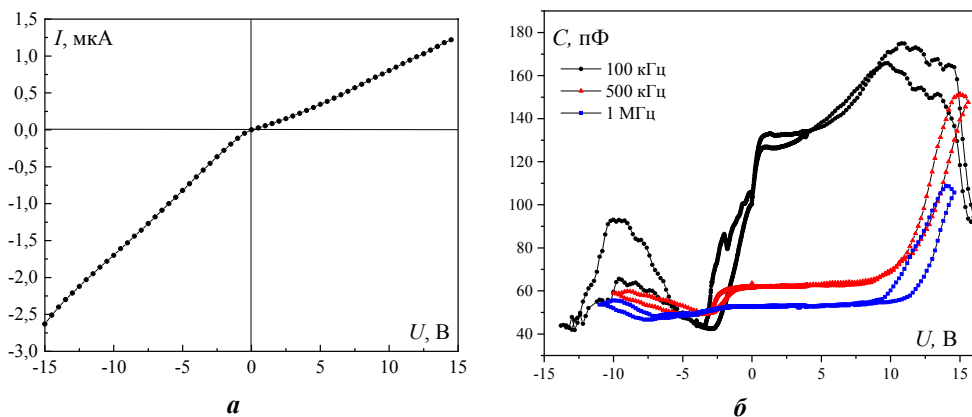


Рис. 4. Характеристики структуры ЦТС/Si на кремниевой подложке: *a* – вольт-амперная; *б* – вольт-фарадная

Анализ ВАХ показал, что в области напряжений: от 0 до 1,5 В и от 0 до -5 В доминирует омический механизм проводимости; при напряжениях: от 1,5 В до 9 В и от -5 В до -9 В механизм проводимости Пула-Френкеля, согласно которому при данных электрических полях, приложенных к структуре, изменяется вид потенциальных барьеров для носителей зарядов между атомами кристаллической решетки, а при положительных и отрицательных напряжениях более 9 В доминирующим механизмом проводимости является ток, ограниченный пространственным зарядом (ТОПЗ) [6]. На рис. 4, *б* показана ВФХ структуры ЦТС-19/Si, измеренная на трех частотах: 100 кГц, 500 кГц и 1 МГц. На характеристиках наблюдается ряд особенностей: наличие максимума в области напряжений -10 В, ступенька – в области напря-

жений от -5 В до 0 В. Можно отметить, что значение емкости от частоты меняется, с ростом частоты измерительного сигнала величина максимума емкости при напряжении -10 В уменьшается, гистерезис ступеньки и ее высота уменьшаются, значение емкости в области положительных напряжениях падает. Гистерезис на частотах 100 кГц, 500 кГц, 1 МГц составляет 4 В; $1,1$ В и $1,7$ В, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высокочастотного лазерного распыления керамической мишени в вакууме сформированы пленки ЦТС с развитой морфологией поверхности на кремниевой и стеклянной подложках, при этом элементный состав пленки коррелирует с элементным составом мишени. Средняя высота рельефа поверхности пленок составляет 880 нм при среднеквадратической шероховатости $384,2$ нм. Коэффициент отражения R пьезокерамической пленки на кремниевой подложке имеет значение от $4,8\%$ до 9% в диапазоне длин волн λ от 200 нм до 1098 нм. Электрические свойства неоттоженной структуры ЦТС-19/Si определяются наличием нескомпенсированных зарядов сегнетоэлектрических фаз и зарядовых дефектов в пленке и на границе раздела ЦТС-19/Si. Анализ вольтамперных характеристик показал, что для структуры ЦТС-19/Si характерно несколько механизмов проводимости: омического (при малых напряжениях от 0 до $1,5$ В и от 0 до -5 В), эмиссии Пула-Френкеля (от $1,5$ В до 9 В и от -5 В до -9 В) и ТОПЗ (при напряжениях больше ± 9 В).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Baba, S. Thickness Dependence of Electrical Properties of PZT Films Deposited on Metal Substrates by Laser-Assisted Aerosol Deposition / S. Baba, H. Tsuda, J. Akedo // IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2008. – Vol. 55, No. 5. – P. 1009–1016.
2. Electrical Properties of PZT-PCW Thick Film on Pt/SiC/Si, and Structural Stability of SiC / K.Y. Choi [et al.] // Integrated Ferroelectrics. – 2005. – Vol. 69(1). – P. 93–101.
3. Electrical properties of PZT thin films grown by sol–gel and PLD using a seed layer / S.K. Pandey [et al.] // Materials Science and Engineering: B. – 2004. – Vol. 112(1). – P. 96–100.
4. PZT Thin Films on Silicon Substrates: Formation and Research of Properties / V.V. Petrov [et al.] // Nano Hybrids and Composites. – 2020. – Vol. 28. – P. 65–70.
5. Минько, Л.Я. Об эффективном режиме эрозионного приповерхностного плазмообразования в воздухе при импульсно-периодическом лазерном воздействии / Л.Я. Минько, А.Н. Чумаков, Н.А. Босак // Квант. электрон. – 1990. – Т. 17, № 11. – С. 1480–1484.
6. Проводимость и вольт-амперные характеристики тонкопленочных гетероструктур на основе ЦТС / М.В. Каменщиков [и др.] // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, вып. 10. – С. 1975–1979.

МОДИФИКАЦИЯ ПРИ ХРАНЕНИИ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА ФП9120, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ СУРЬМЫ

Д. И. Бринкевич¹, В. С. Просолович¹, С. А. Вабищевич², Н. В. Вабищевич²

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

²⁾ Полоцкий государственный университет, ул. Блохина, 29, 211440 Новополоцк, Беларусь,
e-mail: vabser@tut.by

Методом индентирования исследована модификация в процессе длительного хранения прочностных свойств имплантированных ионами Sb^+ пленок диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120 на монокристаллическом кремнии. Зависимости микротвердости от нагрузки после имплантации были немонотонными, что обусловлено наличием у границы раздела фоторезист/кремний упругих напряжений. Длительное хранение приводило к исчезновению немонотонности зависимостей микротвердости от нагрузки вследствие релаксации упругих напряжений. В процессе хранения наблюдалось увеличение микротвердости фоторезистивных пленок, обусловленное сшиванием молекул фенолформальдегидной смолы. Этот процесс стимулирован разложением при ионной имплантации диазохинона. После хранения имплантированная фоторезистивная пленка не подвержена упругопластическому восстановлению после снятия нагрузки.

Ключевые слова: позитивный диазохинонноволачный фоторезист; ионная имплантация; микроиндентирование; микротвердость.

MODIFICATION DURING STORAGE OF DIAZOQUINONENOVOLAC PHOTORESIST FP9120 FILMS IMPLANTED WITH ANTIMONY IONS

Д. И. Бринкевич¹, В. С. Просолович¹, С. А. Вабищевич², Н. В. Вабищевич²

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

²⁾ Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk, Blohina str. 29, 211440, Novopolotsk, Belarus
Corresponding author: V. S. Prosolovich (Prosolovich@bsu.by)

The modification during long-term storage of the strength properties of implanted with Sb^+ ions diazoquinonenovolac photoresist FP9120 films on monocrystalline silicon was investigated by the indentation method. The dependences of microhardness on the load after implantation were nonmonotonic, due to the presence of elastic stresses at the photoresist/silicon interface. Long-term storage led to the disappearance of the non-monotonicity of the microhardness dependences on the load due to the relaxation of elastic stresses. During storage, an increase in the microhardness of the photoresistive films was observed due to the crosslinking of phenol-formaldehyde resin molecules. This process was stimulated by decomposition of diazoquinone during ion implantation. After storage, the implanted photoresistive film is not subject to elastic-plastic recovery after removal of the load.

Key words: positive diazoquinone-novolac photoresist; ion implantation; microindentation; microhardness.

ВВЕДЕНИЕ

Позитивные фоторезисты ФП9120 широко используются в фотолитографических процессах. Они представляют собой композит из светочувствительного агента (О-нафтохинондиазида) и фенолформальдегидных смолы [1]. В качестве растворителя используется 1-метокси-2-пропилацетат. Фоторезисты (ФР) в современной электронике часто используются в качестве масок при ионной имплантации, которая позволяет с высокой точностью управлять концентрацией легирующей примеси. Так имплантация ионами Sb^+ с энергией 60 кэВ применяется при формировании n^+ стоков в КМОП-технологии и n^+ скрытого слоя в БиКМОП-технологии. При ионной имплантации модификация структуры полимера наблюдается далеко за областью внедрения ионов [2, 3]. Ранее [4] было показано, что в имплантированных Sb^+ пленках наблюдается эффект радиационного упрочнения, обусловленный процессами радиационного сшивания молекул новолачной смолы. Целью настоящей работы являлось исследование методом индентирования изменения прочностных свойств имплантированных ионами Sb^+ пленок диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120 на кремнии при длительном хранении.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1,8 мкм наносились на поверхность пластин (диаметром 100 мм) монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111) методом центрифугирования [5]. После формирования пленки ФР на рабочей стороне пластины проводилась её сушка при температуре 90 °С. Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью конфокального микроскопа MicroProof по 5 фиксированным точкам, расположенным на двух взаимно перпендикулярных диаметрах на каждой пластине. Имплантация ионами Sb^+ с энергией 60 кэВ в интервале доз $1 \times 10^{15} - 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$ проводилась в остаточном вакууме не хуже $10^{-5} \text{ мм. рт. ст.}$ на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6».

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре. В качестве индентора использовался алмазный накопечник в форме пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах 1...50 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. При измерении для каждой экспериментальной точки на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков. Определение восстановленной микротвердости (H) выполнялось по стандартной методике. Обработка результатов измерений проводилась с использованием методов математической статистики, что обеспечивало погрешность измерений микротвердости менее 2,5 % с доверительной вероятностью 0,95.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Отпечатки индентора в имплантированных ионами Sb^+ пленках фоторезиста ФП9120 непосредственно после проведения имплантации и после хранения в течение 10 лет представлены на рис. 1. Отпечатки индентора имели бочковидную форму (рис. 1, а), которая не изменялась после длительного хранения. Это указывает на наличие растягивающих напряжений в полимерной пленке. При нагрузках свыше 20 г в центре отпечатка наблюдаются светлые квадраты – отпечатки в кремниевой подложке

ке, поскольку при этих нагрузках глубина внедрения индентора превышает толщину пленки фотополимера.

Имплантированные пленки ФР ведут себя как хрупкие материалы [6]. Имплантация пленок ФР приводила к появлению трещин в пределах отпечатков. При минимальной дозе $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ радиальные трещины в пределах отпечатка наблюдаются только при нагрузках свыше 20 г (рис. 1). С увеличением дозы ионов трещинообразование внутри отпечатка усиливается и наблюдается при меньших нагрузках. При дозах свыше $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ трещинообразование настолько сильно, что приводит к искажению формы отпечатка (рис. 1). Однако при нагрузках менее 10 г даже при максимальной дозе $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ трещины наблюдаются только под ребрами у вершины пирамиды, где развиваются максимальные напряжения. Отметим, что трещинообразование происходит только в слое полимера. В кремнии (светлые квадраты в центре отпечатка, рис. 1) трещин не наблюдается. Трещинообразование в пределах отпечатка обусловлено разрушением под давлением индентора карбонизированного нанокompозитного слоя, формирующегося в процессе имплантации в области пробега ионов вследствие интенсивного выделения газов (преимущественно, соединений водорода и кислорода).

После длительного хранения вид отпечатков существенным образом не изменился (рис. 1, б, в) – также наблюдались развитые трещины в пределах отпечатка, что характерно для всех доз. Плотность трещин отчасти снижается при уменьшении нагрузки ниже 10 г. При этих нагрузках более четко видны контуры отпечатка на поверхности полимера.

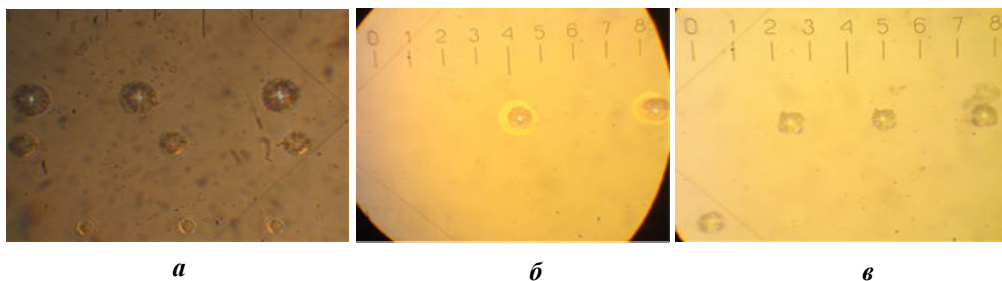


Рис. 1. Характерные отпечатки на поверхности пленок ФП9120:
а – сразу после имплантации; б, в – после хранения в течение 10 лет (б, в).
Нагрузка – 50 и 20 г. Доза имплантации, см^{-2} : а, б – 1×10^{15} ; в – 5×10^{16}

Отметим, что в имплантированных дозой $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ образцах после длительного хранения вокруг отпечатков появились ореолы (рис. 1, б) – светлые полосы, обусловленные интерференцией в клине, который образуется в области навалов. Это может свидетельствовать о релаксации остаточных напряжений, возникающих вокруг отпечатка при индентировании. В образцах, имплантированных дозами $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и выше, таких ореолов не наблюдалось. Это указывает на то, что карбонизированный нанокompозитный слой, формирующийся при имплантации в области пробега ионов, препятствует релаксации остаточных напряжений вокруг отпечатков. Этот слой очень компактный, плотный и механически устойчивый. Он устойчив к щелочным травителям и препятствует выносу газообразного CO_2 в условиях глубокого вакуума при ионной имплантации [4].

Длительное хранение резко изменяло характер зависимости микротвердости структур фоторезист/кремний от нагрузки (рис. 2 а, б). Непосредственно после имплантации указанные зависимости имели явно выраженный немонотонный характер с минимумом при нагрузке 20 г, усиливающийся при увеличении дозы имплантации (рис. 2, а). Отметим, что при этой нагрузке индентор пересекает границу раздела фоторезист/кремний. Это указывает на то, что немонотонный характер зависимости $H(P)$ после имплантации Sb^+ связан с процессами, протекающими у границы раздела фоторезист/кремний и может быть обусловлен следующими причинами:

- снижением при ионной имплантации Sb^+ адгезии фоторезиста к кремнию;
- возникновением в процессе имплантации у границы раздела фоторезист/кремний напряжений, препятствующих растяжению пленки. В этом случае при пересечении индентором границы раздела эти напряжения снимаются, происходит растяжение отпечатка, его размеры увеличиваются, что обуславливает снижение значений восстановленной микротвердости.

Поскольку заметных отслоений фоторезистивной пленки от подложки в процессе индентирования, характерных для пленок с плохой адгезией [7], не наблюдалось, первая из указанных причин кажется маловероятной. В подтверждение этого вывода свидетельствует также тот факт, что ранее [8] при имплантации ионов B^+ и P^+ было показано, что на границе раздела фоторезист–кремний происходит образование сложноэфирных сшивок между гидроксильными группами на поверхности оксидного слоя кремниевой пластины и карбоксильной группой 1-Н-инден-3-карбоновой кислоты, привитой к полимеру, которое приводит к усилению адгезии пленки фоторезиста ФП9120 к кремнию (увеличению удельной энергии отслаивания G пленки от подложки). Кроме того, в работе [9] наблюдалось усиление адгезии к кремнию пленок диазохинонноволочных фоторезистов разных производителей (ФП9120, SPR-700 и S1813 G2 SP15) при облучении электронами.

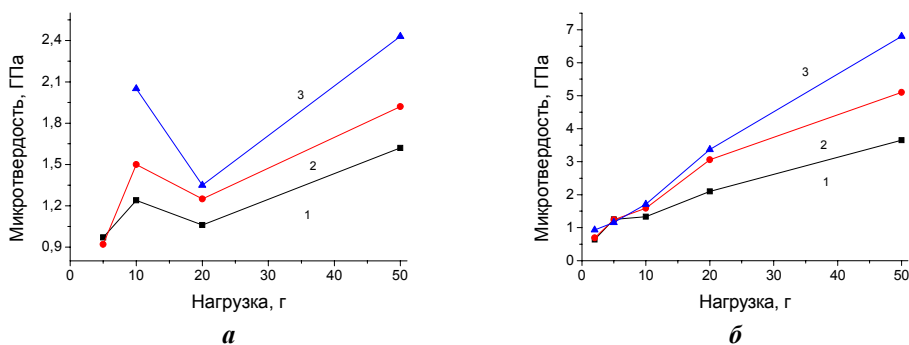


Рис. 2. Зависимость от нагрузки микротвердости имплантированных Sb^+ пленок фоторезиста ФП9120: а – сразу после имплантации; б – после хранения в течение 10 лет.
Доза, $см^{-2}$: 1 – 1×10^{15} ; 2 – 1×10^{16} ; 3 – 5×10^{16}

После хранения в течение 10 лет немонотонность зависимости микротвердости от нагрузки $H(P)$ исчезала (рис. 2, б), и указанные зависимости приобрели вид стандартных зависимостей $H(P)$ для полимерных пленок на кремнии с хорошей адгезией. Вероятнее всего, это обусловлено усилением адгезии фоторезиста к кремнию, свя-

занному с образованием новых ковалентных связей Si–C и Si–O–C между ФР и Si, которое отмечалось ранее в работе [9]. Это, в свою очередь, приводит к релаксации упругих напряжений у границы раздела фоторезист/кремний.

Отметим далее, что микротвердость имплантированных структур фоторезист/кремний после длительного хранения возросла на всех нагрузках и при всех дозах имплантации (рис. 3). Особенно это выражено при нагрузках ≥ 20 г, когда индентор пересекает границу раздела фоторезист/Si. Как отмечалось выше, это может быть связано с релаксацией упругих напряжений у границы раздела фоторезист/Si. Возрастание микротвердости при нагрузках ≤ 10 г обусловлено сшиванием молекул фенолформальдегидной смолы при длительном хранении. Этот процесс был стимулирован разложением в процессе ионной имплантации диазохинона [4, 5], который, взаимодействуя с молекулами фенолформальдегидной смолы, препятствует их сшиванию. Увеличение значений микротвердости, обусловленное сшиванием макромолекул новолака в объеме полимера, отмечалось ранее [9] как при длительном хранении, так и при облучении электронами пленок диазохинонноволочных фоторезистов различных производителей – ФП9120, SPR 700 и S1813 G2 SP15. Возможность сшивания фенолформальдегидной смолы по $-\text{CH}_2-$ фрагментам отмечалась ранее авторами [10].

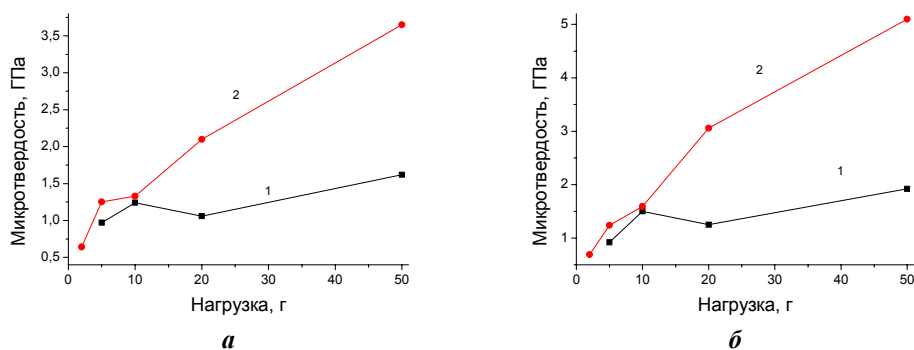


Рис. 3. Зависимость от нагрузки микротвердости имплантированных Sb^+ пленок фоторезиста ФП9120 дозами: а – $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$; б – $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ сразу после имплантации (1) и после хранения в течение 10 лет (2)

После длительного хранения стало возможным измерение микротвердости при нагрузке 2 г. При этой нагрузке видны отпечатки на всех исследовавшихся образцах. При измерениях непосредственно после имплантации отпечатков на нагрузке 2 г не наблюдалось, что обусловлено упругим восстановлением отпечатков при снятии нагрузки. Это указывает на то, что при хранении имплантированных пленок фоторезиста ФП9120 протекает процесс сшивки молекул фенолформальдегидной смолы, и полимерная пленка становится менее подверженной упругопластическому восстановлению после снятия нагрузки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально обнаружена немонотонная зависимость микротвердости от нагрузки после имплантации ионами Sb^+ пленок диазохинонноволочного фоторезиста ФП9120 на монокристаллическом кремнии, что обусловлено наличием у границы раздела фоторезист/кремний упругих напряжений. При длительном хранении на-

блюдалась их релаксация, приводящая к исчезновению немонотонности зависимостей микротвердости от нагрузки. Отмечено также сшивание молекул фенолформальдегидной смолы при длительном хранении. Этот процесс стимулирован разложением в процессе ионной имплантации диазохинона. При хранении имплантированная фоторезистивная пленка становится менее подверженной упругопластическому восстановлению после снятия нагрузки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Бринкевич, Д.И. Ионная имплантация диазохинонноволачного фоторезиста / Д.И. Бринкевич, С.Д. Бринкевич, В.С. Просолович // *Химия высоких энергий*. – 2022. – Т.56, № 4. – С.284–292.
2. Kondyurin, A., Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space / A. Kondyurin, M. Bilek. – Elsevier, 2015. – 256 p.
3. Бринкевич, Д.И. Модификация пленок диазохинонноволачного фоторезиста имплантацией ионов сурьмы / С.Д. Бринкевич, В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский // *Журнал Белорусского государственного университета*. – 2020. – № 2. – С.62–69.
4. Ионная имплантация позитивных фоторезистов // Д. И. Бринкевич [и др.] // *Микроэлектроника*. – 2014. – Т.43, № 3. – С.193–199.
5. Бринкевич, С.Д. Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста имплантацией ионов сурьмы / С.Д. Бринкевич, Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович // *Микроэлектроника*. – 2021 – Т.50, № 1. – С.36–42.
6. Бринкевич, Д.И. Микропрочностные свойства монокристаллического кремния, выращенного при наложении на расплав сложных электромагнитных полей / Д.И. Бринкевич, Н.В. Вабищевич, С.А. Вабищевич // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки*. – 2012. – № 4. – С.77–82.
7. Облученные электронами пленки полиимида PI2610 на монокристаллическом кремнии / С.А. Вабищевич [и др.] // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика* – 2024. – № 1(42). – С. 41–46.
8. Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинон-новолачного фоторезиста, имплантированных ионами бора и фосфора / С.А. Вабищевич [и др.] // *Химия высоких энергий*. – 2020. – Т.54, № 1. – С.54–59.
9. Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинонноволачных фоторезистов, облученных электронами / С.А. Вабищевич [и др.] // *Химия высоких энергий*. – 2024. – Т. 58, № 1. – С.118–126.
10. DNQ-novolac photoresist revisited: ^1H and ^{13}C NMR evidence for a novel photoreaction mechanism / Debmalya Roy [et al.] // *Magnetic resonance in chemistry*. – 2003. – V. 41. – P. 84–90.

ПЛЕНКИ НЕГАТИВНОГО ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ФОТОРЕЗИСТА НА КРЕМНИИ

**Д. И. Бринкевич¹, В. С. Просолович¹, Е. В. Гринюк¹,
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, 220018, Минск, Беларусь, e-mail: VVKolos@integral.by*

В спектрах диффузного отражения фоторезистивных пленок на монокристаллическом кремнии полосы поглощения наблюдаются на фоне интерференционных полос, что позволяет при известной геометрической толщине пленки определить показатель преломления фоторезиста. Показано, что диффузное отражение обладает более высокой чувствительностью по сравнению однократным нарушенным полным

внутренним отражением при исследовании тонких (толщина менее 2–3 мкм) пленок. Наиболее интенсивными в спектре диффузного отражения фоторезистивных пленок AZ *n*LOF и KMP E3502 являются полосы валентных колебаний ароматического кольца, пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца (сдвоенный максимум ~ 1595 и 1610 см^{-1}) и полоса с максимумом $\sim 1430\text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями бензольного кольца, связанного с CH_2 -мостиком. Различия спектров диффузного отражения негативных ФР разных производителей – MicroChemicals (AZ *n*LOF серии 2000) и Kemplur Microelectronics (KMP E3502) – связаны с различными технологиями получения фенолформальдегидной смолы и наличием в пленках остаточных растворителей.

Ключевые слова: фоторезист; пленки; растворитель; кремний; диффузное отражение.

FILMS OF NEGATIVE PHENOL-FORMALDEHYDE PHOTORESIST ON SILICON

D. I. Brinkevich¹, V. S. Prosolovich¹, E. V. Grinyuk¹, V. V. Kolos², O. A. Zubova²

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

²⁾ JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company, Kazintska st., 121A, 220108, Minsk, Belarus

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

In the diffuse reflection spectra of photoresistive films on monocrystalline silicon, absorption bands was observed against the background of interference bands, which makes it possible to determine the refractive index of the photoresist with a known geometric thickness of the film. It was shown that diffuse reflection has a higher sensitivity compared to a single attenuated total reflection at the study of thin (thickness less than 2–3 μm) films. The most intense bands in the diffuse reflection spectrum of AZ *n*LOF and KMP E3502 photoresistive films are the bands of valence vibrations of the aromatic ring, pulsed vibrations of the carbon skeleton of the aromatic ring (double maximum ~ 1595 and 1610 cm^{-1}) and the band with a maximum $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ caused by vibrations of the benzene ring associated with the CH_2 bridge. The differences in the diffuse reflection spectra of negative photoresist from different manufacturers – MicroChemicals (AZ *n*LOF 2000 series) and Kemplur Microelectronics (KMP E3502) – are associated with different technologies for producing phenol-formaldehyde resin and the presence of residual solvents in films.

Key words: photoresist; films; solvent; silicon; diffuse reflection.

ВВЕДЕНИЕ

Доминирующими негативными резистами, используемыми в процессах субмикронной и нанолитографии, являются фоторезисты (ФР) на основе фенолформальдегидных смол [1]. Вместе с развитием микроэлектроники продолжают совершенствоваться и ФР, разрабатываются новые рецептуры фоторезистов для достижения более высокого разрешения, повышенной чувствительности и лучшего контроля над критическими размерами. В 2023 году объем рынка фоторезистов составлял около 4,5 миллиардов долларов США. В соответствии с вышесказанным исследование фоторезистов на основе фенолформальдегидных смол актуально, как с научной, так и с практической точек зрения.

Целью настоящей работы являлось исследование оптических характеристик изготовленных различными производителями пленок фенолформальдегидных фоторезистов на пластинах монокристаллического кремния методом диффузного отражения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки негативных фенолформальдегидных фоторезистов AZ *n*LOF2020, 2070, 5510 и KMP E3502 толщиной 0,95–6,1 мкм наносились на поверхность пластин кремния с ориентацией (111) методом центрифугирования [2]. Перед нанесением ФР пластины кремния подвергались стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. После формирования пленки ФР проводилась ее сушка при температуре 90–110 °С в течение 90 с. ИК-Фурье спектры структур фоторезист/монокристаллический кремний регистрировались в диапазоне 400–4000 см⁻¹ при комнатной температуре спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH) с использованием приставки для измерения диффузного отражения. Разрешение составляло 4 см⁻¹. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах диффузного отражения полосы поглощения наблюдаются на фоне интерференционных полос (рис. 1). Так для пленок толщиной ~ 5 мкм наиболее интенсивные полосы поглощения наблюдаются на фоне интерференционных полос в области 700–1700 см⁻¹. Это обстоятельство затрудняет анализ возможного изменения интенсивностей полос поглощения при внешних воздействиях. Отметим, что в спектрах нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) пленок фоторезистов при волновых числах $\nu < 1600$ см⁻¹ наблюдается монотонное возрастание фонового поглощения, которое обусловлено проникновением ИК-излучения в кремниевую подложку и рассеянием/отражением на границе раздела ФР/Si [3, 4].

Было установлено, что при уменьшении толщины пленки интерференционные полосы уширяются и смещаются в область больших волновых чисел. Так при толщинах ~ 1–2 мкм полосы поглощения ФР отчетливо проявляются на фоне интерференционной полосы в спектральной области 1000–2000 см⁻¹ (рис. 2), что позволяет достаточно уверенно анализировать изменение их интенсивности в процессе внешних воздействий. Отметим, что при таких толщинах пленок интенсивность полос поглощения в спектрах диффузного отражения существенно выше, чем в спектрах НПВО. Таким образом, диффузное отражение при исследовании тонких пленок имеет преимуществ перед НПВО.

К преимуществам диффузионного отражения по сравнению с методом НПВО следует также отнести наличие в его спектрах интерференционных полос. Известно, что энергетическое положение максимумов этих полос определяется выражением:

$$m\lambda = 2nd, \quad (1)$$

где m – номер максимума; λ – длина волны максимума; n – показатель преломления пленки; d – геометрическая толщина пленки.

Это позволяет при известной геометрической толщине пленки определить показатель преломления фоторезиста n и его возможные изменения при различных внешних воздействиях.

Фурье-спектры диффузного отражения фоторезистивных пленок одинаковой толщины (5,8 мкм) негативных фоторезистов разных производителей – MicroChemicals (AZ *n*LOF2070 – рис. 1, кривая 1) и Kempur Microelectronics

(КМР E3502 – рис. 1, кривая 2) – в основном совпадают, различаясь только в деталях. Они схожи со спектром диазохинонноволочного позитивного фоторезиста ФП9120 [5]. Несмотря на одинаковую толщину пленок негативных фоторезистов максимумы их интерференционных полос смещены ~ на 7 %. Это связано с различием в показателях преломления фоторезистов, обусловленным различными технологиями получения фенолформальдегидной смолы и наличием остаточного растворителя. Так, в зависимости от технологии получения показатель преломления основного компонента исследованных ФР – фенолформальдегидной смолы – может варьироваться в широких пределах ($n = 1,57\text{--}1,65$) вследствие различной степени замещения ароматических колец фенола в полимере [6].

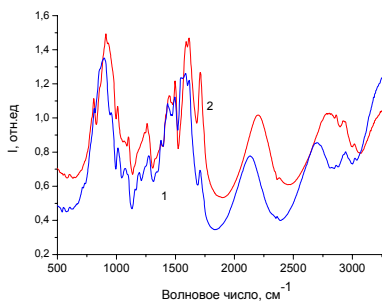


Рис. 1. Спектры диффузного отражения пленок толщиной 5,8 мкм негативных фоторезистов AZ nLOF2070 (1) и КМР E3502 (2)

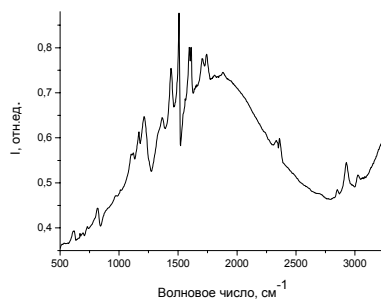


Рис. 2. Спектр диффузного отражения пленок негативного фоторезиста AZ nLOF5510 толщиной 0,95 мкм

Наиболее интенсивными в спектре диффузного отражения фоторезистивных пленок AZ nLOF и КМР E3502 являются полосы валентных колебаний ароматического кольца ($\sim 1500\text{ см}^{-1}$), пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца (сдвоенный максимум ~ 1595 и 1610 см^{-1}) и полоса с максимумом при $\sim 1430\text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями бензольного кольца, связанного с CH_2 -мостиком [7, 8]. Эти полосы характерны для фенолформальдегидной смолы [8] и наблюдались ранее в различных позитивных [3] и негативных [9] фоторезистах на основе фенолформальдегидных смол. Данное обстоятельство позволяет утверждать, что основным компонентом фоторезистов серии AZ nLOF и КМР E3502 является фенолформальдегидная смола.

Во всех фоторезистивных пленках наблюдалась интенсивная широкая структурированная полоса с несколькими максимумами в диапазоне $1050\text{--}1270\text{ см}^{-1}$. В этом диапазоне наблюдаются колебания C--O- и C--C- связей в растворителе и плоскостные деформационные колебания C--O связей фенольной группы фенолформальдегидной смолы [9]. Кроме того, в диапазоне волновых чисел $1700\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ наблюдалась полоса, обусловленная валентными колебаниями C=O_{str} в сложных ароматических эфирах, связанная с остаточным растворителем. Ее интенсивность снижалась при сушке ФР пленки. Отметим, что в тонких пленках AZ nLOF5510 она имела 2 максимума (рис. 1). Это может быть обусловлено образованием адгезионной связи с кремнием, поскольку растворитель ФР серии AZ nLOF – ацетат монометилового эфира

пропиленгликоля (PGMEA) – используется для нанесения на кремний поверхностных адгезивов.

Наблюдался также ряд полос средней и малой интенсивности в области волновых чисел $\nu = 400\text{--}900\text{ см}^{-1}$, энергетическое положение и принадлежность которых к функциональным группам были подробно рассмотрены в [3, 9]. Наиболее сильной из них была полоса деформационных колебаний С–Н связей с максимумом при 810 см^{-1} , обусловленная внеплоскостными колебаниями С–Н-связей ароматического кольца.

В области валентных колебаний С–Н-связей наблюдались полосы с максимумами при ~ 2870 и 2925 см^{-1} , обусловленные ассиметричными и симметричными валентными колебаниями С–Н₂-связей, и полоса с максимумом при 3010 см^{-1} , связанная с валентными колебаниями С–Н-связи. Отметим, что интенсивность полос колебаний С–Н₂-связей была существенно выше интенсивности полосы колебаний С–Н-связей. В спектрах диффузного отражения всех ФР пленок также присутствовала широкая слабая полоса с максимумом в области $\sim 3300\text{ см}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями О–Н-связи.

Различия в спектрах диффузного отражения негативных ФР разных производителей – MicroChemicals и Kemplug Microelectronics – связаны с особенностями технологий получения фенолформальдегидной смолы, используемой в фоторезистах, и наличием в пленках остаточного растворителя. Так интенсивность полос 3020 и 2925 см^{-1} , связанных с валентными колебаниями СН- и СН₂-групп выше в пленках КМР Е3502, а в фоторезистах AZ nLOF2070 преобладает полоса с максимумом при $\sim 2940\text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями СН₃-группы. В пленках AZ nLOF2070 были выше интенсивности полос, связанных с остаточным растворителем – 1710 см^{-1} (характерна для валентных колебаний С=О-связей в сложных алифатических эфирах [10]), 1375 , 1240 и 1180 см^{-1} (колебания С–О-связей в эфирной группе). Интенсивность этих полос снижалась при дополнительных сушках ФР пленок и они частично исчезали из спектра.

Особенности наблюдались также в области пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца. Интенсивность полос с максимумами при ~ 1610 и 1590 см^{-1} была выше в ФР корпорации Kemplug Microelectronics (КМР Е3502). С другой стороны, в пленках AZ nLOF2070 дополнительно наблюдалась достаточно интенсивная полоса с максимумом при $\sim 1550\text{ см}^{-1}$, что может указывать на наличие межмолекулярных взаимодействий, изменяющих силовые поля вблизи отдельных ароматических колец. В пользу данного вывода свидетельствует смещение в низкоэнергетическую область полосы, обусловленной колебаниями бензольного кольца, связанного с СН₂-мостиком [7, 8]. Ее максимум в КМР Е3502 наблюдался при $\sim 1450\text{ см}^{-1}$, а в AZ nLOF2070 смещался к $\sim 1435\text{ см}^{-1}$. Интенсивности и энергетическое положение остальных полос ИК поглощения в пленках фоторезистов AZ nLOF2070 и КМР Е3502 совпадали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спектрах диффузного отражения фоторезистивных пленок на монокристаллическом кремнии полосы поглощения наблюдаются на фоне интерференционных полос, что позволяет определять показатель преломления фоторезиста (при известной геометрической толщине пленки) и его изменения при различных внешних воздействиях. Показано, что диффузное отражение при исследовании тонких фоторезистив-

ных пленок (толщина менее 2–3 мкм) обладает более высокой чувствительностью по сравнению однократным нарушенным полным внутренним отражением.

Наиболее интенсивными в спектре диффузного отражения фоторезистивных пленок AZ *n*LOF и KMP E3502 на пластинах монокристаллического кремния являются полосы валентных колебаний ароматического кольца ($\sim 1500 \text{ см}^{-1}$), пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца (сдвоенный максимум ~ 1595 и 1610 см^{-1}) и полоса с максимумом $\sim 1430 \text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями бензольного кольца, связанного с CH_2 -мостиком. Различия спектров диффузного отражения негативных ФР различных производителей – MicroChemicals (AZ *n*LOF серии 2000) и Kemplur Microelectronics (KMP E3502) – связаны с различными, как технологиями получения фенолформальдегидной смолы, так и количеством остаточного растворителя в пленках.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Mack, C.A. Field Guide to Optical Lithography / C.A. Mack. – Bellingham, WA: SPIE Press. 2006. – 136 p.
2. Модификация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионами бора и фосфора / Д.И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника – 2019 – Т.48, № 3. – С.235–239.
3. Бринкевич, Д.И. Модификация пленок диазохинонноволачного фоторезиста имплантацией ионов бора / Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский // Журнал Белорусского государственного университета. – 2020. – № 2. – С.62–69.
4. 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.
5. Ионная имплантация позитивных фоторезистов / Д.И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника. – 2014. – Т.43, № 3. – С.193–199.
6. Аскадский, А.А. Компьютерное материаловедение полимеров. Том 1. Атомно-молекулярный уровень / А.А. Аскадский, В.И. Кондрашенко. – М.: Научный мир. 1999. – 544 с.
7. Спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок диазохинон-новолачного резистов // С.Д. Бринкевич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т.87, № 6. – С. 941–948.
8. Poljansek, I. Characterization of Phenol-Urea- Formaldehyde Resin by Inline FTIR Spectroscopy / I. Poljansek, U. Sebenik, M. Krajnc // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 99, № 5. – P. 2016–2028.
9. Инфракрасная Фурье-спектроскопия структур фоторезист/кремний, используемых для обратной литографии / Д.И. Бринкевич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2023. – Т.90, № 6. – С.863–869.
10. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012 – 55 с.

ВЛИЯНИЕ ВНЕДРЕНИЯ АЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ

В. С. Будник, А. К. Тучковский

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

В данной статье подробно описываются исследования металлоорганического йодсодержащего галогенплюмбатного перовскита до и после внедрения в его структуру иодидов алкиламмониевых солей с различным строением углеродного скелета. При допировании йодных перовскитов малыми концентрациями иодидных аминоксодержащих добавок (5 г/л) обнаруживаются изменения в характере поверхности и оптических свойствах. В зависимости от типа азотсодержащего катиона, выступающего в

качестве допирующего компонента, обнаруживаются те или иные преобразования в морфологии, выраженные в образовании перовскитных кристаллитов либо зёрен в широком размерном диапазоне, а также в размерах и расположении промежутков между перовскитными структурами. Варьирование оптических свойств выражается в изменении показателей светопоглощения и светопропускания в зависимости от внедряемого в исходную структуру перовскита аминного соединения.

Ключевые слова: перовскитные плёнки; кристаллиты; алкиламмониевые соли; светопоглощение; светопропускание; видимый спектр.

THE INFLUENCE OF ALKYLAMMONIUM SALTS INTRODUCTION ON THE PROPERTIES OF ORGANOMETALLIC PEROVSKITES

V. S. Budnik, A. K. Tuchkovsky

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovka St., 6,
220013, Minsk, Belarus*

Corresponding author: V. S. Budnik (valeria.budnik@mail.ru)

This article describes in detail the studies of organometallic iodine-containing halogen plumbate perovskite before and after the introduction of alkylammonium salt iodides with different carbon skeleton structures into its structure. When doping iodine perovskites with low concentrations of iodide amine-containing additives (5 g/l), changes in the surface character and optical properties are detected. Depending on the type of nitrogen-containing cation acting as a doping component, certain transformations in morphology are detected, expressed in the formation of perovskite crystallites or grains in a wide size range, as well as in the sizes and arrangement of gaps between perovskite structures. The variation in optical properties is expressed in a change in the light absorption and light transmission indices depending on the amine compound introduced into the original perovskite structure.

Key words: perovskite films; crystallites; alkylammonium salts; light absorption; light transmission; visible spectrum.

ВВЕДЕНИЕ

Внимание учёных и специалистов уже давно привлечено к разработке эффективных средств преобразования солнечной энергии в электроэнергию. Использование этого типа энергии никак не связано с загрязнением окружающей среды и нарушением теплового баланса планеты. Повышенный интерес к фотоэлектрическому методу преобразования энергии обусловлен реальной возможностью создания стабильных в эксплуатации, дешёвых и высокоэффективных солнечных элементов с большим коэффициентом полезного действия [1].

Гибридные галогенплумбатные металлоорганические перовскитные элементы востребованы в фотовольтаике из-за их достаточно простого изготовления, недорогих исходных материалов и относительно высокого коэффициента преобразования энергии. Главными характеристиками, требующими внимательного исследования, являются морфологические и оптические свойства, влияющие на эффективность работы перовскитных элементов [2].

Управляемая кристаллизация имеет практическое значение для получения высококачественных тонких плёнок перовскита с пониженным количеством структурных

дефектов. Электронодонорные химические вещества могут координироваться с катионами свинца и широко используются для контроля роста кристаллитов перовскита. В некоторых исследованиях демонстрируется использование таких доноров, как амины с многоатомным углеводородным скелетом, для морфологической регуляции тонких плёнок трийодоплюмбата метиламмония, однако подобные соединения показали неудовлетворительные результаты [2].

Доноры электронных пар, такие как азот, кислород и сера, связывают катионы металлов в перовскитах. Широкий спектр вышеуказанных доноров в качестве посторонних добавок координируется с катионами свинца и сильно влияет на латеральный рост кристаллитов. Плёнки перовскита, модифицированные N- и O-донорами, показывают более упорядоченную морфологию вместе с повышенной кристалличностью и размером зёрен. Остаточные молекулы пассивируют мелкие дефекты в границах зёрен и приводят к подавлению рекомбинации носителей заряда [3, 4].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В выполненном эксперименте изучалось воздействие допирования аминами, имеющими различные алкильные заместители, на морфологию и оптические свойства плёнок. Использовались добавки аммиака, диэтиламина, моноэтаноламина, анилина, концентрации которых составляли 5 г/л. Плёнки толщиной 0,8–1,0 мкм были получены blade-coating методом, затем отжигались при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 минут. Жидкофазный прекурсор перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ получали смешиванием иодида метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ с иодидом двухвалентного свинца PbI_2 в молярном соотношении 1:1 в диметилформамиде, необходимые амины в виде иодидаммониевых солей добавляли в нужных количествах при перемешивании небольшими порциями. Структуру полученных покрытий исследовали на оптическом микроскопе МКИ-2М при увеличении $\times 500$. Изображения образцов сохранялись на компьютер при помощи цифровой камеры DCM-310. Оптические параметры (светопропускание и поглощение) исследовали при помощи спектрофотометра MC-122 в области длин волн 380–1000 нм (видимая часть спектра).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В перовските без добавок плёнка имеет чёрный цвет. Обнаруживаются крупные кристаллиты в форме неправильного шестиугольника. Кристаллиты вогнуты в центре, размерами от 8,14 до 23,56 мкм (средний размер 15,70 мкм) (рис. 1, а). Концентрация йодного перовскита в диметилформамиде составляет 120 г/л.

При добавлении иодида аммония NH_4I в концентрации 5 г/л цвет плёнок сохраняется, но существенно изменяется морфология плёнок. Возникают звёздчатые образования, содержащих продолговатые пластинчатые кристаллиты диаметром от 3,95 до 21,68 мкм и округлые зёрна диаметром 550–790 нм (рис. 1, б). Промежутки между частицами упорядочиваются и становятся замкнутыми. Добавление диэтиламмониевой соли приводит к незначительному осветлению плёнки в сторону тёмно-жёлтого оттенка, при этом содержание 5 г/л приводит к образованию крупных звёздчатых выпуклых кристаллитов размерами 27,67–40,20 мкм (рис. 1, в). При низких концентрациях соли моноэтаноламина образуется сплошная жёлто-оранжевая плёнка с мелкими округлыми зёрнами диаметром 1,00–2,23 мкм, с отдельными образованиями эллипсоидной формы до 3,36 мкм (рис. 1, г). Допирование йодных перовскитов небольшим количеством фениламмониевой соли сохраняет чёрный цвет плёнок, но

значительно меняет характер образования перовскитных частиц. Округлые зёрна диаметром около 1 мкм собраны в ветвящиеся образования размерами 35 мкм и более (рис. 1, *д*). Содержание этилендиаммония диiodида в количестве 5 г/л приводит к появлению кристаллитов в виде листов клевера размерами 9,37–40,42 мкм (средний размер 19–20 мкм) с ярко выраженными пустотами в тёмно-бордовой плёнке (рис. 1, *е*).

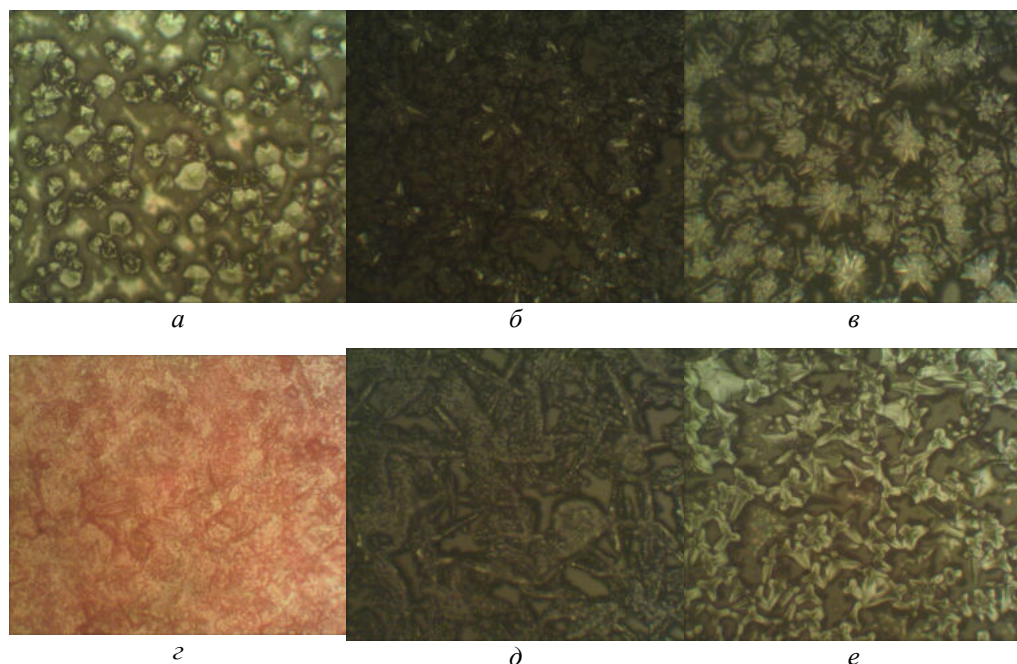
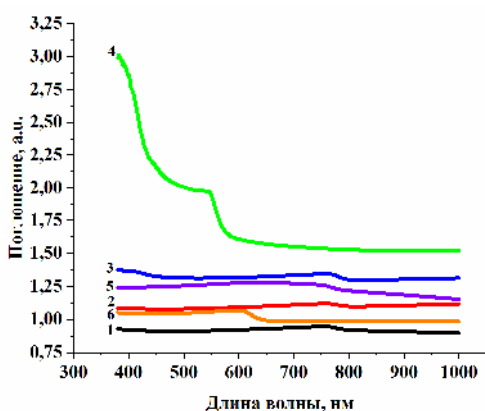


Рис. 1. Внешний вид кристаллитов йодных перовскитов: *а* – без добавок; *б* – с добавлением солей аммония; *в* – диэтиламмония; *г* – моноэтаноламмония; *д* – фениламмония; *е* – этилендиаммония

При изучении светопоглощения шести вышеописанных перовскитных образцов наблюдается незначительное увеличение поглощения света при добавлении аммиачной соли с максимальными значениями при 750 нм (красная область спектра) (рис. 2, 1–2). Это связано с незначительным сужением кубооктаэдрической кристаллической решётки перовскита за счёт меньшего размера молекулы аммиака по сравнению с метиламином и характером промежутков между кристаллитами. При модификации с помощью иодида диэтиламмония выявлено резкое повышение светопоглощения (рис. 2, 3). Это связано с увеличением кристаллитных агрегатов и уменьшением пустот между ними, которые и отвечают за поглощение света. Выявлен как незначительный перегиб при 598 нм (оранжевая область), так и ярко выраженный после 764 нм (инфракрасная область), что связано с расширением кристаллической решётки перовскита двумя алкильными группами диэтиламина. При модификации с помощью моноэтаноламмония иодида выявлены наибольшие показатели поглощения, что связано с отсутствием пустот в плёнке (рис. 2, 4). Показатель поглощения в таком случае падает до перегиба при 546 нм (зелёная область видимого спектра),

затем проходит через второй перегиб при 582 нм (жёлтый диапазон) и остаётся неизменным на дальнейшей области видимого спектра. Наивысшее поглощение будет в области спектра 380–560 нм (фиолетовая и зелёная области спектра), затем непрерывно понижается в остальной области спектра из-за расширения решётки перовскита за счёт большего размера катиона моноэтаноламмония по сравнению с метиламмониевым. Для концентрации фениламмония иодида 5 г/л наивысшее поглощение обнаружено при 598–640 нм (оранжевая и красная области спектра), затем оно монотонно понижается до 1,15 а.е. (рис. 2, 5). Наибольшее повышение поглощения наблюдается при 380–500 нм (фиолетовый и синий области спектра) из-за сильного расширения кристаллической решётки перовскита при помощи больших размеров бензольного кольца молекулы анилина. При допировании этилендиаммониевой солью перегибы в сторону уменьшения показателя поглощения наблюдаются при 606–635 нм (оранжевая область спектра), не превышая значения 1,20 а.е (рис. 2, 6).



Вид добавки: 1 – без добавок; 2 – аммиачная; 3 – диэтиламмониевая;
4 – моноэтаноламмониевая; 5 – анилиновая; 6 – этилендиамминная

Рис. 2. Спектры поглощения перовскитов с добавлением аммониевых солей в концентрации 5 г/л

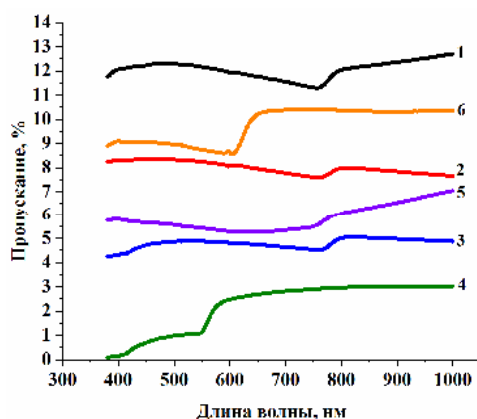


Рис. 3. Спектры пропускания перовскитов с добавлением аммониевых солей в концентрации 5 г/л

Для образцов было также исследовано оптическое пропускание. Для концентрации 5 г/л наибольшее пропускание было выявлено для перовскита без добавок, наименьшее – для моноэтаноламмониевого соединения (рис. 3, 1 и 4), для которого после перегибов в области 548–590 нм наблюдался выход на плато. Допирование во всех случаях приводило к понижению пропускания. Для большинства (образцы без добавок, с аммиаком, диэтиламином, анилином) характерны перегибы в области 760–800 нм в инфракрасной области (рис. 3, 1, 2, 3, 5 соответственно). Для этилендиамминового перовскита ярко выраженные перегибы обнаружены при 604–650 нм (оранжевая и красная области), после которых значения показателей пропускания остаются неизменными (рис. 3, 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что наивысшее поглощение достигается при введении моноэтаноламмониевого включения за счёт его влияния на кристаллизацию, низшее – при от-

сутствии допирования йодного органического перовскита. Наименьшее пропускание достигается при введении моноэтаноламмония иодида, наибольшее – при отсутствии модификаций.

Зернистость достигается за счёт введения иодидов аммиака, моноэтаноламина и анилина, остальные амины способствуют образованию кристаллитов. Качественные плёнки (равномерные, без аморфных фаз и пустот) получаются при моноэтаноламиниевом внедрении.

Реакция замещения между первоначальным перовскитом и добавляемым четвертичным иодидаммониевым соединением повышает светопоглощение и понижает светопропускание.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. McNelis, B. The Photovoltaic Business: Manufactures and Markets. / B. McNelis // Series on Photoconversion of Solar Energy. – 2001. – №1. – P. 713.
2. Barboni, D. The Thermodynamics and Kinetics of Iodine Vacancies in the Hybrid Perovskite Methylammonium Lead Iodide / D. Barboni, R.A. De Souza // Energy Environ. Sci. – 2018. – Vol. 11. – P. 3266–3274.
3. Ching-Ho, T. Methylammonium halide salt interfacial modification of perovskite quantum dots/triple-cation perovskites enable efficient solar cells / T. Ching-Ho, L. Hong-Ye, L. Chen // Nature. – 2023. – Vol 13. – № 5387. – P. 13–20.
4. Eperon, G. The role of dimethylammonium in bandgap modulation for stable halide perovskites / G. Eperon // ACS Energy Lett. – 2020. – Vol 5. – № 6. – P. 1856–1864.

МУЛЬТИПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С МНОГОЗАРЯДНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

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

*Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65,
220013, Минск, Беларусь
e-mail: ktyavlovsky@bntu.by*

Одним из способов решения многообразных задач оптической диагностики является использование фотоэлектрических преобразователей на основе полупроводников с собственной фотопроводимостью, слабо легированных глубокими примесями, формирующими несколько уровней с разными зарядовыми состояниями в запрещённой зоне. Особенности физических процессов перезарядки этих уровней позволяют создавать фотоприёмники с различными функциональными возможностями на основе ряда простых приборных структур.

Ключевые слова: фотоэлектрический преобразователь; мультипараметрический сенсор; приборная структура; глубокая примесь; преобразовательная характеристика; измерительный преобразователь.

MULTI-PARAMETRIC SENSORS BASED ON SEMICONDUCTORS WITH MULTICHARGING IMPURITIES

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

Belarusian National Technical University, Nezavisimosti av. 65, 220013, Minsk, Belarus
Corresponding author: K. L. Tyavlovsky (ktyavlovsky@bntu.by)

One of the ways to solve multiple problems of optical diagnostics is to use photovoltaic converters based on semiconductors with intrinsic photoconductivity slightly doped with deep impurities, which form several energy levels with different charge states within the semiconductor's bandgap. Peculiarities of physical processes of recharging these levels make it possible to construct photodetectors with different functionality based on a range of simple device structures

Key words: photovoltaic converter; multi-parametric sensor; device structure; deep impurity; conversion characteristic; measurement transducer.

ВВЕДЕНИЕ

При использовании методов оптической диагностики многообразие свойств объектов контроля требует применения сенсоров с различными свойствами, чувствительных к слабым оптическим сигналам или сохраняющим чувствительность при высокой интенсивности излучения, чувствительных одновременно к нескольким входным факторам. Функциональные возможности измерительных преобразователей систем оптической диагностики во многом определяют фотоэлектрические преобразователи, осуществляющие преобразование одного или одновременно нескольких параметров оптического излучения и других физических факторов. Отдельный тип сенсоров, характеризующихся возможностью управления преобразовательными характеристиками и чувствительностью к нескольким входным факторам различной физической природы с возможностью разделения измерительных сигналов, представляют одноэлементные сенсорные структуры на основе полупроводников с собственной фотопроводимостью, содержащих малую концентрацию многозарядной примеси [1, 2]. Одним из свойств таких приборов является возможность управления их характеристиками дополнительным оптическим излучением. Под действием управляющего оптического сигнала возможно переключение между поддиапазонами энергетической и спектральной характеристиками преобразования оптического излучения в ближнем и среднем ИК-диапазоне, включение чувствительности к дополнительным физическим факторам, например, к магнитному полю [2]. При этом приборная структура таких сенсоров достаточно проста: от фоторезистивной до транзисторной (биполярной или полевой). Использование дополнительных электродов обеспечивает реализацию чувствительности к положению светового пятна на поверхности сенсора. Их преобразовательными характеристиками можно управлять выбором типа приборной структуры, материалов основного полупроводника и многозарядной примеси, их концентрациями, технологией изготовления, режимами питания и смещения сенсора, параметрами управляющего оптического излучения.

БАЗОВЫЕ ПРИБОРНЫЕ СТРУКТУРЫ

Физическую основу принципов работы сенсоров, построенных на базе полупроводника с собственной фотопроводимостью [2], составляет интеграция процессов внутри объёма чувствительной области [3–5], связанных с последовательной перезарядкой нескольких энергетических уровней различных зарядовых состояний глубокой примеси (рис. 1). В фотоприёмниках с собственной фотопроводимостью, слабо легированных рядом примесей с акцепторными свойствами, примесь формирует два или три глубоких уровня в нескольких зарядовых состояниях. При этом характеристики приборной структуры с глубокими многозарядными примесями определяются, в основном, характером рекомбинационных процессов через уровни примеси. При изменении зарядового состояния примеси, например, под действием оптического излучения, время жизни и скорость рекомбинации носителей заряда могут быть изменены на несколько десятичных порядков. Многозарядный примесный М-центр (МПЦ) может содержать от 0 до M электронов и соответственно, находиться в $(M + 1)$ различных зарядовых состояниях (рис. 1, *a*). 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.

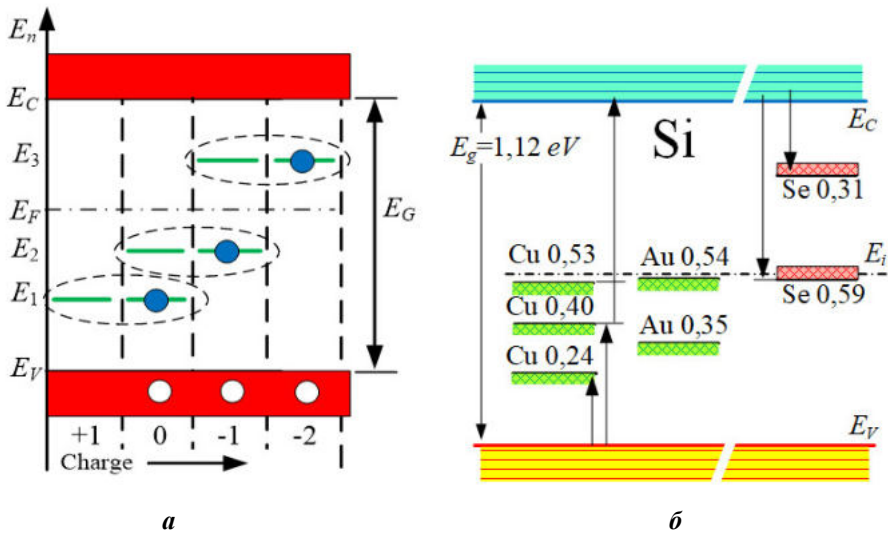


Рис. 1. Энергетическая диаграммы: *a* – примесного центра с четырьмя зарядовыми состояниями; *б* – примеси акцепторного (Cu, Au) и донорного (Se) типа в кремнии, формирующими многозарядные уровни, с приведёнными значениями энергии ионизации

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. В этом заключается основное отличие энергетического спектра многозарядных центров от системы уровней, формируемых несколькими простыми центрами разных типов [5, 6]. 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.

Особенности физических процессов перезарядки этих уровней и тот факт, что чувствительность сенсора к оптическому излучению определяется процессами рекомбинации, позволяют создавать фотоприёмники с различными функциональными возможностями на основе ряда простых приборных структур. Так уже простая фоторезистивная структура из-за последовательной перезарядки уровней с различными зарядовыми состояниями обеспечивает формирование энергетической характеристики чувствительности с несколькими поддиапазонами и, в результате, увеличение динамического диапазона энергетической характеристики. Удлинение энергетической характеристики (область II на рис. 2, а), по сравнению с энергетической характеристикой фотоприёмников с примесной проводимостью, весьма существенно, и зависит от параметров структуры и применяемых материалов основного полупроводника и примеси [2, 5]. Отличия коэффициентов чувствительности в различных поддиапазонах преобразования компенсируются контроллером измерительного преобразователя (рис. 2, б). Продление линейности энергетической характеристики возможно до плотностей мощности оптического излучения, превышающих порог насыщения характеристик собственных и примесных фотоприёмников. Необходимо отметить, что абсолютные значения чувствительности сенсоров с собственной фотопроводимостью меньше чувствительности фотоприёмников с примесной проводимостью.

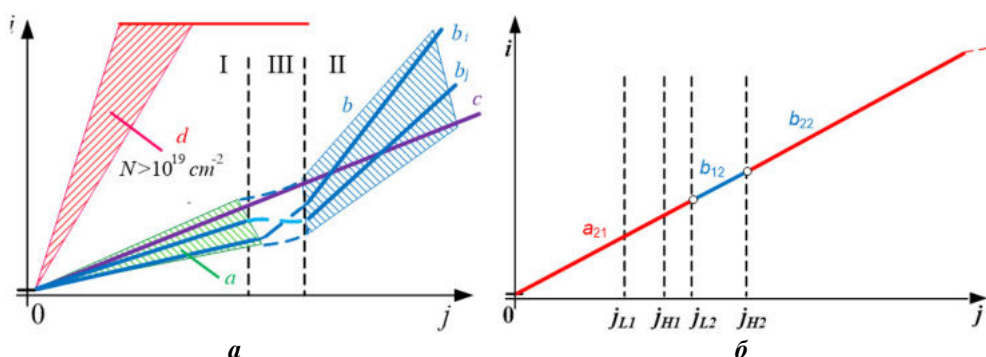


Рис. 2. Энергетическая преобразовательная характеристика (а) и результирующая передаточная характеристика измерительного преобразователя на основе сенсоров с многозарядными примесными центрами (б)

Внешняя управляющая подсветка позволяет включать/выключать нижележащие уровни многозарядной примеси, что обеспечивает возможность переключения вида спектральной характеристики чувствительности [7], приводящую к изменению «красной границы» чувствительности, причём переключение вида характеристики происходит за время, определяемое временем жизни носителей заряда. Измерительный преобразователь на основе сенсора с переключаемыми дополнительным сигнала-

лом поддиапазонами может быть построен как с целью реализации одной преобразовательной характеристики с широким динамическим диапазоном, так и с целью построения преобразователя с несколькими характеристиками, переключаемыми оптическим сигналом с высокой скоростью.

Отметим, что сенсоры с переключаемыми энергетическими и спектральными характеристиками могут быть выполнены на основе простейшей фоторезисторной структуры с возможностью ввода управляющего оптического излучения. При этом фотоприёмные сенсорные структуры с отличающимися характеристиками выполняются в одном объёме и переключение диапазонов преобразования измерительного преобразователя происходит без использования дополнительных оптических и механических элементов.

Применение в сенсорной структуре дополнительных электродов (рис. 3) и обработка измерительного сигнала латеральной фото-ЭДС позволяет определять координаты светового пятна внутри фоточувствительной площадки и, таким образом, использовать такую структуру как позиционно-чувствительный фотоприёмник. Усложнение структуры позиционно-чувствительного сенсора путём нанесения электродов симметрично на «лицевую» и «тыльную» стороны приводит к формированию структуры оптического компаратора, позволяющей сравнивать два оптических сигнала S_1 и S_2 по таким параметрам, как: интенсивность оптического излучения, длина волны монохроматического излучения, положение и форма оптического пятна [2] оптических сигналов, подаваемых на разные стороны одноэлементного мультипараметрического сенсора. При этом использование для легирования глубоких многозарядных примесей и дополнительного управляющего сигнала обеспечивает работу сенсора с переключаемыми энергетическими и спектральными характеристиками чувствительности.

Применение для построения сенсора транзисторных структур даёт возможность построения приборов, чувствительных к физическому параметру неоптической природы, например, магнитному полю (рис. 4).

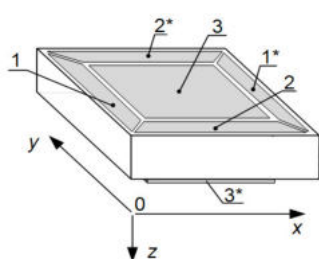


Рис. 3. Структура трёх-координатного позиционно-чувствительного сенсора и оптико-электронного компаратора

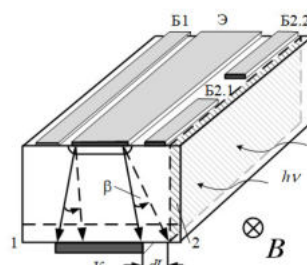
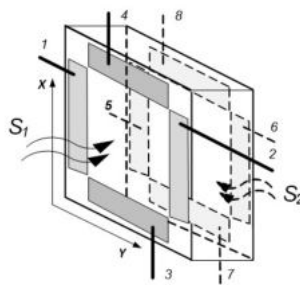


Рис. 4. Оптико-магниторекомбинационный транзистор

При отсутствии освещения одной грани или равномерном освещении всей структуры, когда обе грани сенсора находятся в одинаковых условиях, чувствительность к магнитному полю отсутствует. Наличие отдельных выводов базы Б1 и Б2 позволяет использовать саму базу как фоторезистор для разделения измерительного сигнала от различных входных воздействий и определения параметров только оптического из-

лучения при одновременном воздействии двух физических параметров, магнитного поля и оптического излучения, например, в односигнальной модели многопараметрических измерений [1]. В целом, оптико-магнитный преобразователь характеризуется свойствами функционального умножителя индукции магнитного поля и интенсивности оптического излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ионизация глубокой примеси с несколькими энергетическими уровнями для разных зарядовых состояний может происходить под действием входных факторов различной физической природы, что позволяет создавать мультипараметрические сенсоры. Чувствительность таких сенсоров к нескольким воздействиям различной физической природы реализуется в одноэлементной приборной структуре и исключает необходимость применения дополнительных оптических элементов. Как и в случае традиционных фотоприёмников, для улучшения или модификации фоточувствительных характеристик могут использоваться различные конструктивные и технологические приёмы, например, профилирование поверхности сенсора с целью уменьшения коэффициента оптического отражения, или использовании технологий типа полупроводник на сапфире и др.

Для таких полупроводников, как германий и кремний, существует широкий набор примесей [5], образующих многозарядные центры, значения энергетических уровней и сечения захвата которых позволяют формировать разнообразные сенсоры с широким диапазоном заранее заданных свойств.

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, – P. 108–116.
3. Глинчук, К.Д. Рекомбинационные характеристики германия и кремния, используемых в полупроводниковом приборостроении. / К.Д. Глинчук, Н.М. Литовченко, Е.Г. Миселюк // Полупроводниковая техника и микроэлектроника. – 1978. № 21. – С. 3–22.
4. Бондарь, И.В. Фотоэлектрические явления в барьерах Шоттки Cu (Al, In) / p-CuIn₃Se₅ / И.В. Бондарь [и др.] // ФТП. – 2007. Т. 41, вып.1. – С. 44–47.
5. 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.
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.
7. Гусев, О. К. Фотоприёмники на основе собственных полупроводников для построения измерительных преобразователей. / О.К. Гусев, К.Л. Тяловский, Р.И. Воробей, А.И. Свистун, Л.И. Шадурская // Метрология и приборостроение. – 2017, № 2. – С.34–42.
8. 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.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЩНОГО ИСХОДНО ОТКРЫТОГО ГЕТЕРОПЕРЕХОДНОГО ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА НА ОСНОВЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

Н. Н. Ворсин¹, А. А. Гладышук¹, Т. Л. Кушнер¹,
Н. П. Тарасюк¹, С. В. Чугунов¹, Э. В. Чугунова²

¹⁾ Брестский государственный технический университет, ул. Московская, 267,
224017, Брест, Беларусь, e-mail: phys@bstu.by

²⁾ ГУО «Брестский областной лицей имени П.М.Машерова», пр. Машерова, 25,
224030, Брест, Беларусь, e-mail: mail@brestobllicey.by

Гетеропереходные полевые транзисторы (ГПТ) (в англоязычной литературе – НЕМТ) на основе нитрида галлия обладают хорошими характеристиками, недостижимыми в кремниевых приборах [1]. Широкая запрещённая зона GaN – 3,4 эВ позволяет устройствам работать при высоких температурах, кроме того, GaN имеет высокое значение напряжённости поля пробоя 3,3 МВ/см, что на порядок больше этого параметра в Si и позволяет создавать высоковольтные приборы. Гетеропереход на границе AlGaIn/GaN создаёт двумерный электронный газ (ДЭГ) высокой плотности, порядка 10^{13} см⁻². Подвижность электронов, образующих ДЭГ, весьма высока. Благодаря этим качествам ГПТ на основе AlGaIn/GaN обладают низким сопротивлением канала, высокой плотностью тока в нем, что необходимо для создания мощных высокоскоростных приборов [2]. В настоящей работе описана созданная компьютерная модель ГПТ AlGaIn/GaN с простым плоским затвором и размерами, использованными в опытном производстве.

Ключевые слова: гетеропереход; транзистор; компьютерная модель.

MODELING OF A POWERFUL INITIALLY OPEN HETEROJUNCTION FIELD-EFFECT TRANSISTOR BASED ON GALLIUM NITRIDE

N. N. Vorsin¹, A. A. Gladyschuk¹, T. L. Kushner¹,
N. P. Tarasyuk¹, S. V. Chugunov¹, E. V. Chugunova²

¹⁾ Brest State Technical University, Moskovskaya str. 267, 224017, Brest, Belarus

²⁾ SEI "Brest Regional Lyceum named after P.M. Masharov", Masherova str. 25, 224030 Brest, Belarus
Corresponding author: N. N. Vorsin (phys@bstu.by)

Heterojunction Field-Effect Transistors (HEMT) based on gallium nitride have good characteristics unattainable in silicon devices [1]. The wide band gap of GaN – 3.4 eV allows the devices to operate at high temperatures, in addition, GaN has a high value of the breakdown field strength of 3.3 MV/cm, which is an order of magnitude greater than this parameter in Si and allows creating high-voltage devices. The heterojunction at the Al-GaN/GaN boundary creates a two-dimensional electron gas (2 DEG) of high density, about 10^{13} cm⁻². The mobility of electrons forming the 2 DEG is very high. Due to these qualities, HEMT based on AlGaIn/GaN have low channel resistance, high current density in it, which is necessary for creating powerful high-speed devices [2]. In this paper, a computer model of an AlGaIn/GaN HEMT with a simple flat gate and dimensions used in pilot production is described.

Key words: heterojunction; transistor; computer model.

ВВЕДЕНИЕ

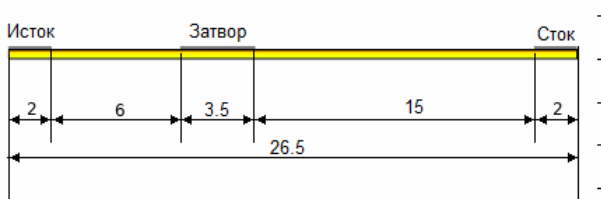


Рис. 1. Размеры структуры

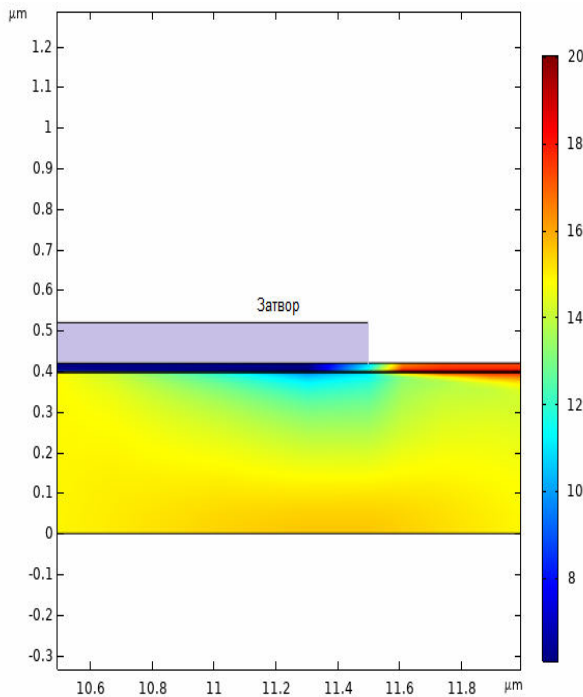


Рис. 2. Цветовая картина распрямления электронной плотности у правого края затвора

Структура и размеры (в микрометрах) моделируемого транзистора показана на рисунке 1. Она состоит из, канального слоя GaN толщиной 0,4 мкм, который через промежуточный слой AlN опирается на подложку. Толщина этого слоя должна быть сравнительно большой для уменьшения напряжений в верхней его части, обусловленных рассогласованием в нижней части его решётки с решёткой подложки. Сверху на канальный слой нанесён барьерный слой AlGaIn толщиной 0,02 мкм. На рисунке 1 канальный слой – жёлтый, барьерный – красный, но его почти не заметно. На рисунке 2 все показано в увеличенном виде у правого края затвора. Из-за разности ширины запрещённой зоны барьерного и канального слоев на границе их соприкосновения образуется двумерный слой электронного газа, выполняющий роль канала транзистора. На рисунках с цветовым представлением концентрации свободных электронов этот слой окрашен в темно-красный цвет. Над каналом расположен металлический затвор Шоттки с достаточной работой выхода (предполагается Ni).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Основой моделирования процессов в ГПТ является дрейф-диффузионное их описание, которое вполне приемлемо для данных размеров структуры. Однако в тонкой области ДЭГ необходим учёт квантовых эффектов, что сделано применением к этой области метода градиента электронной плотности.

Гексагональная кристаллическая структура GaN приводит к эффектам внутренней поляризации в материале и появлению внутреннего электрического поля [3]. Эти эффекты учитываются в модели путём введения в неё связанных зарядов на поверхностях раздела. Предварительно рассчитывается модуль вектора собственной и пьезоэлектрической поляризации, затем в модель вводится соответствующий поверхностный заряд.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования представлены ниже в виде графиков важных зависимостей. На рисунке 3 показана зависимость концентрации свободных электронов от вертикальной координаты. Видно, на вершине канального слоя имеет резкий пик, соответствующий наличию там ДЭГ. Если проинтегрировать распределение плотности свободных электронов по всей высоте структуры, то получим т.н. листовую плотность электронного газа. Эта величина легко измеряется, и ее экспериментальное значение составляет $9 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Получаемое путём интегрирования значение равной $7,3 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, что можно считать хорошим соответствием измерению.

На рисунке 4 показаны графики плотности стокового тока, как функция вертикальной координаты. Поскольку представлены графики для всех возможных напряжений смещения, вся область двумерного газа оказывается «закрашенной» графиками. Однако видно, что ток течёт только в области двумерного газа.

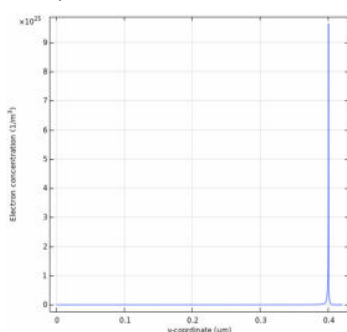


Рис. 3. Распределение плотности свободных электронов по вертикальной координате

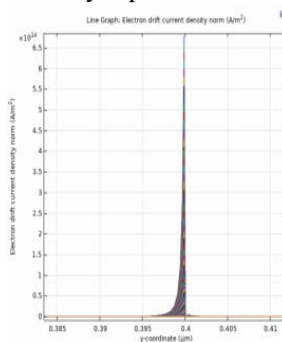


Рис. 4. Распределение плотности канального тока по вертикальной координате

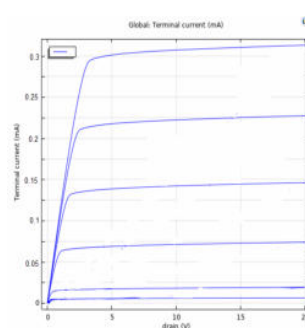


Рис. 5. Графики семейства выходных ВАХ, рассчитанных моделью

Вольтамперные характеристики транзистора являются легко измеряемыми и позволяют оценить точность моделирования. На рисунке 5 представлены графики т.н. выходных ВАХ, выдаваемых моделью. Форма кривых типична для транзисторов, величины стокового тока несколько отличаются от полученных экспериментально, однако погрешность не превышает 20%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданная компьютерная модель мощного нитридного ГПТ даёт близкие к экспериментальным результаты и позволяет оптимизировать изготовление таких приборов по параметрам размеров и легирования областей. Мультифизичность использованной для моделирования среды COMSOL Multiphysics должна позволить получать на основе созданной модели электрические, тепловые и др. характеристики ГПТ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Куэй, Р. Электроника на основе нитрида галлия / Р. Куэй. – М.: Техносфера, 2011. – 592 с.
2. Zine-eddine, T. Design and analysis of 10 nm T-gate enhancement-mode MOS-HEMT for high power microwave applications / T. Zineeddine, H. Zahra, M. Zitouni // J. Sci. Adv. Mater. Devices. – 2019. – Vol. 4(1). – P. 180–187.
3. Супрядкина, И.А. Исследование поляризаций нитридных соединений (Al,Ga,AlGa)N и зарядовой плотности различных интерфейсов на их основе / И.А. Супрядкина [и др.] // ФТП. – 2013. – Т. 47, № 12. – С. 1647–1652.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОДЕРЖАЩИХ КОБАЛЬТ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЯ

Н. Л. Гревцов¹, Е. Б. Чубенко¹, В. П. Бондаренко¹, И. М. Гаврилин²,
А. А. Дронов², С. А. Гаврилов², Д. Л. Горошко³,
О. А. Горошко³, Г. С. Римский⁴, К. И. Янушкевич⁴

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

²⁾ Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
пл. Шокина, 1, 124498, Зеленоград, Москва, Россия

³⁾ Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения РАН,
ул. Радио, 5, 690041, Владивосток, Россия

⁴⁾ Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19,
220072, Минск, Беларусь

Получены термоэлектрические тонкие пленки на основе сплава кремний-германий путем электрохимического осаждения кобальта и германия в мезопористый кремний с последующим быстрым термическим отжигом. Полученные пленки исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Показано, что введение в состав пленок кремний-германия кобальта приводит к повышению коэффициента Зеебека, достигающему -450 мкВ/К при 450 К, и фактора мощности, составляющему 1600–1700 мкВт/(м·К²) при 300 К, что обусловлено образованием кристаллической фазы дисилицида кобальта, влияющей на транспорт носителей заряда в полученных пленках.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; кремний-германий; кобальт; силицид кобальта; электропроводность; коэффициент Зеебека; фактор мощности.

TERMOELECTRIC PROPERTIES OF COBALT CONTAINING SILICON GERMANIUM THIN FILMS

N. L. Grevtsov¹, E. B. Chubenko¹, V. P. Bondarenko¹, I. M. Gavrilin²,
A. A. Dronov², S. A. Gavrilov², D. L. Goroshko³, O. A. Goroshko³,
G. S. Rymski⁴, K. I. Yanushkevich⁴

¹⁾ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Browki str. 6, 220013 Minsk, Belarus

²⁾ National Research University of Electronic Technology, Schokin sq. 1, 124498 Zelenograd, Moscow, Russia

³⁾ Institute for Automation and Control Processes, Far Eastern Branch,
Russian Academy of Sciences, Radio str. 5, 690041, Vladivostok, Russia

⁴⁾ Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, P. Browki str. 19, 220072 Minsk, Belarus
Corresponding author: E. B. Chubenko (eugene.chubenko@gmail.com)

Thermoelectric thin films based on silicon-germanium alloy were obtained by electrochemical deposition of cobalt and germanium into porous silicon with subsequent rapid thermal processing. The films were studied by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffractometry. It was shown that the introduction of cobalt into the silicon-germanium films leads to an increase in the Seebeck coefficient up to -450 μ V/K at 450 K and a power factor to 1600–1700 μ W/(m·K²) at 300 K, due to

the formation of a crystalline phase of cobalt disilicide, which affects the transport of charge carriers in the obtained films.

Key words: electrochemical deposition; silicon-germanium; cobalt; cobalt silicide; electrical conductivity; Seebeck coefficient; power factor.

ВВЕДЕНИЕ

Рассеивание тепла является одним из основных источников потерь, приводящих к снижению эффективности производства энергии. Эти потери могут достигать 60 % от общего количества выделяемого тепла [1]. Поэтому создание и совершенствование термоэлектрических материалов, способных преобразовывать тепловую энергию в электричество, является ключевым для решения энергетических и экологических задач.

Полупроводниковый сплав на основе кремния и германия (SiGe) выделяется среди других термоэлектрических материалов отсутствием в его составе дорогих или редких элементов, возможностью легирования для придания электропроводности электронного или дырочного типа, высокой температурой плавления и высокой эффективностью преобразования энергии при повышенных температурах ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) [2–4]. Для достижения лучших термоэлектрических характеристик материала необходимо снижать его теплопроводность при одновременном повышении фактора мощности, что является не тривиальной задачей из-за их сложной взаимосвязи, определяемой транспортными и фоновыми свойствами. Для термоэлектрических материалов на основе сплавов SiGe это может быть достигнуто путем наноструктурирования и введения дополнительных примесей, образующих силициды [5–9]. Показано [10], что введение в состав композитов на основе кремния дисилицида кобальта (CoSi_2) позволяет улучшить их термоэлектрическую эффективность (ZT) на 16 %.

Поэтому целью данной работы было улучшение термоэлектрических характеристики материалов на основе SiGe, полученных по разработанной нами ранее методике [11], состоящей в электрохимическом осаждении германия в матрицу мезопористого кремния (мезоПК) с дальнейшим высокотемпературным быстрым термическим отжигом (БТО) путем введения в их состав CoSi_2 .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения тонких пленок SiGe использовались пластины монокристаллического кремния электронного типа проводимости КЭС-0,01 (100), в приповерхностной области которых методом электрохимического анодирования при плотности тока 70 mA/cm^2 в 9%-м водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты формировался слой мезоПК толщиной 1,8 мкм. В полученную матрицу мезоПК электрохимическим методом при катодной плотности тока 65 mA/cm^2 осаждался кобальт из сульфатного раствора. Для формирования CoSi_2 при температуре $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 с проводилось БТО в инертной атмосфере аргона.

В полученный материал электрохимическим методом при плотности тока 4 mA/cm^2 в течение 60 мин при температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ осаждался германий. Затем проводился вторичный БТО при $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 с также в инертной атмосфере. Такой образец далее обозначен как SiGe:Co. Для сравнения характеристик был также подготовлен образец пленки SiGe без кобальта (далее обозначен как SiGe).

Морфология и элементный состав образцов исследовался на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-4800, оснащенный спектрометром Bruker QUANTAX 200, обеспечивающим проведение энергодисперсионной рентгеновской спектроско-

пии образцов. Рентгеновские дифрактограммы были сняты на дифрактометре ДРОН-3М. Полученные с его помощью результаты были проанализированы при помощи базы данных ICDD. Измерение коэффициента Зеебека осуществлялось в температурном диапазоне 80–450 К на установке Cryotel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронные фотографии поверхности и поперечного скола полученных образцов показывают, что независимо от присутствия кобальта на поверхности подложки после проведения БТО образуется сплошная пленка (рис. 1). Интерфейс между пленкой и подложкой хорошо виден на представленных изображениях поперечного скола образцов. Он имеет достаточно развитую поверхность. Средняя толщина пленок составляет 1–1,5 мкм. Внешняя поверхность пленок имеет микрорельеф, высота которого достигает 200–500 нм.

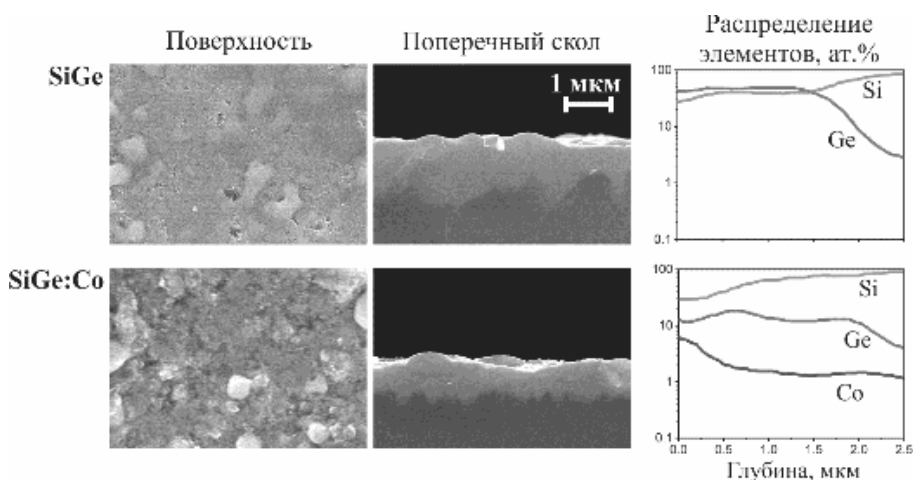


Рис. 1. Фотографии поверхности и поперечного скола образцов пленок, полученных после БТО ПК с осажденным электрохимическим методом германием. Масштаб на всех изображениях одинаковый

По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии концентрация германия в приповерхностной пленке сплава в образце SiGe немного превышает концентрацию кремния. В образце SiGe:Co концентрация германия меньше по всей глубине слоя сплава. Концентрация кобальта максимальна в приповерхностной области и далее снижается до 1 ат. %.

В соответствии с данными рентгеновской дифрактометрии (рис. 2) в процессе изготовления образца SiGe:Co БТО после осаждения кобальта приводит к формированию фазы CoSi_2 , присутствие которой определяется по появлению рефлексов на углах отражения $2\theta = 28,99^\circ$ и $48,18^\circ$, сиротствующих отражению от плоскости (111) и (220) CoSi_2 . Положение рефлексов слегка отклоняется от нормально ($28,81^\circ$ и $47,92^\circ$), что может быть обусловлено механическими напряжениями, величина которых не превышает 0,5 %.

Рефлекс на $2\theta = 44,05^\circ$ указывает на присутствие металлического кобальта в полученных структурах даже после осаждения германия и повторного БТО. Интенсивный рефлекс на угле отражения $32,85^\circ$ относится к отражению от кристаллической

плоскости (200) подложки монокристаллического кремния. После электрохимического осаждения германия и повторного БТО на дифрактограммах появляется два дополнительных рефлекса на $2\theta = 27,31^\circ$ и $28,06^\circ$. Они связаны с отражением от плоскостей (111) германия и (111) сплава SiGe. Постоянная решетки сплава, рассчитанная по положению данного рефлекса равна 0,5503 нм, что соответствует концентрации германия в пленки около 34 ат.% [12, 13].

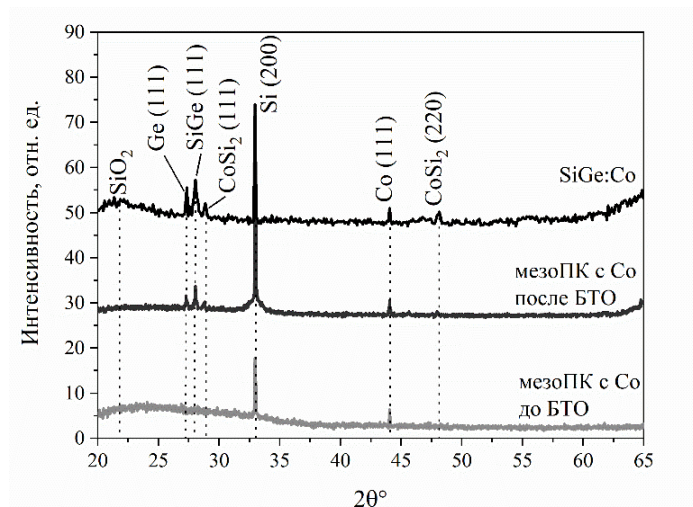


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов, включая различные этапы их изготовления

Таким образом, полученные пленки сплава можно отнести к поликристаллическим. Пленка SiGe:Co включает в свой состав частицы металлического кобальта, CoSi₂ и остаточного германия.

Результаты измерения температурного поведения электрофизических и термоэлектрических характеристик образцов, включая исходную подложку монокристаллического кремния, приведены на рис. 3.

Удельное сопротивление сформированных пленок сплава выше, чем у исходной подложки во всем исследованном температурном диапазоне от 80 до 450 К. Наибольшим сопротивлением обладает образец SiGe:Co. Увеличение удельного сопротивления образца SiGe:Co связано с влиянием отдельных атомов кобальта, которые могут присутствовать в пленке по данным рентгеновской дифрактометрии. Они могут служить в качестве ловушек для свободных носителей заряда, снижая их концентрацию в пленке [14].

Коэффициент Зеебека напротив, выше у пленок SiGe и SiGe:Co по сравнению с подложкой. Его величина отрицательна, что указывает на электронный тип электропроводности полученных пленок, унаследовавших его от исходной подложки, легированной сурьмой. Максимальное достигнутое значение коэффициента Зеебека составляет -450 мкВ/К для SiGe:Co при температуре 450 К, что в два раза превышает значение этого коэффициента у исходной подложки, равного при той температуре -271 мкВ/К. У пленки SiGe:Co также достигается наибольшая величина фактора мощности, достигающего $1600\text{--}1700$ мкВт/(м·К²) при комнатной температуре.

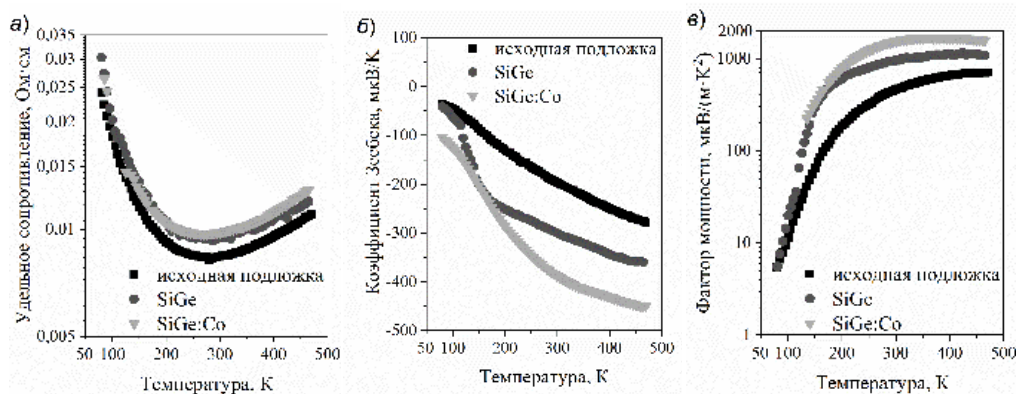


Рис. 3. Температурные зависимости электрофизических и термоэлектрических характеристик полученных образцов: *а* – удельного сопротивления; *б* – коэффициента Зеебека; *в* – фактора мощности

Рост коэффициента Зеебека для образца пленки SiGe:Co по сравнению с исходной подложкой и SiGe может быть связано с эффектом фильтрации энергии носителей заряда, приводящему к сильному рассеиванию носителей с низкой энергией на границах частиц SiGe, CoSi₂ или Co, образующих полупроводниковую пленку SiGe:Co [13, 15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в сплав SiGe, полученный электрохимическим осаждением германия в мезоПК с последующим БТО, кобальта позволяет получить структуры, демонстрирующие более высокий коэффициент Зеебека и фактор мощности в температурном диапазоне от 200 до 450 K по сравнению с исходной подложкой монокристаллического кремния и SiGe. Это обеспечивается за счет эффекта фильтрации энергии носителей на границах зерен SiGe/CoSi₂. В полученных структурах SiGe:Co коэффициент Зеебека достигает –450 мкВ/К при 450 K, что в два раза превышает его значения для исходной подложки при данной температуре, а фактор мощности составляет 1600–1700 мВт/(м·К²) при комнатной температуре. Таким образом, показано, что разработанный подход позволяет получать тонкие пленки материалов на основе сплава SiGe, демонстрирующие хорошие термоэлектрические свойства.

Данное исследование было выполнено при поддержке гранта РНФ (№ 20-19-00720, <https://rscf.ru/project/20-19-00720/>).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Henry, A. Five thermal energy grand challenges for decarbonization / A. Henry, R. Prasher, A. Majumdar // *Nat Energy*. – 2020. – Vol. 5. – P. 635–637.
2. Cook, B. Silicon-Germanium: the legacy lives on / B. Cook // *Energies*. – 2022. – Vol. 15. – P. 2957.
3. Zhang, X. Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity / X. Zhang, L.-D. Zhao // *Journal of Materiomics*. – 2015. – Vol. 1. – P. 92–105.
4. Thermoelectrics: fundamentals, materials selection, properties, and performance / N.M. Ravindra [et al.]. – Cham: Springer, 2019. – 135 p.
5. «Nanoparticle-in-Alloy» approach to efficient thermoelectrics: silicides in SiGe / N. Mingo [et al.]. // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9. – P. 711–715.
6. Comparison of thermoelectric properties of nanostructured Mg₂Si, FeSi₂, SiGe, and nanocomposites of SiGe–Mg₂Si, SiGe–FeSi₂ / A. Nozariasbmarz [et al.]. // *APL Materials*. – 2016. – Vol. 4. – P. 104814.

7. Burkov, A.T. Silicide thermoelectrics: materials for energy harvesting / A.T. Burkov // *Physica Status Solidi (a)*. – 2018. – Vol. 215. – P. 1800105.
8. Zamanipour, Z. Comparison of thermoelectric properties of p-type nanostructured bulk $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ alloy with $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ composites embedded with CrSi_2 nano-inclusions / Z. Zamanipour, D. Vashaee // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Vol. 112. – P. 093714.
9. Influence of in situ formed MoSi_2 inclusions on the thermoelectrical properties of an *N*-type silicon-germanium alloy / K. Favier [et al.]. // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 64. – P. 429–442.
10. Thermoelectric properties of Si/CoSi_2 sub-micrometer composites prepared by melt-spinning technique / J. Xie [et al.]. // *Journal of Applied Physics*. – 2017. – Vol. 121. – P. 205107.
11. A new approach for producing of film structures based on $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ / I.M. Gavrilin [et al.]. // *Materials Letters*. – 2022. – Vol. 313. – P. 131802.
12. Vegard, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome / L. Vegard // *Z. Physik*. – 1921. – Vol. 5. – P. 17–26.
13. Thermal and electrical properties of heavily doped Ge-Si alloys up to 1300°K / J.P. Dismukes [et al.]. // *Journal of Applied Physics*. – 1964. – Vol. 5. – P. 2899–2907.
14. Sze, S.M. *Physics of semiconductor devices* / S.M. Sze, K.K. Ng. – Hoboken: Wiley-Interscience, 2007. – 512 p.
15. Faleev, S.V. Theory of enhancement of thermoelectric properties of materials with nanoinclusions / S.V. Faleev, F. Léonard // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 77. – P. 214304.
16. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states / J.P. Heremans [et al.]. // *Science*. – 2008. – Vol. 321. – P. 554–557.

УМЕНЬШЕНИЕ СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ СВЕТОДИОДНЫХ ЛАМП, СВЯЗАННОЙ С НЕСТАБИЛЬНОСТЬЮ ПОДВОДИМОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МОЩНОСТИ

А. Л. Гурский¹, Н. В. Машедо²

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*

Предложена методика уменьшения влияния систематической погрешности измерений величины полного светового потока светодиодных ламп в процессе их старения из-за неустойчивости подводимой электрической мощности в процессе измерений. Показано, что применение этой методики позволяет уменьшить разброс экспериментальных данных. Это, в свою очередь, влияет на результаты прогнозирования ресурса ламп, позволяя повысить точность прогнозирования, а также способствует более точному описанию динамики процессов деградации активных сред светодиодных ламп.

Ключевые слова: светодиодная лампа; ресурс; деградация; систематическая погрешность; световой поток; неустойчивость; аппроксимация; прогнозирование.

REDUCTION OF SYSTEMATIC ERROR OF MEASUREMENTS OF PARAMETERS OF LED LAMPS RELATED TO INSTABILITY OF THE INPUT ELECTRICAL POWER

A. L. Gurskii¹, M. V. Masheda²

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

²⁾ *BELLIS Testing and Certification of Home Appliances and Industrial Products JSC, Krasnaja str. 8, 220029, Minsk, Belarus*

Corresponding author: A. L. Gurskii (gurskii@bsuir.by)

A method of reduction of influence of systematic error of measurements of the value of total luminous flux of LED lamps during ageing caused by an instability of input electrical power in the measurement procedure has been proposed. It was demonstrated that application of this method allows to reduce the experimental data scattering. This, in its turn, affects the results of lumen maintenance prediction, allowing to increase the forecasting accuracy, and also contributes to a more accurate description of the dynamics of degradation processes of active areas of LED lamps.

Key words: LED lamp; lumen maintenance; degradation; systematic error; luminous flux; instability; approximation; prediction.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач, связанных с широким распространением светодиодных ламп и светильников на их основе, является прогнозирование ресурса их работы [1]. В основе методов прогнозирования лежит, как правило, экстраполяция временных зависимостей параметров ламп, измеренных в ходе испытаний в течение некоторого ограниченного времени (как правило, 6000 часов), в область больших времен [2]. При этом точность измерения этих временных зависимостей будет сильно влиять на точность экстраполяции и, соответственно, на результаты прогнозирования. Отметим, что такое прогнозирование рассматривает только случай постепенной (не катастрофической) деградации.

Ранее было показано, что относительно небольшие воздействия внешних факторов, в частности, подводимой электрической мощности P_{in} , могут оказывать существенное влияние на измеренные временные зависимости таких параметров светодиодных ламп, как полный световой поток (total luminous flux, TLF) и коррелированная цветовая температура (correlated color temperature, CCT) [3]. Кардинальное решение этой проблемы – жесткая стабилизация подводимой электрической мощности. При этом нестабильность выходного напряжения источника питания (использовался источник с нестабильностью менее 0,5 %) должна быть уменьшена как минимум на порядок. В тех случаях, когда такую жесткую стабилизацию реализовать по тем или иным причинам не удастся, требуется, очевидно, коррекция результатов измерений для уменьшения систематической погрешности, связанной с нестабильностью питания ламп. Цель данной работы – создание методики коррекции результатов измерений значений полного светового потока и коррелированной цветовой температуры светодиодных ламп с учетом флуктуаций подводимой электрической мощности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного материала при анализе использовался набор данных, полученных в результате испытаний выборок коммерческих светодиодных ламп в течение от 6000 до 10000 часов. Параметры исследованных ламп, экспериментальной установки и методы измерений описаны в [3]. Из всего набора регистрируемых в процессе испытаний параметров ламп был выбран полный световой поток TLF, временные зависимости которого представляют из себя наибольший интерес для прогнозирования. В частности, согласно действующим нормативным документам, прогнозирование ресурса ведется именно по уменьшению величины TLF со временем [2]. Этот параметр характеризует энергетические свойства ламп. В качестве основного влияющего фактора рассматривается нестабильность подводимой к лампам электрической мощности P_{in} . При обработке результатов использовались стандартные методы регрессионного анализа и математической статистики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны зависимости величин TLF и CCT от времени наработки. Хорошо видны флуктуации значений этих параметров от точки к точке, причем характер этих флуктуаций весьма близок для большинства экземпляров ламп выборки. Очевидно, они являются результатом систематической погрешности, связанной с внешним воздействием. Как показано в [3], они в наибольшей степени коррелируют с флуктуациями P_{in} . Коррекция данных с целью уменьшения этой систематической погрешности осуществлялась следующим образом.

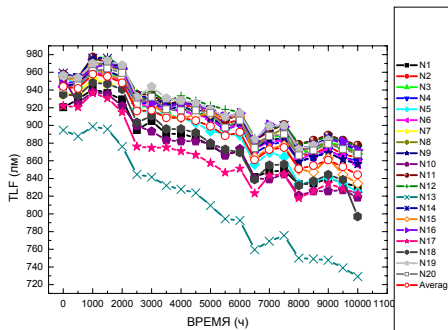


Рис. 1. Зависимости величины полного светового потока от времени наработки для выборки из 20 экземпляров ламп

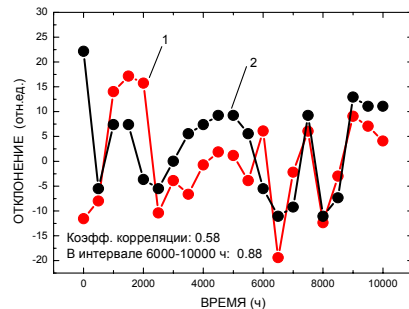


Рис. 2. Нормализованные значения отклонений TLF от аппроксимирующей функции (1) и P_{in} от среднего значения (2)

Вначале производился выбор аппроксимирующей функции и проверка ее корректности. Для зависимости TLF от времени обычно используется аппроксимирующая функция в виде моно- [2] или мультиэкспоненциального затухания [4]. Однако, как известно, эта зависимость в начальный период времени может отклоняться от экспоненциальной и даже быть немонотонной [5], что порождает проблему выбора аппроксимирующей функции и интервала аппроксимации [6]. Характер зависимости TLF от времени на рис. 1, а весьма близок к линейному, поэтому проверялись два варианта аппроксимации – линейный и экспоненциальный. Для них получены значе-

ния коэффициента детерминации $R_{\text{in}}^2 = 0,9551$ и $R_{\text{exp}}^2 = 0,9554$ соответственно, что говорит о незначимости отличий в данном случае.

Далее строились графики зависимостей отклонений величины TLF от аппроксимирующей функции и отклонений P_{in} от среднего значения. Пример графиков в нормализованных координатах показан на рис. 2. Из данного рисунка видно наличие корреляции между флуктуациями TLF и P_{in} . Полученный нормирующий множитель, равный примерно 5000 и представляющий собой отношения величины отклонения TLF к отклонению P_{in} , используется затем для коррекции значений TLF в зависимости от величины P_{in} .

Результаты коррекции показаны на рис. 3. Видно, что разброс значений на графиках значительно уменьшился, что позволяет проводить более точную аппроксимацию зависимости TLF от времени и, соответственно, улучшить точность прогнозирования значений TLF в области больших времен.

На рис. 4 показан результат прогнозирования ресурса выборки ламп путем экстраполяции моноэкспоненциальной функцией в область больших времен по стандартному методу [2]. При этом временной ресурс определяется для двух точек, соответствующих уменьшению величины TLF до 70 % и 50 % от начального значения, а отклонения от экспоненциальной зависимости в начальном периоде испытаний не учитываются. Видно, что коррекция исходных данных существенно повлияла на ход экспоненциальных кривых, при этом в результате коррекции значения прогнозируемого ресурса уменьшились. Поскольку в результате коррекции заметно уменьшился разброс данных, можно предполагать, что такая коррекция позволяет более точно прогнозировать ресурс светодиодных ламп по данным испытаний.

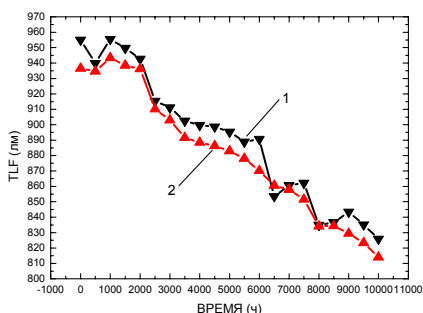


Рис. 3. Зависимости величины полного светового потока от времени наработки до коррекции (1) и после коррекции (2)

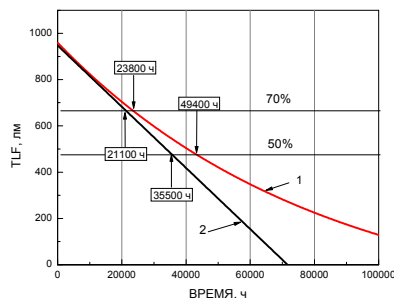


Рис. 4. Результаты экстраполяции значений TLF в область больших времен на основе исходных (1) и скорректированных данных (2)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложенная методика уменьшения систематической погрешности результатов измерений светового потока из-за нестабильности подводимой электрической мощности в процессе измерений позволяет уменьшить разброс этих данных, что повышает точность их аппроксимации и последующей экстраполяции в область больших времен, способствуя увеличению точности прогнозирования ресурса и более точному описанию динамики процессов деградации активных сред светодиодных ламп.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Advances in Reliability Testing and Standards Development for LED Packages and Systems / Qian C. [et al.] // Solid State Lighting Reliability. Part 2: Components to Systems. Solid State Lighting Technology and Application Series. – 2018. – Vol. 3. – P. 76–114.
2. IES TM-21-11. Projecting long term lumen maintenance of LED light sources. – New York: Illuminating Engineering Society of North America, 2011 – 33 p.
3. Гурский, А.Л. Влияние внешних факторов на параметры светодиодных ламп, измеряемые в процессе их испытаний / А.Л. Гурский, М.Ю. Дерябина, Н.В. Машедо // Квантовая электроника: материалы XIV Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 21–23 нояб. 2023 г. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: М.М. Кугейко (гл. ред.), А.А. Афоненко, А.В. Баркова. – Минск: БГУ, 2023. – С.268–273.
4. Fan J. J. Lifetime estimation of high-power white LED using degradation-data-driven method / Fan J. J., Yung K. C., Pecht M. // IEEE Trans. Device Mater. Reliab. – 2012. – Vol. 12, № 2. – P. 470–477.
5. A hybrid prediction method on luminous flux maintenance of high-power LED lamps / Cai M. [et al.] // Applied Thermal Engineering. – 2016. – Vol. 95, № 2. – P. 482–490.
6. Гурский А.Л. Усовершенствование методов прогнозирования ресурса светодиодных ламп по результатам регистрации светового потока в ходе испытаний / А.Л. Гурский, Н.В. Машедо // Квантовая электроника: материалы XIII Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–26 ноября 2021 г. / БГУ, НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ, Ин-т физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, БРФФИ; редкол.: М.М. Кугейко (отв. ред.), А.А. Афоненко, А.В. Баркова]. – Минск: БГУ, 2021. – С.259–262.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СО СТРУКТУРОЙ $\text{ZnO:Al/ZnO-i/CdS/Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{Mo/стекло}$

**В. Д. Живулько¹, А. В. Мудрый¹, О. М. Бородавченко¹, К. В. Усенко¹,
И. А. Могильников², М. А. Сулимов², М. В. Якушев², И. Форбс³**

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

²⁾ Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, 620108 Екатеринбург, Россия,
e-mail: michael.yakushev@strath.ac.uk

³⁾ Department of Physics and Electrical Engineering, Northumbria University,
Newcastle upon Tyne NE1 8ST, UK

Исследована фотолюминесценция тонких пленок соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ со структурой кестерита в солнечных элементах, созданных на их основе. По данным рентгеновской дифракции определены параметры элементарной ячейки соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ составившие: $a = 5,692 \text{ \AA}$ и $c = 11,33 \text{ \AA}$. При температуре 4,2 К установлена ширина запрещенной зоны тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, составившая

$E_g = 1,048$ эВ и определены механизмы излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Обсуждается возможная природа дефектов структуры, обуславливающих примесную фотolumинесценцию в спектральной области < 1 эВ.

Ключевые слова: $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$; тонкие пленки; фотolumинесценция; дефекты структуры; ширина запрещенной зоны.

PHOTOLUMINESCENCE OF SOLAR CELLS WITH THE STRUCTURE $\text{ZnO:Al/ZnO-i/CdS/Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{Mo/glass}$

V. D. Zhivulko¹, A. V. Mudryi¹, O. M. Borodavchenko¹, K. V. Usenko¹,
I. A. Mogilnikov², M. A. Sulimov², M. V. Yakushev², I. Forbes³

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

²⁾ *Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia*

³⁾ *Department of Physics and Electrical Engineering, Northumbria University, Newcastle upon Tyne NE1 8ST, UK*

Corresponding author: V. D. Zhivulko (zhivulko@physics.by)

Photoluminescence of thin films of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ compound with a kesterite structure in solar cells created on their basis was studied. According to X-ray diffraction data, the unit cell parameters of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ compound were determined to be $a = 5.692$ Å and $c = 11.33$ Å. At temperature 4.2 K, the band gap of thin $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films was established to be $E_g = 1.048$ eV and the mechanisms of radiative recombination of nonequilibrium charge carriers were determined. The possible nature of structural defects that cause impurity photoluminescence in the spectral region < 1.0 eV is discussed.

Key words: $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$; thin films; photoluminescence; defect structure; band gap.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время прямозонные полупроводники $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) и твердые растворы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSe) со структурой кестерита являются одними из наиболее перспективных материалов для современной фотовольтаики [1]. Коэффициент полезного действия (к.п.д.) солнечных элементов, создаваемых на основе тонких пленок и дешевых стеклянных подложках, для CZTSe и CZTSSe составляет $\sim 12.5\text{--}15,1\%$ [1, 2]. Дальнейшее повышение эффективности фотопреобразования солнечных элементов на основе этих полупроводников может быть достигнуто при совершенствовании технологических процессов и получения новых данных о фундаментальных оптических характеристиках базовых поглощающих слоев CZTSe.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Солнечные элементы со структурой $\text{ZnO:Al/ZnO-i/CdS/Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{Mo/стекло}$ создавались методом селенизации последовательно нанесенных металлических прекурсоров Cu, Zn и Sn на стеклянную подложку со слоем молибдена [3]. Перед нанесением буферного слоя CdS тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ подверглись химическому травлению с использованием KCN и аммиака. Рентгеновский структурный анализ тонких плёнок CZTSe проводился на дифрактометре ADANI POWDIX600 с использованием CuK_α -излучения при комнатной температуре в интервале углов дифракции

$2\Theta \sim 15 - 90^\circ$ в режиме сканирования с шагом $0,02^\circ$ и времени накопления сигнала в течение 3 секунд. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) базовых поглощающих слоёв CZTSe были зарегистрированы с использованием монохроматора МДР-23У в специальном оптическом криостате при температуре 4,2 К. В экспериментах использовался детектор на основе *p-i-n*-фотодиода InGaAs (G10899-03K, Hamamatsu, Japan) с рабочим спектральным диапазоном 0,5–1,7 мкм, расположенный на выходной щели монохроматора. Для возбуждения ФЛ использовался твердотельный лазер с длиной волны 532 нм в диапазоне плотности мощности излучения $\sim 0,025\text{--}4\text{ Вт/см}^2$. Регистрация спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) проводилась с использованием монохроматора МДР-12 и вольфрамовой лампы накаливания мощностью 170 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена дифрактограмма солнечного элемента с базовым поглощающим слоем CZTSe. Наиболее интенсивные рефлексы относятся к фазе CZTSe, а менее интенсивные к фазам ZnO, MoSe₂ и Mo. Параметры элементарной ячейки тонкой пленки CZTSe в структуре солнечного элемента составили: $a = 5,692\text{ \AA}$ и $c = 11,33\text{ \AA}$.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ и СВЛ солнечного элемента, созданного на основе тонкой пленки CZTSe, с математической обработкой контура СВЛ, что необходимо для определения ширины запрещенной зоны E_g базового поглощающего слоя. Регистрация спектров СВЛ проводилась в максимуме интенсивности полосы ФЛ $\sim 0,909\text{ эВ}$.

Ширина запрещенной зоны E_g соединения CZTSe определялась по математической обработке СВЛ с использованием формулы (1) [4, 5]:

$$\alpha \propto \int_0^\infty \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{E_g - E_{g,\text{mean}}}{\sigma}\right)^2\right) \left(\frac{\sqrt{h\omega - E_g}}{h\omega}\right) dE_g, \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения, σ – стандартное отклонение, $E_{g,\text{mean}}$ – среднее значение ширины запрещенной зоны, $h\omega$ – энергия фотонов [4, 5].

По результатам обработки СВЛ установлено, что E_g и соответствующие параметры составляют: $E_g = 1,048\text{ эВ}$ и $\sigma = 34\text{ meV}$ (величина флуктуаций зон).

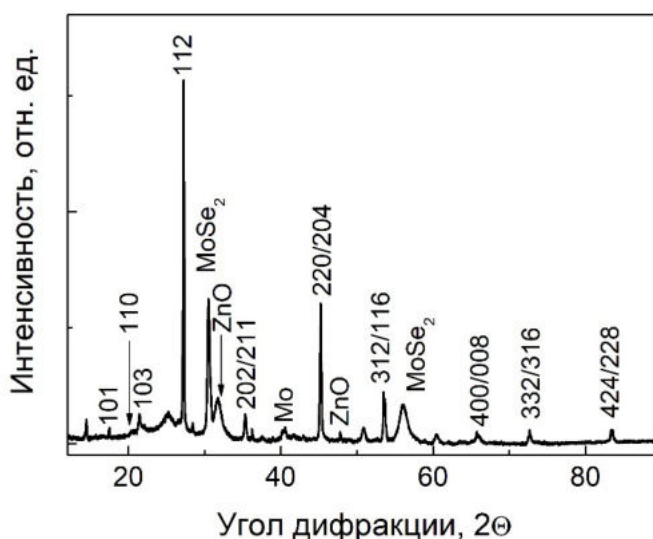


Рис. 1. Дифрактограмма солнечного элемента со структурой ZnO:Al/ZnO-i/CdS/Cu₂ZnSnSe₄/Mo/стекло

На рис. 3 представлены спектры ФЛ тонкой пленки CZTSe в зависимости от плотности мощности лазерного излучения. Эксперименты показали, что энергетическое положение полосы ФЛ в соединении CZTSe по мере увеличения плотности мощности возбуждения изменяется от 0,928 эВ до 0,959 эВ. При обработке зависимости спектрального положения полосы ФЛ величина её смещения на порядок изменения плотности мощности составила $\sim 13,2$ мэВ. На основании зависимости интенсивности полосы $I \sim P^k$ от плотности мощности возбуждения определён коэффициент $k \approx 0,83$, характеризующий тип энергетических переходов в соединении CZTSe. Значение коэффициента $k < 1$ указывает на отнесение полосы к излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда на дефектах структуры [6].

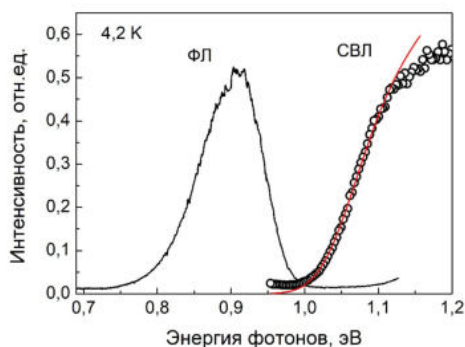


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения люминесценции (СВЛ) тонкой пленки CZTSe

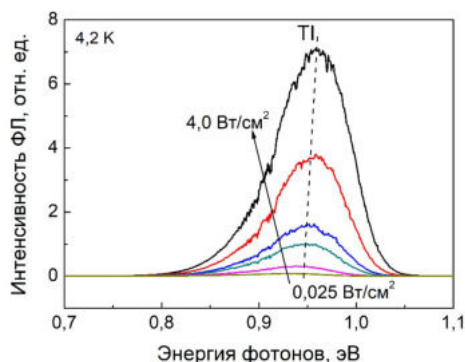


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции тонкой пленки CZTSe в структуре солнечного элемента, снятые при температуре 4,2 К с разной плотностью мощности возбуждения

Дополнительным доказательством участия дефектов структуры в процессах излучательной рекомбинации является большой энергетический зазор ~ 139 мэВ между полосой Т1 $\sim 0,909$ эВ, отнесенной к переходам (хвост-примесь), по отношению к значению $E_g = 1,048$ эВ. При этом в соответствии с теорией межпримесной излучательной рекомбинации для сильно компенсированных прямозонных полупроводников к которым относится соединение CZTSe предполагается участие в процессах как акцепторных, так и донорных дефектов структуры [6]. Измерение спектров ФЛ в диапазоне $T \sim 7-300$ К показало, что с увеличением температуры максимум полосы Т1 $\sim 0,959$ эВ смещается в область низких энергий до 0,907 эВ при $T \sim 80-120$ К и её интенсивность значительно уменьшается. При дальнейшем повышении температуры от 200 до 300 К в области энергий $\sim 1,0$ эВ появляется полоса ФЛ, обусловленная межзонными оптическими переходами. Необходимо отметить, что при регистрации СВЛ (рис. 2) энергетическое положение полосы Т1 $\sim 0,909$ эВ оказывается также заниженным из-за малой плотности возбуждения и близко к значению, определённому при измерении температурной зависимости спектров ФЛ. Низкоэнергетическое смещение полосы Т1 при повышении температуры дополнительно подтверждает её отнесение к каналу излучательной рекомбинации электронов, захваченных в локализованные состояния зоны проводимости (кластеры дефектов) с дырками на одном из

соседних акцепторов в соответствии с теорией межпримесной излучательной рекомбинации для сильно компенсированных прямозонных полупроводников [6]. В соответствии с проведенными спектроскопическими исследованиями и теорией классификации дефектов в соединении CZTSe со структурой кестерита [7], предполагается, что самокомпенсирующие дефектные кластеры ($2\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Sn}_{\text{Zn}}^{2+}$) определяют канал излучательной рекомбинации ТП в спектрах ФЛ соединения CZTSe в области энергий до 0,96 эВ. Основываясь на значениях энергии активации локализованных уровней акцепторов для тонких пленок соединения CZTSe, составляющих 41–63 мэВ по данным измерения спектров ФЛ [8], а также определенном значении энергетического зазора ~ 139 мэВ между полосой ТП $\sim 0,909$ эВ (оптические переходы хвост-примесь) и шириной запрещенной зоны $E_g = 1,048$ эВ, оценено энергетическое положение глубокого донорного уровня, составившее $\sim 87 \pm 11$ мэВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Параметры элементарной ячейки тонкой пленки CZTSe в солнечном элементе со структурой $\text{ZnO:Al/ZnO-i/CdS/Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{Mo/стекло}$ составили: $a = 5,692 \text{ \AA}$ и $c = 11,33 \text{ \AA}$. Тонкие пленки соединения CZTSe относятся к сильно компенсированным (невырожденным) прямозонным полупроводникам с глубокими энергетическими уровнями дефектов структуры акцепторного и донорного типа. Процессы излучательной рекомбинации происходят в условиях сильных локальных флуктуаций электростатического потенциала и образования хвостов зон. Величина флуктуаций зон составляет ~ 34 мэВ. Ширина запрещенной зоны соединения CZTSe составляет $E_g \sim 1,048$ эВ при температуре 4,2 К. соответственно.

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ Ф24–010.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Solar cell efficiency tables (Version 64) / M.A. Green [et. al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2024. V. 32, № 7. – P. 425–441.
2. Defect control for 12.5 % efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kesterite thin-film solar cells by engineering of local chemical environment / J. Li [et. al.] Advanced Materials. – 2020. – V. 32, № 52. – P. 202005268 (1–9).
3. Influence of the copper content on optical properties of CZTSe thin films / M.V. Yakushev [et. al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2017. – V. 168. – P. 69–77.
4. Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells / T. Gokmen [et. al.] // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 103, № 10. – P. 103506-1–103506-5.
5. Characterization of CuIn(Ga)Se_2 thin films III. In rich layers / Phys. Stat. Sol. (a). – 1998. – V. 168. – P. 163–175.
6. Леванюк, А. П. Краевая люминесценция прямозонных полупроводников / А.П. Леванюк, В.В. Осипов // УФН. – 1981. – Т. 133, № 3. – С. 427–477.
7. Classification of lattice defects in the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ earth-abundant solar cell absorbers / S. Chen [et. al.] // Advanced Materials. – 2013. – V. 25, 1522 – P. 1539.
8. Impact of the selenization temperature on the structural and optical properties of CZTSe absorbers / J. Marquez-Prieto [et.al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2016. – V. 152. – P. 42–50.

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ГЕЛИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ОЛОВА

А. И. Кругляк¹, Р. Л. Туан^{1,2}, Р. С. Исаев¹, В. К. Ксенович³, В. А. Доросинец³,
М. А. Самарина³, Д. В. Адамчук⁴, А. С. Дорошкевич¹

¹⁾ Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980, г. Дубна, Россия,
e-mail: Anastasiya.Kruglyak@nf.jinr.ru

²⁾ Вьетнамский институт атомной энергии, ул. Ли Туонг Кьет, 59, 100925, Ханой, Вьетнам,
e-mail: phanluongtuan@gmail.com

³⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь,
e-mail: ksenevich@bsu.by

⁴⁾ Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, 11, 220006, Минск, Беларусь, e-mail: adamchuk_dzmitry@yahoo.com

Проведена имплантация ионов He^+ в пленки оксидов олова для модификации их структурных свойств. С использованием методики рентгеновского дифракционного анализа установлено, что как исходные, так и подвергнутые ионной имплантации пленки имеют многофазную структуру, в состав которой входят фазы SnO , SnO_2 и Sn_2O_3 . Методом Резерфордского обратного рассеяния установлено, что имплантация ионов He^+ с энергией $E = 2,4$ МэВ при дозе облучения $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в неупорядоченные пленки оксидов олова не приводит к существенному перераспределению между содержанием атомов Sn и O по всей толщине пленок.

Ключевые слова: пленки оксида олова; магнетронное распыление; ионная имплантация; рентгеноструктурный анализ; Резерфордское обратное рассеяние.

THE EFFECT OF HELIUM IMPLANTATION ON THE STRUCTURAL PROPERTIES OF DISORDERED TIN OXIDE FILMS

A. I. Kruglyak¹, P. L. Tuan^{1,2}, R. S. Isayev¹, V. K. Ksenevich³, V. A. Dorosinets³,
M. A. Samarina³, D. V. Adamchuk⁴, A. S. Doroshkevich¹

¹⁾ Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie Street, 141980, Dubna, Russia

²⁾ Vietnam Atomic Energy Institute 59 Ly Thuong Kiet St, 100925, Hanoi, Vietnam

³⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030, Minsk, Belarus

⁴⁾ Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, Bobruiskaya str. 11, 220030, Minsk, Belarus
Corresponding author: A. I. Kruglyak (Anastasiya.Kruglyak@nf.jinr.ru)

He^+ ion implantation was applied to modify the structural properties of tin oxide films. On the basis of the X-ray diffraction analysis it was found that both the initial and ion-implanted films are characterized by a multiphase structure consisting of SnO , SnO_2 , and Sn_2O_3 phases. By means of the Rutherford back-scattering method it was established that the implantation of He^+ ions with energy $E = 2.4$ MeV at an irradiation dose of $1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ into disordered films of tin oxides does not induce a significant redistribution between the content of Sn and O atoms through the whole films' thickness.

Key words: tin oxide films; magnetron sputtering; ion implantation; X-ray diffraction analysis; Rutherford backscattering.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию пленок диоксида олова, относящегося к классу металлооксидных полупроводников, обусловлен тем, что он является наиболее распространенным материалом, используемым в качестве активного вещества датчиков газов и влажности. Полупроводниковые газовые сенсоры резистивного типа на основе диоксида олова (SnO_2) широко исследуются из-за таких характеристик SnO_2 , как высокая чувствительность к газам, долговременная стабильность, надежность и низкая стоимость [1, 2]. Благодаря этим характеристикам газовые датчики на основе SnO_2 используются в коммерческих системах газовой сигнализации, датчиках качества воздуха, содержания алкоголя.

Для понижения рабочей температуры датчиков на основе SnO_2 по литературным данным применяется несколько методов облучения, таких как плазменная обработка, электронно-лучевое, ионно-лучевое и ультрафиолетовое облучение [3]. Обнаружено улучшение характеристик датчиков после облучения, что объясняется образованием структурных дефектов, в частности, вакансий кислорода, а также с формированием нестехиометрических фаз оксидов олова.

В работах [4–6] исследовались структурные изменения в SnO_2 , вызванные имплантацией ионов гелия. Результаты этих работ позволяют сделать предположение о перспективности применения имплантации гелия для создания эффективных датчиков влажности, функционирующих при комнатной температуре.

В данной работе используется метод имплантации ионов гелия в пленки оксидов олова для установления возможности модификации их структурных свойств с целью дальнейшей разработки на их основе активных материалов для датчиков влажности и газов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез пленок оксидов олова проводился в НИЛ физики электронных материалов физического факультета БГУ с использованием отработанной ранее методики, основанной на магнетронном распылении олова с последующим двухступенчатым отжигом на воздухе [7–10]. В данной работе магнетронное распыление оловянной мишени (чистотой 99,99 %) диаметром ~ 10 см проводилось на переменном токе частотой 70 кГц в плазме аргона. Напряжение, подаваемое на мишень, составляло ~ 380 В, расстояние мишень-подложка ~ 4 см. В качестве подложки использовалось предметное стекло. Затем проводился двухстадийный отжиг на воздухе напыленных на стеклянные подложки пленок: при 200°C (немного ниже температуры плавления олова) в течение 2 часов на первой стадии и при температуре 450°C в течение 1 часа на второй, что позволяло синтезировать пленки, характеризующиеся высоким удельным сопротивлением в силу низкой концентрации кислородных вакансий в них [7]. Было сделано предположение, что в результате облучения ионами He^+ на поверхности пленок оксидов олова происходит образование кислородных вакансий, что приведет к заметному улучшению сенсорных характеристик образцов. Это обусловило выбор для последующей имплантации высокоомных образцов, т.к. для них увеличение концентрации кислородных вакансий вызовет более существенное изменение их влаго- и/или газочувствительности. Ранее с использованием спектроскопии пропускания света видимого и ультрафиолетового диапазона была проведена оценка тол-

щины синтезируемых пленок при использованных параметрах технологического процесса, которая составляла $\sim 1\text{--}1,5$ мкм.

Имплантация ионов He^+ с энергией $E = 2,4$ МэВ в пленки оксидов олова проведена в Лаборатории нейтронной физики имени И. М. Франка (ОИЯИ, г. Дубна, РФ) на ускорителе ЭГ-5 (ОИЯИ, РФ) при дозе облучения $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Вакуум в камере при облучении поддерживался на уровне 10^{-5} Па. Глубина проникновения ионов He^+ с энергией $E = 2,4$ МэВ в пленки SnO_2 составляет 4,85 мкм по результатам оценки при помощи программы SRIM-2013. Таким образом, можно утверждать, что ионы He^+ проникают в пленку по всей толщине, достигая подложки.

Для характеристики кристаллической структуры пленок на физическом факультете БГУ проводился рентгеноструктурный анализ синтезированных пленок с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV RIGAKU в конфигурации параллельного пучка с использованием монохроматизированного медного излучения $\text{CuK}\alpha$ (0,154178 нм) и высокоскоростного рентгеновского детектора D/teX. Исследования элементного состава пленок оксидов олова методом Резерфордского обратного рассеяния (ROP) проводились в Лаборатории нейтронной физики имени И. М. Франка (ОИЯИ, г. Дубна, РФ). Вакуум в камере в процессе регистрации спектров поддерживался на уровне 10^{-4} Па. Измерения проводились на пучке ионов гелия с энергией 2 МэВ при угле наклона мишени $\alpha = 60^\circ$ и угле рассеяния альфа-частиц $\theta = 170^\circ$. Обработка энергетических спектров и получение профиля концентрации элементов по глубине пленок в исследуемых образцах проводилась с применением программы моделирования SIMNRA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный рентгеноструктурный анализ образцов не позволил выявить существенного влияния ионной имплантации ионов He^+ с энергией $E = 2,4$ МэВ при дозе облучения $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в неупорядоченные пленки оксидов олова на их кристаллическую структуру. В результате анализа рентгенограмм образцов установлено, что как исходные пленки оксидов олова, так и пленки, в которые проведена имплантация ионов He^+ , характеризуются многофазной структурой, в которую наряду с фазами SnO и SnO_2 , входит также и нестехиометрическая фаза Sn_2O_3 .

Проведенные исследования элементного состава исходных и имплантированных ионами He^+ пленок оксидов олова методом Резерфордского обратного рассеяния (ROP) позволили провести оценку глубины распределения в них атомов Sn и O. На рис. 1 и 2 представлены спектры ROP для исходной пленки оксидов олова, а также для пленки, подвергнутой имплантации ионов He^+ с энергией $E = 2,4$ МэВ при дозе облучения $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Из спектров ROP видно, что глубина проникновения ионов He^+ превышает толщину пленок оксидов олова, так как на спектрах наблюдаются пики, связанные с рассеянием ионов He^+ на атомах Si, входящих в состав стекла. Сплошными красными линиями на рис. 1 и 2 показаны результаты моделирования экспериментальных данных при помощи программы SIMNRA, которые позволяют провести оценку концентрации различных элементов послойно по всей толщине пленки.

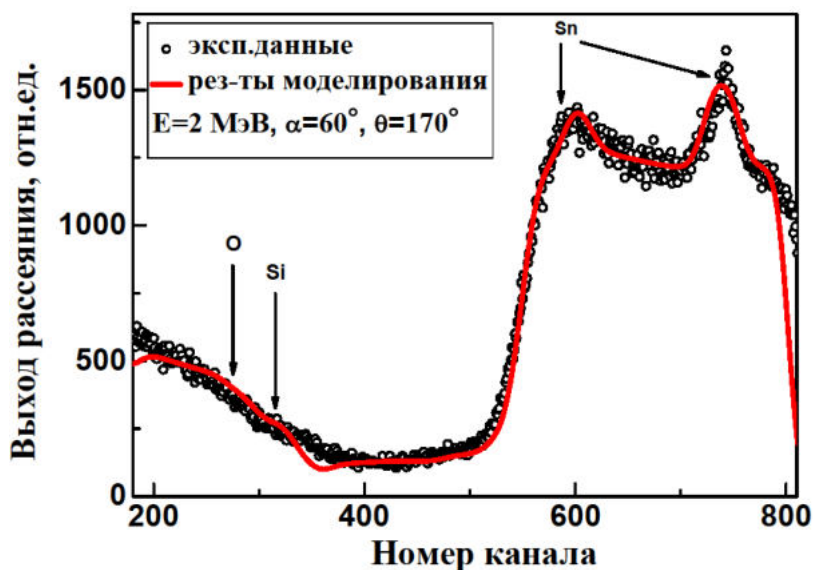


Рис. 1. Энергетический спектр ROP немодифицированной пленки оксидов олова

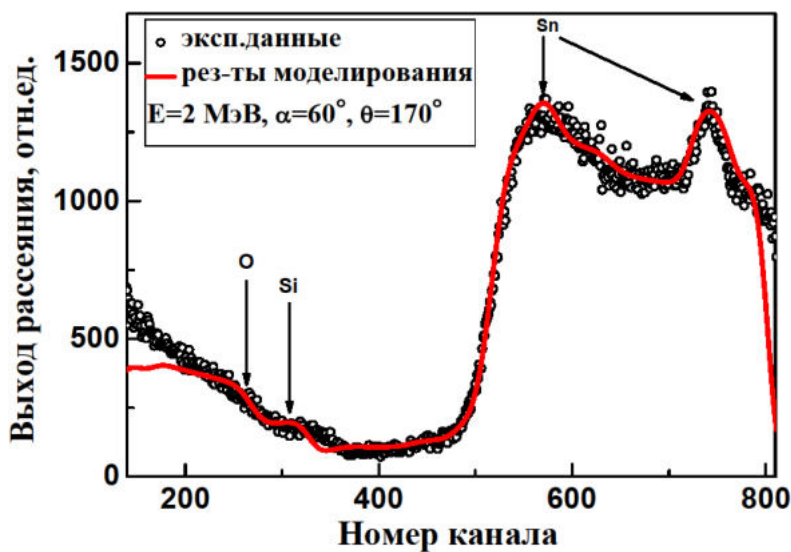


Рис. 2. Энергетический спектр ROP пленки оксидов олова, в которую имплантированы ионы He^+ с энергией $E = 2,4$ МэВ

В табл. 1 и 2 представлены результаты моделирования (расчетов толщины слоев и содержания в них атомов Sn и O), с помощью которых было достигнуто наилучшее соответствие между экспериментальными данными и расчетными кривыми. Как видно из табл. 1 и 2, экспериментальные данные для наших образцов могут быть описаны в рамках модели, в которой пленки оксидов олова на поверхности стеклян-

ной подложки состоят из 5–6 слоев с варьируемой концентрацией атомов Sn и O. При этом, начиная с 4–5 слоя, наблюдается влияние рассеяния ионов He^+ на атомах Si и O, входящих в состав подложки. При моделировании в качестве основного материала пленок оксидов олова считалась фаза SnO_2 .

Таблица 1

Глубинные профили распределения элементов в многофазной пленке оксидов олова

Номер слоя	Толщина		Концентрация элементов в слое, атомные %		
	10^{15} ат./см ²	нм	Sn	O	Si
1	950	338	23,0	77,0	
2	605	215	32,0	68,0	
3	2250	800	21,0	79,0	
4	300	107	32,0	29,0	39,0
5	750	267	20,0	55,0	25,0

Таблица 2

Глубинные профили элементов пленки оксида олова, в которую имплантированы ионы He^+ с энергией $E = 2,4$ МэВ

Номер слоя	Толщина		Концентрация элементов в слое, атомные %		
	10^{15} ат./см ²	нм	Sn	O	Si
1	800	284	24,0	76,0	
2	705	251	33,0	67,0	
3	1650	587	22,0	78,0	
4	1110	395	24,0	76,0	
5	400	142	33,0	45,0	22,0
6	690	245	23,0	57,0	20,0

Следует отметить, что существенного различия в распределении атомов Sn и O для исходных и имплантированных ионами He^+ образцов не обнаружено. Можно отметить постепенное снижение концентрации кислорода по толщине пленок, максимальное значение которого у обоих образцов наблюдается на поверхности и составляет ~ 80 ат. %. Для обеих пленок в верхних слоях наблюдается превышение содержания атомов O над атомами Sn примерно в ~ 2 раза. В то же время атомы Sn достаточно равномерно распределены по глубине, их концентрация варьируется от ~ 20 до ~ 30 ат. %.

Согласно оценкам по спектрам POP при помощи программы SIMNRA толщина пленки оксидов олова (в предположении, что в ней преобладает фаза SnO_2), измеренная в ат/см², в единицах длины составляет $\sim 1,5$ мкм, что согласуется с оценкой, проведенной при помощи спектроскопии пропускания света видимого и ультрафиолетового диапазона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена апробация метода модификации поверхности пленок оксидов олова посредством имплантации в них ионов He^+ . С использованием методов рентгено-

руктрного анализа и Резерфордского обратного рассеяния показано, что имплантация ионов He^+ в пленки оксидов олова с энергией $E=2,4$ МэВ при дозе облучения $1,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ не приводит к существенным изменениям в структуре пленки, а ионы He^+ проникают на всю ее толщину $\sim 1,5$ мкм. Для дальнейшей оценки влияния ионной имплантации гелия на образование на поверхности пленок вакансий кислорода планируются исследования влияния дозы облучения на структурные свойства пленок, а также проведение измерений чувствительности пленок к парам воды. Это позволит оценить эффективность метода ионной имплантации для улучшения характеристик пленок оксидов олова с целью создания на их основе чувствительных датчиков влажности, функционирующих при комнатной температуре.

Работа выполнена в рамках программы сотрудничества Беларусь-ОИЯИ, а также в рамках задания ГПНИ 3.02.1 (НИР 4) «Конвергенция-2025».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Recent Progress on Flexible Room- Temperature Gas Sensors Based on Metal Oxide Semiconductor / L.X. Ou [et. al.] // Nano-Micro Lett. – 2022. – Vol. 14. –P. 206 (1–42).
2. Room-Temperature Chemiresistive Gas Sensing of SnO_2 Nanowires: A Review / V. Shah [et. al.] // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2022. – Vol. 32. – P.741–772.
3. Boosting the sensing properties of resistive-based gas sensors by irradiation techniques: A review / S. M. Majhi [et al.] // Nanoscale. – 2021. – Vol. 13. – P. 5728–4757.
4. Continuously Controlled Optical Band Gap in Oxide Semiconductor Thin Films / A. Herklotz [et. al.] // Nano Lett. – 2016. – Vol. 16, № 3. – P. 1782 (1–6).
5. Impedance studies of polycrystalline tin oxide / J. R. Currie and [et al.] // J Mater Sci: Mater Electron. – 2007. – Vol. 18. – P. 433–439.
6. Stefania, F.R. Control of SnO_2 films by epitaxy and helium implantation. / S.F. Rus, A. Herklotz // AIP Conf. Proc. – 2017. – Vol. 1796. – P. 030008 (1–6).
7. 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. –С. 138–150.
8. Nonstoichiometric tin oxide films: study by X-ray diffraction, Raman scattering and electron paramagnetic resonance / D.V. Adamchuk [et al.] // Lithuanian Journal of Physics. – 2019. – Vol. 59, № 4. – P. 179–187.
9. Weak Localization in Polycrystalline Tin Dioxide Films / V. Ksenevich [et al.] // Materials. – 2020. – Vol. 13, № 23. – P. 5415 (1–14).
10. Особенности адсорбции и десорбции водяных паров на поверхности пленок нестехиометрического диоксида олова / Д.В. Адамчук [и др.] // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-математических наук. – 2020. – Т. 56, №1. – С. 102–113.

МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ЭФФЕКТ ЗЕЕБЕКА В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДОВ ОЛОВА

В. К. Ксеневи¹, В. А. Доросинец¹, М. А. Самарина¹, С. Ю. Сташкевич¹,
И. А. Свито¹, Д. В. Адамчук², Г. Абдурахманов³

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

²⁾ Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, 11, 220006, Минск, Беларусь, e-mail: adamchuk_dmitry@yahoo.com

³⁾ Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, ул. Университетская, 4,
100174, Ташкент, Узбекистан, e-mail: gulmirzo@mail.ru

Исследованы структурные, электрические и термоэлектрические свойства неупорядоченных пленок оксидов олова. Для синтеза пленок использовался метод магнетронного распыления с последующим двухстадийным отжигом на воздухе при температуре 200 °С на 1-ой стадии отжига и температурах 350, 400 и 450 °С на 2-ой стадии отжига. Установлено, что в зависимости от температуры на 2-ой стадии отжига формируются аморфные либо поликристаллические многофазные пленки оксидов олова с варьируемыми значениями удельной электропроводности σ (в диапазоне от $\sim 2,1$ до $\sim 28,5$ См $\times$ м⁻¹) и коэффициента Зеебека S (в диапазоне от -90 до -163 В/К). Установлено, что основным механизмом электропроводности пленок является активация электронов со связанных с кислородными вакансиями примесных уровней в запрещенной зоне.

Ключевые слова: пленки оксидов олова; вакансии кислорода; электропроводность; коэффициент Зеебека

CONDUCTIVITY MECHANISMS AND SEEBECK EFFECT IN DISORDERED TIN OXIDE FILMS

V. K. Ksenevich¹, V. A. Dorosinets¹, M. A. Samarina¹, S. Yu. Stachkevich¹,
I. A. Svito¹, D. V. Adamchuk², G. Abdurakhmanov³

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

²⁾ Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, Bobruiskaya str. 11, 220030 Minsk, Belarus

³⁾ National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Universitetskaya str., 4,
100174, Tashkent, Uzbekistan

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

The structural, electrical and thermoelectric properties of disordered tin oxide films were studied. Magnetron sputtering method followed by two-stage annealing in air at a temperature of 200 °C at the 1st stage of annealing and temperatures of 350, 400 and 450 °C at the 2nd stage of annealing was used for films' synthesis. It was found that in dependence of the 2nd stage annealing temperature amorphous or polycrystalline multiphase tin oxides films with varying values of specific electrical conductivity σ (in the range of from ~ 2.1 to ~ 28.5 S $\cdot$ m⁻¹) and the Seebeck coefficient S (in the range from -90 to -163 V/K) were fabri-

cated. It was found that the main mechanism of electrical conductivity of films is the activation of electrons from associated with oxygen vacancies impurity levels in the band gap.

Key words: tin oxide films; oxygen vacancy; electrical conductivity; Seebeck coefficient.

ВВЕДЕНИЕ

Твердотельные термоэлектрические преобразователи энергии уже достаточно давно используются как источники электричества в портативных устройствах, оборудовании медицинского, гидрометеорологического, оборонного и научного назначения, в автомобилях, на космических аппаратах и т.д. [1]. Коммерчески доступные устройства созданы на основе сплавов Bi_2O_3 , при этом такие термоэлектрические генераторы (ТЭГ) могут выдавать мощность ~ 10 Вт с КПД $\sim 5\text{--}7\%$ при перепаде температур $200\text{--}250$ К [2]. Однако для использования ТЭГ в промышленных масштабах необходимо значительное повышение их эффективности, которая обычно оценивается по безразмерному параметру термоэлектрической добротности $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, где S , σ и κ – коэффициент Зеебека, электро- и теплопроводность материала, используемого при создании ТЭГ, соответственно. В настоящее время значения ZT , превышающие при комнатной температуре 1, считаются достаточно высокими. Из-за взаимосвязи электронной теплопроводности k_e с электропроводностью σ посредством закона Видемана-Франца, основной метод улучшения термоэлектрических характеристик материалов связан с уменьшением величины k_L – решеточной составляющей теплопроводности, что достигается путем изготовления твердых растворов [3], инженерии границ зерен [4], использования материалов с микро- и нановключениями [5], точечными дефектами [6]. Однако упомянутые подходы обычно приводят к ухудшению подвижности носителей заряда, что обуславливает невысокое значение фактора мощности ($PF = S^2\sigma$) и ухудшение термоэлектрических характеристик материалов [7]. Поэтому поиск способов подавления фононного транспорта без негативного влияния на электронный транспорт является одной из основных задач современной науки в области термоэлектричества. В качестве перспективных термоэлектрических материалов в последние годы рассматриваются оксиды металлов, в том числе оксиды олова, обладающие высокой химической и термической стабильностью [8–10]. В таких материалах, в частности, исследуется влияние диффузионного рассеяния на границах кристаллитов на теплопроводность [11], а также модификация зонной структуры за счет резонансных состояний примесной зоны с целью повышения коэффициента Зеебека [12]. Нами ранее был разработан метод синтеза пленок оксидов олова, основанный на магнетронном распылении олова на постоянном токе с последующим двухстадийным отжигом на воздухе, который позволяет регулировать фазовый состав образцов, концентрацию кислородных вакансий в них, а также величину электропроводности посредством варьирования технологических параметров синтеза [13, 14].

Целью данной работы являлось определение влияния температуры отжига при синтезе неупорядоченных пленок оксидов олова на их структурные свойства, величины их электропроводности и коэффициента Зеебека, а также установление механизмов электропроводности образцов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез неупорядоченных пленок оксидов олова проводился на модернизированной установке ВУП-5М методом магнетронного распыления оловянной мишени (чистотой 99,99 %) на переменном токе частотой 70 кГц в плазме аргона с последующим отжигом на воздухе. Диаметр мишени составлял ~ 10 см. Напряжение, подаваемое на мишень, составляло ~ 380 В, расстояние мишень-подложка ~ 4 см. В качестве подложки использовалось предметное стекло. Далее проводился двухстадийный окислительный отжиг напыленных пленок: при 200 °С в течение 2 часов на 1-ой стадии с последующим повышением температуры до 350, 400 и 450 °С и изотермическим отжигом в течение 1 часа. Варьирование температуры 2-ой стадии отжига проводилось для изменения кристаллической структуры, электропроводности и коэффициента термоЭДС пленок.

Характеризация кристаллической структуры неупорядоченных пленок оксидов олова проводилась методом рентгеноструктурного анализа с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV RIGAKU в геометрии скользящего пучка ($\alpha = 3^\circ$) с использованием монохроматизированного медного излучения $\text{CuK}\alpha$ (0,154178 нм) и высокоскоростного рентгеновского детектора D/teX.

Для исследования электрических и термоэлектрических свойств пленок к образцам припаивались индиевые контакты при помощи ультразвукового паяльника. Измерения температурных зависимостей электропроводности $G(T)$ образцов в диапазоне температур ~ 80–300 К проводились 4-х зондовым методом измерения сопротивления в помещенном в сосуд Дьюара с жидким азотом вакуумном держателе со встроенными нагревателем и датчиком температуры резистивного типа. Измерения коэффициента Зеебека образцов проводились в ячейке для исследования термоЭДС со встроенным нагревателем для установления градиента температур между холодным и горячим концом пленки, а также термопарой для контроля температуры. Разница температур между холодным и горячим концом образцов при измерениях варьировалась от 0,2 до 7 К. Температура холодного конца образцов составляла 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного рентгеноструктурного анализа образцов установлено, что увеличение температуры на 2-ой стадии отжига при синтезе образцов приводит к изменению их кристаллической структуры [15]. Так, пленки, которые отжигались при температуре 350 °С, имели рентгеноаморфную структуру. При повышении температуры на 2-ой стадии отжига до 400 °С происходило формирование образцов, характеризующихся поликристаллической структурой, с наличием в их составе фаз SnO , SnO_2 , а также нестехиометрических фаз Sn_2O_3 и Sn_3O_4 . Для пленок, отожженных при 450 °С, характерно преобладание рефлексов, характерных для фазы SnO_2 , при этом наблюдается их уширение. Это свидетельствует о процессах доокисления фазы SnO и нестехиометрических фаз, а также об уменьшении размеров зерен в этих образцах и менее выраженной кристаллической структуре по сравнению с пленками, отожженными при 400 °С.

Пленки, синтезированные при различных температурах отжига, различаются не только своими структурными свойствами, но также и электрическими свойствами. Было установлено, что наибольшее значение удельной электропроводности $\sigma \sim 28,5 \text{ См/м}$ характерно для пленок с рентгеноаморфной структурой. Это может

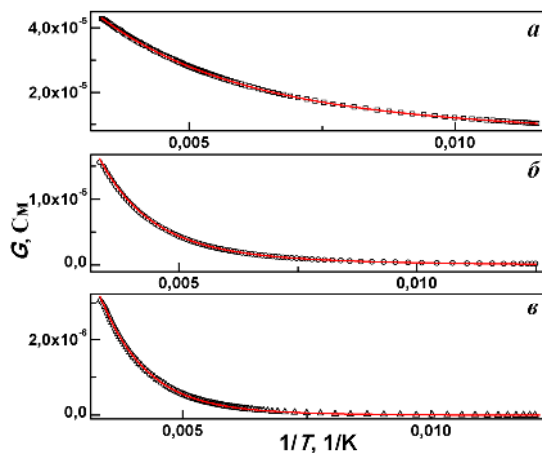
быть обусловлено как более высокой концентрацией кислородных вакансий в них (которые образуют донорные уровни энергии в запрещенной зоне диоксида олова), так и большим значением подвижности носителей заряда μ в них по сравнению с поликристаллическими образцами вследствие перекрытия сферически симметричных 5s орбиталей атомов Sn [16]. Наименьшая величина $\sigma \sim 2,1$ См/м характерна для пленок оксидов олова, синтезированных при температуре 450 °С. Основным фактором невысокого значения σ в этих пленках является низкая концентрация кислородных вакансий из-за процессов доокисления пленок при высоких температурах. При этом поликристаллические пленки оксидов олова, полученные при температуре 400 и 450 °С на 2-ой стадии отжига, характеризуются большим значением коэффициента Зеебека S (~ -156 мкВ/К и ~ -163 мкВ/К соответственно) по сравнению с величиной $S = \sim -90$ мкВ/К для аморфных пленок, синтезированных при температуре 350 °С. Можно предположить, что одним из основных факторов, приводящих к увеличению коэффициента Зеебека S для более высокоомных поликристаллических образцов, является меньшее значение их фоновой теплопроводности $k_L = 1/3 C v l_L$ (где C – теплоемкость решетки, v – скорость распространения фононов, l_L – длина их свободного пробега) по сравнению с аморфными пленками.

Несмотря на различные значения удельной электропроводности σ образцов, синтезированных при различных температурах на 2-ой стадии отжига, было обнаружено (как видно из представленного рисунка), что температурные зависимости электропроводности $G(T)$ всех пленок могут быть аппроксимированы одним и тем же уравнением, характерным для полупроводниковых материалов, содержащих 2 примесных уровня с различными энергиями активации:

$$G = G_1 \exp(-\varepsilon_1 / k_B T) + G_2 \exp(-\varepsilon_2 / k_B T), \quad (1)$$

где ε_1 и ε_2 – энергии активации носителей заряда с примесных уровней, связанных с кислородными вакансиями, G_1 и G_2 – предэкспоненциальные факторы, k_B – постоянная Больцмана.

Таким образом, основным механизмом электропроводности как аморфных, так и поликристаллических пленок оксидов олова с различной степенью упорядоченности кристаллической решетки в диапазоне температур ~ 80 –300 К является термическая активация электронов с примесных уровней в запрещенной зоне, связанных с однократно и двукратно заряженными кислородными вакансиями. Величины энергий



Зависимости электропроводности пленок оксидов олова от температуры в координатах $G(1/T)$ для образцов, синтезированных методом магнетронного распыления мишени Sn с последующим двухстадийным отжигом на воздухе: в течение 2 часов при температуре 200 °С и в течение 1 часа при различных температурах на 2-ой стадии отжига: а – 350 °С; б – 400 °С; в – 450 °С.

Сплошными красными линиями показаны результаты аппроксимации экспериментальных данных формулой (1)

активации ε_1 и ε_2 , а также значения удельной электропроводности σ и коэффициента Зеебека S для пленок, полученных при различных температурах на 2-ой стадии отжига, представлены в таблице ниже.

Значения удельной электропроводности σ , коэффициента Зеебека S и энергий активации ε_1 и ε_2 для пленок оксидов олова, подвергнутых отжигу на воздухе при температуре $T = 200^\circ\text{C}$ на 1-й и при различных температурах T на 2-й стадиях отжига

Температура на 2-й стадии отжига, $^\circ\text{C}$	σ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	S , мкВ/К	ε_1 , мэВ	ε_2 , мэВ
350	28,5	–90	9	34
400	11,5	–156	30	84
450	2,1	–163	39	97

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что посредством подбора технологических параметров синтеза неупорядоченных пленок оксидов олова возможно формирование материалов с варьируемыми величинами электропроводности σ и коэффициента Зеебека S . Установлено, что основной вклад в электропроводность как аморфных, так и поликристаллических пленок оксидов олова в диапазоне температур $\sim 80\text{--}300\text{ K}$ дает активация электронов с примесных уровней в запрещенной зоне, связанных с однократно и двукратно заряженными кислородными вакансиями. Полученные результаты могут быть использованы при разработке термоэлектрических преобразователей энергии.

Работа выполнена в рамках совместного белорусско-узбекского проекта, финансируемого БРФФИ (№ Ф22УЗБ-056) и МИРРУ (№ IL-482109667) с белорусской и узбекской стороны соответственно, а также в рамках задания 2.14 (НИР 3) ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» и задания 3.02.1 (НИР 4) ГПНИ «Конвергенция-2025».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Bell, L. E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems / L. E. Bell // Science. – 2008. – Vol. 321. – P. 1457–1461.
2. Best thermoelectric efficiency of ever-explored material / B. Ryu [et al.] // iScience. – 2023. – Vol. 26, № 4. – P. 106494 (1–17).
3. Recent progress in p-type thermoelectric magnesium silicide based solid solutions / J. de Boor [et al.] // Materials Today Energy. – 2017. – Vol. 4. – P. 105–121.
4. Graphene/strontium titanate: approaching single crystal-like charge transport in polycrystalline oxide perovskite nanocomposites through grain boundary engineering / Y. Lin [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2020. – Vol. 30. – P. 1910079 (1–7).
5. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures / K. Biswas [et al.] // Nature. – 2012. – Vol. 489. – P. 414–418.
6. Chen, Z. Manipulation of Phonon Transport in Thermoelectrics / Z. Chen, X. Zhang, Y. Pei // Adv. Mater. – 2018. – Vol. 30, № 17. – P. 1705617 (1–12).
7. On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory–experiment perspective / Y. Yang [et al.] // npj Comp. Mater. – 2016. – Vol. 2 – P. 15015 (1–17).
8. Metal oxides for thermoelectric power generation and beyond / Y. Feng [et al.] // Adv. Compos. Hybrid Mater. – 2018. – Vol. 1, № 1. – P. 114–126.
9. SnO as a potential oxide thermoelectric candidate / S. A. Miller [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2017. – Vol. 5. – P. 8854–8861.

10. Thermoelectric properties of Sb-doped tin oxide by a one-step solid-state reaction / R. L. Macario [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, № 3. – P. 3585–3591.
11. Thermal Transport Evolution Due to Nanostructural Transformations in Ga-Doped IndiumTin-Oxide Thin Films / A. Cocemasov [et al.] // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, № 4. – P. 1126 (1–6).
12. Pei, Y. Band Engineering of Thermoelectric Materials / Y. Pei, H. Wang, G. J. Snyder // *Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 24, № 46. – P. 6125–6135.
13. 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.
14. Nonstoichiometric tin oxide films: study by X-ray diffraction, Raman scattering and electron paramagnetic resonance / D.V. Adamchuk [et al.] // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2019. – Vol. 59, № 4. – P. 179–187.
15. Синтез аморфных и поликристаллических пленок оксидов олова для применений в качестве термоэлектрических материалов / В.К. Ксеневич [и др.] // *Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ-2023): матер. 15-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 26–29 сент. 2023 г. / редкол.: В.В. Углов (отв. ред.) [и др.]*. – Минск: БГУ, 2023. – С. 521–523.
16. Kim, S. Transparent Amorphous Oxide Semiconductor as Excellent Thermoelectric Materials / S. Kim // *Coatings*. – 2018. – Vol. 8, № 12. – P. 462 (1–12).

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРЕСТРАИВАЕМОГО РЕЗОНАТОРА ФАБРИ–ПЕРО

А. С. Кузьмицкая, В. М. Кравченко, А. И. Конойко

*Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника
и лазерная техника», пр. Независимости, 68-1, 220072, Минск, Беларусь
e-mail: mickevichhanna@gmail.com*

В данной работе приведены результаты по исследованию влияния электрического тока на температуру и спектр пропускания экспериментального образца перестраиваемого резонатора Фабри-Перо. Показано, что при протекании электрического тока через нагревательный элемент (пленка ИТО) экспериментального образца происходит его нагрев, что в свою очередь приводит к смещению максимума коэффициента пропускания в более коротковолновую область светового спектра. Полученный результат свидетельствует о возможности применения подобной структуры в качестве перестраиваемого резонатора Фабри-Перо.

Ключевые слова: резонатор Фабри-Перо; термооптический эффект; спектр пропускания; интерференция; оптические характеристики.

RESEARCH OF THE CHARACTERISTICS OF A TUNABLE FABRY-PEROT RESONATOR

H.S. Kuzmitskaya, V.M. Kravchenko, A.I. Konoiko

*SSPA «Optics, Optoelectronics and Laser Technology», Nezavisimosti av. 68-1, 220072, Minsk, Belarus
Corresponding author: H. S. Kuzmitskaya (mickevichhanna@gmail.com)*

This paper presents the results of a study of the effect of electric current on the temperature and transmission spectrum of the structure of an experimental sample of a tunable Fabry-Perot

resonator. It is shown that when an electric current flows through the heating element (ITO film) of the experimental sample, it heats up, which in turn leads to a shift in the maximum transmission coefficient to a shorter-wave region of the light spectrum. The obtained result indicates the possibility of using such a structure as a tunable Fabry-Perot resonator.

Key words: Fabry-Perot resonator; thermo-optical effect; transmission spectrum; interference; optical characteristics.

ВВЕДЕНИЕ

Интерференционные светофильтры различных типов применяются в различных областях науки и техники благодаря высокому спектральному разрешению [1]. Преимуществами тонкопленочных оптических фильтров являются их компактность, простота и возможность конструирования под определенные цели. Тонкопленочные светофильтры выполняются в виде одно или многослойных структур. Достоинство последних в том, что их спектральная характеристика имеет более резкие границы. В светофильтрах на основе резонаторов Фабри-Перо перестройка по спектру осуществляется за счет изменения оптической базы резонатора [2]. Изменение базы резонатора может осуществлять как за счёт электромеханического, так и термооптического эффекта [1–2].

Цель представленной работы заключается в разработке перестраиваемого резонатора Фабри-Перо на базе термооптического эффекта и исследовании влияния электрического тока на его температуру и спектр пропускания.

Изменение температуры (нагрев) экспериментального образца перестраиваемого резонатора Фабри-Перо осуществляется с помощью протекания постоянного электрического тока через оптически прозрачный тонкопленочный нагревательный элемент – тонкая пленка ИТО, находящийся на той же подложке, что и сам резонатор.

Резонатор и нагревательный элемент должны быть нанесены на разные стороны стеклянной подложки для предотвращения влияния оптических свойств нагревательного элемента на интерференционную картину резонатора [3].

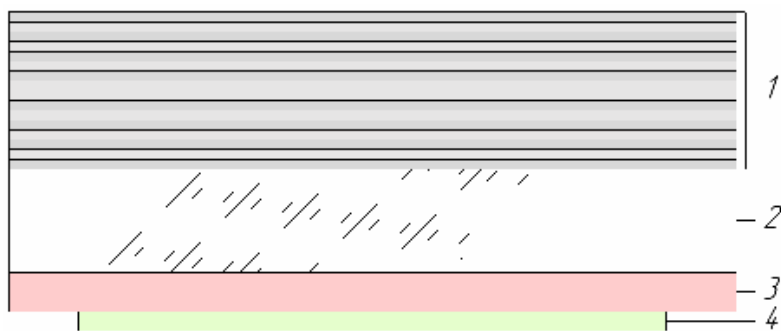
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Резонатор Фабри-Перо представляет собой многолучевой интерферометр. Для его успешной работы на стеклянной подложке К8 необходимо изготовить многослойную интерференционную H - L структуру из двух оптических материалов с различным показателем преломления, где H – материал с высоким показателем преломления, а L – материал с низким показателем преломления. Для получения эффекта интерференции с низкими потерями должно выполняться соотношение $H = L^2$ либо близкое к нему. Оптимальной является комбинация материалов ниобий (V) оксид для слоя H и кремний (IV) оксид для слоя L (показатели преломления 2,2–2,4 и 1,46 соответственно) [4].

В качестве материала нагревательного элемента были выбраны оптически прозрачные пленки из смеси In_2O_3 и SnO_2 в соотношении 9:1 (далее ИТО), для просветляющего слоя был выбран фтористый магний (MgF_2) с показателем преломления 1,38 [5]. Структурная схема перестраиваемого резонатора Фабри-Перо показана на рисунке 1.

Методика изготовления структуры экспериментального образца перестраиваемого резонатора Фабри-Перо представляет собой процесс формирования тонких пленок оптических материалов на стеклянной подложке методом электронно-лучевого напыления в вакууме. Применение данного метода обусловлено высокой температуры

испарения оксидов металлов. Контроль процесса напыления осуществляется с помощью кварцевых микровесов с параллельным оптическим контролем процесса напыления. Комбинирование данных методов позволяет осуществить высокоточное напыление тонких пленок различных оптических материалов толщиной от 40 нм с точностью в 1 нм, что повышает воспроизводимость результатов [6]



1 – интерферометр Фабри-Перо, 2 – стеклянная подложка,
3 – оптический прозрачный нагревательный элемент, 4 – просветляющий слой

Рис. 1. Типовая структура перестраиваемого резонатора Фабри-Перо

Методика исследования характеристик экспериментального образца перестраиваемого резонатора Фабри-Перо включала в себя измерение зависимости коэффициента пропускания от длины волны с помощью многофункционального спектрофотометра PHOTON RT и температуры с помощью оптического пирометра OPTRIS CT в диапазоне длин волн от 450 до 600 нм при воздействии на него постоянного электрического тока силой от 0 до 0,44 А [7].

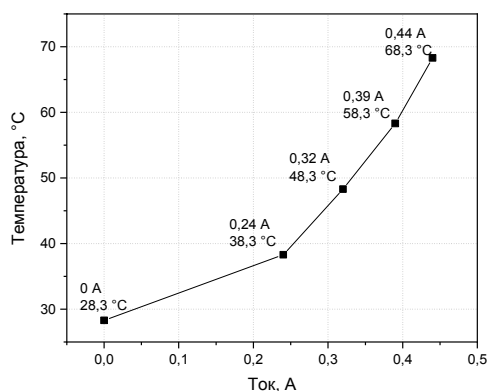
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптически прозрачный нагревательный элемент (тонкая пленка ИТО) подвергся воздействию электрического тока силой от 0 до 0,44 А. Так как толщина слоя ИТО составляет 82,40 нм, то плотность тока, подаваемого на нагревательный элемент, составила от 0 до 21359,22 А/см². С помощью оптического пирометра было установлено, что температура экспериментального образца повысилась от 28,3 °С ($T_{\text{ком}}$) до 68,3 °С (рис. 2, а). Также были получены спектры пропускания при данных температурах (рис. 2, б). Для каждого графика было определено максимальное значение коэффициента пропускания и соответствующая ему длина волны. Также были измерены значения изменения этих параметров, что указано в таблице [8].

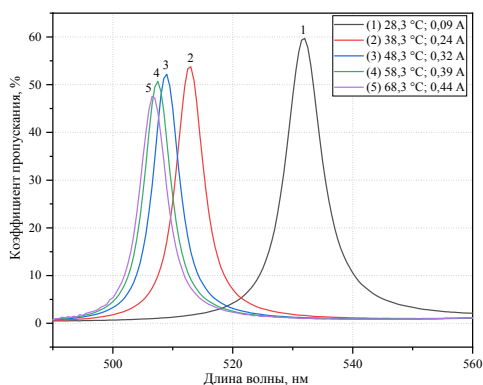
Из таблицы и рисунка 2 установлено, что с ростом силы тока от 0 до 0,44 А (увеличение плотности тока от 0 до 21359,22 А/см²), протекающего в тонкой пленке ИТО толщиной 82,40 нм, произошел нагрев экспериментального образца от 28,3 °С ($T_{\text{ком}}$) до 68,3 °С, что привело к смещению максимума коэффициента пропускания в более коротковолновую область светового спектра от 532,00 нм до 506,50 нм (смещение 25,5 нм), при этом максимум коэффициента пропускания уменьшился с 59,71 % до 47,57 % (смещение 12,14 %).

Результаты измерений параметров экспериментального образца перестраиваемого резонатора Фабри-Перо под действием электрического тока

Ток, А	Плотность тока, А/см ²	Температура, °С	Коэффициент пропускания T, %	Длина волны λ , нм	$\Delta\lambda$, нм	ΔT , %
0,00	0,00	28,30	59,71	532,0 0	—	0
0,24	11650,49	38,30	53,76	513,0 0	19,00	5,95
0,32	15533,98	48,30	52,19	509,0 0	4,00	1,57
0,39	18932,04	58,30	50,71	507,5 0	1,50	1,48
0,44	21359,22	68,30	47,57	506,5 0	1,00	3,14



а



б

Рис. 2. Зависимость температуры (а) и спектра пропускания (б) измеряемого образца от протекаемого электрического тока

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние электрического тока на температуру экспериментального образца перестраиваемого резонатора Фабри-Перо. Показано, что с ростом тока, проходящего через тонкую пленку ИТО происходит её нагрев, что в свою очередь приводит к смещению максимума коэффициента пропускания в более коротковолновую область светового спектра. Изменение тока от 0 до 0,44 А привело к смещению максимума спектра пропускания на 25,5 нм. Полученный результат свидетельствует о работоспособности структуры и возможности её применения в качестве перестраиваемого резонатора Фабри-Перо.

Выражаем благодарность Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований за финансирование данной работы в рамках проекта Ф23МЭ-011 от 02.05.2023 г.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Чесноков В. В. Интерференционные светофильтры с перестраиваемой полосой пропускания / В. В. Чесноков, [и др.] // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2009. – Т. 52. – № 6. – С. 63–68.
2. Никулин, Д.М. Термостабильность перестраиваемых светофильтров на основе резонатора Фабри-Перо / Д.М. Никулин // ГЕО-СИБИРЬ. – 2007. – Т. 3. – Ч. 1. – С. 167–170.
3. Шамин, А. А. Получение и исследование прозрачного проводящего покрытия на стеклянных подложках / А. А. Шамин, Е. А. Печерская. // Молодой ученый. – 2017. – Т. 138. – № 4. – С. 71–74.
4. Материалы тонкослойной оптики для термооптических преобразователей ИК-диапазона / Кузьмицкая А. С. [и др.] // Молодежь в науке – 2023 : тезисы докладов XX Международной научной конференции молодых ученых, Минск, 20–22 сентября 2023 г. – Минск : Беларуская навука, 2023. – С. 524–526.
5. ЗАО НПФ "Люминофор". Сайт производителя [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://luminophor.ru/>. – Дата доступа: 01.08.2024.
6. Иванов, А. Электронно-лучевое напыление: технология и оборудование / А. Иванов, Б. Смирнов // НаноИндустрия. – 2012. – Т. 6. – № 36. – С. 28–34.
7. ЭссентОптикс. Сайт производителя [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.essentoptics.com/>. – Дата доступа: 30.05.2024.
8. Перспективы применения микрорезонаторов Фабри-Перо для тепловизионной техники / Кузьмицкая А. С. [и др.] // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2022. – Т. 66, № 3. – С. 280–286.

ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРЕМНИЕВОГО ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОГО ФАЗОВРАЩАТЕЛЯ НА ЭФФЕКТЕ ОБЕДНЕНИЯ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

**Е. А. Лаврухина, А. И. Бобров, А. В. Нежданов,
К. В. Сидоренко, Д. В. Хомицкий**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23,
603022, Нижний Новгород, Россия, e-mail: ekaterina.a.lavrukhina@gmail.com*

В работе проведена оптимизация геометрических размеров электрооптического высокоскоростного фазовращателя для достижения наилучшей эффективности модуляции сигнала. Исследуемая структура представляет собой высоколегированный кремниевый волновод, работающий на механизме обеднения носителей заряда и интегрированный в планарный интерферометр Маха-Цендера. Управление фазовым сдвигом происходит за счёт изменения концентрации носителей заряда при подаче обратного напряжения смещения и последующего изменения показателя преломления материала волновода. Численно были найдены зависимости оптических потерь и изменение реальной части показателя преломления для нескольких оптических мод от ширины кремниевого волновода и приложенного напряжения. В результате π -фазовый сдвиг при напряжении 4 В удалось получить для фазовращателя с длиной 4,5 мм.

Key words: оптоэлектроника; кремниевые фазовращатели; интегральные электрооптические устройства; интерферометр Маха-Цендера; эффект дисперсии плазмы свободных носителей.

GEOMETRICAL PARAMETERS OPTIMIZATION OF SILICON ELECTRO–OPTICAL PHASE SHIFTERS BASED ON FREE–CARRIER–DEPLETION

E. A. Lavrukchina, A. I. Bobrov, A. V. Nezhdanov, K. V. Sidorenko, D. V. Khomitsky

*National Research Lobachevsky State University, Gagarin av. 23, 603022 Nizhny Novgorod, Russia
Corresponding author: A. I. Bobrov (bobrov@phys.unn.ru)*

Geometrical parameters of high-speed phase shifters are optimized in this paper to improve their efficiency. The studied structure is a silicon waveguide with wide highly doped ribs, operating on the charge carrier depletion mechanism and integrated into a planar Mach-Zehnder interferometer. The phase shift is controlled by changing the charge carrier concentration when applying a reverse bias voltage, which lead to changing of the waveguide refractive index. The paper presents numerical results of optical loss, the real part of the change in the refractive index for several optical modes depending on the width of the silicon waveguide and the applied voltage. As a result, for a phase shifter with a 4.5 mm length and 4 V, it was possible to obtain a π -phase shift.

Key words: optoelectronics; silicon phase-shifters; integrated electro-optical devices; Mach-Zehnder interferometer; free-carrier plasma dispersion effect.

ВВЕДЕНИЕ

Кремниевый фазовращатель контактного типа, работающий на механизме обеднения свободных носителей, является одним из широко используемых благодаря простоте изготовления и совместимости с высокоскоростным режимом работы в диапазоне нескольких десятков гигагерц. Однако по эффективности модуляции, он сильно уступает фазовращателям на эффекте инжекции/накоплении носителей [1]. Для улучшения оптических характеристик был разработан ряд методов. Один из них заключается в разумном распределении максимальной и минимальной концентрации носителей заряда вдоль ребра волновода [2]. Известно, что чем больше концентрация носителей заряда в волноводе, тем эффективнее будет изменяться показатель преломления под действием обратного напряжения смещения. Однако высокая концентрация заряда в области оптической моды сигнала, распространяемого по оптоволокну, способствует увеличению погонной ёмкости, что негативно отразится на ширине полосы пропускания. Поэтому сильно легированные области следует располагать на рёбрах волновода, где скапливается большое количество носителей свободных зарядов в результате их перераспределения под действием напряжения смещения. В свою очередь, область со слабым легированием должна находиться в сердцевине кремниевого волновода. Тогда в результате эффекта обеднения носителей снизится погонная ёмкость волновода.

Ещё одним методом для улучшения оптических характеристик, является оптимизация геометрических параметров фазовращателя. Избегание перекрытий моды волновода с областью легирования хорошо сказывается на снижении оптических потерь, но ухудшает эффективность модуляции. Попытка выдержать баланс между тремя важнейшими показателями работы модулятора [3]: эффективностью фазового сдвига, вносимыми потерями и полосой пропускания, мотивирует исследователей разрабатывать различные схемы фазовращателей, работающих на основе обеднения носи-

телей. К таким схемам относят следующие известные конфигурации фазовращателей, которые направлены на улучшение оптических характеристик: 1) p - n -переход в центре волновода [2]; 2) смещённый p - n -переход [4]; 3) p - i - p - i - n -переход [5]; 4) L -образное [6] или U -образное [7] соединение p - n -перехода; 5) волновод с собственными областями в углах сердечника [8]; 6) волновод с чередующейся p - n -структурой [9]; 7) зигзагообразный волновод [10] и др.

В данной работе проведена оптимизация геометрических размеров электрооптического высокоскоростного фазовращателя на базе высоколегированного p - n -перехода для достижения высокой эффективности модуляции сигнала. Для наилучшей конфигурации были рассчитаны оптические потери и изменение показателя преломления для нескольких оптических мод от приложенного обратного напряжения смещения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Численное моделирование проводилось в программном комплексе ANSYS Lumerical. В модуле CHARGE было получено распределение свободных носителей заряда в поперечной структуре волновода в зависимости от обратного напряжения смещения. В ходе оптимизации параметров волновода, а также при расчёте оптических мод, изменения показателя преломления и потерь сигнала на длине волны $\lambda = 1550$ нм в зависимости от ширины волновода и напряжения, использовался модуль MODE.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера оптимизации геометрического размера фазового модулятора, была выбрана конфигурация поперечного сечения оптического ребристого высоколегированного кремниевое волновода, представленного на рис. 1. Параметр d , отвечающий за ширину волновода, варьируется в ходе моделирования оптических характеристик. Значения концентраций свободных носителей в p и n областях выбраны на уровне $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, соответственно. В промежуточных p^+ и n^+ областях легирования, концентрации достигают значений $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В областях, где структура прилегает к управляющим электродам, для уменьшения сопротивления и сохранения низких омических потерь, были добавлены области p^{++} и n^{++} с повышенной концентрацией равной $2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

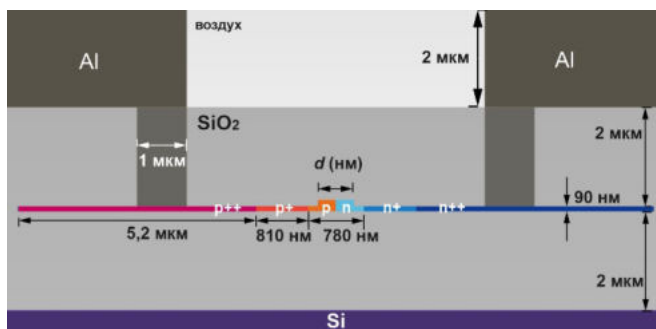


Рис. 1. Схема поперечного сечения фазовращателя без выдержки масштаба

Для определения оптимального диапазона значений ширины сердечника d , при котором можно считать, что волновод работает в «одномодовом» режиме для длины телекоммуникационной волны $\lambda = 1550$ нм, были проанализированы графики реальной части эффективного показателя преломления (n_{eff}) для первых четырёх мод волновода, которые представлены на рис. 2, а.

Из рис. 2, а видно, что с уменьшением ширины волновода d , эффективные показатели преломления соседних мод сближаются. Таким образом, к основной моде будут подмешиваться соседние оптические моды, что приведёт к ухудшению работы интерферометра и увеличению потерь модулируемого сигнала. На рис. 2, б приводятся зависимости потерь данных мод от ширины d , согласно которой мы можем убедиться, что основная мода сигнала характеризуется наименьшими оптическими потерями.

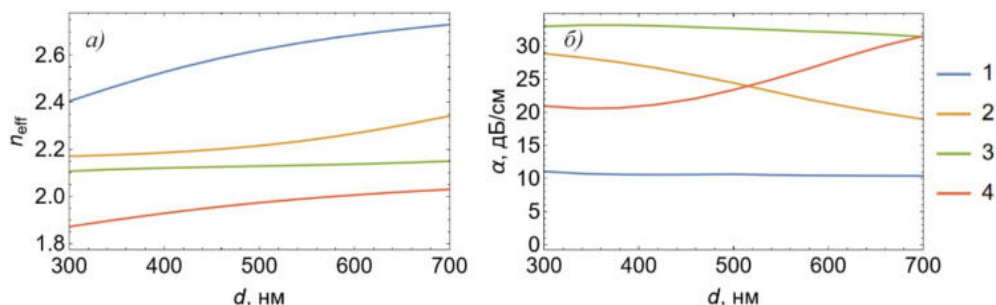


Рис. 2. а – Эффективный показатель преломления, б – оптические потери, построенные для первых четырёх мод волновода при различных ширинах волновода d и нулевом напряжении смещения для длины волны $\lambda = 1550$ нм. Синяя кривая отвечает первой оптической моде, жёлтая – второй, зелёная – третьей, красная – четвёртой

График оптических потерь для первой моды от ширины волновода изображён на рис. 3. На нем отмечены четыре выбранные точки, для каждой из которых построено распределение напряжённости электрического поля (ТЕ) по сечению волновода.

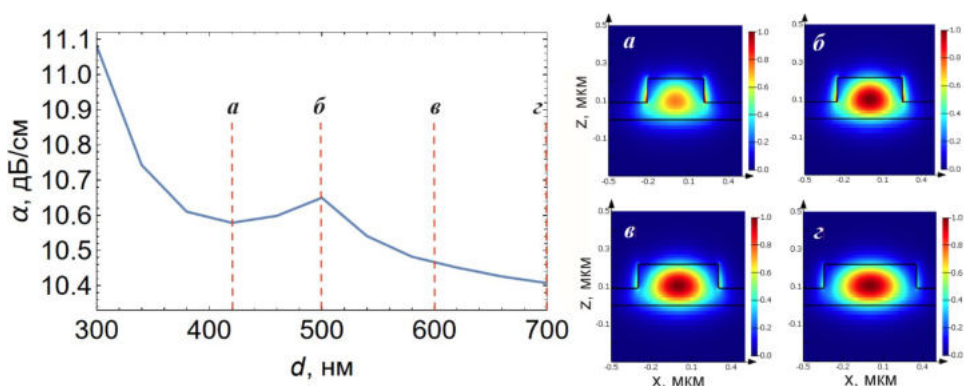


Рис. 3. График оптических потерь для первой моды от ширины волновода d при нулевом напряжении смещения.

Буквами обозначены значения d , равные 420 нм, 500 нм, 600 нм, 700 нм, для каждого из которых построен профиль напряжённости электрического поля основной моды (ТЕ) в сечении волновода фазовращателя для длины волны $\lambda = 1550$ нм

Из рис. 3 видно, что мода хорошо ограничена внутри волновода при ширине $d > 500$ нм и, таким образом, значительно перекрывается с распределением свободных носителей, что может заметным образом повлиять на изменение эффективного показателя преломления под действием напряжения обратного смещения.

На рис. 4, а представлено изменение действительной части эффективного показателя преломления (Δn_{eff}) от приложенного напряжения (V). Откуда видно, что с увеличением ширины волновода d , изменение показателя преломления уменьшается. Результаты показывают, чем выше значение обратного напряжения смещения, тем больше изменение показателя преломления и меньше оптические потери, что ожидаемо, поскольку при большем напряжении область волновода обедняется сильнее.

На рис. 4, б построена эффективность модуляции ($V_{\pi}L_{\pi}$) фазовращателя в зависимости от напряжения. Более высокое значение напряжения приводит к уменьшению требуемой длины фазовращателя для достижения изменения фазы на π . Можно сделать вывод, чем шире волновод, тем хуже оптические характеристики фазовращателя.

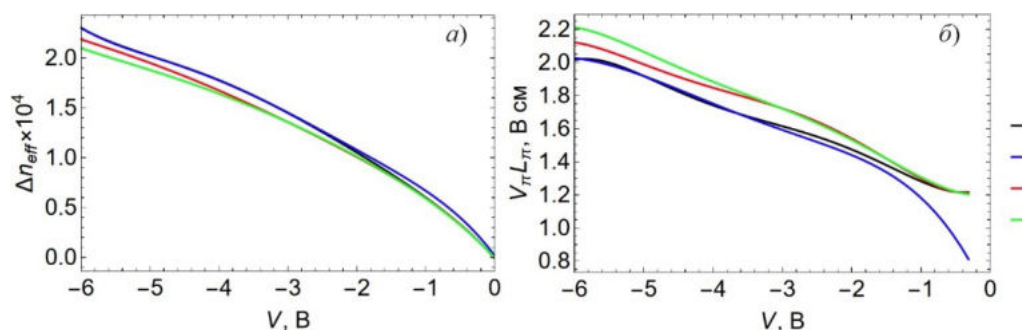


Рис. 4. а – Изменение эффективного показателя преломления;
б – зависимость эффективности фазовращателя на длине волны $\lambda = 1550$ нм от обратного напряжения смещения для четырёх различных размеров волновода d

Из рис. 2–4 можно сделать вывод, что в оптимальный диапазон ширины волновода d попадают исследуемые значения $d = 420$ нм и $d = 500$ нм. Таким образом, чтобы получить π -фазовый сдвиг при ширине волновода, соответствующей значению $d = 500$ нм, и при напряжении 4 В, достаточно длины фазовращателя равной 4.5 мм.

На рис. 5 показана зависимость сбалансированной эффективности фазовращателя ($\alpha V_{\pi}L_{\pi}$) от напряжения, учитывающая одновременно и эффективность, и потери, построенная для четырёх исследуемых ширин волновода.

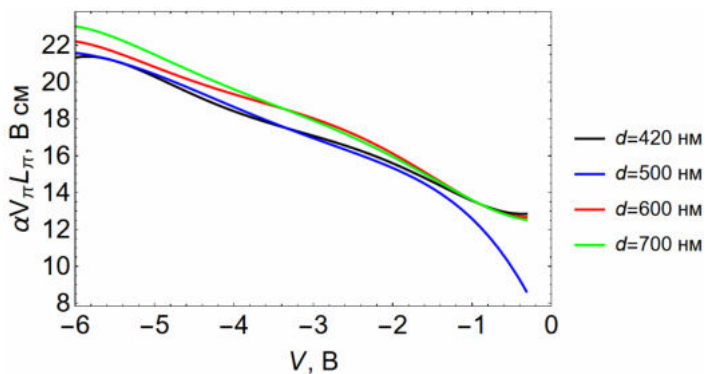


Рис. 5. Зависимость сбалансированной эффективности фазовращателя от напряжения, построенная для четырёх исследуемых размеров волновода d

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведена оптимизация геометрических размеров высоколегированного кремниевого фазовращателя, работающего на механизме обеднения свободных носителей. Были найдены оптимальная конфигурация оптического волновода, при которой наблюдается максимальное изменение показателя преломления и минимальные оптические потери. Для ширины оптического волновода $d = 500$ нм, можно ожидать, что эффективность модуляции будет соответствовать 1.75 В см при напряжении 4 В, с соответствующими оптическими потерями 10.65 дБ/см и с полосой пропускания до 36 ГГц. Выяснилось, что в рамках выбранной конфигурации волновода для реализации π -фазового сдвига достаточно длины фазовращателя равного 4.5 мм. Данные результаты хорошо верифицируются с экспериментальными работами [2, 11].

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление №1 «Национальный центр исследования архитектур суперкомпьютеров. Этап 2023–2025».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Taking silicon photonics modulators to a higher performance level: state-of-the-art and a review of new technologies / A. Rahim [et al.] // *Advanced Photonics*. – 2021. – Vol. 3. №. 2. – P. 024003–024003.
2. High-speed silicon modulator with slow-wave electrodes and fully independent differential drive / R. Ding [et al.] // *Journal of Lightwave Technology*. – 2014. – Vol. 32. №. 12. – P. 2240–2247.
3. High-speed silicon photonics modulators / J. Witzens // *Proceedings of the IEEE*. – 2018. – Vol. 106. №. 12. – P. 2158–2182.
4. High-speed compact silicon photonic Michelson interferometric modulator / D. Patel [et al.] // *Optics express*. – 2014. – Vol. 22. №. 22. – P. 26788–26802.
5. 40 Gbit/s low-loss silicon optical modulator based on a PIPIN diode / M. Ziebell [et al.] // *Optics express*. – 2012. – Vol. 20. №. 10. – P. 10591–10596.
6. A comparative simulation study on lateral and L-shaped PN junction phase shifters for single-drive 50 Gbps lumped Mach–Zehnder modulators / Y. Kim [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2021. – Vol. 60. №. 5. – P. 052002.
7. U-shaped PN junctions for efficient silicon Mach-Zehnder and microring modulators in the O-band / Z. Yong [et al.] // *Optics express*. – 2017. – Vol. 25. №. 7. – P. 8425–8439.
8. 50-Gb/s silicon optical modulator with traveling-wave electrodes / X. Tu [et al.] // *Optics express*. – 2013. – Vol. 21. №. 10. – P. 12776–12782.
9. Low loss 40 Gbit/s silicon modulator based on interleaved junctions and fabricated on 300 mm SOI wafers / D. Marris-Morini [et al.] // *Optics express*. – 2013. – Vol. 21. – №. 19. – P. 22471–22475.
10. High-speed silicon microring modulator based on zigzag PN junction / X. Xiao [et al.] // *IEEE Photonics Conference 2012*. – IEEE, 2012. – P. 256–257.
11. Low power 50 Gb/s silicon traveling wave Mach-Zehnder modulator near 1300 nm / M. Streshinsky [et al.] // *Optics express*. – 2013. – Vol. 21. – №. 25. – P. 30350–30357.

РАСЧЁТ КОНСТРУКТИВНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО n - p - n -ТРАНЗИСТОРА С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Н. Л. Лагунович

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

При разработке и освоении новых изделий электронной техники часто бывает необходимо провести моделирование разрабатываемых изделий с целью предварительной оценки их конструктивно-технологических и электрофизических характеристик и параметров ещё до этапа изготовления их экспериментальных образцов. В связи с чем, важность и необходимость этапа моделирования полупроводниковых структур на сегодняшний день значительно возросли. В данной работе представлены результаты технологического моделирования высоковольтного n - p - n -транзистора средней мощности с пробивным напряжением коллектор-эмиттер более 80 В и максимальной рассеиваемой мощностью до 0,63 Вт, изготавливаемого по разработанному технологическому маршруту. В результате проектирования была получена структура прибора и определены такие его параметры, как глубины залегания p - n -переходов X_j , значения поверхностных сопротивлений областей p - и n -типов R_s , толщины защитных окислов d с достаточно приемлемой погрешностью 3,81–23,10 %.

Ключевые слова: n - p - n -транзистор; технологическое моделирование; технологический маршрут; ионное легирование; глубина залегания p - n -перехода; поверхностное сопротивление.

COMPUTATING CONSTRUCTIVE-TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF THE HIGH-VOLTAGE n - p - n -TRANSISTOR USING SIMULATION

N. L. Lagunovich

Open Join-Stock Company «INTEGRAL» – «INTEGRAL» holding managing company,
Korzhenevskii Str., 12, 220108 Minsk, Belarus
Corresponding author: N. L. Lagunovich (n_dudarby@tut.by)

It is often necessary to carry out simulation of the products electronic being developed in order to preliminary assess their constructive-technological and electrical characteristics and parameters in the process of developing and mastering new electronic products even before the stage of manufacturing their experimental samples. In this connection, the importance and necessity of the modeling semiconductor structures stage has increased significantly today. Results of process simulation of the high-voltage medium-power n - p - n -transistor with a collector-emitter breakdown voltage of over 80 V and a maximum power dissipation of up to 0.63 W manufactured according to the developed process flow are presents in this paper. The structure of the device was obtained and its parameters were determined, such as its p - n -junctions depths X_j , surface resistances of the p - and n -type regions values R_s , protective oxides thickness d as a result of the modeling with a quite acceptable error of 3.81–23.10 %.

Key words: n - p - n -transistor; process simulation; process flow; ion-implantation doping; p - n - junction depth; surface resistance.

ВВЕДЕНИЕ

Как уже известно, в настоящее время моделирование полупроводниковых структур часто применяется в процессе проектирования новых изделий электронной техники [1–3], освоения их в серийном производстве, а также при оптимизации технологических маршрутов изготовления. Моделирование даёт возможность выполнить расчёты физико-топологических, электрофизических характеристик и параметров полупроводниковых приборов и интегральных схем (ИС) на их основе, позволяет значительно сократить количество натурных экспериментов. Биполярные транзисторы [4–6], несмотря на то, что почти полностью были вытеснены полевыми транзисторами в некоторых областях применения, достаточно широко используются на сегодняшний день как в дискретном исполнении, так и в составе ИС различного назначения. В данной статье речь пойдёт о моделировании высоковольтного биполярного *n-p-n*-транзистора средней мощности с пробивным напряжением коллектор-эмиттер ≥ 80 В и максимальной рассеиваемой мощностью до 0,63 Вт, предназначенного для применения в импульсных и переключающих устройствах. Таким образом, целью настоящей работы было выполнение двухмерного технологического проектирования кремниевого биполярного транзистора средней мощности, получаемого по разработанному технологическому маршруту. Программа для двухмерного технологического моделирования TSuprem4, входящая в состав программного комплекса фирмы Synopsys [7], позволила рассчитать конструктивно-технологические параметры указанного транзистора и определить характеристики режимов техпроцесса изготовления прибора, которые дают возможность получать требуемые значения размеров его конструкции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Рассматриваемый в данной статье биполярный транзистор является прибором с рассеиваемой мощностью до 0,63 Вт, допустимым максимальным током коллектора 0,5 А, с граничной частотой коэффициента передачи тока $f_{гр}$ до 200 МГц. Для создания приборных структур с $f_{гр}$ в диапазоне от 100 до 2000 МГц одним из наиболее благоприятных материалов является кремний [8], являющийся основным на производствах ОАО «ИНТЕГРАЛ»-управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ». Кремниевые транзисторы средней и большой мощности были изготовлены на несколько лет позднее, чем германиевые, в 1956–1957 г.г. [8], из-за больших сложностей в получении совершенных монокристаллов Si. Однако, качество монокристаллического кремния и технологические методы формирования транзисторов на его основе непрерывно совершенствовались, а в ряде случаев кремниевые мощные транзисторы позволяли создавать схемы, где не могли быть применены приборы на основе германия. Таким образом, относительная роль мощных кремниевых транзисторов в микроэлектронике начала возрастать. Сегодня биполярные и полевые транзисторы на основе Si широко используются для создания гражданских и военных радарных систем, систем радио- и телепередающей аппаратуры, систем мобильной и стационарной связи, работающих в частотном диапазоне до 2 ГГц. Условия производства ОАО «ИНТЕГРАЛ»-управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», где основным материалом, на котором формируются изделия электронной техники, является кремний, явились благоприятными для изготовления транзистора, исследованного в рамках данной статьи.

Во введении было сказано, что технологическое моделирование вертикальной структуры рассматриваемого транзистора и расчёт его конструктивно-технологических параметров были выполнены с применением программы TSuprem4, которая является частью программного комплекса TCAD фирмы Synopsys версии V-2003.12-0 [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанный в рамках представляемых исследований технологический маршрут изготовления рассматриваемого $n-p-n$ -транзистора включал в себя следующие этапы формирования и технологические операции.

1. Выбор в качестве подложки кремниевой пластины n^+ -типа с высокой степенью легирования сурьмой, с выращенной на ней эпитаксиальной плёнкой n -типа легированной фосфором толщиной $(22,5 \pm 2,5)$ мкм с удельным сопротивлением $\rho_v = (12,5 \pm 2,5)$ Ом $\times$ см.

2. Формирование в эпитаксиальной плёнке области базы p -типа посредством ионного легирования бором и его последующей разгонки.

3. Формирование области охранного кольца по периметру прибора и эмиттера n^+ -типа путём диффузионного легирования фосфором.

4. Нанесение межслойного среднетемпературного фосфоросиликатного стекла (СТФСС) и формирование в нем контактных окон.

5. Напыление алюминия (Al) толщиной $(3,0 \pm 0,3)$ мкм для формирования контактов к областям базы и эмиттера.

6. Осаждение низкотемпературного фосфоросиликатного стекла (НТФСС) для формирования защитного пассивирующего слоя.

7. Уменьшение толщины пластины до (270 ± 20) мкм и ионное легирование фосфором её обратной стороны.

С помощью программы TSuprem4 было выполнено технологическое моделирование в соответствии с приведенным выше техпроцессом изготовления и получена двумерная структура $n-p-n$ -транзистора, которая изображена на рис. 1.

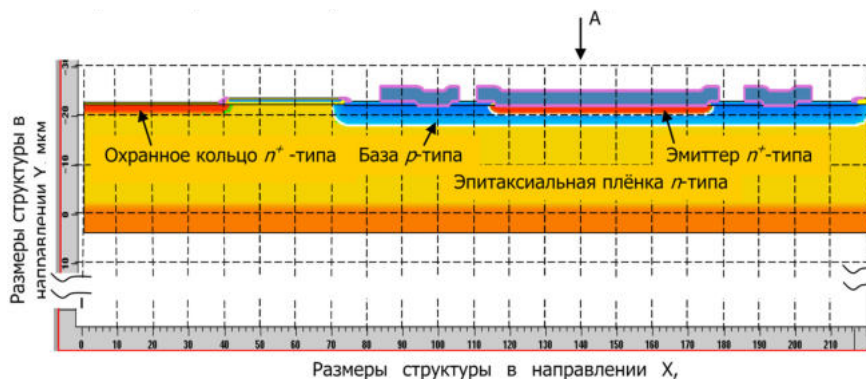


Рис. 1. Вертикальная структура кремниевого $n-p-n$ -транзистора средней мощности, полученная в результате моделирования

На рис. 2 приводится одномерное распределение примесей по структуре вдоль оси Y в направлении сечения А, показанного на рис. 1. Из рис. 2 легко определить профили распределения легирующих примесей, их концентрации в каждой точке сечения А, особенности и тенденции изменения таких распределений, глубины залегания p - n -переходов.

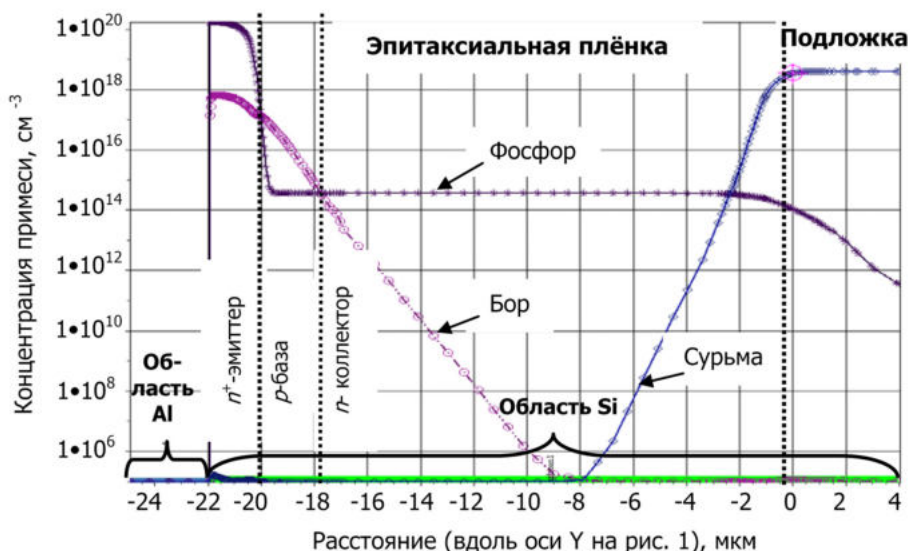


Рис. 2. Распределения примесей по структуре кремниевого n - p - n -транзистора средней мощности вдоль сечения А, показанного на рис. 1

Следует отметить, что проектирование приведенной области транзистора было затруднено из-за большого размера выбранного участка, который составил в длину (вдоль оси X на рис. 1) 220 мкм, а в глубину (вдоль оси Y на рис. 1) около 27 мкм. Общая площадь сечения, полученного при моделировании, составила 220 мкм $\times$ 27 мкм = 5940 мкм². Таким образом, из-за сравнительно большой выбранной моделируемой части прибора необходимо было ввести достаточно большое количество узлов сетки, на которую она разбивалась в процессе вычислений, с целью получения приемлемой точности расчётов. Было задано максимально возможное для процесса технологического проектирования количество узлов сетки (100000) в среде программы Tsuprem4 с помощью команды mesh, что позволило обеспечить сходимость итерационного процесса и выполнить поставленную задачу. Однако, затраты машинного времени на решение такой проблемы составили несколько суток.

Имеющиеся в конструкторской документации (КД) требования к значениям конструктивно-технологических параметров исследуемого n - p - n -транзистора и их величины, полученные в результате моделирования, сведены в единую табл., где также в процентном соотношении представлены различия между требуемыми и расчётными данными. Из табл. видно, что полученные при расчётах параметры конструкции исследуемого прибора соответствуют требованиям документации с достаточно приемлемой точностью.

Значения конструктивно-технологических параметров n – p – n -транзистора, полученные как в результате моделирования, так и взятые из КД на проектируемый транзистор

Наименования конструктивно-технологических параметров Элементы структуры	Толщина d (глубина p – n -перехода X_j), мкм			Поверхностное сопротивление, R_s , Ом/		
Наименование	Значения из КД	Расчётные значения	Разница между расчётной величиной и значением из КД, %	Значения из КД	Расчётные значения	Разница между расчётной величиной и значением из КД, %
База p -типа	$4,2 \pm 0,4$	4,04	3,81	280 ± 30	341,0	17,89
Эмиттер n^+ -типа	$2,4 \pm 0,3$	1,92	20,00	$5,0 \pm 1,0$	4,1	18,00
Оксид защитный 1	$0,6 \pm 0,1$	0,71	15,50	–	–	–
Оксид защитный 2	$0,30 \pm 0,03$	0,39	23,10	–	–	–

В частности, рассчитанная глубина залегания p – n -перехода база-эпитаксиальный слой X_j в структуре исследованного n – p – n -транзистора соответствует требованиям документации с точностью 3,81 %. Значение поверхностного сопротивления p -базы транзистора R_s , полученное в процессе моделирования, с точностью 17,89 % соответствует требованиям конструкторской документации. Соответствие требованиям документации расчётной величины X_j эмиттера n^+ -типа составило 20,00 %, а расчётного значения R_s эмиттера – 18,00 %. С точностью 15,50 % расчётная величина толщины d защитного окисла 1 соответствует требованиям КД, а значение d защитного окисла 2, полученное при моделировании, оказалось менее удовлетворительным и имело отклонение от требований документации 23,10 %.

Полученная в процессе вычислений точность значений конструктивно-технологических параметров является вполне приемлемой и достаточной для того, чтобы изготовить первые экспериментальные образцы прибора, поскольку разработанный технологический процесс, по которому формировался исследуемый n – p – n -транзистор, находился только на стадии проектирования. Как правило, на этапе моделирования не всегда удаётся точно оценивать параметры полупроводниковых приборов и их областей с первого раза. Однако, численный эксперимент даёт возможность получать какие-то предварительные их значения и уточнять их в процессе освоения прибора в серийном производстве, дополнив процедуру разработки натурными экспериментами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс моделирования технологического маршрута изготовления транзистора n – p – n -типа позволил определить расчётные значения толщин d защитных окислов на указанной структуре, поверхностные сопротивления R_s её областей и глубины залегания p – n -переходов X_j . Полученные на этапе моделирования погрешности вычисле-

ний, с которыми рассчитанные толщины окислов d , поверхностные сопротивления R_s областей p - и n -типа, глубины залегания p - n -переходов X_j исследуемого прибора соответствуют требованиям КД, можно считать удовлетворительными. Отсюда следует вывод о том, что разработанный в рамках данной работы маршрут изготовления, применяемый при формировании высоковольтного n - p - n -транзистора средней мощности, позволяет получать приборы с требуемыми конструктивно-технологическими параметрами, которые в дальнейшем могут быть использованы для вычислений электрофизических характеристик и параметров исследуемой транзисторной структуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. МОП-СБИС. Моделирование элементов и технологических процессов / под общ. ред. П. Антонетти. – М.: Радио и связь, 1988. – 490 с.
2. Абрамов, И.И. Лекции по моделированию элементов интегральных схем / И.И. Абрамов – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 152 с.
3. Приборно-технологическое проектирование элементной базы мощной СВЧ-электроники: Учебно-методическое пособие / Р. П. Алексеев [и др.]; под ред. И. Г. Валинкина. – Воронеж: Издательский дом ВГУ, 2016. – 70 с.
4. Зи, С. Физика полупроводниковых приборов: В 2-х книгах / С. Зи. – Кн. 1. Пер. с англ. – 2-е перераб. и доп. изд. – М.: Мир, 1984. – 456 с.
5. Маллер, Р. Элементы интегральных схем / Р. Маллер, Т. Кейминс. – М.: Мир, 1989. – 630 с.
6. Петухов В.М. Биполярные транзисторы средней и большой мощности, сверхвысокочастотные и их зарубежные аналоги. Справочник / В. М. Петухов. – Т. 4 – М.: КУБК-а, 1997. – 544 с.
7. URL: <http://www.synopsys.com> (дата обращения: 29.07.2024).
8. Мазель, Е.З. Мощные транзисторы / Е.З. Мазель – М.: «ЭНЕРГИЯ», 1969. – 280 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ МАРГАНЦА

Р. С. Латыпов, А. И. Клындюк

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

Керамическим методом синтезированы композиционные оксидные термоэлектрические материалы состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас.}\% \text{ Mn}$. Изучено влияние введения частиц марганца на электротранспортные (удельная электропроводность, коэффициент термо-ЭДС) и функциональные характеристики (фактор мощности) полученных композиционных материалов. Проанализирована эффективность модификации слоистого кобальтита кальция частицами Mn по сравнению с частицами Fe, Co, Ni и Cu.

Ключевые слова: слоистый кобальтит кальция; композиционные термоэлектрики; фазовая неоднородность; двухстадийное спекание.

COMPOSITE THERMOELECTRIC MATERIALS BASED ON LAYERED CALCIUM COBALTITE MODIFIED WITH MANGANESE PARTICLES

R. S. Latypov, A. I. Klyndyuk

Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13a, 220006 Minsk, Belarus

Corresponding author: R. S. Latypov (latypov@belstu.by)

Composite oxide thermoelectric materials of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}+3 \text{ wt.}\% \text{ Mn}$ composition were synthesized using ceramic method. Effect of introduction of manganese particles on the electrotransport (electrical conductivity, thermo-EMF coefficient) and functional characteristics (power factor) of obtained composite materials was studied. The efficiency of modification of layered calcium cobaltite by Mn particles comparing to the Fe, Co, Ni and Cu particles was analyzed.

Key words: layered calcium cobaltite; composite thermoelectrics; phase inhomogeneity; two-stage sintering.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ представляет особый интерес как перспективный термоэлектрический материал. Он обладает высокими значениями удельной электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S) [1, 2], однако значения этих параметров для керамики уступают таковым для монокристаллов, что обусловлено высокой пористостью керамики, получаемой по классической твердофазной методике.

Улучшения характеристик керамических материалов можно добиться как путём снижения её пористости с помощью специальных методик спекания (горячего прессования [3], плазменно-искрового спекания [4], двухстадийного спекания [5]), так и созданием в керамике фазовой неоднородности, что возможно либо путём выхода за область гомогенности слоистого кобальтита кальция [3,6], либо введением в него частиц другой фазы, например, Fe, Co, Ni или Cu [5, 7, 8].

Данная работа посвящена исследованию влияния модификации слоистого кобальтита кальция частицами марганца на свойства новых термоэлектрических материалов на его основе, полученных с помощью методики двухстадийного спекания.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходный порошок слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ получали твердофазным методом из CaCO_3 (ч.д.а.) и Co_3O_4 (ч.) на воздухе при 1173 К в течение 12 ч по методике [3]. Далее порошок делили на 4 части, к каждой из которых добавляли порошок Mn в количестве 3 мас. %, после чего смеси подвергали помолу и прессовали в бруски размером 5×5×30 мм. Образцы получали по одно- и двухстадийной методикам спекания. Одну часть образцов спекали по одностадийной методике при 1173 К в течение 24 ч., остальные части – по двухстадийной методике: первая стадия – 1273 К / 1373 К / 1473 К в течение 6 ч, вторая стадия – 1173 К в течение 72 ч.

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение).

Кажущуюся плотность (ρ_k) определяли по геометрическим размерам и массе образцов, теоретическую плотность (ρ_T) рассчитывали из уравнения:

$$\rho_T = \sum \omega_i \rho_i, \quad (1)$$

где ω_i и ρ_i – массовые доли компонентов керамики и их рентгенографические плотности, которые для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и Mn составляли $4,68 \text{ г/см}^3$ и $7,21 \text{ г/см}^3$ соответственно. Общую пористость вычисляли как:

$$\Pi = (1 - \rho_K / \rho_T) \cdot 100 \%. \quad (2)$$

Открытую пористость ($\Pi_{от}$) определяли по водопоглощению, закрытую ($\Pi_{зак}$) – как разницу общей и открытой.

Удельную электропроводность и коэффициент термо-ЭДС определяли на воздухе по методике [3]. По полученным значениям рассчитывали значения фактора мощности P из уравнения:

$$P = \sigma \cdot S^2 \quad (3)$$

Значения подвижности носителей заряда μ рассчитывали по формуле [9]:

$$\mu = \frac{331}{\rho} \cdot \left(\frac{T}{300} \right)^{-3/2} \left[\frac{\exp \left[\frac{|S|}{k_B/e} - 2 \right]}{1 + \exp \left[-5 \left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1 \right) \right]} + \frac{\frac{3}{\pi^2} \cdot \frac{|S|}{k_B/e}}{1 + \exp \left[5 \left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1 \right) \right]} \right], \quad (4)$$

где ρ – удельное электросопротивление, мОм·см, T – температура, К, k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона. Значения концентрации носителей заряда p вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{\sigma}{e\mu}. \quad (5)$$

Значения кажущейся энергии активации проводимости E_A находили из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа, представленные на рисунке 1, показали наличие основной фазы слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ во всех образцах.

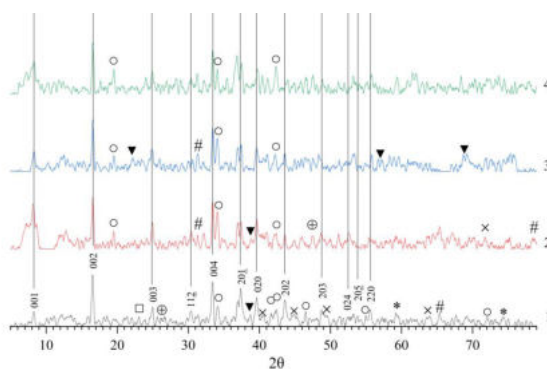


Рис. 1. Рентгенограммы образцов композиционной керамики состава – $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ + 3 мас. % Mn, спеченных по одно- (1) и двухстадийной методикам (2–4): 1273 (2), 1373 (3), 1473 (4)
 hkl – $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\circ$ – $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, # – Co_3O_4 , – MnO, $\square$ – Mn_2O_3 , $\blacktriangledown$ – MnO_2 , $\times$ – Mn_3O_4 , $\oplus$ – Mn_2O_7

Помимо этого, было установлено присутствие фаз $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и Co_3O_4 , что может быть связано с частичным распадом слоистого кобальтита кальция в присутствии марганца. Также были обнаружены пики примесных фаз, которые можно отнести к различным оксидам марганца, образующихся в результате окисления марганца кислородом воздуха.

Теоретическая плотность образцов составила $4,76 \text{ г/см}^3$. Кажущаяся плотность образцов изменялась в интервале $2,46\text{--}3,65 \text{ г/см}^3$, а пористость варьировалась в пределах 23–51 %. Наибольшей плотностью и наименьшей пористостью характеризовался образец 4. Результаты определения значений плотности и пористости образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Плотность и пористость полученных композиционных образцов

№ образца	Условия получения	$\rho_{\text{т}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{к}}, \text{ г/см}^3$	$P_{\text{общ}}, \%$	$P_{\text{от.}}, \%$	$P_{\text{зак.}}, \%$
1	1173 К – 24 ч.	4,76	2,46	48	41	7
2	1) 1273 К – 6 ч., 2) 1173 К – 72 ч.		2,32	51	40	11
3	1) 1373 К – 6 ч., 2) 1173 К – 72 ч.		3,12	34	26	8
4	1) 1473 К – 6 ч., 2) 1173 К – 72 ч.		3,65	23	13	10

Из температурных зависимостей электротранспортных характеристик образцов, представленных на рисунке 2, *а*, видно, что введение добавки марганца в сочетании с двухстадийной методикой спекания при температуре первой стадии 1473 К позволило увеличить значения удельной электропроводности в 2,6 раза, а коэффициента термо-ЭДС – в 1,05 раза (рисунок 2, *б*). В результате значения фактора мощности образцов композиционной керамики оказались выше таковых для базового слоистого кобальтита кальция в ~ 3 раза (рисунок 2, *в*).

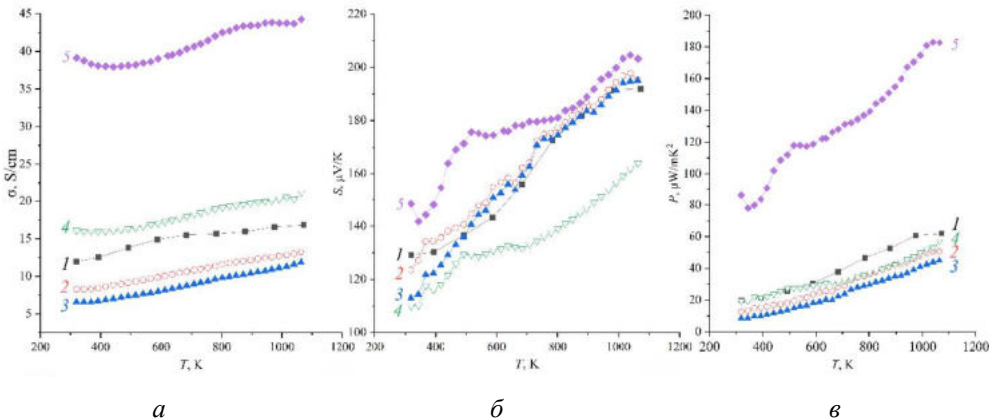


Рис. 2. Температурные зависимости: *а* – α ; *б* – S ; *в* – P керамики базового состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1) [5] и образцов композиционной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас.}\% \text{ Mn}$, спеченных по одно- (2) и двухстадийной методикам (3–5): 1273 (3), 1373 (4), 1473 (5)

Из результатов расчета подвижности носителей заряда в образцах композиционной керамики, представленных на рисунке 3, *а*, видно, что увеличение удельной электропроводности образца, спеченного по двухстадийной методике при температуре первой стадии 1473 К, связано со значительным увеличением подвижности носителей заряда. Увеличение же значений удельной электропроводности образца, спеченного по двухстадийной методике при температуре первой стадии 1373 К, связано с увеличением концентрации носителей заряда, что также объясняет и снижение значений его коэффициента термо-ЭДС.

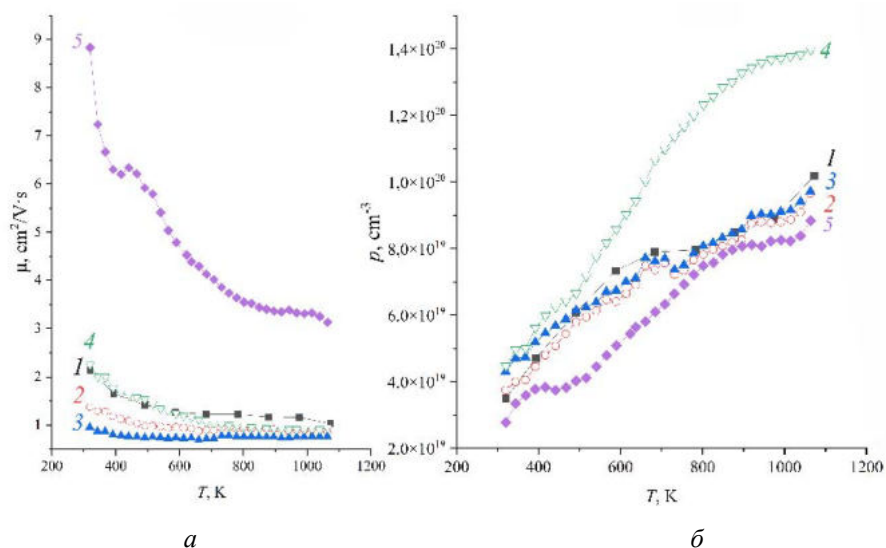


Рис. 3. Температурные зависимости: *а* – μ ; *б* – ρ керамики базового состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1) и образцов композиционной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас. \% Mn}$, спеченных по одно- (2) и двухстадийной методикам (3–5): 1273 (3), 1373 (4), 1473 (5)

Значения кажущейся энергии активации образцов композиционной керамики в области высоких температур (600–1000 К) находились в интервале 0,087–0,125 эВ, а в области низких температур (300–600 К) – 0,032–0,059 эВ. Полученные значения близки к таковым для базового состава, которые составляли 0,099 эВ и 0,036 эВ для областей высоких и низких температур соответственно. Из образцов композиционной керамики наименьшими значениями кажущейся энергии активации проводимости в области высоких температур обладал образец, спеченный по двухстадийной методике при 1473 К, а в области низких температур – образец, спеченный по двухстадийной методике при 1373 К.

Сравнительный анализ с литературными данными, представленный в таблице 2, показывает, что модификация слоистого кобальтита кальция марганцем в сочетании с методикой двухстадийного спекания при температуре первой стадии 1473 К позволяет получить композиционный материал с функциональными характеристиками, уступающими образцам, модифицированным медью и никелем, но превосходящие образцы, модифицированные кобальтом или железом.

Таблица 2

Сравнительный анализ результатов

Модификатор ($T_{\text{спекания}} = 473 \text{ K}$)	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мкВ/К	P_{1100} , мкВт/мК ²
Mn	3,65	44	203	183
Fe [8]	4,16	30	190	110
Co [7]	4,12	58	162	152
Ni [8]	4,12	60	193	220
Cu [5]	4,80	55	200	220

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамическим методом с применением методик одно- и двухстадийного спекания получены образцы композиционной керамики на основе слоистого кобальтита кальция, модифицированного частицами марганца, изучены их фазовый состав, электротранспортные и функциональные характеристики. Установлено, что модификация $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ частицами марганца позволяет улучшить функциональные характеристики композиционных материалов на его основе.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (№ госрегистрации 20240641).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Trivandrum: India, 2002. – 255 p.
2. Texture, mechanical and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics / D. Kenfaui [et al.] // J. Alloys Compd. – 2010. – Vol. 490, № 1-2. – P. 472–479.
3. Термоэлектрические свойства фазово-неоднородной керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной методом горячего прессования / А.И. Клындюк [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 8. – С. 1091–1097.
4. Enhancing the Thermoelectric Performance of Calcium Cobaltite Ceramics by Tuning Composition and Processing / J., Yu [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2020. – Vol. 12, № 42. – P. 47634–47646.
5. Влияние добавки частиц меди на термоэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной методом двухстадийного спекания / А.И. Клындюк [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 2. – С. 248–256.
6. Influence of processing on stability, microstructure and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ / N. Kanas [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2018. – V. 38, № 4. – P. 1592–1599.
7. Redox-Promoted Tailoring of the High-Temperature Electrical Performance in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Thermoelectric Materials by Metallic Cobalt Addition / G. Constantinescu [et al.] // Materials. – 2020. – Vol. 13, № 5. – P. 1060 (1–21).
8. Prospects for Electrical Performance Tuning in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Materials by Metallic Fe and Ni Particles Additions / G. Constantinescu [et al.] // Materials. – 2021. – Vol. 14, № 4. – P. 980 (1–20).
9. Weighted Mobility / G. J. Snyder [et al.] // Adv. Mater. – 2020. – Vol. 32, № 25. – P. 2001537 (1–5).

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ И СТРУКТУРА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ НА СИЛЬНОЛЕГИРОВАННОМ КРЕМНИИ ЭЛЕКТРОННОГО ТИПА ПРОВОДИМОСТИ

У. П. Лопато, Н. Л. Гревцов, В. П. Бондаренко, Д. Д. Лапутько

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

Слои пористого кремния изготовлены на сильнолегированных кремниевых пластинах электронного типа проводимости методом электрохимического анодирования в водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты при различных плотностях тока. Изучено влияние режимов анодирования на толщину, скорость роста и пористость пористого кремния. Структура пористого кремния изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что на поверхности пористого слоя имеются поры темного и серого цветов, отличающиеся размерами и плотностью расположения. Определено влияние плотности тока на диаметр, плотность пор, расстояний между порами и толщину элементов кремниевого скелета на поверхности и во внутренних областях пористого кремния. Полученные результаты представляют интерес для формирования композитных материалов на основе пористого кремния.

Ключевые слова: электрохимическое анодирование, плотность тока, пористый кремний, поры, сканирующая электронная микроскопия

KINETICS OF FORMATION AND STRUCTURE OF POROUS SILICON ON HEAVY DOPED SILICON OF ELECTRONIC CONDUCTIVITY TYPE

U. P. Lopato, N. L. Grevtsov, V. P. Bondarenko, D. D. Laputko

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6 Str.,
220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: U. P. Lopato (ulya.lopato@mail.ru)*

Porous silicon layers were fabricated on heavily doped electron-type silicon wafers by electrochemical anodization in an aqueous-alcoholic solution of hydrofluoric acid at different current densities. The influence of anodization modes on the thickness, growth rate, and porosity of porous silicon was established. The structure of porous silicon was studied by scanning electron microscopy. It was found that the surface of porous silicon contains pores of dark and gray colors, differing in size and density of arrangement. The influence of current density on the diameters, pore density, distances between pores and thickness of silicon skeleton elements on the surface and in the internal regions of porous silicon was determined. The obtained results are of interest for the formation of composite materials based on porous silicon.

Key words: electrochemical anodizing; current density; porous silicon; pores; scanning electron microscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Пористый кремний (ПК) является особой морфологической формой кремния и изготавливается путем анодирования монокристаллического кремния в растворах фтористоводородной кислоты. Уникальной особенностью ПК является то, что несмотря на пористую структуру, он сохраняет высокую степень кристалличности в широком диапазоне пористостей вплоть до 85–90 %. В настоящее время активно исследуются возможности получения композитных материалов путем заполнения каналов пор ПК различными металлами и полупроводниками [1]. Такие композитные материалы демонстрируют свойства, которыми не обладает монокристаллический кремний и могут быть сформированы в кремниевых пластинах для создания новых интегрированных устройств с использованием микроэлектронной технологии. Для успешного изготовления композитных материалов на основе ПК необходимы надёжные данные о структуре поверхностных и внутренних областей пористого слоя. Структура поверхностных областей ПК определяет возможность введения других материалов в каналы пор, а структура объема – форму и количественное соотношение компонентов после заполнения каналов «гостевым» материалом.

Настоящая работа является логическим продолжением выполненных ранее исследований [2] и посвящена комплексному изучению кинетики формирования и структуры поверхностных и внутренних областей ПК в зависимости от режимов анодирования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве подложек использовались сильнолегированные кремниевые пластины марки КЭС 0,01 (100). Анодирование производилось при различных плотностях тока от 20 до 90 мА/см² с использованием электролита, содержащего фтористоводородную кислоту, деионизированную воду и изопропиловый спирт в соотношении 1:3:1. Для анализа структуры внутренних областей поверхностная часть слоя ПК удалялась химически, путем коррозионного осаждения меди с её последующим травлением в растворе HNO₃.

Структура ПК изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-4800. СЭМ изображения были проанализированы с использованием программного комплекса ImageJ. Определены плотность пор и гистограммы распределения пор по размерам, среднему расстоянию до центров соседних пор и средней ширине элементов кремниевого скелета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены зависимости макроскопических параметров слоев ПК от режимов анодирования.

Для всех плотностей тока толщина слоев ПК строго линейно зависит от времени анодирования (рис. 1, а). Скорость роста ПК линейно возрастает при увеличении плотности тока от 20 до 40 мА/см², но при плотностях тока выше 50 мА/см² наблюдается замедлении роста ПК (рис. 1, б). Пористость с увеличением толщины слоя ПК практически не изменяется (рис. 1, в). Исключением является плотность тока 20 мА/см², при котором пористость увеличивается от 25 до 40 % при увеличении толщины слоя ПК до 8 мкм. Пористость слоя ПК зависит от плотности тока (рис. 1, г).

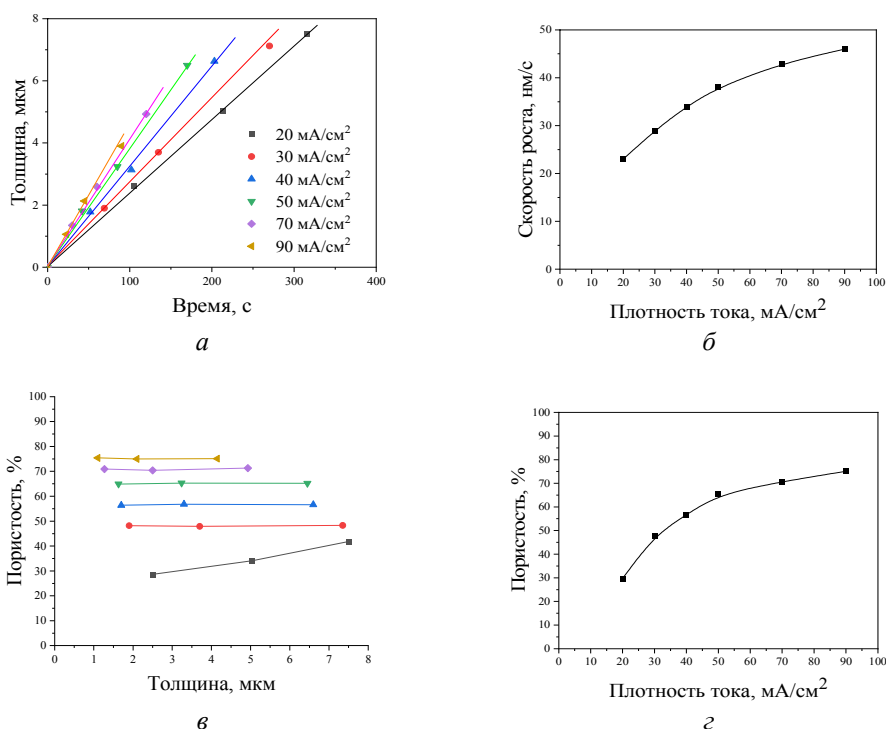


Рис. 1. Зависимости макроскопических параметров слоев ПК: а – толщина ПК от времени анодирования; б – скорость роста ПК от плотности тока; в – пористость от толщины ПК; г – пористость от плотности тока (при толщине слоев ПК 3 мкм)

На рис. 2 представлены СЭМ изображения поверхности и гистограммы распределения пор по размерам для ПК, полученного при плотности тока 30 mA/cm^2 и времени анодирования 270 с. Часть пор имеет темный цвет, оставшиеся – серый. Поры темного цвета обладают большими размерами. Элементы кремниевого скелета имеют белый цвет. Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам состоит из двух распределений с максимумами при 5 и 45 нм (рис. 2, б). После удаления поверхностного слоя ПК (рис. 2, в) поры имеют более упорядоченный размер и выраженную многоугольную форму. При этом, характерного для исходной поверхности ПК разделения пор на «светлые» и «темные» не наблюдается. После удаления поверхностного слоя все поры имеют одинаковый темный цвет, а разделяющие их элементы кремниевого скелета – белый цвет. Распределение пор по эквивалентным диаметрам имеет один выраженный максимум при 115 нм (рис. 2, г). Распределение толщины элементов кремниевого скелета несимметрично и уширено в сторону больших величин; при этом максимум приходится на 5–6 нм (рис. 2, з).

На рис. 3 показаны зависимости структурных параметров ПК от режимов анодирования. Увеличение плотности тока приводит к уменьшению плотности пор на поверхности как для образцов ПК до травления, так и для поверхности образцов с удаленным верхним слоем. При увеличении плотности тока от 20 до 90 mA/cm^2 наблю-

дается пятикратное уменьшение плотности всех пор (темных и серых) на поверхности исходного ПК (рис. 3, а и 3, б). Анализируя расстояния между темными порами на поверхности исходного ПК и порами в объеме пористого материала, можно заметить, что соответствующие зависимости практически идентичны, а значения расстояний в обоих случаях варьируются от 35 до 120 нм (рис. 3, в).

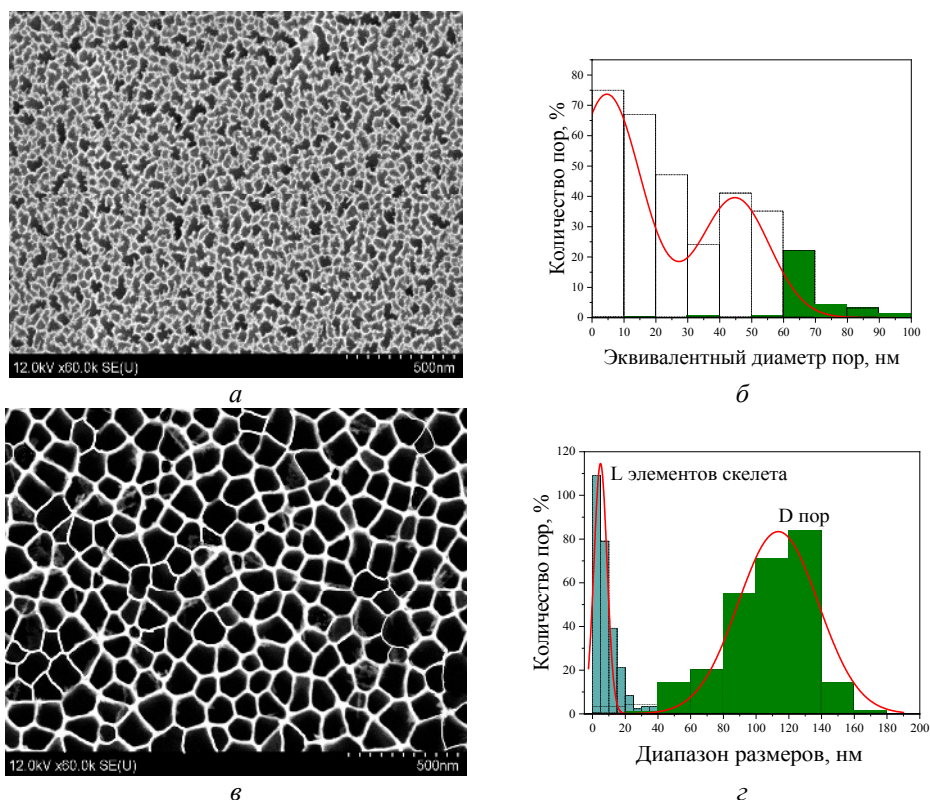


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности до (а) и после травления (в), гистограмма распределения эквивалентных диаметров пор (б), гистограммы распределения средних толщин элементов скелета L и средних диаметров D пор (г) для слоев ПК, полученных при плотности тока 30 мА/см^2 и времени 270 с

У исходных образцов ПК значения среднего расстояния между центрами всех пор незначительно увеличиваются от 15 до 35 нм. Этот результат является фактором, указывающим на то, что темные поры на поверхности исходных образцов ПК соответствуют входным отверстиям глубоких каналов пор. Средний диаметр пор на поверхности исходных образцов ПК составляет порядка 10–20 нм и увеличивается до 25 нм при плотности тока 90 мА/см^2 . Диаметр темных пор увеличивается по линейному закону от 15 до 50 нм в исследованном диапазоне плотностей анодного тока. Диаметр пор на поверхности ПК после травления верхнего слоя также увеличивается по линейному закону в пределах от 20 до 110 нм (рис. 3, з).

Толщина элементов скелета в исходных образцах ПК составляет 3–5 нм и увеличивается до 6–7 нм для образцов после удаления поверхностного слоя ПК.

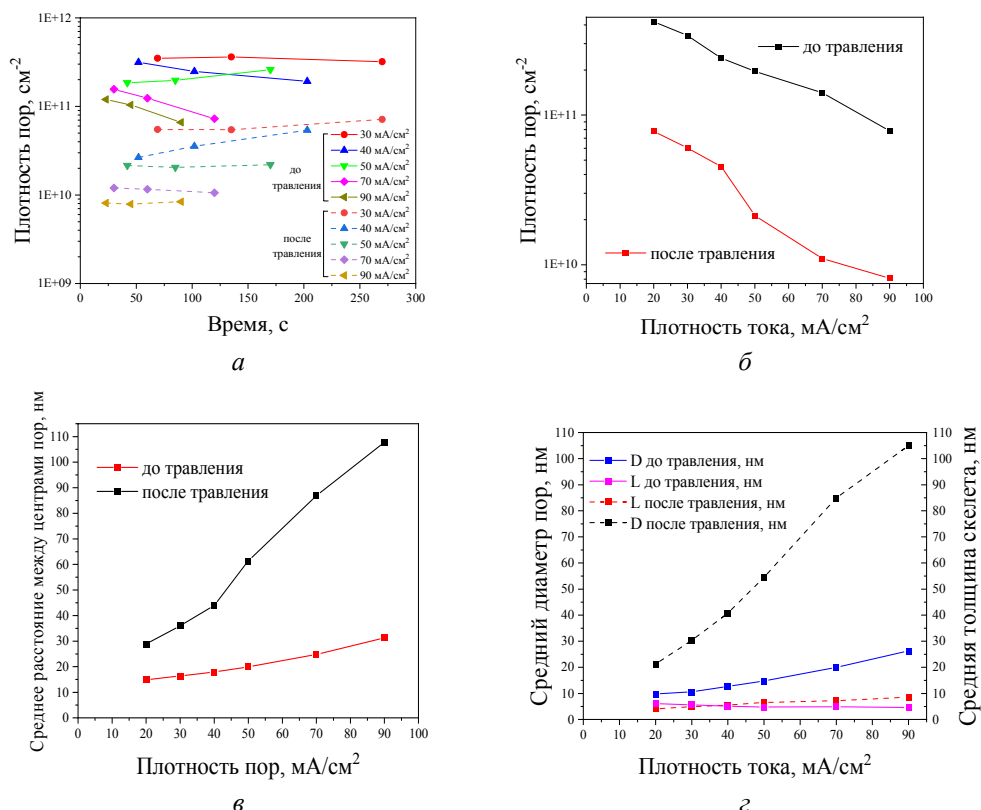


Рис. 3. Зависимости структурных параметров ПК до и после травления:
 а – плотность пор от времени анодирования; б – плотность пор, в – среднее расстояние между центрами пор, г – средний диаметр D и средняя толщина скелета L от плотности тока

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные о кинетике формирования и структурных параметрах слоев ПК имеют важное значение для формирования композитных материалов на основе ПК при использовании последнего в качестве пористой матрицы для заполнения металлами и полупроводниками.

Исследования выполнены за счет грантов Министерства образования Республики Беларусь, выделенному за счет средств республиканского бюджета (договор № 24-3165М и № 24-3163М).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Nanocomposites and Alloys Based on Porous Silicon Filled with Metals and Semiconductors / N. L. Grevtsov [et al.] // SID Symposium Digest of Technical Papers. – 2024. – Vol. 55. – P. 231–236.
2. Изучение морфологии буферных слоев пористого кремния для гетерозепитаксии нитрида галлия / Гревцов Н.Л. [и др.] // Материалы и структуры современной электроники: матер. X Междунар. науч. конф., Минск, 12–14 октяб. 2022 г. – Минск: Изд. центр БГУ, 2022. – С. 347–352.

ФОРМИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ В ВОДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НИЗКОЧАСТОТНОГО УЛЬТРАЗВУКА: МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В. В. Лукьяница

*Белорусский государственный медицинский университет, пр. Дзержинского 83,
220083 г. Минск, Республика Беларусь, e-mail: lukyan.1952@mail.ru*

В результате микроскопических исследований обнаружено, что под действием низкочастотного ультразвука (22 кГц) в воде происходит образование молекулярных кластеров. Визуализация кластеров выполнена посредством замораживания воды (-22°C), предварительно прошедшей ультразвуковую обработку. Установлено, что кластеры в основном имеют вытянутую форму с размерами от 50 мкм до 780 мкм. Кроме того, выявлено наличие множественных молекулярных ассоциаций с размерами меньше 20 мкм.

Ключевые слова: дистиллированная вода; ультразвук; замораживание; микроскопические исследования; молекулярные кластеры.

FORMATION OF MOLECULAR CLUSTERS IN WATER UNDER THE INFLUENCE OF LOW-FREQUENCY ULTRASOUND: MICROSCOPIC STUDIES

V. V. Lukyanitsa

*Belarusian State Medical University, 83 Dzerzhinsky Ave., 220083 Minsk, Republic of Belarus
Corresponding author: V. V. Lukyanitsa (lukyan.1952@mail.ru)*

As a result of microscopic studies, it was found that under the influence of low-frequency ultrasound (22 kHz), molecular clusters are formed in water. Visualization of clusters was performed by freezing water (-22°C), which had previously undergone ultrasonic treatment. It has been established that clusters mainly have an elongated shape with sizes from 50 microns to 780 microns. In addition, the presence of multiple molecular associations with sizes less than 20 microns was revealed.

Key words: distilled water; ultrasound; freezing; microscopic studies; molecular clusters.

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно проводятся научные исследования, направленные на поиски путей повышения эффективности используемых технологий и качества выпускаемой микроэлектронной продукции.

В микроэлектронной промышленности на различных этапах технологических процессов широко применяется дистиллированная вода, которая, являясь полярным веществом, обладает превосходными растворяющими свойствами. Именно это обуславливает ее широкое применение, в том числе для отмывки кремневых пластин. Причем скорость протекания химических реакций, в частности при отмывке, зависит от pH среды. А как было установлено в работе [1], имеется возможность изменять

(«управлять») рН дистиллированной воды при воздействии на нее ультразвуком (УЗ). Это интерпретировалось из предположения, что в воде под действием ультразвука формируются водяные кластеры, в образовании которых участвуют анионы и катионы воды, но в разной степени [1].

Цель: путем микроскопических исследований подтвердить наличие образовавшихся в воде под действием ультразвука молекулярных кластеров и оценить их размеры.

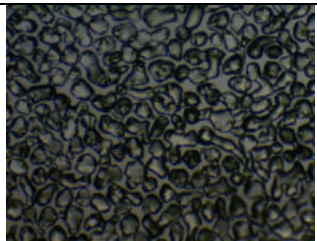
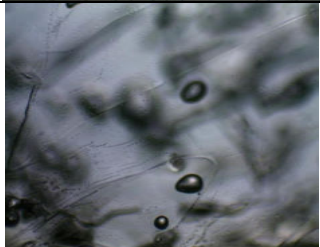
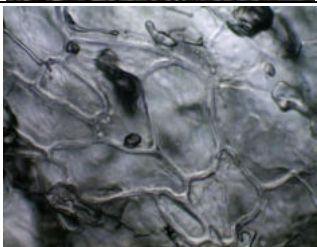
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования использовалась дистиллированная вода, которая помещалась в чашки Петри и обрабатывалась ультразвуком с частотой 22 кГц. Для визуализации образовавшихся в воде молекулярных кластеров использовался метод замораживания исследуемых и контрольных (без предварительной обработки ультразвуком) образцов воды [2]. Затем выполнялись микрофотографирование и сравнительный анализ микроснимков их поверхностей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены микрофотографии поверхностей исследуемых и контрольных образцов воды после их заморозки. Кроме того, туда же помещены микрофотографии внутренних поверхностей крышек чашек Петри, в которых при замораживании находились данные образцы.

Сравнительная таблица микрофотографий контрольного и прошедшего предварительную УЗ обработку(исследуемого) образцов воды после их заморозки

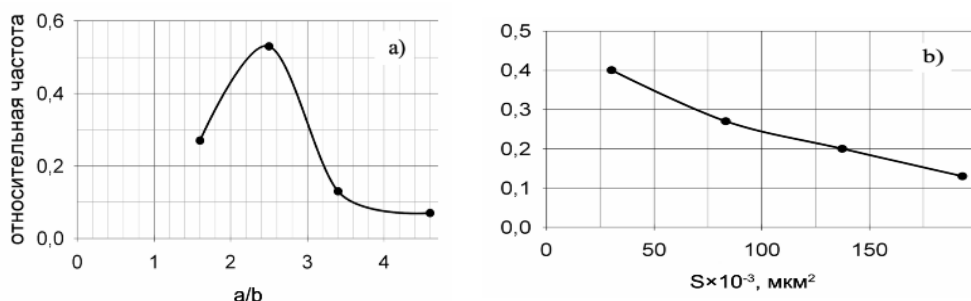
Объект съемки \ Образцы	Контрольный	Исследуемый
Внутренняя поверхность крышки Петри		
Поверхность замёрзшей воды		

Установлено, что после заморозки контрольный образец воды имеет гладкую однородную поверхность. В отличие от контрольного поверхность исследуемого образца содержит молекулярные крупномасштабные образования в виде водяных доменов. Посредством изменения фокусировки микроскопа установлено, что границы

этих доменов распространяются вглубь образца замёрзшей воды. Последнее свидетельствует о том, что мы имеем дело с объёмными структурными образованиями, то есть с кластерами. Очевидно, что они сформировались при ультразвуковой обработке воды и проявились при последующей ее заморозке, так как при заморозке контрольного образца воды этого не происходит. Измерения линейных размеров доменов показали, что они лежат в интервале от 50 мкм до 785 мкм.

Далее был проведен статистический анализ геометрических параметров этих кластеров (см.рис.).

Для этого они были пронумерованы и с помощью компьютерной программы обработки изображений ImageJ измерены их продольные (a) и поперечные (b) оси, периметры и площади.



Относительные частоты образования доменов, в зависимости от соотношения их продольных и поперечных осей (a) и их площадей (b)

На рисунке показаны распределения доменов как по соотношению продольных и поперечных осей, так и по площадям. Видно, что распределение относительных частот образования доменов по величине отношения a/b близко к нормальному закону (рис., a). Тогда как кривая распределения относительных частот образования доменов по площадям плавно снижается с увеличением их размеров (рис., b). Отметим, что по величине отношения осей (a/b) можно судить о форме доменов.

Детальный анализ полученных данных показал, что под действием ультразвука с наибольшей вероятностью в воде формируются домены, у которых площади $\leq 25 \times 10^3 \text{ мкм}^2$, а большие оси приблизительно в 2,5 раза больше малых. Последнее означает, что домены (кластеры) имеют преимущественно вытянутую форму.

Сравнительный анализ микрофотографий внутренних поверхностей крышек Петри также выявил существенные различия между контрольными и исследуемыми образцами. В контрольном образце «мелкие» ассоциации молекул воды распределены равномерно по поверхности и находятся на относительно большом расстоянии друг от друга. Тогда как в исследуемом образце размеры ассоциаций молекул становятся существенно больше ($\leq 20 \text{ мкм}$), и они почти вплотную прилегают друг к другу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено экспериментальное подтверждение того, что при ультразвуковой обработке воды в ней формируются крупномасштабные молекулярные кластеры с линейными размерами в интервале от 50 мкм до 780 мкм. Они имеют преимущественно вытянутую форму с площадями поперечного сечения $\leq 25 \times 10^3 \text{ мкм}^2$, и у них большие поперечные оси приблизительно в 2,5 раза больше малых поперечных осей. Кроме

того, выявлено формирование множественных молекулярных ассоциаций с размерами меньше 20 мкм («мелких» кластеров). По нашему мнению, с наличием таких кластеров связаны наблюдаемые изменения физико-химических свойств воды при ультразвуковом воздействии [1].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Лукьяница В.В. Влияние ультразвука на водородный показатель воды, используемой в технологии микро- и нанoeлектроники / В. В. Лукьяница // Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. IX Междунар. науч. конф., Минск, 14–16 окт. 2020 г. / Минск: БГУ, 2020. – С. 85–88.
2. Лукьяница В.В. Структурные изменения воды под действием аппарата УВЧ-терапии // Медицинский журнал. 2010. № 4. С.87–90.

ПРИБОРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРЕМНИЕВЫХ МУЛЬТИПИКСЕЛЬНЫХ ЛФД ВИДИМОГО И БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНОВ СПЕКТРА

**В. В. Малютина-Бронская¹, С. А. Сорока¹, А. М. Лемешевская²,
В. С. Цымбал², А. Б. Смирнов², И. А. Наджем²**

¹⁾ Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», пр. Независимости, 68-1, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: malyutina@oelt.basnet.by

²⁾ ОАО «Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл»,
ул. Казинца И.П., 121А, 220108 Минск, Беларусь,
e-mail: VTsymbal@integral.by

С помощью программного пакета TCAD Synopsys проведено приборно-технологическое моделирование пикселя мультипиксельного лавинного фотодиода видимого и ближнего инфракрасного диапазонов спектра. По результатам технологического моделирования пикселя на разных эпитаксиальных плёнках 4КЭФ0,8 и 6КЭФ1,5 были получены: вертикальная структура пикселя и профили легирования. По результатам приборного моделирования на разных эпитаксиальных плёнках 4КЭФ0,8 и 6КЭФ1,5 были получены значения пробивных напряжений от дозы легирования кармана под анод и значения емкости пикселей; определены коэффициент отражения для просветляющего покрытия и максимумы спектральной чувствительности для различной эпитаксии.

Ключевые слова: моделирование; кремниевый лавинный фотодиод; электрические характеристики; спектральная характеристика.

INSTRUMENTATION AND TECHNOLOGICAL MODELING OF SILICON MULTIPIXEL APD OF VISIBLE AND NEAR IR SPECTRUM RANGE

V. V. Malyutina-Bronskaya¹, S. A. Soroka¹, A. M. Lemeshevskaya²,
V. S. Tsymbal², A. B. Smirnov², I. A. Najem²

¹) State Scientific and Production Association "Optics, Optoelectronics and Laser Technology",
Nezavisimosti Ave., 68-1, 220072 Minsk, Belarus,

²) JSC "Integral" - "Integral" holding managing company, Kazintsa I.P. st., 121A,
220108 Minsk, Belarus

Corresponding author: V. V. Malyutina-Bronskaya (e-mail: malyutina@oelt.basnet.by)

Using the TCAD Synopsys software solution, device characteristics and technological modeling of a pixel of a multipixel avalanche photodiode of the visible and near infrared spectrum ranges was carried out. Based on the results of technological modeling of a pixel on different epitaxial films 4KEF0.8 and 6KEF1.5, the following were obtained: vertical pixel structure and doping profiles. Based on the results of device characteristics modeling on different epitaxial films 4KEF0.8 and 6KEF1.5, the breakdown voltage values depending on the doping dose of the anode pocket, pixel capacitance values were obtained; the reflectivity for the antireflection coating and spectral sensitivity maxima for different epitaxy were determined.

Key words: modeling; silicon avalanche photodiode; electrical characteristics; spectral characteristic.

ВВЕДЕНИЕ

Фотоприёмники – полупроводниковые приборы, регистрирующие оптическое излучение и преобразующие оптический сигнал на входе в электрический сигнал на выходе фотодетектора. Способность обнаруживать одиночные фотоны представляет собой конечную цель оптического обнаружения. Мультипиксельные лавинные фотодиоды (МП ЛФД) видимого и ближнего инфракрасного (ИК) диапазонов спектра являются важными элементами современной оптоэлектроники, их применение находится во многих областях, таких как научные исследования, медицинская диагностика, а также в промышленности. Они обладают высокой чувствительностью, высоким коэффициентом усиления, а также быстрым временем отклика.

Принцип работы кремниевых МП ЛФД основан на требовании информации о точном определении времени прихода и плотности очень низкого потока фотонов. Из-за квантовой природы света низкий поток фотонов состоит из нескольких фотонов, распределенных во времени и пространстве. Плотный массив распределенных в пространстве микроустройств (пикселей), индивидуально способных определять время прибытия отдельного фотона, может, в принципе, определять распределение падающих фотонов по времени и пространству. В МП ЛФД пиксели электрически соединены параллельно, образуя матрицу из $n \times m$ соседних датчиков. Каждый пиксель, известный в литературе как однофотонный лавинный диод (SPAD) или лавинный фотодиод в режиме Гейгера (GM-APD), состоит из p - n -перехода, легированного соответствующим образом, чтобы обеспечить лавинный пробой в четко определенной активной области, и с интегрированным последовательно «гасящим» сопротивлением. Активная область формируется путем создания обогащенной зоны, обычно

легирующей ионной имплантацией с последующей термической обработкой для активации легирующей примеси и отжига дефектов. Это локальное обогащение легирующей примесью формирует области p - n -переходов, где электрическое поле перехода выше, и они становятся активными областями пикселя для обнаружения фотонов. Эти p - n -переходы работают в режиме Гейгера, то есть они смещены выше напряжения пробоя перехода ($U_{пр}$) [1].

Технология изготовления конструкций ЛФД очень сложна, а требования к качеству и повторяемости процессов чрезвычайно высоки и нестандартны. Технологический процесс должен обеспечивать, прежде всего, достижение заданных расчетных параметров и особенно это касается точности получения соответствующих распределений концентрации примесей в лавинной области. Технологический процесс должен не разрушать структуру и не вносить нежелательные примеси, напряжения или неравномерность. Это требует решения многих задач, в том числе связанных с обработкой высокоомного кремния, формированием качественных спаев больших площадей и др. Технология изготовления ЛФД структур определяет, прежде всего, поверхностную однородность лавинного пробоя, уровень темновых токов фотодиода и значений его шумовых токов [2].

Целью работы было проведение приборно-технологического моделирования пикселя кремниевых МП ЛФД видимого и ближнего ИК диапазонов для оптимизации технологических параметров пикселя ЛФД, профиля легирования. На основании технологического моделирования предложена вертикальная типовая структура элементов с контрольными толщинами (глубинами) конструктивных слоев; разработан технологический маршрут изготовления экспериментальной партии образцов линейки кремниевых МП ЛФД.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методология работы включала в себя приборно-технологического моделирования с помощью программного комплекса Taurus TCAD Synopsys пикселя со следующими выходными параметрами пикселя: выбором подложки и эпитаксиальной пленки; профилями концентрации примеси в p - n -переходе под пикселем; максимальной и поверхностной концентрациями в конструктивных слоях; концентрацией примеси в области p - n -перехода пикселя; глубиной залегания конструктивных слоев; поверхностным сопротивлением конструктивных слоев; величиной области распространения пространственного заряда в эпитаксиальную пленку, в которой происходит генерация носителей заряда при попадании единичного фотона; напряжением лавинного пробоя пикселя; локализацией места лавинного пробоя в области плоского p - n -перехода; распределением напряженности электрического поля в области p - n -перехода пикселя; определением емкости пикселя на рабочем напряжении; выбором просветляющего покрытия с минимальным коэффициентом отражения; расчетом спектральной чувствительности в диапазоне длин волн λ от 350 до 100 нм и определением пиковых значений спектральной чувствительности и длины волны, SiФЭУ может быть изготовлен как на структуре типа P-на-N, так и типа N-на-P.

Поскольку электроны имеют более высокую вероятность инициирования лавины, чем дырки, более высокая эффективность может быть достигнута, когда начальный фотон взаимодействует в слое p -типа. Это максимизирует поток электронов через область лавины с высоким полем. Поэтому, чтобы максимизировать чувствительность к фотонам с более короткой длиной волны (синий диапазон длин волн), струк-

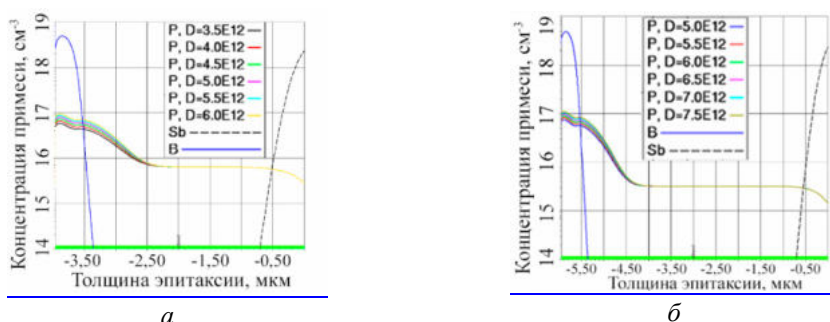


Рис. 3. Профиль легирования примесей в пикселе с разными дозами в N-карман на эпитаксии: а – 4КЭФ0,8; б – 6КЭФ1,5

Для выбранных режимов легирования проведено моделирование для проверки изоляции между пикселями с учетом того, что все пиксели находятся под одним и тем же напряжением питания. Оценивалось отсутствие смыкания обедненных областей между пикселями, т.е. утечек между ними. На рисунке 4 представлена ОПЗ (серый цвет), распространяемая под Locos изоляцию с легированным фосфором кольцом стоп слоя с дозой легирования $D = 3 \cdot 10^{13}$ ион/см² и $E = 60$ кэВ в эпитаксиальной пленке 4КЭФ0,8, а также указаны доза легирования кармана фосфором и рассчитанное в приборном моделировании пробивное напряжение p - n -перехода. Ширина ОПЗ в области стоп канала в глубину кремния составляет: 14,2 нм, 12,4 нм, 11,20 нм для доз легирования кармана фосфором $4,5 \cdot 10^{12}$ ион/см², $5,0 \cdot 10^{12}$ ион/см² и $5,5 \cdot 10^{12}$ ион/см², соответственно. Аналогичные результаты получены и для эпитаксии 6КЭФ1,5.

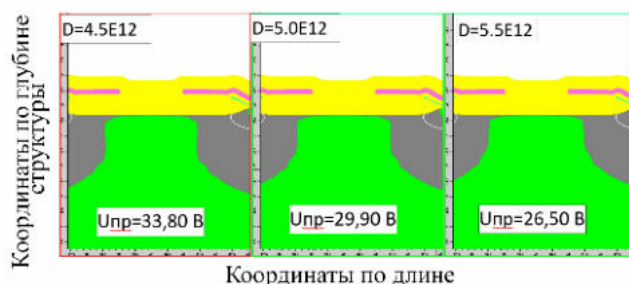


Рис. 4. Моделирование пробивного напряжения между пикселями на пластине 4КЭФ0,8 и распространения ОПЗ (серый цвет) для разных доз легирования кармана фосфором

По результатам приборного моделирования по ширине ОПЗ в области стоп канала и месту локализации пробоя, идущего по дну p - n -перехода, можно сделать вывод, что для обеспечения требуемой изоляции между пикселями МП ЛФД доза фосфора в область стоп канала для эпитаксии 4КЭФ0,8 составляет $D = 3 \cdot 10^{13}$ ион/см² с $E = 60$ кэВ, и для эпитаксии 6КЭФ1,5 $D = 3 \cdot 10^{13}$ ион/см² с $E = 60$ кэВ, соответственно.

Ёмкость пикселя влияет на время зарядки/разрядки пикселя ФЭУ согласно выражения: $\tau \sim C_{\text{ФЭУ}} R_L$. Чем меньше ёмкость, тем быстрее пиксель перезаряжается (сброс лавины) и, следовательно, быстрее готова к следующему улавливанию фотона. Анализ зависимостей емкости от дозы легирования кармана и используемой

эпитаксиальной пленки показаны на рисунке 5. Емкость пикселя ФЭУ площадью 35×35 мкм для эпитаксии 4КЭФ0,8 составляет от 74 до 84 фФ при $U_{см} = -25$ В, а для эпитаксии 6КЭФ1,5 от 62 до 69 фФ при $U_{см} = -25$ В. Следует заметить, что пиксели, сформированные на эпитаксии 6КЭФ1,5, имеют меньшую ёмкость, следовательно, меньшее время разрядки матрицы ячеек. По результатам приборного моделирования ВФХ рекомендуется для изготовления экспериментальной партии использовать следующие эпитаксиальные пленки различной концентрации примеси: $N = 6,31 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для КЭФ0,8 и $N = 3,21 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для КЭФ1,5.

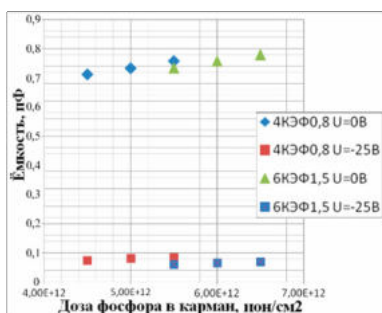


Рис. 5. Зависимость ёмкости пикселя от дозы легирования фосфора в карман для разных эпитаксий

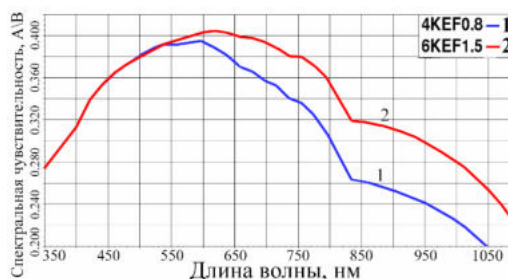


Рис. 6. Спектральная чувствительность пикселя ФЭУ для разных эпитаксий в диапазоне длин волн λ от 350 до 1100 нм, $U_{см} = 0$ В

Немаловажную роль в получении хорошей чувствительности фотодетектора играет состояние поверхности, принимающей детектируемое излучение. Коэффициент отражения от чистой поверхности кремния R составляет от 30 до 40 %. Поэтому для увеличения количества проникающих в полупроводник фотонов на поверхность полупроводника наносят просветляющее покрытие. Для минимизации коэффициента отражения на поверхности кремния используют просветляющие покрытия из комбинации SiO_2 ($d = 20$ нм) и Si_3N_4 ($d = 30$ нм). По технологическому моделированию получились следующие толщины просветляющего покрытия SiO_2 ($d = 21$ нм) и Si_3N_4 ($d = 30$ нм). Было проведено моделирование коэффициента отражения просветляющего покрытия в диапазоне длин волн λ от 350 до 1100 нм. Минимальный коэффициент отражения получен на длине волны $\lambda = 438$ нм и составляет $R = 2,58$ %. Важнейшим параметром МП ЛФД также является спектральная чувствительность. На рисунке 6 представлены результаты моделирования спектральной чувствительности для разных вариантов эпитаксий. Максимум спектральной чувствительности для эпитаксии 4КЭФ0,8 (на длине волны $\lambda = 596$ нм) составляет порядка 0,395 А/Вт, а для 6КЭФ1,5 (на длине волны $\lambda = 616$ нм) порядка 0,405 А/Вт. Значения спектральной чувствительности незначительно выше для эпитаксии 6КЭФ1,5 со смещением пика максимума. Также стоит отметить, для эпитаксии 6КЭФ1,5 расширяется диапазон детектирования в области ИК излучения по сравнению с 4КЭФ0,8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам технологического моделирования пикселя МП ЛФД на разных эпитаксиальных плёнках 4КЭФ0,8 и 6КЭФ1,5 были получены: вертикальная структура пикселя МП ЛФД и профили легирования. По результатам приборного моделирования получены значения пробивных напряжений (30 ± 5) В, в зависимости от дозы легирования кармана под анод; получено, что емкость пикселя на эпитаксии 6КЭФ1,5 меньше чем на эпитаксии 4КЭФ0,8 и, следовательно, имеет меньшее время разрядки матрицы ячеек; определен минимальный коэффициент отражения на длине волны $\lambda = 438$ нм ($R = 0,0258 = 2,58\%$) для просветляющего покрытия $\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$; определен максимум спектральной чувствительности для эпитаксии 4КЭФ0,8 на длине волны $\lambda = 596$ нм порядка 0,395 А/Вт, а для 6КЭФ1,5 на длине волны $\lambda = 616$ нм порядка 0,405 А/Вт. Определено, что для эпитаксии 6КЭФ1,5 расширяется диапазон детектирования в области ИК излучения по сравнению с 4КЭФ0,8. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологического маршрута изготовления экспериментальной партии образцов МП ЛФД.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Design and properties of silicon avalanche photodiodes/ I. Węgrzecka, [et al.]/Opto-Electronics Review.-2004. -vol. 12.-№ 1.-P.95-104.
2. Characterization of a large area silicon photomultiplier/ Nagai, C. [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2019. – P.162796.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОСТАВ СТРУКТУРЫ ВОЛЬФРАМОВАЯ ПЛЕНКА/КРЕМНИЙ, СФОРМИРОВАННОЙ КАТОДНО - ВАКУУМНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

О. М. Михалкович¹, С. М. Барайшук², Т. М. Ткаченко²

¹⁾ *Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка,
ул. Советская, 18, 220050 Минск, Беларусь, e-mail: phyzbober@tut.by*

²⁾ *Белорусский государственный аграрный технический университет,
пр. Независимости, 99, 220023 Минск, Беларусь, e-mail: bear_s@yandex.ru*

Проведены исследования композиционного состава тонких пленок сформированных, методом катодного распыления W в условиях ионного ассистирования на Si. Ускоряющий потенциал ассистирующих ионов W составлял 7, 15 и 20 кВ, время экспонирования – 1 час. Использовался метод Резерфордского обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 1,45 МэВ ($\Delta E = 15$ кэВ) и геометрией рассеяния $\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 70^\circ$, $\theta_3 = 110^\circ$, и компьютерное моделирование экспериментальных спектров ROP по программе RUMP. Распределение элементов в массиве пленки практически равномерное. Концентрация атомов W, Si, C, O, H в пленке составляет в среднем 12, 6, 48, 29, 5 ат.% соответственно.

Ключевые слова: тонкие пленки; композиционный состав; катодное распыление; ионное ассистирование.

COMPOSITION OF TUNGSTEN FILM/SILICON STRUCTURE FORMED BY CATHODE-VACUUM SPUTTERING

O. M. Mikhalkovich¹, S. M. Baraishuk², T. M. Tkachenko²

¹⁾ *Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank,
Sovetskaya str. 18, 220050 Minsk, Belarus*

²⁾ *Belarusian State Agrarian Technical University, Nezavisimosti av. 99, 220023 Minsk, Belarus
Corresponding author: O. M. Mikhalkovich (phyzbober@tut.by)*

The composition of thin films formed by cathode sputtering of tungsten on silicon with ion assisted were studied. The accelerating potential of the assisting ions W was 7, 15 and 20 kV, the exposure time was 1 hour. The method of Rutherford backscattering of He^+ ions with an energy of 1.45 MeV ($\Delta E = 15$ keV) and with scattering geometry $\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 70^\circ$, $\theta_3 = 110^\circ$ and the modeling program RUMP of RBS spectra we used. The distribution of elements in the film mass is almost uniform. The concentration of W, Si, C, O, H atoms in the film averages 12, 6, 48, 29, 5 at.%, respectively.

Key words: thin films; composition; cathode sputtering; ion assisting.

ВВЕДЕНИЕ

Метод осаждения пленок катодно-вакуумным распылением при ассистировании ионами распыляемого катода [1] относится к перспективным. При использовании переходных металлов на Si формируются силициды этих металлов, что позволяет его использовать для получения таких соединений без термически нагруженных процессов [2]. WSi_2 хорошо работает в качестве стойких к окислению покрытий. Подобно $MoSi_2$, высокая излучательная способность дисилицида вольфрама делает этот материал привлекательным для высокотемпературного радиационного охлаждения для тепловых экранов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Осаждение вольфрамовых тонких пленок на кремний в условиях ассистирования ускоренными ионами W^+ проводили при ускоряющем напряжении $U = 7, 15$ и 20 кВ и потоке ионов $2 \cdot 10^{17} W^+ / \text{см}^2$. Отношение ионизированной фракции к нейтральной составляло 0,09. В рабочей камере поддерживался вакуум $\sim 10^{-2}$ Па. Время экспонирования составляло 1 час. Элементный послойный анализ конструкций пленка/кремний выполняли, используя резерфордское обратное рассеяние (POP) ионов гелия He^+ с $E_0 = 1.45$ МэВ и геометрией рассеяния $\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 70^\circ$, $\theta = 110^\circ$, где θ_1 , θ_2 и θ – углы влета, вылета и рассеяния соответственно, и компьютерное моделирование экспериментальных спектров POP по программе RUMP.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры POP от исходного Si и модифицированного осаждением W пленки, при ускоряющем потенциале ассистирующих ионов в 7 кВ, представлены на рис. 1.

Спектры POP от исходного Si и модифицированного осаждением W пленки, при ускоряющем потенциале ассистирующих ионов в 7 кВ, представлены на рис. 1.

На спектре POP ионов гелия от структуры W пленка/Si наблюдается сдвиг сигнала от кремния в область меньших номеров каналов (143–148 каналы), свидетельст-

вующий о том, что на поверхности кристаллов кремния образуется тонкая пленка. Сигнал, имеющийся в области 207–225 каналов также подтверждает наличие W в осаждаемой на Si плёнке толщиной 170 нм. Увеличение сигнала выхода в области 80 и 105 каналов свидетельствует о присутствии в осажденных на Si пленок атомов C и O. В области 148–152 каналов формируется ступенька. Результаты послойного анализа состава структуры W пленка/кремний представлены на рис 2.

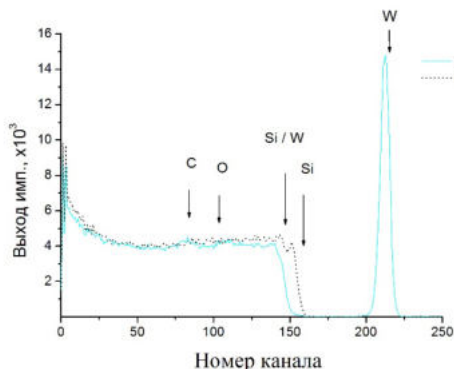


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия с $E_0 = 1.45$ МэВ от исходного Si и модифицированного ионно-ассистированным осаждением W пленки при $U_{acc} = 7$ кВ

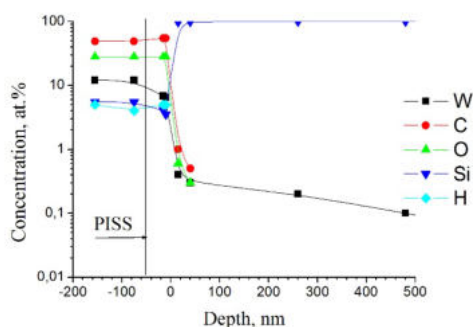


Рис. 2. Распределение элементов по глубине в структуре W пленка/кремний при $U_{acc} = 7$ кВ

Распределение элементов в массиве пленки практически равномерное. Концентрация атомов W, Si, C, O, H в пленке составляет в среднем 12, 6, 48, 29, 5 ат.% соответственно. W в кремнии идентифицируется на глубине в 400–500 нм с концентрацией 0.05 ат.%. Атомы C и O проникают в Si на сравнительно малую глубину в 40 нм с концентрацией 0.5 и 0.2 ат.% соответственно. Наличие кремния в пленке с концентрацией порядка 6 ат.% свидетельствует о его диффузии в пленку в составе силицида, в то время как, C, O, H идентифицируются из гидроксильной группы вакуумного масла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты позволяют предположить формирование WSi_2 . Осаждение пленок W на Si методом катодно-вакуумного распыления при ионном стимулировании является способом образования силицида вольфрама, представляющего ценность для микроэлектромеханических систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь № ГР 20211394.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Способ нанесения покрытий : пат. BY 2324 / И. С. Ташлыков, И. М. Белый. – Опубл. 30.09.1998. – 3 с.
2. Bobrovich, O. G. Composition and morphology of Ti and W coatings deposited on silicon during ion-beam assistance / O. G. Bobrovich, O. M. Mikhalkoich, I. S. Tashlykov // Inorganic Materials: Applied Research. – 2015. – Vol. 6, № 3. – P. 229–233.

ВЫСОКОВОЛЬТНЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА ОСНОВЕ КАСКАДНОГО ВКЛЮЧЕНИЯ ЛАВИННЫХ ТРАНЗИСТОРОВ

П. В. Молчанов, А. С. Лобко

*Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006 Минск, Беларусь
e-mail: molchanov@inp.bsu.by*

Применение транзисторов в лавинном режиме работы в конструкциях высоковольтных генераторов, разрабатываемых в рамках высоковольтной электроники, позволяет упрощать создание наносекундных импульсных генераторов и разрабатывать уникальные импульсные сверхширокополосные (СШП) устройства, работающие в периодическом режиме. В данной работе представлены результаты моделирования схем одно-, четырех- и восьмиканального включения каскадов лавинных транзисторов. В результате моделирования установлен и продемонстрирован физический эффект последовательного двойного лавинного пробоя транзистора, на который подается импульс управления – запуска. Наличие эффекта вторичного лавинного пробоя в цепочке последовательно соединенных транзисторов приводит к дополнительному обострению части фронта импульса на нагрузке при переключении всего каскада лавинных транзисторов. По схеме высоковольтного генератора Аркадьева-Маркса разработаны и испытаны компактные автономные генераторы наносекундных импульсов: амплитудой до 1150 В и фронтом нарастания амплитуды сигнала до 2.5 нс. Генераторы выполнены по схеме каскадного включения серийных транзисторов КТЗ107 в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения до 100 кГц.

Ключевые слова: СШП импульс; лавинный транзистор; генератор Аркадьева-Маркса; высокое напряжение; моделирование и экспериментальная проверка.

HIGH-VOLTAGE GENERATORS OF NANOSECOND PULSES BASED ON THE CASCADE INCLUDING OF AVALANCHE TRANSISTORS

P. V. Molchanov, A. S. Lobko

*Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (INP BSU),
Bobruyskaya st. 11, 220006 Minsk, Belarus
Corresponding author: P. V. Molchanov (e-mail: molchanov@inp.bsu.by)*

The applications of transistors in the avalanche mode in the designs of high-voltage generators developed within the framework of high-current electronics allows to simplify the development of nanosecond pulse generators and developing ultra-wideband devices operating in the periodic mode. This publication presents the results of modeling the circuits of single-, four- and eight-channel inclusion of avalanche transistor cascades. As a result of modeling, the physical effect of a sequential double avalanche breakdown of a transistor to which a control-start pulse applied is established and demonstrated. The presence of the effect of a secondary avalanche breakdown in a chain of series-connected transistors leads to an additional sharpening of a part of the pulse front on the load when switching the entire cascade of avalanche transistors. On the basis of high-voltage Marx generator circuit the compact generators of UWB pulses were developed and tested with an amplitude of up to 1150 V, a rise time of up to 2.5 ns and a repetition rate of up to 100 kHz.

Key words: Ultra-wideband pulse, Avalanche transistor, Marx generator, High voltage, Modeling and experimental validation.

ВВЕДЕНИЕ

Сверхширокополосные (СШП, ultra-wide band - UWB) электромагнитные импульсы и сигналы в настоящее время используются в широком спектре приложений, включая различные радары и системы связи (см., например, [1]). Для этих применений передаваемые импульсные сигналы должны иметь большую мгновенную мощность, т.е. высокую пиковую амплитуду и, в то же время, ширина импульса и длительность переднего фронта должны обеспечивать сверхширокополосный спектр сигнала. Принципиальное существующее ограничение, приводящее к более медленному темпу наращивания выходной импульсной мощности подобных СШП устройств, заключается в существовании паразитных емкостных и индуктивных цепей и необходимости введения корректирующих согласующих и резонансных цепей, которые носят узкополосный характер.

Генераторы короткоимпульсных сигналов с высокой пиковой амплитудой являются ключевыми компонентами сверхширокополосных систем. Широкополосные импульсы генерируются с помощью самых разных технологий, например, с использованием кремниевых силовых полевых транзисторов, лавинных транзисторов, диодов с резким восстановлением, нелинейных линий передач и искровых разрядников. Весьма перспективным представляется использование для проектирования СШП генераторов электронных компонентов силовой электроники на основе нитрида галлия (GaN) [2].

ГЕНЕРАТОРЫ НА ОСНОВЕ КАСКАДНОГО ВКЛЮЧЕНИЯ ТРАНЗИСТОРОВ

Лавинными называют транзисторы (avalanche transistors, далее ЛТ), использующие эффект лавинного умножения носителей в коллекторном переходе. Это позволяет в несколько раз увеличить рабочие напряжения и во много раз импульсные токи, что придает лавинным транзисторам новые свойства негатронов *S*- и *N*-типа. Достаточно часто импульсные генераторы разрабатываются на базе лавинных транзисторов по схеме последовательно-параллельного подключения генератора Аркадьева-Маркса (см. рис. 1), что способно обеспечить генерацию быстро нарастающих <1 нс высоковольтных $\sim$ кВ сильноточных импульсов >50 А на низкоимпедансную и, иногда, недостаточно согласованную нагрузку [3, 4]. Схема Аркадьева-Маркса обеспечивает преимущество последовательного включения лавинных транзисторов для увеличения переключаемого напряжения, а также приносит дополнительный эффект уменьшения времени переключения из-за увеличения тока, обусловленного перенапряжением. Время фронта/спада для последовательных цепей может быть несколько сотен пикосекунд, хотя они построены из лавинных транзисторов, имеющих время индивидуального переключения 1–2 нс. Лавинный транзистор с допустимой нагрузкой по току в 1 А можно использовать для коммутации больших токов ~ 50 А при напряжении в несколько сотен вольт в течение нескольких наносекунд. Большой ток протекает через транзистор только в течение короткого периода времени (<10 нс), поэтому этот режим включения является для него неразрушающим.

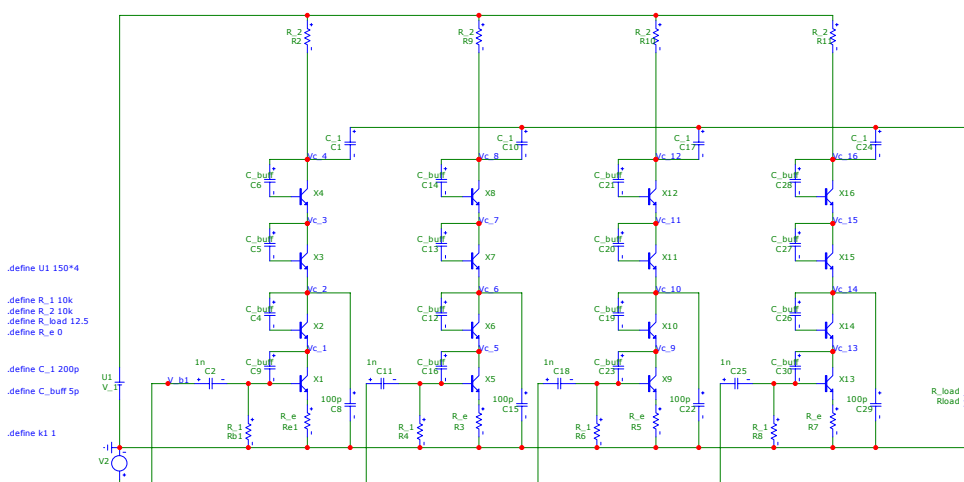


Рис. 1. Схема Аркадьева-Маркса последовательно-параллельного включения четырех каскадов лавинных транзисторов

В настоящее время ряд фирм (Zetex, KEYIN, Diotek и др.) выпускают серию высоковольтных кремниевых эпитаксиальных транзисторов (ЛТОООЗ), выполненных в сверхминиатюрном корпусе для плотного поверхностного монтажа на печатные платы и минимизации паразитных индуктивностей. Несмотря на уникально большие импульсные токи в лавинном режиме (до 60–100 А) и рабочие напряжения (150–320 В), средняя рассеиваемая мощность приборов составляет до 0,68 Вт [5].

Проектирование субнаносекундных генераторов выполнено нами в программе моделирования аналоговой и цифровой электроники Micro-Cap 12 [6]. Учитывая, что параметры импульсов, которые можно получить в таких схемах, сильно зависят от величины и характера (емкостной, резистивный) импеданса нагрузки, количества каскадов генератора и ряда других факторов, тщательное предварительное моделирование позволяет исследовать работоспособность схемы до ее экспериментальной реализации. Разработаны модели генераторов высоковольтных импульсов на основе последовательно-параллельного включения лавинных транзисторов, позволяющих получать наносекундные импульсы высокого напряжения для различных значений величины нагрузки.

На примерах моделирования двух схем одно- и четырехканального включения каскадов лавинных транзисторов получены сходные импульсы с длительностью фронта и амплитудой напряжения на нагрузках в 50.0 Ом и 12.5 Ом, амплитудой до 1 кВ на нагрузке в 5 Ом в восьмиканальной схеме включения каскадов ЛТ (см. рис. 2, б). На примерах моделирования исследовались режимы переключения при подаче на коллекторы транзисторов (обозначенные на рисунке 1 как VC_1 ... VC_4) напряжения питания уровня 150 В (график рисунка 2, а) и 300 В (график рисунка 2, б), известные как рабочие уровни напряжения в режиме лавинного пробоя.

В результате моделирования продемонстрирован физический эффект последовательного двойного лавинного пробоя транзистора [7], на который подается импульс управления – запуска (см. график рисунка 3, а – VC#1).

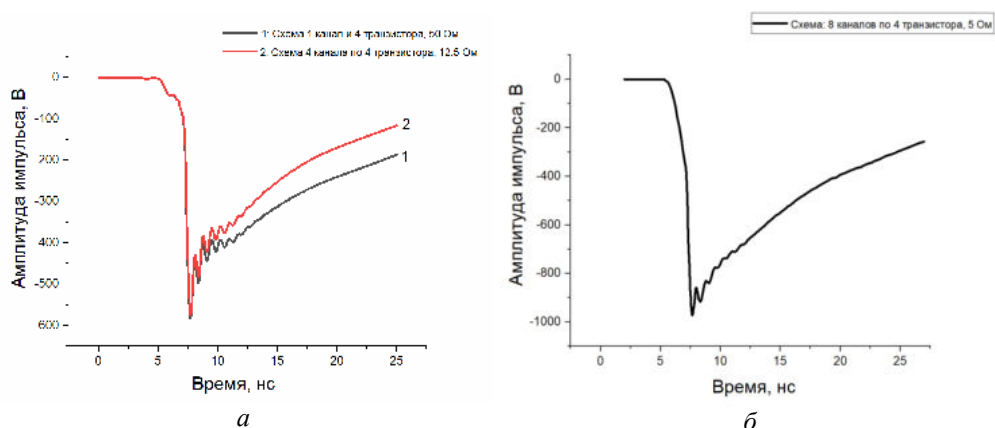


Рис. 2. Форма импульсов напряжения от количества каскадов включения, напряжения питания на коллекторах транзисторов и величины нагрузки

Наличие эффекта вторичного лавинного пробоя в цепочке последовательно соединенных транзисторов приводит к дополнительному обострению части фронта импульса на нагрузке при переключении всего каскада лавинных транзисторов (см. график рисунка 3, б – форма импульса напряжения на нагрузке). В целом, появление двойного лавинного пробоя в нашей модели является убедительным аргументом в пользу ее достоверности.

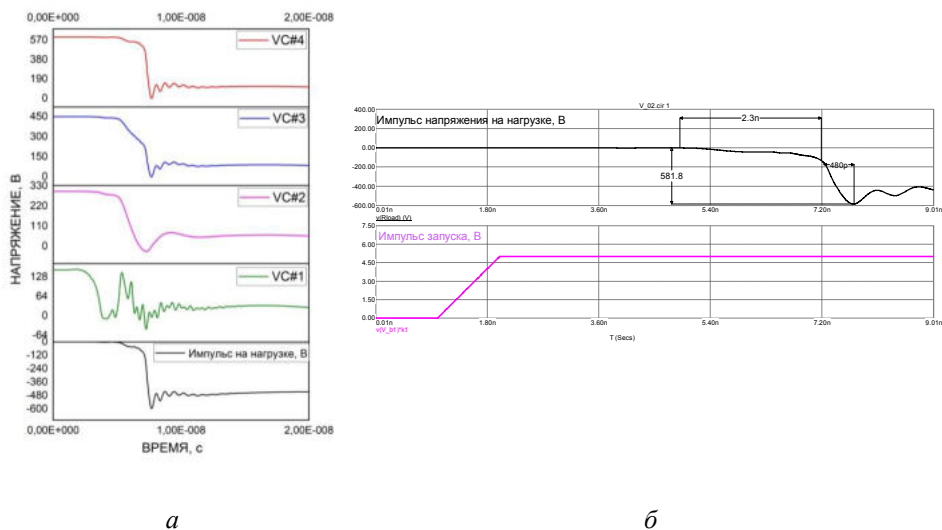


Рис. 3. Диаграмма переключения схемы последовательного включения цепочки из четырех ЛТ при подаваемом уровне напряжения питания 600 В (а); форма импульса на нагрузке при переключении (б)

По результатам выполненных исследований проведена разработка и создание компактных каскадных генераторов Аркадьева-Маркса с амплитудой выходного напряжения в 120 и 1150 В, обладающих характерным фронтом нарастания сигнала до 2.5 нс (см. рисунок 4).

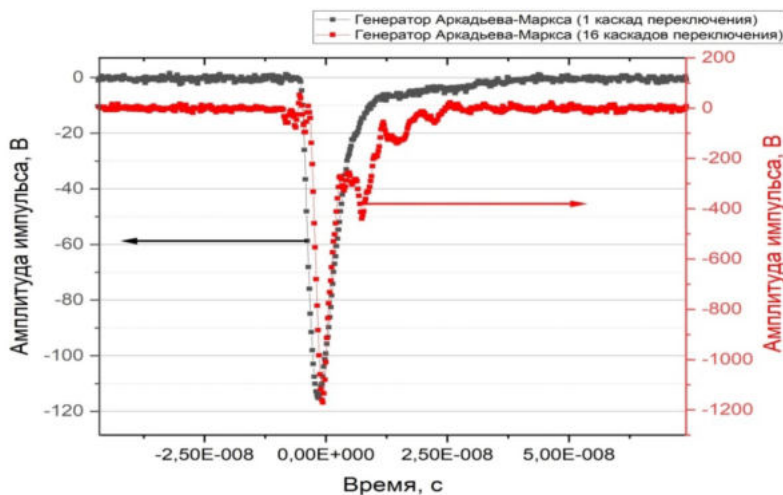


Рис. 4. Характерная форма сигналов разработанных генераторов при работе на нагрузку 50 Ом

Экспериментальная разработка генераторов выполнена на основе серийных, не специализированных транзисторов КТ3107 и FZT749. Проведенные тесты выявили характерную возможность работы в лавинном режиме транзисторов указанных типов. Разработанные высоковольтные генераторы запитываются аккумуляторным блоком питания с напряжением 12 В и позволяют работать в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения до 100 кГц. Оценка верхней предельной частоты спектра сигнала составляет 150 МГц, что позволяет считать сигнал СШП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе обсуждены результаты моделирования и экспериментальных исследований по использованию режима каскадного включения лавинных транзисторов для создания высоковольтных генераторов наносекундных импульсов. Для схем одно-, четырехканального включения каскадов лавинных транзисторов получены сходные выходные сигналы с длительностью фронта <1 нс и амплитудой напряжения до 600 В на нагрузках в 50.0 Ом и 12.5 Ом, амплитудой до 1 кВ на нагрузке в 5 Ом в восьмиканальной схеме включения. В модели продемонстрирован физический эффект последовательного двойного лавинного пробоя транзистора, на базу которого подается импульс управления-запуска. Наличие эффекта вторичного лавинного пробоя в цепочке последовательно соединенных транзисторов приводит к дополнительному обострению части фронта выходного импульса на нагрузке при переключении всего каскада лавинных транзисторов. По итогам моделирования были изготовлены и испытаны компактные автономные генераторы СШП импульсов с амплитудой до 1150 В, фронтом нарастания сигнала до 2.5 нс и частотой повторения до 100 кГц.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ultra-Wideband, Short-Pulse Electromagnetics / Ed. by F. Sabath, D.V. Giri, F. Rachidi, A. Kaelin, – Springer, – 2010. – 496 p.
2. Precise, sub-nanosecond and high-voltage switching enabled by gallium nitride electronics integrated into complex loads / J.W. Simonaitis [et al.] // Rev. Sci. Instrum. – 2021. – 92, 074704.
3. A.I. Bishop, Sub-nanosecond Pockels cell switching using avalanche transistors/ A.I. Bishop, P.F. Barker // Rev. Sci. Instrum. – 2006. – 77, 044701.
4. A Marx High-Voltage Pulse Source Based on the Series–Parallel Connections of Avalanche Transistors / H. Guan [et al.] // Proceeding of Recent Developments in Intelligent Computing, Communication and Devices, Springer. – 2019. – pp. 767–772.
5. Лавинные транзисторы вчера, сегодня и завтра / Владимир Дьяконов // Компоненты и технологии –2010.– 8, с. 49–58.
6. MICRO-CAP 12 Analog/Digital Simulator // http://www.spectrum-soft.com/download/mc12_brochure.pdf.
7. Switching mechanisms triggered by a collector voltage ramp in avalanche transistors with short-connected base and emitter / S. Vainshtein et al. // IEEE Trans. Electron Devices. – 2016. – 63(8), pp. 3044–3048.

ТОКИ УТЕЧКИ ЗАТВОРА *n*-КАНАЛЬНЫХ СИЛОВЫХ МОП-ТРАНЗИСТОРОВ, ДОПОЛНИТЕЛЬНО ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ АЗОТА

В. Б. Оджаев¹, А. Н. Петлицкий², В. С. Просолович¹, Н. С. Ковальчук²,
Д. В. Шестовский², Ю. Н. Янковский¹

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

²⁾ ОАО «Интеграл» - управляющая компания холдинга «Интеграл», ул. И.П. Казинца,
121А, 220108 Минск, Беларусь, e-mail: 1279489@mail.ru

Исследованы электрофизические характеристики силовых *n*-канальных МОП-транзисторов, дополнительно имплантированных ионами азота. Ионная имплантация ионов азота производилась через защитный оксид толщиной 23 нм энергиями 25 и 40 кэВ дозами $1 \cdot 10^{13}$ – $1 \cdot 10^{15}$ см⁻². Быстрый термический отжиг проводился при температурах 900 °С или 1000 °С длительностью 15 с. Установлено, что проведение азотирования подзатворного диэлектрика позволяет снизить как величину, так и уровень шумов тока утечки затвора при дозах имплантации $(1-2) \cdot 10^{13}$ см⁻². Значительное снижение токов утечки затвора обусловлено локализацией атомов азота в процессе быстрой термической обработки в области нестехиометрической части границы раздела Si/SiO₂ и последующей эффективной пассивацией поверхностных состояний. При повышении доз имплантации до $2,5 \cdot 10^{14}$ – $1 \cdot 10^{15}$ см⁻² наблюдается превышение обоих параметров по сравнению с контрольными образцами вследствие неполного отжига радиационных дефектов, сформированных дополнительной имплантацией ионов азота. Однако проведение трехступенчатого процесса (чередование ионной имплантации и быстрого термического отжига) с аналогичной суммарной дозой имплантации позволяет существенно снизить плотность пострadiaционных дефектов.

Ключевые слова: силовые МОП-транзисторы; ионная имплантация; токи утечки затвора; шумы токов утечки затвора.

GATE LEAKAGE CURRENTS OF *n*-CHANNEL POWER MOSFET-TRANSISTORS ADDITIONALLY IMPLANTED WITH NITROGEN IONS

V. B. Odzhaev¹, A. N. Pyatlitski², V. S. Prosolovich¹, N. S. Kovalchuk²,
D. V. Shestovsky², Yu. N. Yankovski¹

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

²⁾ JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company, 121A Kazintsy st.,
220108, Minsk, Belarus

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

The electrophysical characteristics of power *n*-channel MOSFETs additionally implanted with nitrogen ions have been investigated. Ion implantation of nitrogen ions was carried out through a 23 nm thick protective oxide at energies of 25 and 40 keV with doses of $1 \cdot 10^{13}$ – $1 \cdot 10^{15}$ cm⁻². Rapid thermal annealing was carried out at temperatures of 900 °C or 1000 °C for a duration of 15 s. It was found that nitriding of the gate dielectric allows to reduce both the magnitude and noise level of the gate leakage current at implantation doses of $(1\text{--}2) \cdot 10^{13}$ cm⁻². The significant reduction of leakage currents is due to the localisation of nitrogen atoms during rapid thermal treatment in the region of the non-stoichiometric part of the Si/SiO₂ interface and subsequent effective passivation of surface states. At increasing the implantation doses up to $2.5 \cdot 10^{14}$ – $1 \cdot 10^{15}$ cm⁻² an excess of both parameters compared to control samples is observed due to incomplete annealing of radiation defects formed by additional implantation of nitrogen ions. However, a three-step process (alternation of ion implantation and rapid thermal annealing) with a similar total implantation dose allows us to significantly reduce the density of post-radiation defects.

Key words: power MOSFET-transistors; ion implantation; gate leakage currents; gate leakage currents noise.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов регулирования электрофизических характеристик МОП-транзисторов является модификация их топологической структуры, однако его применение затруднено тем, что любое улучшение одного параметра, как правило, негативно отражается на других [1]. В работе [2] предложены способы улучшения эксплуатационных характеристик (величина заряда пробоя, ток утечки затвора, пороговое напряжение, и т. д.) управляющих МОП-транзисторов СБИС путем азотирования тонких (5–12 нм) и ультратонких (2–5 нм) подзатворных оксидов, а также методами нитрирования либо осаждения подзатворного оксинитрида. Азотирование оксида затвора методом ионной имплантации (ИИ) перспективно ввиду возможности локального и прецизионного введения требуемого количества атомов.

Ранее было установлено, что для силовых *p*-канальных МОП-транзисторов с вертикальной структурой, созданных с применением дополнительной операции имплантации ионов азота, наблюдается увеличение величины заряда пробоя подзатворного диэлектрика, а также уменьшение плотности фиксированного заряда [3]. Показано также, что для данных приборов, сформированных с дополнительной операцией ионной имплантации азота, наблюдается снижение как величины, так и шумов тока утечки затвора [4]. Значительное снижение тока утечки затвора обусловлено локали-

зацией атомов азота в процессе постимплантационной быстрой термической обработки (БТО) в области нестехиометрической части границы раздела Si/SiO₂ и сопутствующей данному процессу эффективной пассивацией поверхностных состояний. В настоящей работе исследовалось влияние азотирования подзатворного оксида методом ионной имплантации на электрофизические параметры (токи утечки затвора) силовых *n*-канальных МОП-транзисторов с толщиной подзатворного диэлектрика 42 нм.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Силовые *n*-канальные МОП-транзисторы с вертикальной структурой изготавливались методом двойной диффузии на кремниевых пластинах *n*-типа проводимости ($\rho = 0,01 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) ориентацией (100) с эпитаксиальным слоем *n*-типа ($\rho = 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Азот имплантировался в активную область структуры прибора через защитный слой SiO₂ толщиной 23 нм энергиями 25 и 40 кэВ в диапазоне доз $1\cdot 10^{13}$ – $1\cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в одну половину кремниевой пластины (для каждой дозы имплантации использовались отдельные пластины). Затем с целью отжига радиационных дефектов образцы подвергались быстрой термической обработке на воздухе при температурах 900 °С и 1000 °С длительностью 15 с с последующим химическим травлением защитного оксида до полного его удаления. Для ряда образцов проводилась трехстадийная обработка, которая состояла из трех последовательных блоков операций по ионной имплантации азота и последующего БТО ($5\cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \rightarrow \text{БТО} \rightarrow 1\cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \rightarrow \text{БТО} \rightarrow 1\cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \rightarrow \text{БТО}$). Затем производилось выращивание оксида затвора толщиной 42 нм и последующие операции по формированию прибора. Параллельно исследовались контрольные образцы, изготовленные на второй половине тех же кремниевых пластин, прошедшие все этапы формирования прибора, но без операции ионной имплантации азота (W/O). Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводились на измерителе параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A с зондовой станцией Cascade Summit 11000B-AP при температуре 20 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования ВАХ токов утечки затвора в интервале напряжений V_G от -10 В до $+10 \text{ В}$ при замкнутых на землю стоке и истоке силовых *n*-канальных МОП-транзисторов показали, что для образцов с подзатворными диэлектриками, азотированными ионной имплантацией азота энергиями 25–40 кэВ дозами $D_{N^+} = (1\text{--}2)\cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, наблюдается значительное снижение среднего значения токов утечки затвора (рисунок 1). Это, вероятно, обусловлено пассивацией атомами азота дефектов, как в оксиде кремния, так и на его границе раздела с Si. В результате несоответствий параметров кристаллических решеток кремния и оксида кремния на границе раздела образуются E' и P_b -центры. После проведения БТО на границе SiO₂/Si создается высокая концентрация атомов азота [5], которые встраиваются в дефекты структуры с последующей компенсацией оборванных и напряженных связей. В результате чего происходит ликвидация ловушек, вносящих основной вклад в токи утечки.

Наибольшее снижение средней величины тока утечки затвора транзистора ($<I_{G^+}>$) по сравнению с контрольными приборами наблюдается для образцов с ИИ азота энергией 40 кэВ дозой $D_{N^+} = 2\cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Для приборов с указанной дозой ИИ наблюдается также большее снижение токов утечки по сравнению с образцами, им-

плантированными N^+ энергией 25 кэВ. В данном случае ввиду большей длины проецированного пробега N^+ с энергией 40 кэВ максимум распределения концентрации атомов азота расположен ближе к области переходного нестехиометрического слоя границы раздела полученного подзатворного оксида с монокристаллическим кремнием, что сопровождается более эффективной пассивацией поверхностных состояний.

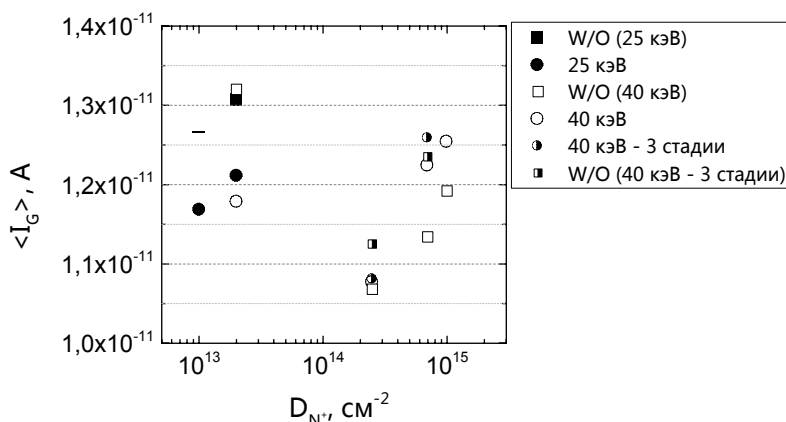


Рис 1. Зависимость средней величины тока утечки затвора транзистора $\langle I_G \rangle$ от дозы ионно-имплантированного азота D_{N^+} для образцов, имплантированных ионами азота с энергиями 25 и 40 кэВ, и соответствующих им контрольных образцов (W/O)

При увеличении доз имплантации до $7 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ наблюдается рост величины токов утечки азотированного подзатворного диэлектрика МОП-транзисторов по сравнению с контрольными образцами. Это, вероятно, связано с увеличением количества пострadiaционных дефектов, как в оксиде кремния, так и на его границе раздела с Si, которые не отжигаются при последующих термообработках. При выращивании подзатворного оксида на ионно-нарушенной матрице кремния её дефектность способствует возникновению структурных нарушений как в самом оксиде, так и на его границе раздела с кремнием. Как было ранее установлено [4], основным механизмом токов утечки затвора является туннелирование через ловушки в области границы раздела SiO_2/Si . В данном случае рост величины токов утечки при увеличении доз имплантации может быть связан с увеличением вклада туннелирования носителей заряда по ловушкам, в качестве которых выступают некомпенсированные связи дефектов (E' и P_b -центров).

Следует отметить, что для приборов, имплантированных N^+ с энергией 40 кэВ дозой $2,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, наблюдался незначительный рост $\langle I_G \rangle$. Однако в случае азотирования подзатворного диэлектрика трехстадийным процессом с аналогичной суммарной дозой имплантированных ионов азота наблюдается снижение значений токов утечки затвора по сравнению с контрольными образцами (рисунок 1), что может быть связано с отжигом дефектов при каждом из трех процессов БТО. Происходит также частичная пассивация радиационных дефектов атомами азота.

Исследования зависимости уровня шума токов утечки затвора (L_{I_G}) n -канальных МОП-транзисторов от дозы имплантации ионов азота, и их сравнение с соответст-

вующими им контрольными образцами (рисунок 2) показали, что для образцов, азотированных методом ИИ дозами $(1-2) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, наблюдается снижение уровня шума. Основной вклад в низкочастотные шумовые колебания токов утечки затвора вносят медленные поверхностные состояния на границе раздела SiO_2/Si со стороны оксида кремния – E' -центры, расположенные в переходном нестехиометрическом слое SiO_x [6–8]. Таким образом, снижение уровня шума в МОП-структурах, созданных с применением дополнительной операции ИИ азота, может быть связано со снижением плотности поверхностных состояний на границе раздела SiO_2/Si . Большая часть остаточных радиационных нарушений в процессе БТО отжигается, а оставшиеся нарушения в нестехиометрическом слое Si_xO_y пассивируются атомами азота. В результате локализации азота на границе раздела SiO_2/Si происходит частичная пассивация E' -центров атомами азота. Возрастание L_{IG} для образцов с $D_N^+ = 2,5 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ обусловлено повышением концентрации E' -центров в нестехиометрическом слое SiO_x вследствие выращивания слоя диэлектрика на кремниевой матрице, нарушенной большими дозами ИИ азота.

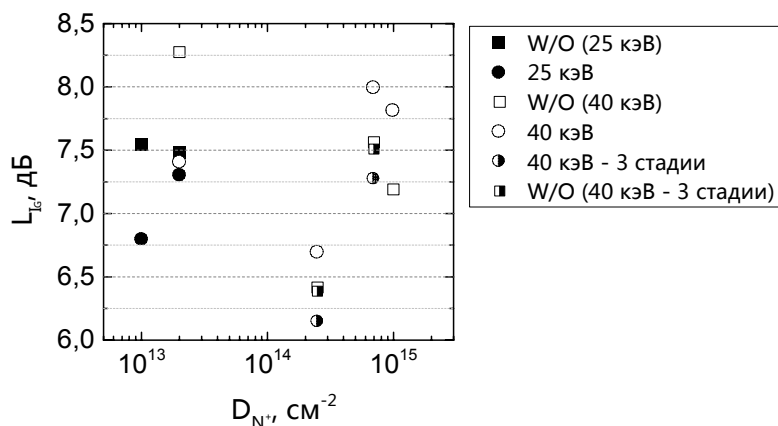


Рис. 2. Зависимость уровня шума токов утечки затвора n -канальных МОП-транзисторов L_{IG} (V_G от -10 до 10 В) от дозы имплантированного азота (D_{N^+}) для образцов, имплантированных ионами азота энергиями 25 кэВ либо 40 кэВ, и контрольных образцов (W/O)

При проведении трехстадийного процесса (три последовательных процесса ионной имплантации азота чередуются с тремя процессами БТО) наблюдается уменьшение значений уровня шума токов утечки по сравнению с образцами, азотированными одностадийной ионной имплантацией с аналогичной суммарной дозой ИИ. Таким образом, последовательное проведение трех операций БТО для суммарной дозы $N^+ 2,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ приводит к отжигу значительной части постимплантационных дефектов. Снижение концентрации дефектов способствует уменьшению числа поверхностных состояний, что положительно сказывается на характеристиках получаемых устройств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что проведение дополнительной операции ионной имплантации азота при изготовлении *n*-канальных МОП-транзисторов позволяет снизить как величину, так и уровень шумов тока утечки затвора при дозах имплантации $(1-2) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Значительное снижение тока утечки обусловлено локализацией атомов азота в процессе БТО в области нестехиометрической части границы раздела Si/SiO₂ и эффективной пассивацией поверхностных состояний. При повышении доз имплантации до $2,5 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ наблюдается превышение обоих параметров по сравнению с контрольными образцами. Это, вероятно, связано с увеличением количества пострadiaционных дефектов, как в SiO₂, так и на его границе раздела с Si, которые не отжигаются при последующих термообработках. Такими дефектами являются *E'*-центры, расположенные в переходном нестехиометрическом слое SiO_x со стороны оксида. Установлено, что проведение трехступенчатого процесса (три последовательных процесса ионной имплантации азота чередуются с тремя процессами БТО) с аналогичной суммарной дозой ИИ позволяет существенно снизить плотность пострadiaционных дефектов. Это обуславливает снижение как величины, так и уровня шумов токов утечки затвора *n*-канальных МОП-транзисторов по сравнению с образцами, азотированными одностадийной ИИ с аналогичной суммарной дозой, а также по сравнению с соответствующими контрольными образцами, сформированными без дополнительной ионной имплантации азота.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Baliga, B.J. Advanced power MOSFET concepts / B.J. Baliga. – Springer Science & Business Media, 2010. – 578 p.
2. Красников, Г.Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов / Г.Я. Красников – Акционерное общество Рекламно-издательский центр «ТЕХНОСФЕРА», 2011. – 800 с.
3. Оджаев, В.Б., Панфиленко, А.К., Петлицкий, А.Н., Просолович, В.С., Ковальчук, Н.С., Соловьев, Я.А., Филипеня, В.А., Шестовский, Д.В. Влияние ионной имплантации азота на электрофизические свойства подзатворного диэлектрика силовых МОП-транзисторов / В.Б. Оджаев [и др.] // Журнал Белорусского государственного университета. Физика. – 2020. – № 3. – С. 55–64.
4. Электрофизические характеристики силовых МОП-транзисторов, дополнительно имплантированных ионами азота. / В.Б. Оджаев [и др.] // Журнал Белорусского государственного университета. Физика. – 2022. – № 3. – С. 81–92.
5. Спектры нарушенного полного внутреннего отражения азотированных структур SiO₂/Si / В.Б. Оджаев и др. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022. – Т. 89, №. 4. – С. 498–504.
6. Fleetwood, D.M. Defects in Microelectronic Materials and Devices / D.M. Fleetwood, R.D. Schrimpf. – CRC press, 2008. – 770 p.
7. Fleetwood, D.M. Border traps and bias-temperature instabilities in MOS devices / D.M. Fleetwood // Microelectronics Reliability. – 2018. – V. 80. – P. 266–277.
8. Grasser, T. Noise in Nanoscale Semiconductor Devices / T. Grasser. – Springer Nature, 2020. – 736 p.

КИНЕТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ 2-D СТРУКТУРИРОВАННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А. П. Одринский

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

Исследования электрической активности центров локализации заряда в слоистых кристаллах сегнетоэлектриков-полупроводников TiGaSe_2 и TlInS_2 на основе кинетической спектроскопии релаксации фототока обнаружили электрическую активность в кристалле, формально с центрами не связанную. Описаны внесенные изменения кинетической спектроскопии релаксации фототока, позволившие адаптировать кинетическую спектроскопию релаксации фототока для изучения такой активности. Также приведены результаты исследования эволюции реакции кристалла TiGaSe_2 на свет в изотермическом режиме в области температуры действия фотогальванической эдс как пример применения развитой методики.

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

KINETIC SPECTROSCOPY AS THE METHOD FOR STUDY OF ELECTRIC ACTIVITY IN 2-D STRUCTURED FERROELECTRICS – SEMICONDUCTORS

A. P. Odrinsky

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

Studying of electric activity of the centers of a charge localization in layered crystals of ferroelectrics-semiconductors TiGaSe_2 and TlInS_2 on the basis of kinetic spectroscopy of a photocurrent relaxation have found out electric activity in a crystal, that is not connected with the centers. Introduced changes of kinetic spectroscopy of a relaxation of the photocurrent are described, that are allowed to adapt kinetic spectroscopy of a relaxation of a photocurrent for studying such activity. Also the results of research of evolution of reaction of crystal TiGaSe_2 on light in an isothermal mode are presented in temperature region of action of photogalvanic emf as an example of application of the advanced technique.

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

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широкое распространение получили методы кинетической спектроскопии, отслеживающие изменение с температурой реакции на возбуждение на основе регистрации, анализа и обработки больших объёмов данных «data acquisition»-системой совмещенной с персональным компьютером. Отработка технологии формирования полупроводниковых структур в электронной промышленности

на базе кинетической спектроскопии глубоких уровней (DLTS [1]) породила предложение коммерчески доступных DLTS-спектрометров [2], в том числе с применением возбуждения светом, эффективного с повышением удельного сопротивления материала ($\rho \geq 10^3$ Ом см). Снижение концентрации свободных носителей заряда в высокоомных и полуизолирующих материалах ограничивает экранирование пространственных неоднородностей потенциального рельефа, усиливая влияние активности глубокоуровневых дефектов, в первую очередь, как центров локализации заряда (ЦЛЗ), определяющих потенциальный рельеф кристалла. Здесь изучение процессов локализации и делокализации заряда на базе кинетической спектроскопии релаксации фототока (PICTS), с привлечением апробированных методик DLTS-анализа, представляет интерес, как с точки зрения физики, так и развития методов контроля формирования различного рода нелинейно-оптических, оптоэлектронных и др. приборов и устройств улучшенной функциональности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

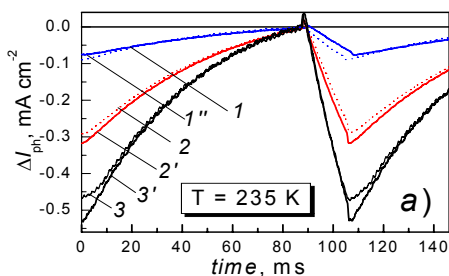
В результате PICTS-исследований процессов делокализации заряда в низкоразмерных системах – 2D-структурированных монокристаллах сегнетоэлектриков-полупроводников TiGaSe_2 и TlInS_2 идентифицирован набор процессов тепловой делокализации заряда, связанных с ЦЛЗ-собственными дефектами кристаллов либо характерными технологическими примесями [3–6]. Температура их регистрации коррелирует с рядом характеристик кристалла. Так в сегнето-фазе TlInS_2 процессы делокализации заряда с ЦЛЗ хорошо сопоставимы изменениям поляризационных характеристик кристалла [3, 4], пьезоэлектрического тока [5], скорости распространения ультразвука [6], термостимулированной проводимости [7]. Вклад ЦЛЗ в формирование пространственной неоднородности локализации заряда в TiGaSe_2 кардинально меняет ток деполяризации кристалла [8]. Определены связанные с нарушением локальной электронейтральности кристалла особенности развития с температурой процессов делокализации заряда [4, 9, 10], включая процессы в области фазовых переходов [4, 9].

Уже на ранних этапах исследований процессов делокализации заряда с ЦЛЗ была обнаружена реакция кристалла на свет не ограниченная изменением проводимости, с аномалиями, предполагающими вклад фотовольтаических явлений. Для корректности последующего off-line анализа массив данных, типовой для кинетической спектроскопии, был дополнен включением регистрации реакции фотоотклика образца. Комплексный анализ прояснил механизм возникновения аномалий реакции TiGaSe_2 на возбуждении с $h\nu_0 \sim E_g$ как связанный с пространственно-неоднородным заполнением ЦЛЗ – электретным состоянием с участием ЦЛЗ A3 в области $T \sim 170\text{--}200$ К, а также ЦЛЗ A4 в области $T \sim 200\text{--}235$ К [11]. Обнаружено также изменение механизма ответственного за аномалии. При температуре $T \geq 235$ К доминируют аномалии фотоотклика обусловленные пространственно-неоднородным распределением свободных носителей заряда в объеме кристалла (нарушение локальной электронейтральности), что предполагает действие сил не электрической природы – фотогальваническую эдс [11].

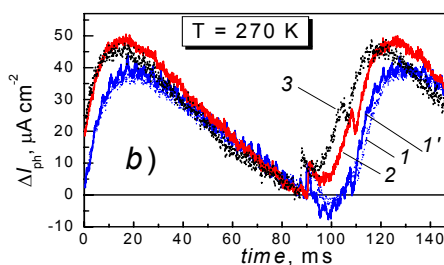
Изменив алгоритм регистрации данных, на основе специально развитого программного модуля интерактивного управления регистрацией, была исследована эволюции реакции TiGaSe_2 на свет в изотермическом режиме при $T \sim 250$ К, в зависимо-

сти от налагаемого внешнего напряжения и энергии фотонов [12]. Развитие аномальной реакции с увеличением напряженности внешнего поля подтвердило действие в TiGaSe_2 фотогальванического тока неколлинеарного тока проводимости кристалла, и межслоевое разделение носителей заряда. Эволюция реакции на свет кристалла, предварительно приведенного в состояние термодинамического равновесия, не охлаждавшегося до температуры сегнето-фазы, вскрыла причинно-следственные связи – доминирующий характер фотогальванического тока в формировании электретных состояний пространственно-неоднородного заполнения ЦЛЗ как результат действия фотогальванического тока [12].

В настоящем эволюция реакции TiGaSe_2 на свет исследована в изотермическом режиме при $T \sim 235 \text{ K}$ и $T \sim 270 \text{ K}$ (см. рис.), в точках лежащих выше и ниже температуры, оптимальной для наблюдения аномалий ($T \sim 250 \text{ K}$). Быстрый выход реакции в стационарный режим при ступенчатом увеличении приложенного напряжения и явно выраженная зависимость фотоотклика от напряжения при $T \sim 235 \text{ K}$ хорошо согласуется с предположением о формировании электрета на основе ЦЛЗ А4 как вторичном явлении, компенсирующим действие фотогальванической эдс.



a



б

Реакция кристалла TiGaSe_2 на фотовозбуждение с $h\nu = 1.9 \text{ eV}$: *a* – при $T \sim 235 \text{ K}$; *б* – $T \sim 270 \text{ K}$.

Приложенное напряжение соответствовало:

кривая 1 – 1.5 В; кривая 2 – 4.5 В; кривая 3 – 9 В.

При изменениях реакции, заметных в течение порядка десятков секунд, приводится дополнительная кривая с соответствующим номером, отмеченным штрихом

Изменение реакции на свет при $T \sim 270 \text{ K}$ согласуется с экранированием фотогальванической эдс в результате существенного увеличения концентрации свободных носителей. Здесь фототклик практически не зависит от напряжения, что по-видимому можно объяснить межслоевым разделением носителей заряда и наличием «горячих точек» в контакте [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследования 2D-структурированных монокристаллов сегнетоэлектриков-полупроводников методом кинетической спектроскопии релаксации фототока показали перспективность метода в изучении процессов делокализации заряда с ЦЛЗ в сегнетоэлектрике, в условиях малого возмущения доменной структуры. Лежащий в основе методов кинетической спектроскопии принцип отслеживания эволюции реакции на свет при изменении условий эксперимента является эффективным методом исследования электронной подсистемы кристалла, позволяющим ис-

следовать как активность центров локализации заряда, так и активность, формально с ЦЛЗ не связанную, в частности, действие на носители заряда сил не электрической природы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Lang, D.V. Deep level transient spectroscopy a new method to characterise traps in semiconductors / D.V. Lang // J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 45, № 7. – P. 3023–3032.
2. Sula Technologies develops, manufactures, and markets commercial instrumentation for Deep Level Transient Spectroscopy. [Electronic resource] // Sula Technologies. – Mode of access: <http://sulatech.com/index.shtml>
3. Seyidov, M.-H.Yu Characterization of Deep Level Defects and Thermally Stimulated Depolarization Phenomena in La - doped TlInS₂ Layered Semiconductor / M.-H.Yu Seyidov [et al.] // JAP. – 2015. – Vol. 117. – P. 224104 (11 pp.).
4. Одринский, А.П. Фотоэлектрическая активность структурных дефектов монокристалла сегнетоэлектрика-полупроводника TlInS₂:La / А.П.Одринский [et al.] // ФТТ. – 2014. – Т. 56, №8. – С. 1554–1558.
5. Seyidov, M.-H.Yu Пироэлектрические свойства и дефекты структуры слоистого кристалла TlInS₂, легированного лантаном / М.-Н.Ю. Сейидов [et al.] // ФТТ. – 2014. – Т. 56, №10. – С. 1964–1969.
6. Seyidov, M.-H.Yu Effect of deep native defects on ultrasound propagation in TlInS₂ layered crystal / М.-Н.Ю. Сейидов [et al.] // Physica B: Physics of Condensed Matter. – 2016. – Vol. 497, – P. 86–92.
7. Ozdemir, S Characteristics of traps in TlInS₂ single crystals. / S. Ozdemir, M. Bucurgat // Current Applied Physics. – 2013. – Vol. 13, – P. 1948.
8. Seyidov, M.-H.Yu Identification of Intrinsic Deep Level Defects Responsible for Electret Behavior in TlGaSe₂ Layered Semiconductor / М.-Н.Ю. Сейидов [et al.] // Physica B. – 2016. – Vol. 483. – P. 82–89.
9. Одринский, А.П. Фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия сегнетоэлектрика-полупроводника TlGaSe₂ / А.П. Одринский // ФТТ. – 2014. – Т. 56, № 2. – С. 331–336.
10. Одринский, А.П. Эффект модификации вклада термоэмиссии локализованных зарядов в релаксацию фотоотклика монокристалла TlGaSe₂. / А.П. Одринский // ФТТ. – 2020, – Т. 62, №4, – С. 596–602.
11. Одринский, А.П. Параметрический резонанс и фотогальванические токи в слоистом кристалле TlGaSe₂ / А.П. Одринский [et al.] // ФТТ. – 2017. – Т. 59, № 3. – С. 447–452.
12. Одринский, А.П. Фотогальванические токи и электрическая неоднородность 2-D структурированного монокристалла сегнетоэлектрика-полупроводника./ А.П. Одринский // ФТТ. – 2021, – Т. 63, №8, – С. 1024–1029.
13. Das, Saptarshi Where Does the Current Flow in Two-Dimensional Layered Systems? / Saptarshi Das and Joerg Appenzeller // Nano letters. – 2013. – Vol. 13(7). – P. 3396–3402.

ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КМОП ТРАНЗИСТОРА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ОМИЧЕСКОГО КОНТАКТА АЛЮМИНИЙ-ПОЛИКРЕМНИЙ С ПОМОЩЬЮ БЫСТРОЙ И ДЛИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

**В. А. Пилипенко¹, Д. В. Жигулин¹, Д. В. Шестовский¹,
В. М. Анищик², В. В. Понарядов²**

¹⁾ *Открытое акционерное общество «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» ул. Казинца И.П., д.121А, 220108 Минск, Беларусь, e-mail: zhygulin@mail.ru*

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

Рассмотрено влияние быстрой и длительной термообработки на формирование омических контактов алюминий-поликремний на примере КМОП транзистора интегральной микросхемы. Качество формирования контактов оценивалось с помощью вольт-амперной характеристики тока стока от напряжения на стоке тестового транзистора. Для этого на затвор подавалось постоянное напряжение 5 В, а между истоком и стоком 0–5 В. Сравнивались два транзистора, омические контакты которых были сформированы с помощью как быстрой термической обработки (450 °С, 7 с), так и длительной (450 °С, 20 мин), применяемой в базовом технологическом процессе производства микросхем. Анализ вольт-амперных характеристик показал, что ток стока транзистора с быстрой термической обработкой ниже, чем у транзистора с длительной термической обработкой. Данный факт обусловлен микрорельефом контакта алюминий-поликремний, который при быстрой термообработки более развит и имеет меньшую площадь соприкосновения, чем при длительной термообработке.

Ключевые слова: граница алюминий-поликремний; омический контакт; быстрая термообработка; вольт-амперная характеристика; КМОП транзистор.

VOLT-AMP CHARACTERISTIC OF A CMOS TRANSISTOR WHEN FORMING AN ALUMINUM-POLYSILICON OHMIC CONTACT BY FAST AND LONG-TERM HEAT TREATMENT

**V. A. Pilipenko¹, D. V. Zhyhulin¹, D. V. Shestovski¹,
V. M. Anishchik², V. V. Ponaryadov²**

¹⁾ *Joint Stock Company «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company, I.P. Kazintsa street, 121A, 220108 Minsk, The Republic of Belarus*

²⁾ *Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Avenue, 220030, Minsk, The Republic of Belarus*

Corresponding author: D. V. Zhyhulin (zhygulin@mail.ru)

The effect of fast and long-term heat treatment on the formation of aluminum-polysilicon ohmic contacts is considered using a CMOS transistor of an integrated circuit as an example. The quality of contact formation was estimated using the current-voltage characteristic of the drain current versus the drain voltage of the test transistor. For this

purpose, a constant voltage of 5 V was applied to the gate, and 0–5 V between the source and drain. Two transistors were compared whose ohmic contacts were formed using both fast heat treatment (450 °C, 7 s) and long-term heat treatment (450 °C, 20 min) used in the basic technological process of microcircuit production. Analysis of the current-voltage characteristics showed that the drain current of the transistor with fast heat treatment is lower than that of the transistor with long heat treatment. This fact is due to the microrelief of the aluminum-polysilicon contact, which is more developed during rapid heat treatment and has a smaller contact area than during prolonged heat treatment.

Key words: aluminum-polysilicon interface; ohmic contact; fast heat treatment; volt-ampere characteristic; CMOS transistor.

ВВЕДЕНИЕ

Уменьшение проектных норм изготовления интегральных микросхем (ИМС) сказывается на ее тепловой нагрузке. Чем меньше проектная норма, тем меньшей тепловой нагрузке подвергаются кристаллы микросхем при своем изготовлении [1]. Наиболее остро данный вопрос стоит при формировании омических контактов к поликремнию с применением длительной термической обработки (450 °C, 20 мин), поскольку при такой температуре и времени происходит интенсивное растворение поликремния в алюминии (и наоборот) с образованием конгломератов поликремния в алюминии [2, 3], что сказывается на сопротивлении контактов, и, следовательно, на вольт-амперных характеристиках транзисторов. Кроме того, при длительной термообработки происходит насыщение межзеренного пространства алюминия кремнием, что также способствует увеличению контактного сопротивления. Все это приводит к ухудшению параметров ИМС, вплоть до ее полному отказу.

Существуют несколько способов уменьшения диффузионных процессов в микроэлектронике. Один из них – применение быстрой термической обработки [4–8]. Такой способ может хорошо зарекомендовать себя, например, на операции формирования контактов алюминий-кремний или алюминий-поликремний, где по каким-либо причинам нельзя нанести подслоя тугоплавкого металла в качестве барьерного слоя.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования влияния быстрой термообработки при формировании омических контактов алюминий-поликремний на электрические параметры ИМС была выбрана микросхема, выполненная по КМОП-технологии, т. е. имеющая как *n*-канальные, *n*-канальные, так и *p*-канальные транзисторы. Половина пластин из партии проходила быструю термообработку для формирования омического контакта при температуре 450 °C в течение 7 с в атмосфере N₂, вторая половина пластин обрабатывалась по стандартному процессу при 450 °C в течение 20 мин в аналогичной среде. Быстрая термообработка осуществлялась на установке УБТО ПИТ1801 путем облучения пластин с их нерабочей стороны импульсным фотонным потоком излучения галогенных ламп в режиме теплового баланса. На рис. 1 показана установка УБТО ПИТ1801.

Вольт-амперная характеристика тестовых транзисторов со сформированными омическими контактами измерялись на установке Keysight B1500A Semiconductor Device Analyzer с зондовой станцией MPI TS2000-SE (США). На рис. 2 показана данная измерительная установка.



Рис. 1. Установка быстрой термообработки УБТО ПИТ1801



Рис. 2. Измерительный комплекс вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик Keysight B1500A Semiconductor Device Analyzer с зондовой станцией MPI TS2000-SE (США)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные вольт-амперные характеристики тестовых n -МОП и p -МОП-транзисторов приведены на рис. 3.

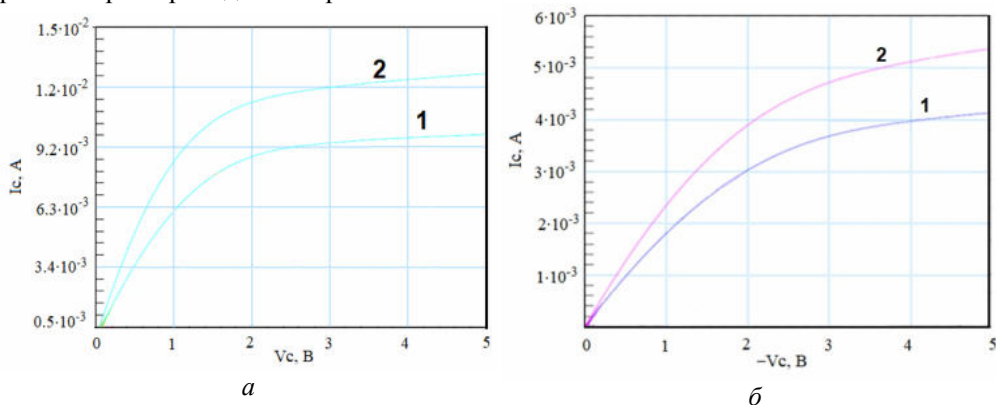


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики зависимости тока стока I_c от напряжения на стоке V_c : a – для n -МОП транзисторов; b – для p -МОП транзисторов при различных напряжениях на затворе V_g с применением быстрой (1) и длительной (2) термообработок

Из вольт-амперных характеристик видно, что при формировании контакта алюминий-поликремний ток стока при быстрой термообработке значительно ниже, чем при длительной. Это обусловлено не только взаимодиффузионными процессами на границе раздела, но и неровностью поверхности контакта [1, 2, 5]. При быстрой термообработке шероховатость поверхности будет меньшая, следовательно, и площадь соприкосновения будет меньшая, что приводит к увеличению сопротивления контак-

та и уменьшению тока стока по сравнению с длительной термообработкой. Такая зависимость характерна как для n - типа, так и для p -типа МОП-транзисторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния быстрой и длительной термообработок на формирование омического контакта алюминий-поликремний к n - и p -МОП транзисторам. Установлено, что ток стока при длительной термообработке значительно выше, чем при быстрой. Такое различие обусловлено как микрорельефом контакта, так и диффузионными процессами, протекающими на границе раздела алюминий-поликремний.

Таким образом, выбор способа формирования омического контакта в большей степени зависит от проектных норм изготовления ИМС. При снижении проектных норм для субмикронных технологий преимущество будет за быстрой термообработкой, поскольку она не приводит к закороткам мелких p - n -переходов транзисторов, а значит, и к повышенным токам потребления всей схемы. Кроме того, при малых проектных нормах большое значение играют диффузионные процессы, уменьшению которых способствует быстрая термообработка.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Пилипенко, В. А. Быстрые термообработки в технологии СБИС / В. А. Пилипенко. Минск: Изд. центр Бел. гос. ун-та, 2004.
2. Влияние термической нагрузки при формировании контактов Al-Al на электрические параметры интегральных микросхем с контактами Al-поликремний / В. А. Пилипенко [и др.] // Доклады БГУИР. 2022. Т. 20, № 7. С. 20–27.
3. Влияние длительной и быстрой термообработок на формирование границы раздела алюминий-поликремний / В. А. Пилипенко [и др.] // Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2023. № 2. С. 51–57.
4. Фазы внедрения в технологии полупроводниковых приборов и СБИС / О. А. Агеев [и др.] // Харьков: Науч.-технол. комплекс «Институт монокристаллов» НАН Украины, 2008.
5. Афонин, Н. Н. Модель взаимодиффузии при формировании тонких пленок металлов на монокристаллическом кремнии в условиях ограниченной растворимости компонентов / Н. Н. Афонин, В. А. Логачева // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24, № 1. С. 129–135.
6. Влияние временных режимов термообработки на микроструктуру системы Pt-Si / В. А. Солодуха [и др.] // Доклады БГУИР. 2020. Т. 18, № 2. С. 105–111.
7. Формирование подзатворного диэлектрика нанометровой толщины методом быстрой термообработки / Н. С. Ковальчук [и др.] // Доклады БГУИР. 2021. Т. 19, № 4. С. 103–112.
8. Шугуров А.Р. Механизмы возникновения напряжений в тонких пленках и покрытиях / А.Р. Шугуров, А.В. Панин // Журнал технической физики. 2020. Т. 90, вып. 12. С. 1971–1994.

СПИН-ЦИКЛОТРОННЫЙ РЕЗОНАНС ЭЛЕКТРОНОВ В АНТИМОНИДЕ ИНДИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО ГЕЛИЯ

Н. А. Поклонский, А. Н. Деревяго, С. А. Вyrко

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

Впервые предложена количественная интерпретация известных экспериментальных результатов измерений магнитного резонанса в легированных теллуром кристаллах антимонида индия n -типа с концентрацией электронов c -зоны от $6 \cdot 10^{15}$ до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при резонансном значении величины индукции магнитного поля от 0.17 до 1.6 Тл на частоте 10 МГц для температуры жидкого гелия ($T = 4.2 \text{ К}$). Расчетным путем показано, что наблюдаемый резонанс обусловлен поглощением квантов энергии радиочастотного (10 МГц) излучения, приводящим к переходу электрона c -зоны между уровнями Ландау с переворотом его спина. Число поглощенных квантов при этом увеличивается от $3.9 \cdot 10^4$ до $1.6 \cdot 10^5$ при увеличении концентрации электронов в c -зоне.

Ключевые слова: спин-циклотронный резонанс; температура жидкого гелия; акустический фонон; уровни энергии электронов c -зоны в магнитном поле.

ELECTRON SPIN-CYCLOTRON RESONANCE IN INDIUM ANTIMONIDE AT THE LIQUID HELIUM TEMPERATURE

N. A. Poklonski, A. N. Dzeraviah, S. A. Vyrko

*Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: N. A. Poklonski (Poklonski@bsu.by)*

A quantitative interpretation of the known experimental results of magnetic resonance measurements in tellurium-doped n -type indium antimonide crystals with the c -band electron concentration from $6 \cdot 10^{15}$ to $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in resonance magnetic fields with induction value from 0.17 to 1.6 T at the frequency of 10 MHz at the liquid helium temperature ($T = 4.2 \text{ K}$) is proposed for the first time. It is shown by calculations that the observed resonance is caused by the absorption of energy quanta of radio-frequency (10 MHz) radiation, leading to a transition of an electron of the c -band between Landau levels with a flip of its spin. The number of absorbed quanta increases from $3.9 \cdot 10^4$ to $1.6 \cdot 10^5$ with increasing electron concentration in the c -band.

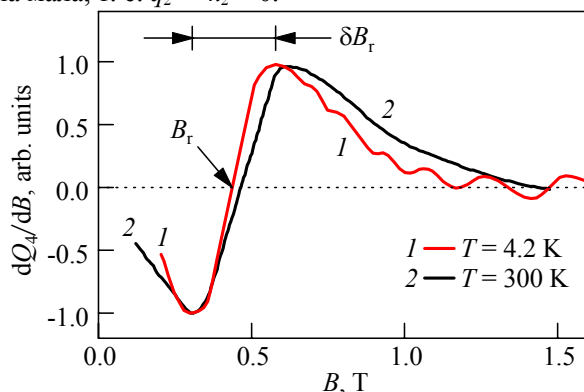
Key words: spin-cyclotron resonance; liquid helium temperature; acoustic phonon; c -band electron energy levels in magnetic field.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] описаны результаты измерений ядерного магнитного резонанса легированного теллуром антимонида индия на радиоспектрометре с рабочей частотой $f_{\text{rf}} = \omega_{\text{rf}}/2\pi = 10 \text{ МГц}$ в магнитном поле с индукцией $B \leq 1.6 \text{ Тл}$ и частотой модуляции поля 70 Гц при температуре жидкого гелия [1] и при комнатной температуре [2]. Исследованы шесть образцов n -InSb:Te приблизительно одинаковой формы и объема с

концентрациями электронов от $n_1 = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (образец #1) до $n_6 = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (образец #6) при комнатной температуре и только один образец из этих шести ($n_4 = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; образец #4) исследован и при гелиевой температуре. Образцы в резонаторе были ориентированы так, что сканирующее постоянное внешнее магнитное поле $\mathbf{B}$ было направлено вдоль кристаллографического направления [211], а магнитная компонента переменного поля $\mathbf{B}_1$ — перпендикулярно. Объем каждого исследованного образца (с номерами $j = 1, \dots, 6$) был приблизительно равен 30 мм^3 . Записанные во время измерений сигналы на примере образца #4 показаны на рисунке.

В работе [3] предложена интерпретация результатов измерений магнитного резонанса на частоте $f_{\text{rf}} = 10 \text{ МГц}$ (модель спин-фононного резонанса) в легированных теллуром кристаллах антимонида индия n -типа при комнатной температуре [2]. Согласно модели [3], в условиях регистрации магнитного резонанса [2] электрон s -зоны поглощает поперечный оптический (ТО) фонон кристаллической матрицы InSb и квант энергии радиоволны с частотой $f_{\text{rf}} = 10 \text{ МГц}$. Это приводит к переходу электрона на более высокий уровень Ландау с переворотом его спина. При этом предполагалось, что квазиимпульс оптических фононов $q_{\text{оп}}$ равен нулю. Как показано в [4], вблизи резонансного поглощения электроном s -зоны ТО-фонона и кванта ультразвука, приводящего к перевороту спина электрона (см. также [5]), продольная (относительно направления силовых линий магнитного поля) компонента квазиволнового вектора ТО-фонона мала, т. е. $q_z \ll k_z \approx 0$.



Экспериментальный сигнал первой производной от добротности Q_4 катушки-резонатора, нагруженной образцом #4 с концентрацией электронов $n_4 = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, по индукции сканирующего магнитного поля B при двух температурах (согласно [1, 2]).

Резонансному значению магнитной индукции B_r соответствует точка пересечения линии сигнала с прямой $dQ_4/dB = 0$

Однако заметим, что вероятность поглощения оптического фонона электроном s -зоны, согласно [6], пропорциональна $\exp(-\hbar \langle \omega_{\text{оп}} \rangle / k_B T)$, где $\hbar = h/2\pi$ — приведенная постоянная Планка, $\langle \omega_{\text{оп}} \rangle$ — средняя по зоне Бриллюэна угловая частота оптического фонона, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура; $\hbar \langle \omega_{\text{оп}} \rangle / k_B \approx 265 \text{ К}$, и при понижении температуры до $T = 4.2 \text{ К}$ вероятность поглощения оптического фонона становится пренебрежимо малой. Поэтому результаты модели [3] не могут быть применимы напрямую для области гелиевых температур.

В отличие от случая измерений магнитного резонанса при $T \approx 300 \text{ К}$, для температуры $T = 4.2 \text{ К}$ магнитные поля с индукцией $B = 0.17\text{--}1.6 \text{ Тл}$ для кристаллов InSb яв-

ляются квантуемыми, т. е. выполняются условия $E_F(B) \gg \hbar\omega_c \gg k_B T$, где $E_F(B)$ — уровень Ферми, положение которого зависит от индукции внешнего магнитного поля, $\hbar\omega_c$ — циклотронная энергия, $k_B T$ — тепловая энергия. Следовательно, плотность состояний электрона в c -зоне в таком магнитном поле имеет особенности при значениях энергии, совпадающих с положением дна c -зоны и зеемановских (спиновых) подуровней уровней Ландау (см., например, [7–9]). Поэтому переходы между уровнями Ландау будут резонансными тогда и только тогда, когда начальное и конечное состояния электрона c -зоны находятся вблизи дна уровня Ландау, т. е. происходит прямой переход из центра зоны Бриллюэна ($k_z \approx 0$). Следовательно, такой переход либо не требует взаимодействия с фононом, либо происходит с участием акустического или оптического фонона с нулевой z -компонентой квазиволнового вектора. Для рассматриваемого уровня легирования кристаллов n -InSb:Te полагаем, что поглощение одновременно двух и более фононов, у которых сумма z -компонент равна нулю, маловероятно.

Цель работы — предложить механизм резонансного поглощения радиоволн с частотой $\omega_{\text{rf}}/2\pi = 10$ МГц электронами c -зоны в кристаллах n -InSb:Te, а также найти зависимость положения и ширины резонансных линий от концентрации электронов в области температур жидкого гелия.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Введем прямоугольную декартову систему координат, связанную с исследуемым образцом так, что кристаллографическое направление $[211]$ n -InSb:Te и, следовательно, магнитная индукция внешнего поля $\mathbf{B}$ параллельны оси z , а магнитная компонента переменного поля $\mathbf{B}_1$ — оси x .

Запишем закон сохранения энергии, учитывающий изменение энергии электрона c -зоны посредством поглощения им фонона и квантов энергии радиочастотного диапазона:

$$\frac{\hbar^2}{2m} [(k_{2x}^2 + k_{2y}^2 + k_{2z}^2) - (k_{1x}^2 + k_{1y}^2 + k_{1z}^2)] = E_{\text{ph}}(q) + N_{\text{rf}} \hbar\omega_{\text{rf}}, \quad (1)$$

где $\mathbf{k}_1 = (k_{1x}, k_{1y}, k_{1z})$ и $\mathbf{k}_2 = (k_{2x}, k_{2y}, k_{2z})$ — квазиволновые векторы электрона c -зоны до (индекс 1) и после (индекс 2) поглощения им фонона с модулем квазиволнового вектора фонона $q = |\mathbf{q}|$ и радиоквантов с частотой $f_{\text{rf}} = 10$ МГц; m — изотропная эффективная масса электрона; $E_{\text{ph}}(q)$ — энергия поглощенного фонона; N_{rf} — число поглощенных квантов энергии радиоволны; $\hbar\omega_{\text{rf}}$ — квант энергии сигнальной (детектирующей резонанс) радиоволны с угловой частотой $\omega_{\text{rf}} = 2\pi f_{\text{rf}}$.

Переход электрона c -зоны одновременно между уровнями Ландау и зеемановскими подуровнями (влияние постоянного магнитного поля) связан с изменением (квази)волнового вектора электрона в плоскости $k_x k_y$, не изменяя z -компоненты вектора $\mathbf{k}$. Изменение энергии электрона c -зоны при таком резонансном переходе равно

$$\frac{\hbar^2}{2m} [(k_{2x}^2 + k_{2y}^2) - (k_{1x}^2 + k_{1y}^2)] = (\zeta_f - \zeta_i) \hbar\omega_{\text{cr}} + |g_n| \mu_B B_{\text{r}}, \quad (2)$$

где ζ_i и ζ_f — номера уровней Ландау до (индекс i) и после (индекс f) перехода электрона между ними ($\zeta_f > \zeta_i$); $\omega_{\text{cr}} = eB_{\text{r}}/m$ — циклотронная угловая частота при магнитном резонансе ($B = B_{\text{r}}$); $|g_n| \mu_B B_{\text{r}}$ — энергия зеемановского расщепления каждого из уровней Ландау; g_n — g -фактор электрона c -зоны; μ_B — магнетон Бора.

Отметим, что электрон c -зоны переходит между соседними уровнями Ландау под действием электрической компоненты радиочастотного поля, а переворот спина (переход между зеемановскими подуровнями) происходит под действием магнитной компоненты этого поля.

Дополнительное [к соотношению (2)] условие на квазиволновой вектор фононов, участвующих в формировании сигнала магнитного резонанса, накладывает закон сохранения z -компоненты волнового вектора электрона c -зоны [10]:

$$k_{2z} = k_{1z} + q_z = k_{1z} + q \cos \theta, \quad (3)$$

где q_z — z -компонента квазиволнового вектора фонона; $q^2 \approx q_x^2 + q_y^2 + q_z^2$; $0 \leq \theta \leq \pi$ — угол между направлением квазиволнового вектора фонона $\mathbf{q}$ и силовых линий постоянного магнитного поля $\mathbf{B}$.

Если фононы движутся под произвольными углами θ по отношению к движению электронов вдоль сканирующего магнитного поля $\mathbf{B}$, то плотность распределения угла между волновым вектором электрона $\mathbf{k}_1$ и фонона $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$ по [11, 12] есть $\sin(\theta)/2$. Усреднение соотношения (3) по углу θ дает:

$$k_{2z} = k_{1z} + \langle q_z \rangle = k_{1z} + \frac{q}{2} \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta = k_{1z}. \quad (4)$$

Итак, для резонансного характера поглощения радиоволны с частотой $f_{\text{rf}} = 10$ МГц необходимо, согласно (4), чтобы среднее значение z -компоненты квазиволнового вектора фонона $\langle q_z \rangle \approx 0$, что согласуется с расчетами из [4, 6]. Тогда $k_{2z} \approx k_{1z}$, и выражение (1) с учетом (2) и (4) упрощается:

$$|g_n| \mu_B B_r + (\zeta_f - \zeta_i) \hbar \omega_{\text{cr}} = \langle E_{\text{ph}}(q) \rangle + N_{\text{rf}} \hbar \omega_{\text{rf}}, \quad (5)$$

где $q^2 \approx q_x^2 + q_y^2$ — квадрат длины квазиволнового вектора фонона.

Из (5) следует, что переход электрона между уровнями Ландау с переворотом спина происходит: 1) либо с поглощением оптического фонона (ор) со средней энергией $\langle E_{\text{ph}}^{(\text{op})} \rangle$ при $q \ll k_t = \sqrt{3mk_B T}/\hbar$ из центра зоны Бриллюэна кристалла InSb, где k_t — волновое число электрона для температуры $T = 300$ К; 2) либо с поглощением двух или более акустических фононов (ас) со средней энергией $\langle E_{\text{ph}}^{(\text{ac})} \rangle$ и равным нулю их суммарным квазиимпульсом; 3) либо без участия фононов.

Поскольку вероятность поглощения как оптического фонона, так и двух или более акустических фононов с равным нулю суммарным квазиимпульсом в кристаллах n -InSb:Te при температуре жидкого гелия ничтожно мала, то в переходах электрона c -зоны между уровнями Ландау фононы не участвуют. Также используем приближение $\zeta_f - \zeta_i = 1$ (переходы электрона между соседними уровнями Ландау с переворотом его спина при числе N_{rf} квантов радиочастотного измерительного сигнала). Тогда формула (5) принимает вид:

$$|g_n| \mu_B B_r + \hbar \omega_{\text{cr}} = N_{\text{rf}} \hbar \omega_{\text{rf}}. \quad (6)$$

Фактически это означает, что наблюдаемое резонансное поглощение электромагнитного излучения с частотой $f_{\text{rf}} = \omega_{\text{rf}}/2\pi = 10$ МГц полупроводниковым кристаллом n -InSb с концентрацией электронов в c -зоне $n_4 = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в постоянном магнитном поле при температуре жидкого гелия обусловлено поглощением квантов этого излучения в количестве N_{rf} , приводящем к переходу электрона c -зоны между уровнями Ландау с переворотом его спина. При этом положение уровня Ферми должно совпа-

дать с дном одного из уровней Ландау. Это явление назовем спин-циклотронным резонансом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценим по формуле (6) число поглощенных квантов N_{rf} с энергией $\hbar\omega_{\text{rf}}$ в случае равенства магнитной индукции экспериментально наблюдаемому положению центра линии поглощения радиоизлучения (резонансной магнитной индукции), т. е. при $B = B_r$. Значения B_r для образцов #1–#3, #5, #6 при $T = 4.2$ К рассчитаны путем умножения значений B_r при $T = 300$ К на отношение экспериментально полученного значения B_r при $T = 4.2$ К к соответствующему значению величины B_r при $T = 300$ К для образца #4, для которого имеются экспериментальные данные B_r при температурах как 4.2 К, так и 300 К. Для образца #4 отношение B_r при $T = 4.2$ К к B_r при $T = 300$ К равно 0.94. Учтем также аппроксимации зависимости эффективной массы электрона c -зоны $m(n)$ (при $T = 77$ К) и его g -фактора $g_n(n)$ (при $T = 300$ К) от концентрации электронов в c -зоне в виде (см. [3, 13]):

$$m(n) = m_n[1 + 2.6 \cdot 10^{-2} (n/n_*)^{0.3}], \quad (7)$$

где $m_n = 0.0136m_0$, m_0 — масса электрона в вакууме; $n_* = 3.1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ — подгоночный параметр, $[n] = \text{см}^{-3}$;

$$g_n(n) = 191 - 35.3 \lg(n/\text{см}^{-3}) + 1.283 \lg^2(n/\text{см}^{-3}). \quad (8)$$

Результаты вычислений числа поглощенных квантов N_{rf} по формуле (6) с учетом соотношений (7) и (8) представлены в таблице. Видно, что при увеличении концентрации электронов в c -зоне от $6 \cdot 10^{15}$ до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для выполнения закона сохранения энергии (6) при переходе электрона c -зоны между соседними уровнями Ландау с переворотом его спина необходимо поглощение квантов электромагнитного излучения в количестве $N_{\text{rf}} \approx 3.9 \cdot 10^4 - 1.6 \cdot 10^5$.

Оценка числа поглощенных квантов N_{rf} по формуле (6) с учетом аппроксимаций (7), (8)

j	$n, \text{см}^{-3}$	$B_r, \text{Тл}$ ($T = 4.2 \text{ К}$)	$ g_n \mu_B B_r,$ мэВ	$\hbar\omega_{\text{cr}}, \text{мэВ}$	$\delta B_r, \text{Тл}$	$N_{\text{rf}}/10^5$
1	$6 \cdot 10^{15}$	0.17	0.46	1.32	0.13	0.39
2	$1 \cdot 10^{16}$	0.20	0.53	1.51	0.17	0.45
3	$5.8 \cdot 10^{16}$	0.36	0.84	2.34	0.25	0.62
4	$1 \cdot 10^{17}$	0.44	0.97	2.64	0.31	0.77
5	$9 \cdot 10^{17}$	0.94	1.59	3.60	0.61	1.29
6	$5 \cdot 10^{18}$	1.60	1.90	3.51	1.34	1.60

Примечание: n — концентрация электронов c -зоны, B_r — индукция магнитного поля, соответствующая спин-циклотронному резонансу (центру линии поглощения электромагнитного излучения). Циклотронная угловая частота $\omega_{\text{cr}} = eB_r/m$ и энергия зеемановского расщепления уровней Ландау $|g_n|\mu_B B_r$ рассчитаны при $B = B_r$ с учетом выражений (7) и (8) соответственно, δB_r — ширина линии сигнала поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что из-за практически нулевой вероятности поглощения оптических фононов при температурах жидкого гелия результаты модели [3] не могут быть применимы напрямую для интерпретации результатов измерений магнитного резонанса в кристаллах n -InSb:Te при $T = 4.2$ К. Поэтому для интерпретации экспериментальных данных при низких температурах предложена модель спин-циклотронного резонанса, согласно которой электрон c -зоны поглощает N_{ff} квантов радиоволны с частотой 10 МГц (энергия кванта $\approx 4 \cdot 10^{-5}$ мэВ), что приводит к переходу электрона на более высокий уровень Ландау с переворотом его спина (иначе «подъем с переворотом»). Заметим, что для выполнения закона сохранения энергии при переходе электрона c -зоны между уровнями Ландау с переворотом спина необходимо поглощение $3.9 \cdot 10^4$ – $1.6 \cdot 10^5$ квантов электромагнитного излучения с этой частотой при увеличении концентрации электронов от $6 \cdot 10^{15}$ до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф23РНФМ-054) и ГПНИ «Конвергенция-2025» Республики Беларусь.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Кондратьев, М.В. Резонансное поглощение электромагнитной волны в InSb n -типа / М.В. Кондратьев // ФТТ. – 1977. – Т. 19, № 2. – С. 616–617.
2. Кондратьев, М.В. Резонансное поглощение электромагнитной волны в примесных полупроводниках / М.В. Кондратьев // Физика и техника полупроводников. – 1986. – Т. 20, № 8. – С. 1485–1487.
3. Поклонский, Н.А. Спин-фононный магнитный резонанс электронов проводимости в кристаллах антимонида индия / Н.А. Поклонский, А.Н. Деревяго, С.А. Вырко // ЖПС. – 2020. – Т. 87, № 4. – С. 595–604.
4. Маргулис, В.А. Спин-магнетофононный резонанс в поглощении звука в полупроводниках / В.А. Маргулис // ФТТ. – 1981. – Т. 23, № 3. – С. 897–899.
5. Павлов, С.Т. Переворачивающее спин взаимодействие электронов с оптическими фононами в полупроводниках / С.Т. Павлов, Ю.А. Фирсов // ФТТ. – Т. 7, № 9. – С. 2634–2647.
6. Магнитофононный резонанс в полупроводниках / Р.В. Парфеньев [и др.] // УФН. – 1974. – Т. 112, № 1. – С. 3–36.
7. Брандт, Н.Б. Эффект Шубникова – де Газа и его применение для исследования энергетического спектра металлов, полуметаллов и полупроводников / Н.Б. Брандт, С.М. Чуудинов // УФН. – 1982. – Т. 137, № 3. – С. 479–499.
8. Сильные и сверхсильные магнитные поля и их применение / под ред. Ф. Херлаха. – М.: Мир, 1988. – 456 с.
9. Поклонский, Н.А. Физика полупроводниковых систем / Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, О.Н. Поклонская. – Минск: Беларуская наука, 2023. – 311 с.
10. B.K. Ridley. Quantum process in semiconductors / B.K. Ridley. – Oxford: University Press, 2013. – xviii+430 p.
11. Mathai, A.M. Probability and statistics: a course for physicists and engineers / A.M. Mathai, H.J. Haubold. – Berlin: De Gruyter, 2018. – xxii+582 p.
12. Агекян, Т.Л. Теория вероятностей для астрономов и физиков / Т.Л. Агекян. – М.: Наука, 1974. – 264 с.
13. Поклонский, Н.А. Квазиклассическая модель статической электропроводности сильно легированных вырожденных полупроводников при низких температурах / Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Н. Деревяго // ФТП. – 2018. – Т. 52, № 6. – С. 544–553.

СЖАТИЕ ИМПУЛЬСА ФОТОТОКА В ПОЛУПРОВОДНИКЕ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ИНДУКТИВНЫМ ОКРУЖЕНИЕМ

Н. А. Поклонский, Т. И. Бакланов, С. А. Вырко

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

Впервые аналитически решена задача о распространении импульса фототока в квазиодномерном фотопроводнике с индуктивным планарным окружением после импульсного межзонного возбуждения образца фотопроводника (как двухполюсника) вблизи катода. Влияние внешней распределенной индуктивности на импульс электронного фототока учитывалось посредством введения эффективной индуктивной массы электрона проводимости. Рассмотрен автомодельный метод решения дифференциальных уравнений, описывающих распространение импульса фототока, с упрощениями, позволяющими удовлетворять условиям, характерным для облака электронов, движущихся дрейфово-диффузионным образом в фотопроводнике от катода к аноду. Полученные аналитические выражения и численные оценки показывают возможность применения нелинейных низкоразмерных систем «квазиодномерный оксидный фотопроводник – квазидвумерный магнитный диэлектрик» в оптоэлектронике для задержки и обработки дискретных электрических сигналов.

Ключевые слова: линия задержки, двумерный фотопроводник, индуктивное окружение, сжатие импульса фототока.

PHOTOCURRENT PULSE COMPRESSION IN SEMICONDUCTOR WITH DIELECTRIC INDUCTIVE ENVIRONMENT

N. A. Poklonski, T. I. Baklanov, S. A. Vyrko

*Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030 Minsk, Belarus,
Corresponding author: N. A. Poklonski (poklonski@bsu.by)*

The problem of photocurrent pulse propagation in a quasi-one-dimensional photoconductor with an inductive planar environment after pulsed interband excitation of the photoconductor sample (as a two-terminal network) near the cathode is solved analytically for the first time. The influence of the external distributed inductance on the electron photocurrent pulse is taken into account by introducing the effective inductive mass of the conduction electron. A self-similar method for solving differential equations describing the photocurrent pulse propagation is considered, with simplifications that make it possible to satisfy the conditions characteristic of a cloud of electrons moving in a drift-diffusion manner in a photoconductor from the cathode to the anode. The obtained analytical expressions and numerical estimation show the possibility of using nonlinear low-dimensional systems «quasi-one-dimensional oxide photoconductor–quasi-two-dimensional magnetic dielectric» in optoelectronics for delaying and processing discrete electrical signals.

Key words: delay line, two-dimensional photoconductor, inductive environment, photocurrent pulse compression.

ВВЕДЕНИЕ

Линия задержки (далее ЛЗ) — устройство, предназначенное для сдвига электрических сигналов (импульсов тока) на некоторый заданный промежуток времени, называемый временем задержки [1, 2]. ЛЗ могут быть основаны на эффектах различной природы. Далее рассматриваются полупроводниковые ЛЗ, основанные на материалах, обладающих распределенной (погонной) индуктивностью. Погонная индуктивность удобна тем, что может быть изменена, например, подбором диэлектрической магнитной подложки, на которой размещен фотопроводник электричества.

Цель работы — дать описание распространения импульса фототока в квазидвумерном фотопроводнике с индуктивным планарным окружением после импульсного межзонного возбуждения образца фотопроводника (как двухполюсника) вблизи катода.

ОБЛАКО ЭЛЕКТРОНОВ В ФОТОПРОВОДНИКЕ БЕЗ ИНДУКТИВНОГО ОКРУЖЕНИЯ

Без учета диффузионных процессов при постоянном внешнем электрическом поле (режим генератора напряжения) центр электронного облака внутри (квази)одномерного фотопроводника длины w движется вдоль оси x с дрейфовой скоростью

$$v_0 = \mu E, \quad (1)$$

где μ — дрейфовая подвижность электронов в фотопроводнике; E — модуль напряженности внешнего электрического поля в фотопроводнике вдоль оси x .

С течением времени облако носителей заряда будет «расплываться», что обусловлено тепловым движением и кулоновским взаимодействием электронов в облаке [3, 4]. Пусть суммарный заряд электронов проводимости в одномерном облаке равен q_0 , и эти электроны распределены вдоль фотопроводника с линейной плотностью

$$\lambda = \lambda(x, t) = \frac{dq}{dx}, \quad (2)$$

где t — время.

Считаем, что электроны проводимости не взаимодействуют друг с другом, а внешнее электрическое поле не влияет на тепловое движение электронов в облаке. Такие диффузионные процессы описываются вторым законом Фика [5]:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}, \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии электронов проводимости.

Величиной, служащей мерой «ширины» электронного облака, является средний квадрат смещения $\Xi^2(t)$ электронов от центра облака, который для случая броуновского движения электронов имеет вид [6]:

$$\Xi^2(t) = 2Dt. \quad (4)$$

За все время движения электронного облака величина Ξ будет оставаться значительно меньше длины w квазиодномерного фотопроводника:

$$\Xi(t) \ll w, \quad (5)$$

поэтому при расчетах будем считать фотопроводник условно бесконечно длинным.

Условия для нахождения величины линейной плотности заряда $\lambda(x, t)$ вдоль фотопроводника получим из следующих соображений:

1) Суммарный заряд электронов проводимости во всем фотопроводнике не изменяется со временем, и, согласно (2), имеем

$$\int_{-\infty}^{\infty} \lambda dx = q_0. \quad (6)$$

2) Положение центра электронного облака в момент времени t (пусть при $t = 0$ центр облака находится в начале координат $x = 0$) находим в виде:

$$\frac{1}{q_0} \int_{-\infty}^{\infty} x \lambda dx = v_0 t. \quad (7)$$

3) Средний квадрат смещения электронов от центра электронного облака по (4) имеет вид:

$$\frac{1}{q_0} \int_{-\infty}^{\infty} (x - v_0 t)^2 \lambda dx = 2Dt. \quad (8)$$

Автомодельно решим уравнение (3), выбрав безразмерную автомодельную переменную [7]:

$$\xi = x^2/Dt, \quad (9)$$

тогда, следуя [8], для $\lambda(\xi)$ получим уравнение:

$$\xi \frac{d\lambda}{d\xi} + \frac{d\lambda}{d\xi} + 4 \frac{d^2\lambda}{d\xi^2} = 0. \quad (10)$$

Из условия (5) имеем $\Xi = \sqrt{2Dt} \ll w$, тогда $\xi = x^2/Dt \gg 1$ [см. формулу (9)]. Это позволяет пренебречь первым слагаемым в уравнении (10).

В итоге получим решение уравнения (10) в виде :

$$\lambda(x, t) = \alpha \exp[-(x - \beta)^2/4Dt] + \gamma. \quad (11)$$

Коэффициенты α , β , γ находятся из подстановки формулы (11) в условия (6)–(8) и имеют вид:

$$\alpha = \frac{q_0}{\sqrt{4\pi Dt}}; \quad \beta = v_0 t; \quad \gamma = 0, \quad (12)$$

а значит распределение заряда в фотопроводнике в определенный момент времени подчиняется нормальному распределению:

$$\lambda(x, t) = \frac{q_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - v_0 t)^2}{4Dt}\right). \quad (13)$$

Распределение заряда облака электронов в фотопроводнике в отсутствие индуктивности окружающей среды показано на рис. 1.

Отметим, что при $t \rightarrow +0$ функция $\lambda(x)$ стремится к δ -функции Дирака.

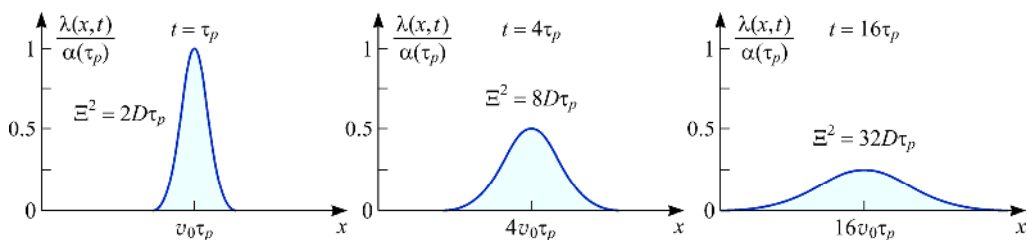


Рис. 1. Распределение вдоль оси x линейной плотности заряда электронного облака в фотопроводнике при нулевой индуктивности окружающей среды в различные моменты времени из-за диффузии

ОБЛАКО ЭЛЕКТРОНОВ В ФОТОПРОВОДНИКЕ С ИНДУКТИВНЫМ ОКРУЖЕНИЕМ

Дрейфовая подвижность μ электронов c -зоны фотопроводника явно зависит от эффективной массы электрона проводимости [5]:

$$\mu = e\tau_p/m_l, \quad (14)$$

где e — элементарный заряд, τ_p — время релаксации квазиимпульса электрона, $m_l = m + (e^2 l_x / w)$ — погонная эффективная масса электрона c -зоны, m — эффективная масса электропроводности электрона в фотопроводнике без индуктивного окружения, l_x — погонная индуктивность [9].

Из соотношения Эйнштейна–Нернста–Таунсенда–Смолуховского и формулы (14) следует, что от m_l также зависит коэффициент диффузии

$$D = k_B T \mu / e = k_B T \tau_p / m_l, \quad (15)$$

где k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура фотопроводника.

При наличии неоднородно распределенной индуктивности в окружающей фотопроводник среде уменьшается не только скорость движения электронного облака как целого, но и скорость броуновской миграции электронов внутри облака. Подставив (1), (14) и (15) в (13), получаем формулу для распределения вдоль оси x линейной плотности заряда $\lambda(x, t, m_l)$ в момент времени t с явной зависимостью от эффективной массы m_l для электрона в виде:

$$\lambda(x, t, m_l) = \frac{q_0}{\sqrt{4\pi k_B T \tau_p t / m_l}} \exp \left[-\frac{(m_l x - e E \tau_p t)^2}{4 k_B T m_l \tau_p t} \right]. \quad (16)$$

Распределение вдоль оси x линейной плотности заряда облака электронов в фотопроводнике, окруженном средой с распределенной индуктивностью, показано на рис. 2.

Покажем как сильно «расползется» электронное облако по достижении координаты X своим центром в фотопроводнике при наличии индуктивности ($l_x > 0$) и в отсутствие индуктивности ($l_x = 0$). Центр облака электронов достигнет координаты X из точки $x = 0$ за время

$$t = \frac{X}{v_0} = \frac{X}{\mu E} = \frac{X m_l}{e \tau_p E}. \quad (17)$$

Подставляя (17) в (4), получим:

$$\Xi(X) = \sqrt{\frac{2DX}{\mu E}}. \quad (18)$$

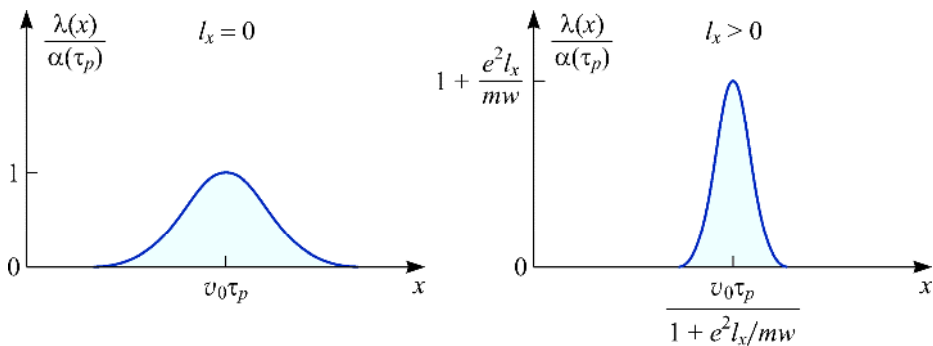


Рис. 2. Распределение вдоль оси x линейной плотности заряда электронного облака через промежуток времени τ_p после начала движения электронов при различной погонной индуктивности среды l_x

Отношение D/μ известно из соотношения (15), и тогда (18) примет окончательный вид:

$$\Xi(X) = \sqrt{\frac{2k_B T X}{eE}}. \quad (19)$$

Итак, величина $\Xi(X)$ не зависит от l_x , значит, по достижении центром электронного облака координаты X распределение вдоль оси x линейной плотности заряда $\lambda(x)$ в фотопроводнике при любой погонной индуктивности l_x будет одинаковой, в чем можно убедиться, подставив время t нахождения облака в состоянии движения из (17) в (16). Различия между движением электронов с погонной индуктивностью окружения $l_x > 0$ и в отсутствие индуктивности ($l_x = 0$) заключаются в разной скорости движения центра облака и, следовательно, в промежутке времени, за которое центр облака достигнет координаты X .

РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ЗАДЕРЖКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СИГНАЛА В ФОТОПРОВОДНИКЕ С ИНДУКТИВНЫМ ОКРУЖЕНИЕМ

С учетом всего вышесказанного время, за которое электрон преодолевает длину w фотопроводника, двигаясь со средней скоростью v рассмотренных ЛЗ, равно

$$\tau_0 = \frac{w}{v_0} = \frac{w}{\mu E} = \frac{wm_l}{eE\tau_p} = \frac{wm}{eE\tau_p} \left(1 + \frac{e^2 l_x}{mw}\right). \quad (20)$$

Это значит, что ЛЗ с индуктивным окружением по сравнению с фотопроводником без погонной индуктивности окружения той же длины дает временную задержку

$$\Delta\tau = \frac{wm}{eE\tau_p} \left(1 + \frac{e^2 l_x}{wm}\right) - \frac{wm}{eE\tau_p} = \frac{el_x}{E\tau_p}. \quad (21)$$

Как видно из (21), величина $\Delta\tau$ зависит от погонной индуктивности l_x , напряженности внешнего электрического поля E и времени релаксации квазиимпульса τ_p (что вводит зависимость от температуры и кристаллической структуры фотопроводника), но не от длины линии [в рамках справедливости соотношения (5)]. В совокупности с тем, что, как показано в выражении (19), сигнал «расплывается» одинаково вне зависимости от погонной индуктивности окружения при прохождении любого расстояния — данные ЛЗ обладают высокой добротностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые аналитически решена задача о распространении импульса фототока в квазидвумерном фотопроводнике с индуктивным планарным окружением после импульсного межзонного возбуждения образца фотопроводника (как двухполюсника) вблизи катода. Влияние внешней погонной индуктивности на импульс электронного фототока учитывалось посредством введения эффективной индуктивной массы электрона проводимости. Рассмотрен автомодельный метод решения дифференциальных уравнений, описывающих распространение импульса фототока, с упрощениями, позволяющими удовлетворять условиям, характерным для облака электронов, движущихся дрейфово-диффузионным образом в фотопроводнике от катода к аноду. Полученные аналитические выражения и численные оценки по ним показывают возможность применения нелинейных низкоразмерных систем «квазиодномерный фотопроводник – квазидвумерный магнитный диэлектрик» в оптоэлектронике для задержки и обработки дискретных электрических сигналов.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф23РНФ-049).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Штейншлейгер, В.Б. Радиофизика и радиотехника / В.Б. Штейншлейгер. – М.: Наука, 2003. – 304 с.
2. Вайнштейн, Л.А. Распространение импульсов / Л.А. Вайнштейн // УФН. – 1976. – Т. 118, № 2. – С. 339–367.
3. Mott, N. Charge density in a conducting medium / N. Mott, W.D. Raburn, W.E. Webb // Proc. IEEE. – 1972. – Vol. 60, № 7. – P. 899–900.
4. On charge relaxation in good conductors / S. Gruber [et al.] // Proc. IEEE. – 1973. – Vol. 61, № 2. – P. 237–238.
5. Шёлль, Э. Самоорганизация в полупроводниках. Неравновесные фазовые переходы в полупроводниках, обусловленные генерационно-рекомбинационными процессами / Э. Шёлль. – М.: Мир, 1991. – 464 с.
6. Никеров, В.Н. Кинетика деградационных процессов / В.Н. Никеров, Г.В. Шолин. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 136 с.
7. Зельдович, Я.Б. Элементы математической физики / Я.Б. Зельдович, А.Д. Мышкис. – М.: Наука, 1973. – 352 с.
8. Atkins, P. Atkins' physical chemistry / P. Atkins, J. de Paula, J. Keeler. – Oxford: Oxford University Press, 2023. – xl+928 p.
9. Поклонский, Н.А. Эффективная масса электрона проводимости в квазиодномерной системе «кристаллический полупроводник – магнитный диэлектрик» / Н.А. Поклонский, Т.И. Бакланов, С.А. Вырко // Материалы и структуры современной электроники: матер. XI Междунар. науч. конф., Минск, 16–18 окт. 2024 г. / БГУ; редкол.: В.Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2024.

МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ АНОМАЛИИ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФАЗ ЛАВЕСА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

Г. А. Политова^{1,2}, Н. Ю. Панкратов³, Д. А. Морозов¹, М. А. Ганин¹,
Е. П. Абрамова, А. В. Филимонов²

¹⁾ *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119334, Москва, Россия*

²⁾ *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, Россия,*

³⁾ *МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия
e-mail: gpolitova@imet.ac.ru*

Магнетизм интерметаллидов RCO_2 (R – редкоземельный ион) является объектом интенсивных исследований благодаря уникальному сочетанию зонного магнетизма 3d-подрешетки кобальта и локализованного магнетизма 4f-подрешетки редкоземельных ионов. В поиске соединений с высокими или, наоборот, почти нулевыми значениями магнитострикции привлекает внимание ряд псевдобинарных фаз Лавеса RCO_2 с морфотропными фазовыми переходами. Особый интерес вызывают интерметаллиды RCO_2 , имеющие магнито-фазовый переход при технически используемых температурах и демонстрирующие в его области значительный магнитокалорический эффект и магнитострикционные деформации. В данной работе приведено описание магнитных свойств ряда редкоземельных фаз Лавеса на основе TbCo_2 с различными замещениями.

Ключевые слова: редкоземельные интерметаллиды; фазы Лавеса; магнитострикция; магнитокалорический эффект.

MAGNETOSTRICTION ANOMALIES AND MAGNETOCALORIC EFFECT OF RARE EARTH COBALT-BASED LAVES PHASES

G. A. Politova^{1,2}, N. Yu. Pankratov³, D. A. Morozov¹, M. A. Ganin¹,
E. P. Abramova, A. V. Filimonov²

¹⁾ *Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, Moscow 119334, Russia*

²⁾ *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg 195251, Russia*

³⁾ *Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia*

Corresponding author: G. A. Politova (gpolitova@imet.ac.ru)

Magnetism of RCO_2 intermetallics (R is a rare earth ion) is the subject of intensive research due to the unique combination of the band magnetism of the 3d sublattice of cobalt and the localized magnetism of the 4f sublattice of rare earth ions. In the search for compounds with high or, conversely, almost zero magnetostriction values, attention is drawn to a number of pseudobinary Laves phases of RCO_2 with morphotropic phase transitions. Of particular interest are RCO_2 intermetallics, which have a magneto-phase transition at technically used temperatures and demonstrate a significant magnetocaloric effect and magnetostrictive deformations in its region. This paper describes the magnetic properties of a number of rare earth Laves phases based on TbCo_2 with various substitutions.

Key words: rare earth intermetallics; Laves phases; magnetostriction; magnetocaloric effect.

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные фазы Лавеса RCO_2 имеют выраженные магнитострикционные и магнитотепловые свойства в области температур, близких к температуре Кюри [1–5]. Также, аномалии этих эффектов можно наблюдать и в области спин-переориентационных переходов, имеющих место у ряда соединений данного класса. При этом, комбинируя в составе различные редкоземельные металлы (РЗМ) и частично замещая атомы Со можно варьировать магнитные свойства сплава.

С начала открытия данного класса соединений считалось, что эти соединения имеют кубическую кристаллическую структуру типа MgCu_2 (C15, пространственная группа Fd-3m). Однако кубическая кристаллическая симметрия сохраняется в них только в парамагнитном состоянии, когда спонтанная деформация близка к нулю. При появлении спонтанной намагниченности в магнитоупорядоченном состоянии в кубическом ферромагнетике появляется и спонтанная деформация, которая понижает симметрию кристалла, в данном случае, преимущественно до ромбоэдрической или тетрагональной. Однако, хотя изменение структуры при магнитном упорядочении происходит во всех псевдокубических ферромагнитных системах, искажение часто слишком мало, чтобы его обнаружить. Благодаря современным синхротронным рентгеновским исследованиям, удалось доказать, что разные магнитоупорядоченные состояния действительно соответствуют различным симметриям кристалла [6]. Фазовая же граница между магнитными ромбоэдрической и тетрагональной фазами (спин-переориентационный фазовый переход) является одновременно и границей кристаллографических фаз, то есть является магнитной морфотропной фазовой границей (МФГ). Системы составов с магнитной МФГ аналогичны давно обнаруженным и нашедшим практическое применение сегнетоэлектрикам с МФГ [7–9]. Магнитная МФГ формируется в зависимости от температуры на фазовой диаграмме. Так, в последние годы, были обнаружены ферромагнитные системы с МФГ: $\text{TbFe}_2\text{–DyFe}_2$ и $\text{TbCo}_2\text{–DyCo}_2$ [10, 11], $\text{TbCo}_2\text{–GdCo}_2$ [12], $\text{TbFe}_2\text{–GdFe}_2$ [13], $\text{TbCo}_2\text{–NdCo}_2$ [14] и $\text{DyCo}_2\text{–DyFe}_2$ [15]. В отличие от сегнетоэлектрической МФГ, при которой всегда наблюдается усиление эффекта, ферромагнитные МФГ могут как усилить, так и ослабить магнитострикцию в зависимости от типа магнитного упорядочения исходных соединений на фазовой диаграмме.

Целью данной работы было рассмотреть ряд систем с частичным замещением как в редкоземельной подрешетке (тербия на диспрозий и гадолиний), так и в подрешетке 3d металла (кобальта на алюминий и индий) на структуру, магнитные, магнитокалорические и магнитострикционные свойства соединения TbCo_2 .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Поликристаллические образцы систем $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$, $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8-x}\text{Gd}_x\text{Co}_{1.9}\text{Al}_{0.1}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4$) были получены методом дуговой плавки в медном водоохлаждаемом тигле в атмосфере защитного газа аргона высокой чистоты. Высокочистые металлы (Со 99.99 %, редкоземельные металлы, In и Al 99.9 %) были подобраны в стехиометрических соотношениях. Выплавку производили трехкратно для обеспечения достаточной однородности с последующим отжигом в течение 40 ч. Рентгеновские спектры порошкообразных образцов получены в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре на дифрактометре Ultima IV (Rigaku, Япония). Намагниченность образцов измерялась

с помощью индукционного магнитометра (измерительная вставка для установки MagEq MMS 901, АМТ&С, (Москва, Россия)) в магнитных полях до 1.8 Тл в диапазоне температур 90–350 К. Для оценки магнитокалорического эффекта (МКЭ) косвенным методом рассчитаны изменения магнитной части энтропии путем интегрирования полевых зависимостей намагниченности в соответствии с соотношением Максвелла. Прямым методом МКЭ измерен на установке MagEq MMS 901, АМТ&С, (Москва, Россия). Продольная и поперечная магнитострикция измерены тензометрическим методом в температурном диапазоне 80–320 К в магнитных полях до 1.2 Тл. Из полученных значений продольной и поперечной магнитострикции были рассчитаны объемная λ_v и анизотропная λ_a магнитострикция по следующим выражениям:

$$\lambda_v = \lambda_{||} + 2\lambda_{\perp}, \lambda_a = \lambda_{||} - \lambda_{\perp}.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были синтезированы и аттестованы системы $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$ и $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8-x}\text{Gd}_x\text{Co}_{1.9}\text{Al}_{0.1}$. Анализ дифракционных спектров показал, что в образцах преобладала основная фаза типа MgCu_2 , с увеличением содержания гадолиния наблюдается практически линейный рост параметра и объема элементарной ячейки. Объем элементарной ячейки при замещении 10 % диспрозия на гадолиний увеличивается в среднем на 0.3%, в то время как при замещении 5 % кобальта на алюминий – в среднем на 0.7 % [4].

При анализе магнитных фазовых диаграмм систем $\text{TbCo}_2\text{--DyCo}_2$ и $\text{TbCo}_2\text{--GdCo}_2$, можно предположить наличие МФГ в системе $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{Co}_2\text{--Tb}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Co}_2$. Используя температурные измерения магнитострикции, удалось обнаружить магнитную МФГ, в области которой происходит усиление магнитострикционных свойств (рис. 1, а). Также измерения показали, что в ряде соединений наблюдается смена знака анизотропной магнитострикции в зависимости от температуры и напряженности внешнего магнитного поля (рис. 1, б). Установлено, что при частичном замещении кобальта алюминием (5 %) температура Кюри исследованных соединений увеличивается в среднем на 20 К, в то время как температура спиновой переориентации практически не меняется. Температура Кюри не зависит от напряженности внешнего магнитного поля, в то время как МФГ сдвигается в область низких температур.

В области температуры Кюри в исследуемых системах с Gd измерены как магнитострикция, так и магнитокалорический эффект. Как видно на рис. 2, а, при замещении диспрозия гадолинием МКЭ сначала уменьшается, а, начиная с $x = 0.3$, имеет постоянное значение. При этом величина магнитокалорического эффекта пропорциональна объемной магнитострикции (рис. 2), что подтверждает теоретические расчеты, свидетельствующие о том, что в области температуры Кюри объемная магнитострикция и МКЭ должны быть пропорциональны квадрату намагниченности [1].

Одновременное проявление магнитострикционных и магнитокалорических свойств в области магнитного фазового перехода свидетельствует о тесной связи между магнитными, структурными и электронными особенностями материала. Эта связь позволяет управлять свойствами материалов различными способами, такими как: изменение температуры, магнитного поля, давления внешней среды и изменения химического состава. Осуществляя частичные замещения как в R-подрешетке, так и в подрешетке кобальта, как показано выше, можно варьировать температуру Кюри и величину наблюдаемых в ее области эффектов.

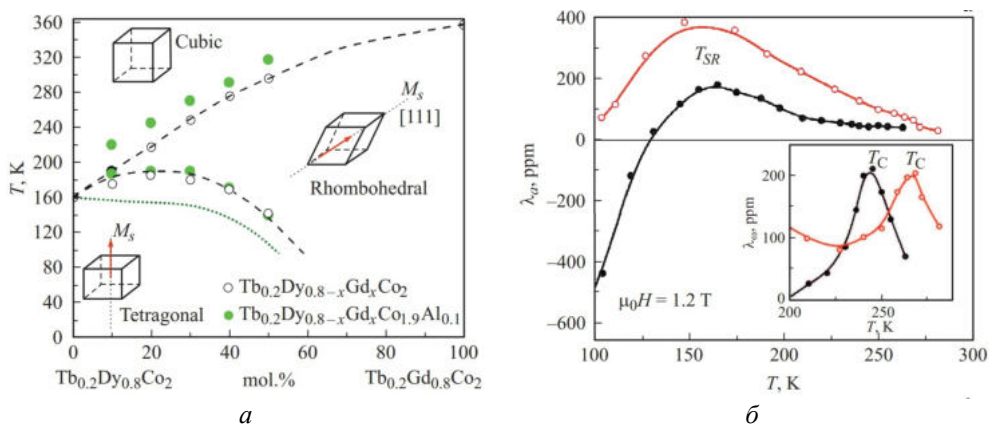


Рис. 1. *a* – Магнитоструктурная фазовая диаграмма систем $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$ и $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8-x}\text{Gd}_x\text{Co}_{1.9}\text{Al}_{0.1}$ (*a*); *б* – температурные зависимости анизотропной и объемной (вставка) магнестрикции соединений $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.5}\text{Gd}_{0.3}\text{Co}_2$ и $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.5}\text{Gd}_{0.3}\text{Co}_{1.9}\text{Al}_{0.1}$

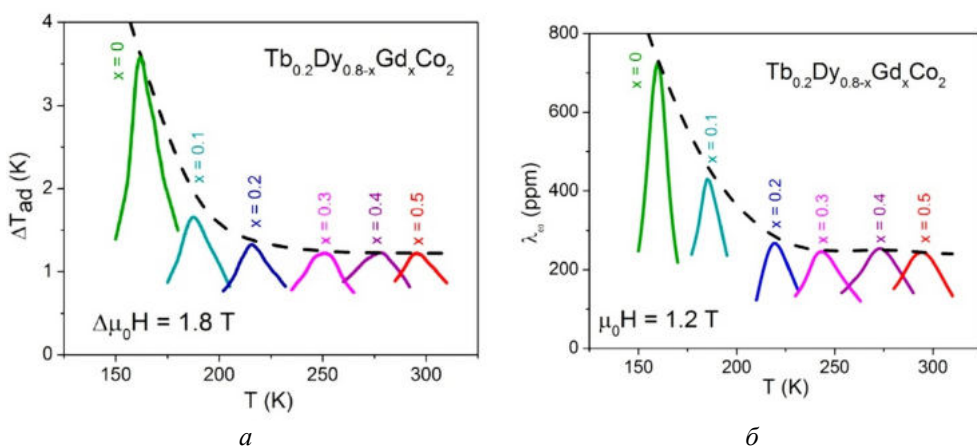


Рис. 2. Температурные зависимости для системы $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) (в области температуры Кюри): *a* – адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} ; *б* – объемной магнестрикции λ_{vol}

Для изучения влияния частичных замещений Co на другие элементы была синтезирована новая система соединений $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$ ($x = 0-0.4$). В отличие от TbCo_2 , фаза TbIn_2 не образуется. Поэтому ожидалось, что можно получить соединения $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$ со структурой фаз Лавеса только при малых замещениях. Известно, что частичная замена Co на *p*-элементы, такие как Al или Ga, приводит к увеличению параметра решетки, увеличению температуры Кюри (рис. 3, *a*), а также может привести и к росту адиабатического изменения температуры и магнитной части энтропии при изменении воздействующего магнитного поля [16, 17].

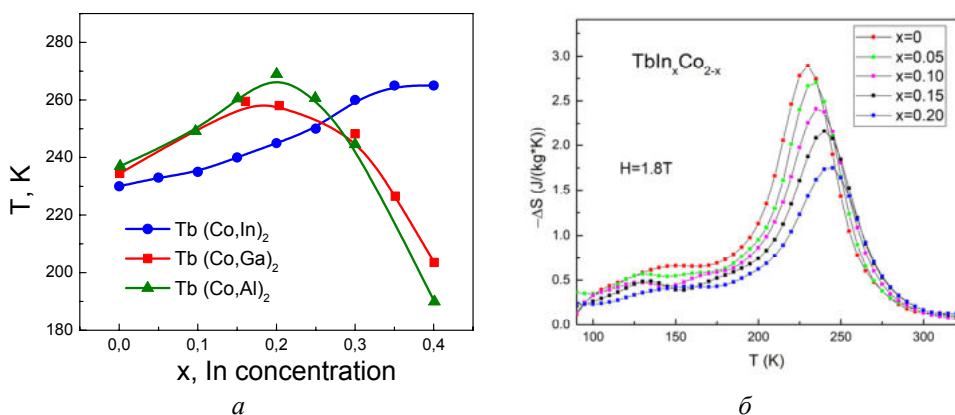


Рис. 3. Сравнение температуры Кюри соединений на основе $TbCo_2$ с различными замещениями (а); температурные зависимости изменения магнитной части энтропии ΔS_{mag} составов $TbIn_xCo_{2-x}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) при максимальном изменении магнитного поля до 1.8 Тл (б)

Анализ структурных и магнитных исследований показал, что с увеличением содержания индия в этой системе возрастает количество побочной фазы $Tb_{11}Co_4In_9$, достигающей 20 % для состава $x = 0.2$. При этом значения температуры Кюри составов смещаются в область более высоких температур (на 15 градусов при $x = 0.2$), а удельная намагниченность уменьшается.

В области температуры Кюри наблюдается магнитотепловой и магнитообъемный эффекты, ослабевающие с ростом содержания индия (рис. 3, б). Максимальные значения изменения магнитной части энтропии уменьшаются монотонно, от 2.9 до 1.8 Дж/Кг·К при 1.8 Тл. Объемная магнитоотрицательность при T_C для состава $x = 0.05$ увеличивается до $420 \cdot 10^{-6}$, а затем монотонно уменьшается. В области низких температур частичное замещение кобальта индием на магнитоотрицательные свойства влияет незначительно, сохраняя высокие значения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено влияние частичного замещения как в редкоземельной подрешетке, так и подрешетке кобальта на структуру и магнитные свойства фазы Лавеса $TbCo_2$, а именно синтезированы, аттестованы системы соединений $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$, $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_{1.9}Al_{0.1}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), $TbIn_xCo_{2-x}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4$) и изучены их магнитные, магнитоотрицательные свойства.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований № 075-00320-24-00. Работа А. В. Филимонова выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований FSEG-2023-0016.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. К.П. Белов Магнитоотрицательные явления и их технические приложения. Наука, М., (1987).
2. С.А. Никитин. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М., (1989).
3. Kitanovski A., Turek J., Tomc U. et al. // Magnetocaloric Energy Conversion from Theory to Applications. Cham: Springer International Publishing Switzerland. 2015. 456 p.

4. Politova G. A., Pankratov N. Y., Vanina P. Y., et al. // Magnetocaloric effect and magnetostrictive deformation in Tb-Dy-Gd-Co-Al with laves phase structure. J. Magn. Mater. 2019. 470. P.50–54.
5. Г.А. Политова, М.А. Ганин, А.Б. Михайлова и др. Магнитоэлектрические аномалии редкоземельных фаз Лавеса с морфотропным фазовым переходом. ФТТ 2020. 62. № 6. С. 839–845.
6. D.C. Jiles. Acta Mater. 51, 5907 (2003).
7. M. Ahart, M. Somayazulu, R.E. Cohen, et al. Nature (London) 451, 545 (2008).
8. W.F. Liu, X.B. Ren. Phys. Rev. Lett. 103, 257602 (2009).
9. R.G. Burkovsky, Yu. Bronwald, D. Andronikova, et al.. Sci. Rep. 7, 41512 (2017).
10. S. Yang, H.X. Bao, C. Zhou, et al. Phys. Rev. Lett. 104, 197201 (2010).
11. R. Bergstrom, Jr., M. Wuttig, J. Cullen, et al. Phys. Rev. Lett. 111, 017203 (2013).
12. C. Zhou, S. Ren, H. Bao, et al.. Phys. Rev. B 89, 100101(R) (2014).
13. A. Murtaza, S. Yang, M. Mi, et al. Appl. Phys. Lett. 106, 132403 (2015).
14. A. Murtaza, S. Yang, C. Zhou, et al. Ren. Appl. Phys. Lett. 109, 052904 (2016).
15. T.Y. Ma, X.L. Liu, J. Gou, Y. Wang, C. Wu, C. Zhou, Y. Wang, S. Yang, X.B. Ren. Phys. Rev. Mater. 3, 034411 (2019).
16. Politova G.A., Tereshina I.S., Cwik J. Multifunctional phenomena in Tb-Dy-Gd(Ho)-Co(Al) compounds with a Laves phase structure: Magnetostriction and magnetocaloric effect // J. Alloys Comp. 2020. V. 843. P. 155887.
17. Tereshina I.S., Chzhan V.B., Tereshina E.A., et al.. Magnetostructural phase transitions and magnetocaloric effect in Tb–Dy–Ho–Co–Al alloys with a Laves phase structure // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. P. 013901(10).

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ NV ЦЕНТРОВ В СЦИНТИЛЛЯТОРАХ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА

М. С. Русецкий, Н. М. Казючиц, В. Н. Казючиц, А. С. Ляшенко

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

Проведено сравнительное исследование светового выхода от сцинтилляторов на основе монокристаллов синтетического НРНТ алмаза, содержащих одновременно NV^0 и NV^- центры люминесценции. Спектры ионо- и фотолюминесценции таких образцов имели близкую структуру. Доминирование NV^- центров приводило к поглощению люминесценции NV^0 центров и снижению светового выхода сцинтилляторов.

Ключевые слова: синтетический НРНТ алмаз; NV центры; сцинтиллятор; спектрометрия α -частиц.

FEATURES OF USING LUMINESCENCE OF NV CENTERS IN DIAMOND- BASED SCINTILLATORS

M. S. Rusetsky, N. M. Kazuchits, V. N. Kazuchits, A. S. Lashenko

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: M. S. Rusetsky (Rusetsky@bsu.by)*

A comparative study of the light output from scintillators based on single crystals of synthetic HPNT diamond containing both NV^0 and NV^- luminescence centers was carried out. It was shown that the structure of the ionoluminescence spectra is close to the structure of the photoluminescence spectra. It was found that at a high concentration of the NV^- center, an intense absorption band is formed, coinciding with the position of the maximum of

the NV^0 center luminescence, which leads to a significant decrease in the light output of the scintillator.

Key words: synthetic HPHT diamond; NV centers; scintillator; α -particle spectrometry.

ВВЕДЕНИЕ

Высокая радиационная стойкость алмаза [1] и малые времена затухания люминесценции для большинства центров в нем [2] обуславливают перспективность этого материала для использования в качестве сцинтиллятора. Наиболее распространенными центрами люминесценции в алмазе являются NV^0 и NV^- центры с длинами волн бесфоновых линий 575 и 638 нм, соответственно. Относительная простота формирования этих центров (облучение электронами с последующим отжигом) делают их весьма привлекательными для изготовления сцинтилляторов. Оба центра присутствуют в кристаллах алмаза совместно и их спектры поглощения и люминесценции существенно перекрываются.

Цель работы – оценка эффективности сцинтилляторов на основе алмаза с NV центрами.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовали полированные пластины синтетического HPHT алмаза толщиной 180–300 мкм, вырезанные из кристаллов с одинаковым дефектно-примесным составом. Для формирования NV центров образцы облучались электронами дозами $1.13 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (образец № 1) и $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ (образец № 2) с последующим термическим отжигом в вакууме при температуре 1450 °С в течение 4 часов. После отжига измеряли спектры поглощения, катодо- и фотолюминесценции (КЛ и ФЛ) в спектральном диапазоне 360..900 нм. Измерения амплитудных спектров α -частиц проводилось с использованием слабоактивного источника на основе Pu^{239} с энергией 5.2 МэВ. Методика и установка для измерения амплитудных спектров описаны в [3].

Низкая интенсивности источника α -частиц не позволяет проводить прямые измерения ионolumинесценции (ИЛ). Поэтому для оценки структуры спектров ИЛ была предложена и реализована методика, в которой между сцинтиллятором и ФЭУ последовательно устанавливались светофильтры и проводились измерения амплитудных спектров. Фильтры выбирались так, чтобы последовательно отсекал часть спектра ФЛ, снижая тем самым световой выход сцинтиллятора.

В первом приближении спектры пропускания фильтров можно аппроксимировать ступенчатой функцией с граничной длиной волны. Построив зависимость амплитуды сцинтилляций от граничной длины волны фильтра и беря производную от этой зависимости, можно получить грубую оценку вклада различных спектральных областей в световой выход сцинтиллятора и визуализировать структуру спектра ИЛ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены спектры пропускания и ФЛ образцов № 1 и № 2, измеренные при температуре 77 К. ФЛ возбуждалась излучением лазера с длиной волны 355 нм. Спектры ФЛ содержат бесфоновые линии 389 нм, 503 нм ($H3$ центр), 575 нм (NV^0 центр). Воздействие лазерного излучения с длиной волны 355 нм и электронов, как правило, не возбуждает ФЛ NV^- центра [2]. Поэтому в спектре ФЛ образца № 1 NV^- центр не проявляется. Особенностью спектра ФЛ образца № 2 является то, что бесфоновая линия NV^- центра проявляется через поглощение на длине вол-

ны 638 нм. Спектр КЛ образца № 2, измеренный при комнатной температуре, качественно совпадает со спектров ФЛ, однако соотношение интенсивностей спектральных линии значительно отличается. Так, интенсивность люминесценции NV^0 центра значительно снижается относительно полосы в области 680 нм. Бесфононная линия NV^- центра проявляется, как и в случае ФЛ, через поглощение.

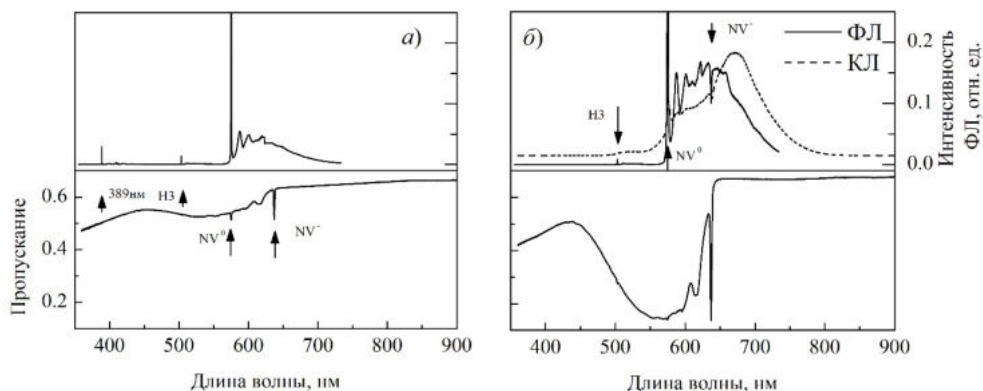


Рис. 1. Спектры ФЛ и пропускания, измеренные при температуре 77 К: а – образец № 1; б – образец № 2. Длина волны возбуждения ФЛ 355 нм. Шкалы интенсивности ФЛ и пропускания одинаковы для обоих рисунков. Спектр КЛ на рисунке (б) измерен при комнатной температуре

В спектрах пропускания регистрировались слабые центры $H3$ и NV^0 и практически полностью доминировал NV^- центр, проявляющийся в виде бесфононной линии и широкого фонного крыла в коротковолновой области. Четко регистрируемая бесфононная линия при 638 нм позволила оценить концентрацию NV^- центра по её интегральной интенсивности [5]. Полученные значения составили $2.3 \cdot 10^{17}$ и $4.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для образцов № 1 и № 2, соответственно. Обращает на себя внимание, что минимум пропускания, обусловленный NV^- центрами, практически совпадает с положением максимума интенсивности ФЛ NV^0 центров. Как видно из рисунка 1, NV^- центры не возбуждаются УФ излучением и пучком электронов, но они формируют полосу поглощения – своеобразный « NV^- фильтр». Полоса поглощения NV^- центрами «вырезает» ФЛ и КЛ NV^0 центров на участке спектра 500..638 нм.

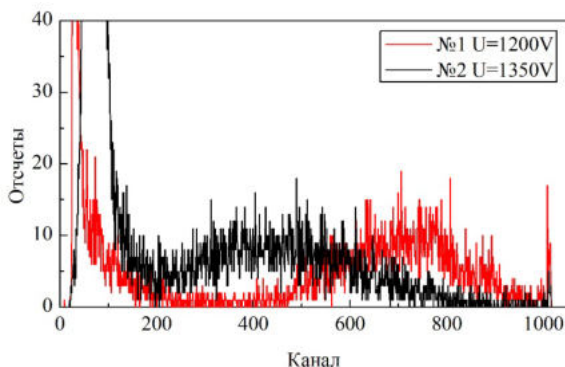


Рис. 2. Амплитудные спектры α -частиц, полученные с помощью образцов № 1 и № 2 в качестве сцинтилляторов. Напряжение питания ФЭУ составляло 1200 и 1350 В для образцов № 1 и № 2, соответственно

Наиболее отчетливо этот эффект проявляется в образце № 2 с очень высокой концентрацией NV^- центров. Ожидается, что такое поглощение может приводить к снижению светового выхода сцинтиллятора за счет эффекта самопоглощения.

Для оценки светового выхода исследованных образцов измерялись амплитудные спектры α -частиц при использовании этих образцов в качестве сцинтиллятора. Показанные на рисунке 2 амплитудные спектры свидетельствуют о том, что, несмотря на меньшую интенсивность ФЛ (рисунок 1), амплитуда сигналов от образца № 1 примерно в 5 раз превышает сигналы от образца № 2.

Значительная разница в световом выходе образцов скорее всего связана со значительной разницей в спектрах поглощения либо с различием в спектрах ИЛ. Для оценки структуры спектров ИЛ была использована описанная выше методика. Полученные спектры ИЛ приведен на рисунке 3 в виде гистограмм.

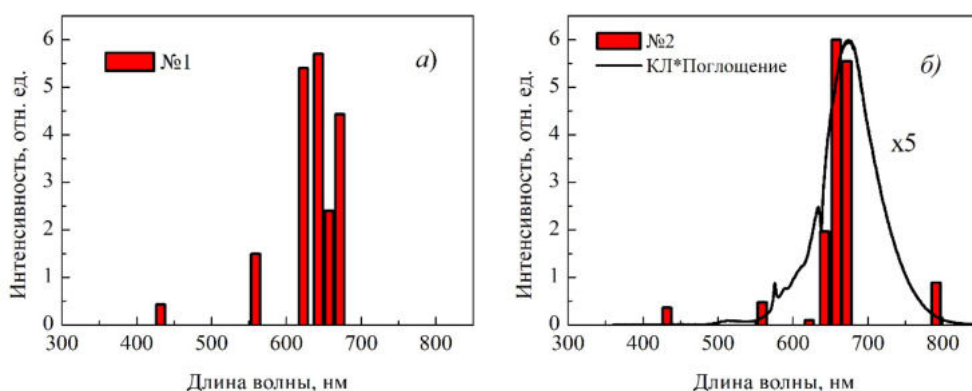


Рис. 3. Оценочные спектры ионOLUMИнесценции: а – образец № 1; б – образец № 2.

На рисунке (б) сплошной линией показан спектр катодOLUMИнесценции, измеренный при комнатной температуре и умноженный на спектр пропускания образца

Из этих рисунков видно, что качественно спектры ИЛ образцов близки к спектрам ФЛ и КЛ. Кроме того, для образца № 1 вклад спектральной области 500..630 нм значительно выше, чем для образца № 2, что связано с высоким коэффициентом поглощения в этой области для образца № 2. Это свидетельствует о том, что сильное поглощение NV^- центра приводит к почти полному подавлению светового выхода от NV^0 центра, снижая таким образом общую эффективность сцинтиллятора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что структура спектров ИЛ близка к структуре спектров КЛ и ФЛ для ультрафиолетового возбуждения. При формировании в алмазе одновременно NV^0 и NV^- центров световой выход сцинтилляций определяется не только абсолютной концентрацией центров, но и их соотношением. NV^- центры не возбуждаются α -частицами и не участвуют в сцинтилляциях, но они формируют полосу поглощения, совпадающую с максимум люминесценции NV^0 центров. Это приводит к существенному снижению светового выхода сцинтиллятора на основе NV^- центров. Таким образом, для повышения светового выхода сцинтилляторов на основе алмаза предпочтительным является формирование только NV^0 центров люминесценции.

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. Оценка сцинтилляционных характеристик кристаллов синтетического алмаза / М.С. Русецкий [и др.] // Материалы и структуры современной электроники : материалы X Междунар. науч. конф., Минск, 12–14 окт. 2022 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2022. – С. 192–197.
4. Винс В.Г. Оптическая спектроскопия синтетических алмазов, облученных нейтронами / Винс В.Г., Елисеев А.П., Малоголовец В.Г. // Сверхтвердые материалы. – 1988. – № 2. – С. 18–23.
5. Lawson S.C. et al. On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – Vol. 10, № 27 – P. 6171–6180.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОРЕЗИСТОВ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА-ВАНАДИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ОКСОКИСЛОТ

Т. В. Свиридова, А. С. Логвинович, В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов

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

Показано, что пленки $V_2O_5:MoO_3$, полученные из водных растворов олигомеризованной молибден-ванадиевой оксокислоты (средний размер олигомерных оксочастиц 37 нм) имеют упорядоченное слоистое строение. Сшивание отдельных структурных элементов пленки под действием актиничного (УФ) облучения обеспечивает формирование компактного смешанного оксида молибдена-ванадия, равномерно травящегося в кислых водных растворах и теряющего растворимость при высоких экспозициях. Это, в свою очередь, открывает возможность получения топологических изображений со сложным рельефом.

Ключевые слова: смешанные оксиды молибдена-ванадия; поликонденсация; оксосоединения; неорганические фоторезисты.

STRUCTURAL FEATURES OF THIN-FILM PHOTORESISTS BASED ON MIXED MOLYBDENUM-VANADIUM OXIDES DERIVED VIA POLYCONDENSATION OF OXOACIDS

T. V. Sviridova, A. S. Logvinovich, V. B. Odzaev, D. V. Sviridov

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: T.V. Sviridova (sviridova@bsu.by)*

It has been shown that $V_2O_5:MoO_3$ films derived from oligomeric molybdenum-vanadium oxoacid (the mean size of oxo-particles was estimated to be 37 nm) possess lamellar structure. The binding of structural elements of the film under actinic (UV) illumination ensures forma-

tion of compact hydrated molybdenum-vanadium mixed oxide demonstrating uniform etching in the acidic aqueous solutions losing the solubility under high exposures. This, in its turn, opens the possibility of generation of topological patterns with complicated relief.

Key words: mixed oxides of molybdenum-vanadium, polycondensation, oxo-compounds, inorganic photoresists.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность протекания фотополимеризационных процессов при облучении УФ-светом тонких пленок индивидуальных и смешанных оксидов молибдена и ванадия, полученных за счет спонтанной либо индуцированной ультразвуком поликонденсации соответствующих оксокислот в водных растворах, позволяет рассматривать указанные материалы в качестве перспективных неорганических фоторезистов [1-3]. При этом присущая пленкам такого рода высокая плазмо- и термостабильность, а также характерная для получаемых в этом случае микрорисунков высокая крутизна края травления в условиях проявления в кислых водных растворах [4], открывают возможность получения высокоустойчивых масок для глубинного ионного травления, необходимого, в том числе, для создания микромашин.

Цель настоящего исследования состояла в изучении процесса формирования пленок смешанного оксида молибдена-ванадия, влияющего на их структурные особенности, являющиеся ключевым фактором, определяющим предельную разрешающую способность фотолитографического материала такого рода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Водные растворы оксокислот были получены методом ионного обмена из растворов парамолибдата и метаванадата аммония с использованием катионита КУ-2 в Н-форме; молярное соотношение $V_2O_5:MoO_3$ в смешанной молибден-ванадиевой оксокислоте составляло 3:2. Процессы фазообразования в растворах оксокислот исследовались с использованием метода динамического светорассеяния лазерного излучения (анализатор Malvern Nanosizer ZS90). Из олигомеризованных за счет спонтанной конденсации растворов оксокислоты путем центрифугирования осаждались оксидно-гидроксидные пленки $V_2O_5:MoO_3$ на монокристаллическом кремнии. Полученные оксидные пленки облучались с использованием УФ-лампы Philips TUV 15 (длина волны 253,7 нм, интенсивность 1,5 мВт/см²) и проявлялись в 0,01 М растворе уксусной кислоты (время проявления составляло 5–20 мин). Проявленные образцы промывались в дистиллированной воде и сушились на воздухе. Поперечные срезы полученных пленок (в виде сколов) исследовались методом электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1420, морфология поверхности исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа AFMWorkshop TT2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования динамики изменения светорассеяния растворов оксокислот, позволяющие проследить за начальными стадиями фазообразования в объеме раствора (рис. 1, а), показали, что самопроизвольная поликонденсация оксометаллатных анионов молибденовой кислоты носит выражено заторможенный характер и останавливается на стадии формирования олигомеров низкой степени полимеризации, в то время как спонтанные полимеризационные процессы с участием оксованадат-анионов, протекающие в растворах ванадиевой кислоты, идут с существенно большей скоро-

стью и останавливаются на стадии формирования устойчивых мицеллярных коллоидов, которые со временем трансформируются в трехмерно-сшитый, пространственно организованный гель. Скорость протекания процессов фазообразования в растворах смешанной молибден-ванадиевой кислоты является средней по сравнению с процессами зарождения оксидной фазы в растворах индивидуальных молибденовой и ванадиевой кислот. Также, как и в случае молибденовой кислоты, фазообразование в растворах смешанной оксокислоты начинается после индукционного периода, обусловленного, по-видимому, присутствием в олигомерных остатках концевых оксомолибдатных групп, препятствующих эффективному протеканию оксалационных процессов. В то же время, присутствие в смешаннооксидных олигомерах оксованадатных групп обеспечивает рост олигомеров по оксалационному механизму с сопоставимой скоростью в трех направлениях. В результате, после завершения первичных поликонденсационных процессов в растворе смешанной оксокислоты образуются оксометаллатные агрегаты, средний размер которых, по данным динамического рассеяния лазерного излучения, составляет 37 нм (рис. 2, б). Такие олигомерные частицы, имеющие большое число терминальных гидроксильных групп, способных к участию в дальнейших поликонденсационных процессах (как спонтанных, так и фотоиндуцированных) в дальнейшем выступают в качестве прекурсоров конденсированной фазы и обеспечивают высокую однородность и компактность формирующихся смешанно-оксидных пленок.

Из олигомеризованных растворов смешанной молибден-ванадиевой кислоты методом центрифугирования могут быть получены пленки $V_2O_5:MoO_3$ толщиной до 6 мкм, которые, по данным электронной микроскопии, состоят из плотно упакованных полимерных слоев; указанное обстоятельство позволяет предположить, что связывание олигомерных частиц на стадии формирования пленок приводит к их реструктуризации. Отметим, что полученные таким образом смешаннооксидные пленки сохраняют высокую эластичность и не подвергаются растрескиванию при хранении. При этом свежеприготовленные оксидные слои являются аморфно-кристаллическими (представляют собой смешанный оксид на основе ксерогеля пентаоксида ванадия), причем средний размер областей когерентного рассеяния, по данным рентгеновской дифракции, для них составляет 5–12 нм.

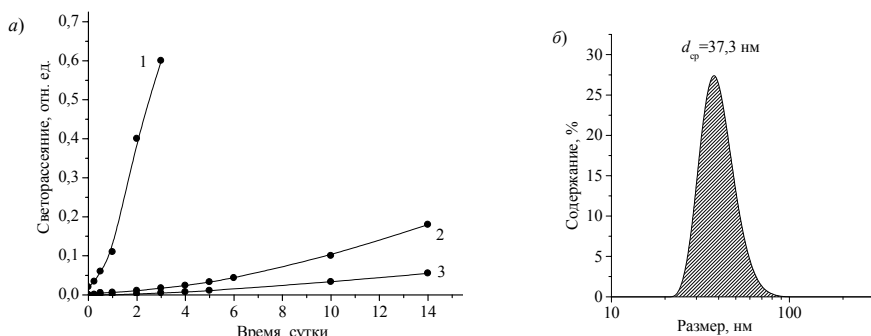
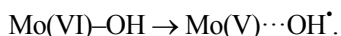
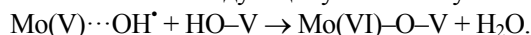


Рис. 1. а – Изменение во времени светорассеяния 0,2 М раствора ванадиевой (1), молибденовой (3) и молибден-ванадиевой (2) кислот; б – распределение по размерам оксоолигомерных частиц, образующихся при спонтанной поликонденсации молибден-ванадиевой кислоты

Поскольку для пленок индивидуального оксида ванадия, в отличие от пленок триоксида молибдена, фотоиндуцированная поликонденсация не характерна, то можно заключить, что в случае смешаннооксидных фаз роль центров фоточувствительности выполняют преимущественно ионы молибдена. Таким образом, в условиях УФ-облучения в пленках $V_2O_5:MoO_3$ протекает фотостимулированная полимеризация, начальной стадией которой является промежуточная локализация фотоэлектронов на молибдатных центрах, а первичный фотоиндуцированный процесс может быть представлен следующим образом:



Образующиеся на первой стадии радикальные частицы расходуются за счет формирования кислородных мостиков по следующему механизму:



Указанный процесс обеспечивает эффективное сшивание формирующей пленку гидратированного оксида.

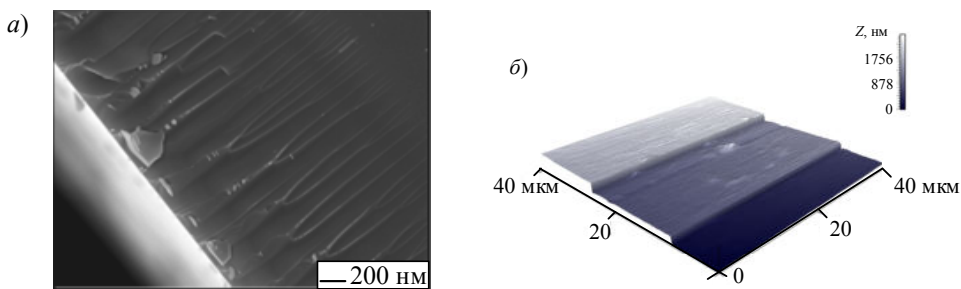


Рис 2. а – Электронно-микроскопическое изображения сечения пленки $V_2O_5:MoO_3$, на котором отчетливо видно слоистое строение пленки; б – атомно-силовое изображение края рисунка, полученного путем кислотного травления пленки $V_2O_5:MoO_3$, экспонированной в условиях сдвига фотошаблона в ходе экспозиции

Фотоиндуцированная поликонденсация делает оксидные пленки нерастворимыми в кислых средах, что открывает широкие возможности по их использованию в качестве фоточувствительного материала для фотолитографических приложений. Облучение оксидных пленок через фотошаблон с последующим травлением в водном растворе уксусной кислоты позволяет получать оксидные микрорисунки; при этом скорость травления зависит от величины предварительной экспозиции (рис. 2). Поскольку пленки травятся равномерно, то открывается возможность получения топологических изображений со сложным микрорельефом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смешанно-оксидные пленки $V_2O_5:MoO_3$, полученные из смеси молибденовой и ванадиевой оксокислот, способных к спонтанной поликонденсации в водных растворах, формируются из олигомерных частиц, размер которых не превышает 100 нм, способных к дальнейшей поликонденсации с образованием упорядоченных слоистых структур с большим числом терминальных гидроксильных групп. Протекающие при УФ-облучении полимеризационные процессы обеспечивают радикальное снижение растворимости гидратированного смешанного оксида $V_2O_5:MoO_3$, что позволяет не

только реализовать фотолитографический процесс негативного типа, но и получать микрорисунки со сложной поверхностной топологией.

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. Свиридова, Т. В. Фотоиндуцированные поликонденсационные процессы в тонких пленках смешанного оксида молибдена и ванадия: перспективы создания новых фотолитографических материалов / Т. В. Свиридова, А. С. Логвинович, В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2023. – № 2. – С. 29–34.
4. 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.

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК Cu_2O

И. А. Свито¹, А. В. Мазаник^{1,2}, С. В. Злоцкий¹, Е. А. Стрельцов³, А. И. Кулак⁴

¹⁾ Белорусский государственный университет, физический факультет,
пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Ivansvito184@gmail.com

²⁾ Институт энергетики НАН Беларуси, Академическая 15/2, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: mazanikalexander@gmail.com

³⁾ Белорусский государственный университет, химический факультет,
пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: streltea@bsu.by

⁴⁾ Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Сурганова 9/1,
220072 Минск, Беларусь,
e-mail: kulak@igic.bas-net.by

Пленки Cu_2O были сформированы на подложках FTO посредством электрохимического осаждения из водных растворов, после чего с помощью нанесения серебряного контакта формировались трехслойные твердотельные структуры FTO/ Cu_2O /Ag. Добавление нитрата европия в электролит осаждения приводит к увеличению фоточувствительности структур FTO/ Cu_2O /Ag в несколько раз как в режиме фотодиода (без внешнего напряжения), так и в режиме фоторезистора (с приложенным внешним напряжением). Эффект повышения фоточувствительности объясняется подавлением безызлучательной рекомбинации в пленках, осажденных из раствора с добавлением европия.

Ключевые слова: Cu_2O ; тонкие пленки; электрохимическое осаждение; европий; фотодетектор.

PHOTOSENSITIVE STRUCTURES BASED ON ELECTRODEPOSITED Cu_2O FILMS

I. A. Svito¹, A. V. Mazanik^{1,2}, S. V. Zlotski¹,
E. A. Streltsov³, A. I. Kulak⁴

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

²⁾ Institute of Power Engineering, National Academy of Sciences of Belarus,
Akademicheskaya St. 15/2, 220072 Minsk, Republic of Belarus

³⁾ Belarusian State University, Faculty of Chemistry, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

⁴⁾ Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
Surganov St. 9/1, 220072 Minsk, Republic of Belarus

Corresponding author: I. A. Svito (Ivansvito184@gmail.com)

Cu_2O films were prepared by the electrochemical deposition on FTO glasses, and the solid-state FTO/ Cu_2O /Ag structures were prepared by formation of silver contact on the surface of Cu_2O film. Addition of europium nitrate to the electrodeposition solution results in a few time increase of the responsivity of the FTO/ Cu_2O /Ag structures both in the photodiode (without application of an external bias voltage) and photoresistor (with an external bias voltage) operation modes. The observed effect of photosensitivity enhancement is explained by suppression of charge carriers' recombination in the films prepared with addition of europium.

Key words: Cu_2O ; thin films; electrochemical deposition; europium; photodetector.

ВВЕДЕНИЕ

Cu_2O представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 1,9–2,2 эВ, который имеет большие перспективы использования в таких приложениях как фотокатализ [1], фотолиз воды [2], сенсорики [3], литий-ионные батареи [4], твердотельные фотоэлектрические преобразователи [5, 6] и т.д.

Среди различных способов получения пленок Cu_2O наиболее привлекательными для создания фоточувствительных структур являются методы, основанные на использовании растворов, ввиду их простоты, низкой стоимости, возможности получения покрытий большой площади [7]. Наиболее распространенным способом получения пленок Cu_2O является электрохимическое осаждение, представляющее собой доступный метод, позволяющий формировать однородные покрытия большой площади на различных проводящих подложках [8].

Общеизвестно, что безызлучательная рекомбинация носителей заряда ухудшает эффективность фоточувствительных полупроводниковых структур. В нашей работе [9] было показано, что добавление нитрата европия в электролит осаждения приводит к геттерированию примесей на содержащих европий агломератах и тем самым подавлению безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. В результате, внешняя квантовая эффективность фотоэлектрического преобразования в водных растворах приблизилась к 100 %. Однако присущая фотокоррозионная нестабильность пленок Cu_2O в водных растворах ограничивает их практическое применение в фотоэлектрохимических системах [10]. По этой причине изготовление твердотельных фоточувствительных структур на основе пленок Cu_2O с подавленной рекомбинацией носителей заряда представляет безусловный интерес.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методика электрохимического осаждения пленок оксида меди (I) подробно описана в работе [9]. Использовали водный раствор сульфата меди и нитрата европия. Концентрация ионов Cu^{2+} в растворе составляла 0,2 моль/л. Нитрат европия (концентрация катионов Eu^{3+} составляла 0,5 % относительно концентрации катионов Cu^{2+}) растворяли в воде с последующим добавлением гидрофосфата калия, сульфата меди, молочной кислоты, гидроксида калия и поверхностно-активного вещества TX-100. Пленки осаждали в гальваностатическом режиме при плотности тока – 0,1 мА/см² на стекла, покрытые проводящим прозрачным слоем FTO, в двухэлектродной ячейке (в качестве противоиэлектрода использовалась платиновая фольга) при температуре 30 °С в течение 180 мин.

Морфология поверхности и элементный состав пленок Cu_2O были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP. Фазовый состав определялся методом рентгеновской дифракции (РФА) при скорости сканирования 0,5°мин⁻¹ с использованием дифрактометра Rigaku ULTIMA IV (излучение $\text{Cu K}\alpha$). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировали с помощью конфокального спектрометра Nanofinder HE (LOTIS ТП, Беларусь-Япония). В качестве источника возбуждения использовали непрерывный лазер, излучающий на длине волны 473 нм. Падающую оптическую мощность ослабляли до 25 мкВт для минимизации теплового воздействия. Фотолюминесцентное излучение диспергировали дифракционной решеткой 600 мм⁻¹, что обеспечивало спектральное разрешение не хуже 0,1 нм. В качестве детектора использовали охлаждаемую кремниевую ПЗС-матрицу. Время накопления сигнала составляло 60 с. Спектральную калибровку выполняли с помощью встроенной газоразрядной лампы, обеспечивая точность определения длины волны не хуже 0,1 нм.

Для выполнения электрофизических измерений контакты на поверхности пленки Cu_2O формировали с помощью серебряной пасты. Ток во всех экспериментах протекал перпендикулярно плоскости пленки. Для установления электрофизических свойств изготовленных структур с помощью источника-измерителя Keithley 2400 измеряли их вольт-амперные характеристики (ВАХ) в темноте и при освещении. В качестве источника освещения использовали монохроматический светодиод ProLight PM6B-3LFx (длина волны излучения 525 нм, что соответствует межзонному поглощению света в Cu_2O). Образцы освещали со стороны слоя FTO. Интенсивность падающего света варьировали посредством изменения тока светодиода с помощью стабилизированного источника питания ITECH IT6333B.

Спектры фототока измерялись с помощью узкополосного источника света MLS 35 (Essent Optics) при средней спектральной ширине щели 3 нм. Внешнее напряжение на образец в этих экспериментах не подавалось. Токовый сигнал с образца усиливался синхронным усилителем SR510 (Stanford Research) на частоте модуляции 175 Гц.

Для расчета абсолютных значений ампер-ваттной чувствительности интенсивность излучения на выходе прибора MLS 35 и падающего на образец света при освещении светодиодом использовали калиброванный фотодиод Hamamatsu 1336 8BQ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из результатов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рисунок 1, *а*), поверхность пленок формируется из мелкодисперсных кристаллитов размерами в диапазоне 0,5–3 мкм. На рисунке 1, *б* представлены результаты рентгеновской дифракции исходной и содержащей 0,5 % Eu в электролите пленок $\text{Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$. Наблюдаемые интенсивные пики при $29,6^\circ$, $36,44^\circ$, $42,35^\circ$, $61,43^\circ$, $73,58^\circ$ и $77,44^\circ$ можно отнести к плоскостям с индексами hkl (110), (111), (200), (220), (311) и (222) Cu_2O с пространственной группой Pn-3m (карточка JCPDS 77-0199) соответственно. Малоинтенсивные дифракционные пики при $32,81^\circ$ можно отнести к плоскости (110) CuO , а дифракционные пики при $34,79^\circ$ и $54,75^\circ$ можно отнести к плоскостям (200) EuO и (541) Eu_2O_3 соответственно. Как можно видеть, обе пленки имеют доминирующий рефлекс, соответствующий дифракции на семействе плоскостей (111). Рассчитанные по формуле Шеррера значения области когерентного рассеяния составили около 60 нм для обеих пленок.

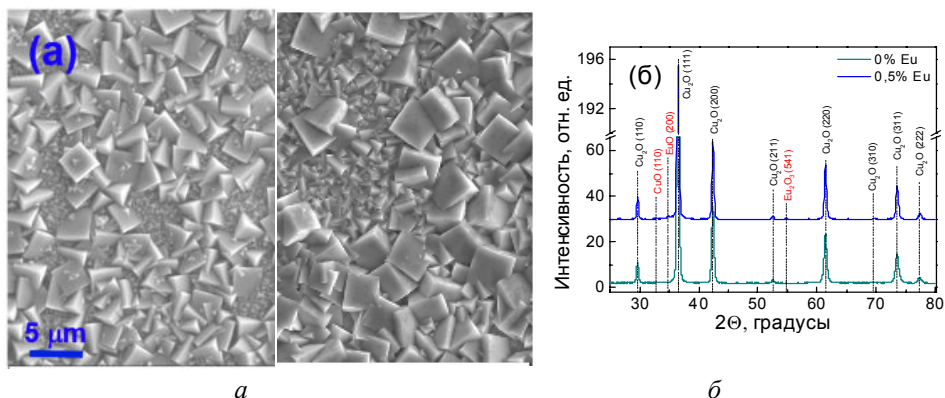


Рис. 1. Результаты исследований европийсодержащей и контрольной пленок Cu_2O : *а* – СЭМ; *б* – дифрактограмма

На рисунке 2 представлены спектры фотолюминесценции электроосажденных пленок, которые содержат две полосы, соответствующие излучательной рекомбинации экситонов с участием фононов (обозначена как Exs) и излучательной рекомбинации с участием вакансий в положительном двукратно заряженном состоянии VO_2^+ [11]. Как можно заметить, интенсивность обеих полос заметно выше для пленок, осажденных из европийсодержащего электролита, что указывает на подавление в них безызлучательной рекомбинации.

Наши эксперименты показали, что пленки Cu_2O могут использоваться в качестве узкополосных фотодетекторов, включенных в режиме как фотодиода (без источника внешнего напряжения, рисунок 2, *б*), так и в качестве фоторезистора (с приложенным внешним напряжением, рисунок 3). В обоих случаях, структуры $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ с пленкой Cu_2O , полученной из электролита с добавлением европия, демонстрируют существенно больший фототок, что согласуется с отмеченным выше подавлением безызлучательной рекомбинации носителей заряда в таких пленках.

Полученные значения ампер-ваттной чувствительности структур $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ в фотодиодном режиме превосходят значения, представленные в ряде работ [12, 13].

С другой стороны, в работах [14, 15] сообщались более высокие значения ампер-ваттной чувствительности. При этом, однако, необходимо отметить, что высокая фоточувствительность в этих работах достигалась посредством использования достаточно сложных структур, содержащих и другие материалы (кремний, графен).

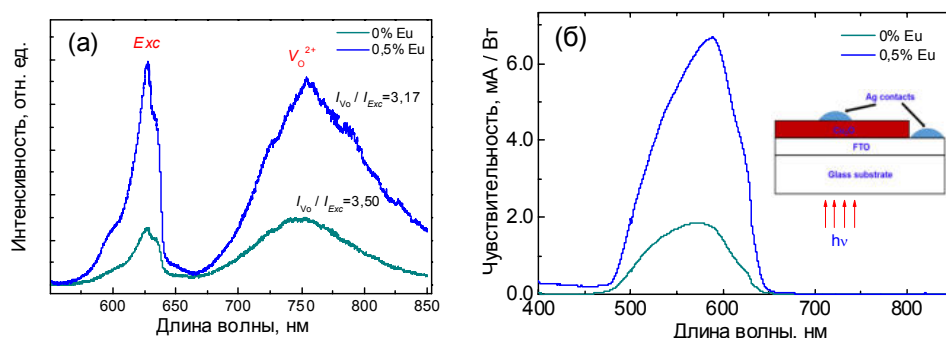


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции европийсодержащей и контрольной пленок Cu_2O (а) и спектры фоточувствительности структур $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ (б); на вставке – схема размещения контактов

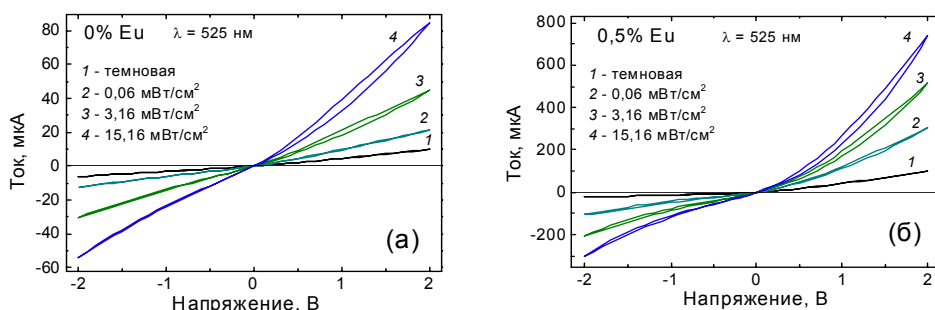


Рис. 3. ВАХ структур $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$, измеренные в темноте и при монохроматическом освещении; пленки Cu_2O были осаждены из электролита: а – без европия; б – с европием

Ампер-ваттная чувствительность R и удельная обнаружительная способность D^* структур $\text{FTO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ в режиме фоторезистора рассчитывались по известным формулам:

$$R = I_{\text{ph}} / (S\Phi), \quad (1)$$

$$D^* = \frac{R\sqrt{S}}{\sqrt{2q_e I_d}}, \quad (2)$$

где I_{ph} – фототок, S – площадь детектора (площадь серебряного контакта), Φ – интенсивность падающего света, q_e – элементарный заряд, I_d – темновой ток.

Расчеты показали, что для пленки, осажденной без использования европия, при $U = +2$ В и $\Phi = 0,06$ мВт/см², $R = 4,79$ А/Вт и $D^* = 5,35 \cdot 10^{11}$ см·Гц^{0.5}/Вт. Для сравнения, для пленки, осажденной с использованием европия, при тех же условиях $R = 13,8$ А/Вт и $D^* = 3,3 \cdot 10^{11}$ см·Гц^{0.5}/Вт. Как видно из рис. 3, некоторое уменьшение

удельной обнаружительной способности для европийсодержащих пленок обусловлено большим значением темнового тока в них.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы фоточувствительные структуры FTO/Cu₂O/Ag на основе электрохимически осажденных пленок оксида меди (I). Показано, что добавление европия в электролит осаждения в несколько раз повышает фоточувствительность изготовленных твердотельных структур. Наблюдаемый эффект объясняется подавлением безызлучательной рекомбинации носителей заряда в Cu₂O, что подтверждается существенным увеличением интенсивности экситонной фотолюминесценции в таких пленках.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Koiki, B.A. Cu₂O as an emerging semiconductor in photocatalytic and photoelectrocatalytic treatment of water contaminated with organic substances: a review / B.A. Koiki, O.A. Arotiba // RSC Adv. – 2020. – Vol. 10. – P. 36514–36525.
2. Electrochemical synthesis of hierarchical Cu₂O stars with enhanced photoelectrochemical properties / Yanchao Mao [et al.] // Electrochim. Acta. – 2012. – Vol. 62. – P. 1–7.
3. One-Pot Synthesis and Hierarchical Assembly of Hollow Cu₂O Microspheres with Nanocrystals-Composed Porous Multishell and Their Gas-Sensing Properties / H. Zhang [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2007. – Vol. 17. – P. 2766–2771.
4. A Novel Nano-Structured Si-Cu₂O Composite Electrode for High-Capacity Lithium-Ion Battery / Ruoxu Lin [et al.] // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – Vol. 8. – P. 8019–8029.
5. Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells / K. Akimoto [et al.] // Sol. Energy. – 2006. – Vol. 80. – P. 715–722.
6. TiO₂/Cu₂O all-oxide heterojunction solar cells produced by spray pyrolysis / Michele Pavan [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2015. – Vol. 132. – P. 549–556.
7. Colloidal nanophotonics: the emerging technology platform / S. Gaponenko [et al.] // Opt. Express. – 2016. – Vol. 24. – P. A430–A433.
8. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction / Adriana Paracchino [et al.] // Nat. Mater. – 2011. – Vol. 10. – P. 456–461.
9. Eu modified Cu₂O thin films: significant enhancement in efficiency of photoelectrochemical processes through suppression of charge Carrier recombination / S. Shyamal, P. Hajra, H. Mandal, A. Bera, D. Sariket, A.K. Satpati, M.V. Malashchonak, A.V. Mazanik, O.V. Korolik, A.I. Kulak, E.V. Skorb, Ajun Maity, E.A. Streltsov, C. Bhattacharya // Chem. Eng. J. – 2018. – Vol. 335. – P. 676–684.
10. Photocorrosion of cuprous oxide in hydrogen production: rationalising self-oxidation or self-reduction / Cui Ying Toe [et al.] // Angewandte Chemie. – 2018. – Vol. 130. – P. 3801–13805.
11. Facile synthesis of *p*-type Cu₂O/ *n*-type ZnO nano-heterojunctions with novel photoluminescence properties, enhanced field emission and photocatalytic activities / Yang Wang [et al.] // Nanoscale. – 2012. – Vol. 4. – P. 7817–7824.
12. Self-powered photodetector based on Cu₂O thin film fabricated using *E*-beam evaporation technique / Salam Surjit Singh [et al.] // Appl. Phys. A. – 2023. – Vol. 129. – Article number 873.
13. High performance Cu₂O film/ZnO nanowires self-powered photodetector by electrochemical deposition / Deshuang Guo [et al.] // Chin. Phys. B. – 2020. – Vol. 29 No. 9. – P. 098504.
14. Easily processable Cu₂O/Si self-powered photodetector array for image sensing applications / Chun-Ying Huang, Xin-Rong He // ACS Appl. Electron. Mater. – 2022. – Vol. 4, No 3. – P. 1335–1342.
15. An ultra-fast, self-powered and flexible visible-light photodetector based on graphene/Cu₂O/Cu gradient heterostructures / Lujia Cong, Haitao Zhou, Mingzhu Chen, Hongbin Wang, He Chen, Jiangang Ma, Siyi Yan, Bingsheng Li, Hai-yang Xu and Yichun Liu // J. Mater. Chem. C. – 2021. – Vol. 9. – P. 2806.

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$

И. А. Свито¹, И. М. Харламова², А. Е. Усенко², Л. В. Махнач²

¹⁾ Белорусский государственный университет, физический факультет,
пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Ivansvito184@gmail.com

²⁾ Белорусский государственный университет, химический факультет,
пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: alexandrausenka@mail.ru

Слоистые никелаты из серии оксидов Раддлсдена-Поппера рассматриваются как потенциальные катодные материалы в твердооксидных топливных элементах. Методом твердофазного синтеза получены твердые растворы $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($0,4 \leq x \leq 0,6$) структура которых представляет последовательность чередующихся слоев каменной соли и перовскита. Показано, что полученные твердые растворы представляют однофазную систему, где индий находится в позиции замещения. В области температур 300–1070 К наблюдается активационный вид температурной зависимости удельного сопротивления, величина которого в указанном диапазоне температур изменяется на 5 порядков. Наблюдающийся на температурных зависимостях сопротивления в процессе нагрева и охлаждения гистерезис, обусловлен поглощением кислорода из атмосферы, что приводит к росту электропроводности образцов. Обнаружено, что на зависимостях сопротивления при температуре 400 К присутствует перегиб, соответствующий увеличению энергии активации примерно на 0,1 эВ, что связывается с возникновением ионного канала проводимости.

Ключевые слова: никелаты перовскитного типа; твердофазный синтез; электро-сопротивление.

STRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ SOLID SOLUTIONS

I. A. Svito¹, I. M. Kharlamova², A. E. Usenka², L. V. Makhnach²

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

²⁾ Belarusian State University, Faculty of Chemistry, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: I. A. Svito (Ivansvito184@gmail.com)

Layered nickelates belonging to the Ruddlesden-Popper oxide series are considered as potential cathode materials in solid oxide fuel cells. $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 0.6$) solid solutions with a structure representing a sequence of alternating layers of rock salt and perovskite were obtained by the solid-phase synthesis. It is shown that the obtained solid solutions represent a single-phase system, where indium is located in the substitution position. An activation type of temperature dependence of the specific resistance is observed in the temperature range of 300–1700 K, and the value of resistance in the specified temperature range changes by 5 orders of magnitude. The hysteresis observed in the temperature dependences of resistance during heating and cooling is originated from the absorption of

oxygen from the atmosphere, which leads to an increase in the electrical conductivity of the samples. It was found that the dependences of resistance at a temperature of 400 K contain an inflection corresponding to an increase in activation energy by approximately 0.1 eV, which is associated with the emergence of an ionic conductivity channel.

Key words: perovskite-type nickelates; solid-phase synthesis; electrical resistance.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интерес ученых к получению и исследованию свойств различного рода никелатов перовскитного типа значительно вырос после обнаружения в 2019 году в соединениях NdNiO_2 и $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ сверхпроводимости [1–3]. Помимо этого никелаты представляют значительный интерес при разработке материалов с управляемой электронно-ионной проводимостью, перспективных для производства твердооксидных топливных элементов [4, 5].

Никелаты относятся к классу слоистых оксидов Раддлсдена-Поппера, структура которых представляет собой последовательность чередующихся слоев каменной соли (*RS*) и перовскита (*P*), состав которых может быть описан как $\text{Re}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ (где *Re* – редкоземельный элемент, *n* принимает значения 1, 2, 3) [6–8].

Среди различных способов получения никелатов наиболее распространенным является твердофазный синтез, который представляет собой доступный метод, позволяющий формировать образцы с заданными свойствами и варьируемой пористостью [9].

Как показали наши недавние исследования, кислород, входящий в состав никелатов, обладает высокой мобильностью при нагреве [9–11], что дает возможность изменять степень окисления ионов никеля и тем самым управлять электрическими свойствами данных оксидных соединений в широких пределах (от полупроводниковых до сверхпроводящих). Никелатам присущи несколько видов мобильного кислорода, которые различаются энергией связи с кристаллической решеткой в зависимости от кристаллографической позиции [10, 11]. Такие соединения как $\text{Sr}_3\text{GaNiO}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_{7-\delta}$ обладают электронно-ионной проводимостью, причем электронная составляющая проводимости возрастает с увеличением концентрации никеля. При этом влияние мобильного кислорода на проводимость остается недостаточно изученным, поэтому основной мотивацией данного исследования послужило предположение о возможности выделения и увеличения вклада ионной составляющей проводимости (при сохранении слоистой структуры материала) за счет замещения части атомов никеля атомами индия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы твердых растворов $\text{Sr}_3\text{GaNiIn}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($0,4 \leq x \leq 0,6$) изготавливались методом твердофазного синтеза из нитратов, входящих в состав металлов. Синтез проводился в 3 стадии с промежуточным перетиранием смесей: 1-я стадия – упаривание водных растворов нитратов, разложение солей с нагреванием до 800 °С, 2-я – образование промежуточных соединений (1100–1150 °С), 3-я – образование конечных фаз (1200–1300 °С). Реакции первой стадии протекали на воздухе, второй и третьей – на воздухе, либо в потоке кислорода. При введении индия температуру синтеза удалось снизить на 20–50 °С, а продолжительность – уменьшить на 5–10 часов. Более подробно методика синтеза описана в работе [9]. Образцы были спрессованы в форме таблеток диаметром 7,7 мм и толщиной 2,7 мм.

Определение фазового состава синтезированных образцов проводили методом порошковой дифрактометрии при помощи прибора ДРОН-3 (CoK α -излучение, $\lambda = 0,179026$ нм). Дифрактограммы регистрировали в режиме сканирования по точкам (шаг – $0,1^\circ$, длительность шага – 15 с).

Для установления электрофизических свойств изготовленных образцов в диапазоне температур 300–1080 К использовалась небольшая печь с кварцевой трубкой. Контакты к образцу были сформированы по торцам с помощью серебряной пасты, с последующей ее сушкой на воздухе при температуре 450°C в течение двух-трех часов. Температура контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары, расположенной в непосредственном контакте с образцом. В процессе измерения температурных зависимостей удельного сопротивления скорость изменения температуры не превышала 5 К/мин.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) и температурные зависимости сопротивления измерялись с помощью источника-измерителя Keithley 6430 и нановольтметра Keithley 2182.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены типичные дифрактограммы порошков $\text{Sr}_3\text{GaNi}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{O}_{7-\delta}$ и референтного $\text{Sr}_3\text{GaNiO}_{7-\delta}$.

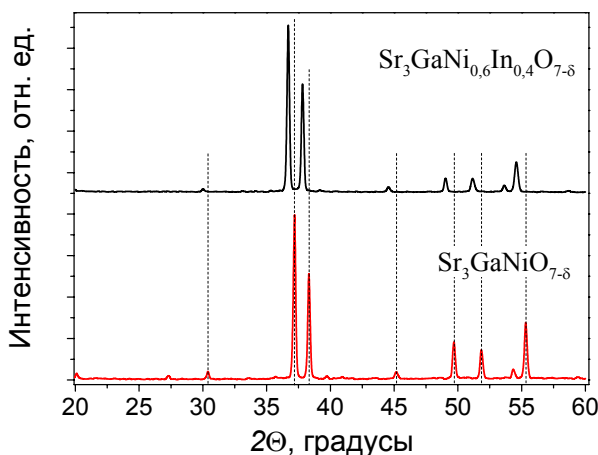


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Sr}_3\text{GaNi}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{O}_{7-\delta}$ и референтного $\text{Sr}_3\text{GaNiO}_{7-\delta}$

Анализ результатов РФА подтверждает, что образцы имеют тетрагональную структуру I4/mmm, характерную для слоистых соединений $2P/RS$. Все полученные твердые растворы являются однофазными, что указывает на то, что индий находится в позиции замещения атомов никеля. Как можно заметить, при замещении никеля индием основные рефлексы смещены относительно референтного в сторону меньших углов дифракции, что связано с большим ионным радиусом In^{3+} по сравнению с ионным радиусом Ni^{3+} .

Как показали результаты исследования электрических свойств, вольт-амперные характеристики, измеренные при комнатной температуре, для всех образцов имеют линейный вид, что указывает на омичность сформированных к ним контактов. Определение с помощью термозонда знака носителей заряда выявило, что все исследуе-

мые твердые растворы обладают p-типом проводимости, что обычно связывается с увеличением степени окисления Ni выше 2+ [10].

На рисунке 2а представлены температурные зависимости удельного сопротивления твердых растворов $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($0,4 \leq x \leq 0,6$), измеренные в процессе нагрева и последующего охлаждения в интервале температур 300–1070 К в атмосфере воздуха. Видно, что при сопоставимых температурах с увеличением концентрации никеля в образцах с 0,4 до 0,6 наблюдается значительное уменьшение удельного сопротивления (от $7,77 \cdot 10^6$ Ом·см до $2,51 \cdot 10^5$ Ом·см при комнатной температуре), что указывает на увеличение электронного вклада в проводимость.

Как можно заметить, для всех твердых растворов $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ изменение удельного сопротивления при нагревании от 300 до 1070 К достигает пяти порядков величины. При нагреве в атмосфере воздуха до температуры 1070 К и последующем охлаждении (рисунок 2, а) на зависимостях сопротивления проявляется гистерезис, при котором кривая, измеренная при охлаждении, проходит ниже кривой, снятой в процессе нагрева. Такое изменение сопротивления может быть обусловлено поглощением кислорода из атмосферы, поскольку, согласно [9], с уменьшением дефицита кислорода δ в соединениях проводимость растет. Другими возможными причинами такого поведения может служить упорядочение кислородных вакансий либо уменьшение сопротивления на границе образец-серебро. Стоит отметить, что отклонение от экспоненциальной зависимости наблюдается при температуре примерно 700 К.

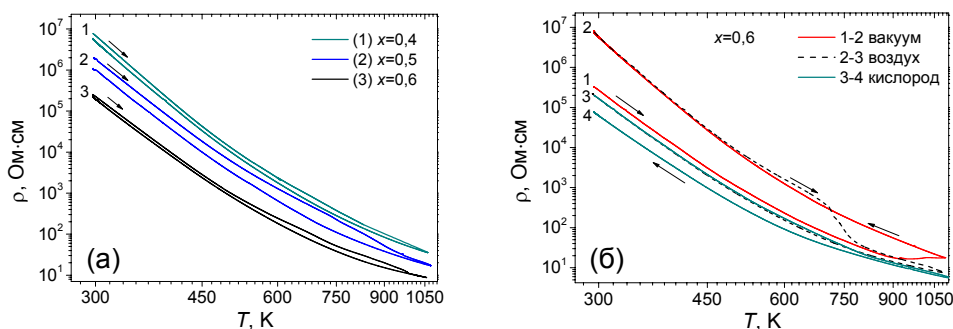


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов: а – $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$, измеренные на воздухе; б – $\text{Sr}_3\text{GaNi}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{O}_{7-\delta}$ в различных атмосферах

Для подтверждения влияния кислородной стехиометрии на электропроводность твердых растворов были последовательно сняты температурные зависимости сопротивления твердого раствора $\text{Sr}_3\text{GaNi}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{O}_{7-\delta}$ в вакууме, на воздухе и в атмосфере чистого кислорода (рисунок 2, б). Как можно видеть, отжиг в вакууме до температуры 1070 К приводит к увеличению сопротивления в 15 раз при комнатной температуре. Видимое отклонение от экспоненциальной зависимости удельного сопротивления происходит при температуре 900 К. Последующий отжиг в атмосфере воздуха приводит к обратному уменьшению сопротивления (наиболее существенное изменение происходит при температуре около 700 К). Дальнейший нагрев и охлаждение образца в атмосфере кислорода приводят к еще большему уменьшению удельного сопротивления, что указывает на уменьшение дефицита кислорода в кристаллической решетке.

Стоит также отметить, отжиг образцов в вакууме при температурах ниже 600 К приводит к безгистерезисной форме зависимостей сопротивления, что указывает на стабильность соединений $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ в указанном интервале температур.

Анализ температурных зависимостей удельного сопротивления в аррениусовых координатах (для анализа была взята ветвь, снятая при охлаждении в атмосфере воздуха) показал, что для образцов $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ характерен активационный вид зависимости сопротивления (рис. 3) с постоянной энергией активации. Как видно на температурных зависимостях сопротивления при температуре около 400 К наблюдается перегиб соответствующий увеличению энергии активации. В интервале температур 300–400 К значения энергии активации находятся в диапазоне 0,32–0,36 эВ, тогда как в интервале температур 400–1070 К наблюдается рост энергии активации, которая при содержании Ni 0,6 и 0,4 составляет 0,40 и 0,47 эВ соответственно.

Мы полагаем, что увеличение энергии активации примерно на 0,1 эВ в интервале температур 400–1070 К связано с присутствием ионного канала проводимости.

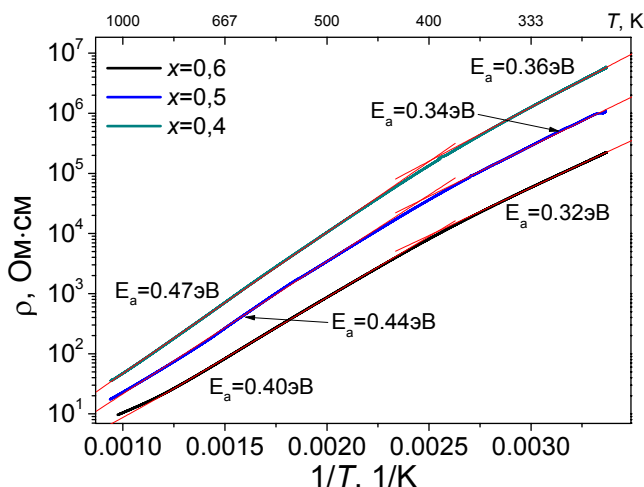


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ в аррениусовых координатах, измеренные при охлаждении на воздухе

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные твердые растворы $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ со структурой $2P/RS$ представляют однофазную систему, где индий находится в позиции замещения никеля. В области температур 300–1070 К наблюдается активационный вид температурной зависимости удельного сопротивления, величина которого в указанном диапазоне температур изменяется на 5 порядков. Наблюдающийся на температурных зависимостях сопротивления в процессе нагрева и охлаждения гистерезис, обусловлен поглощением кислорода из атмосферы, что приводит к росту электропроводности образцов.

При отжиге в атмосфере воздуха на зависимостях сопротивления при температуре 400 К присутствует перегиб. В интервале температур 300–400 К значения энергии активации находятся в диапазоне 0,32–0,36 эВ, тогда как в интервале температур 400–1070 К ее значения при $x = 0,6$ и $x = 0,4$ составляют 0,40 и 0,47 эВ соответственно.

но. Предполагается, что увеличение энергии активации при увеличении температуры (примерно на 0,1 эВ) связано с возникновением ионного канала проводимости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Superconductivity in an infinite-layer nickelate / Danfeng Li, Kyuho Lee, Bai Yang Wang, Motoki Osada, Samuel Crossley, Hye Ryoung Lee, Yi Cui, Yasuyuki Hikita, Harold Y. Hwang // *Nature* – 2019. – Vol. 572. – P. 624–628.
2. Superconductivity in infinite-layer nickelates / Y. Nomura, R. Arita // *Rep. Prog. Phys.* – 2022. – Vol 85, P. 052501.
3. Signatures of superconductivity near 80 K in a nickelate under high pressure / Hualei Sun, Mengwu Huo, Xunwu Hu, Jingyuan Li, Zengjia Liu, Yifeng Han, Lingyun Tang, Zhongquan Mao, Pengtao Yang, Bosen Wang, Jinguang Cheng, Dao-Xin Yao, Guang-Ming Zhang, Meng Wang // *Nature*. – 2023. – Vol. 621. – P. 493.
4. Recent developments in Ruddlesden–Popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes / Amow, G., Skinner, S.J. // *J Solid State Electrochem.* – 2006. – Vol. 10, P. 538–546.
5. $\text{LaPr}_3\text{Ni}_3\text{O}_{9.76}$ as a candidate solid oxide fuel cell cathode: Role of microstructure and interface structure on electrochemical performance / M.A. Yattoo, A. Aguadero, S. J. Skinner // *APL Mater.* – 2019. – Vol. 7. – P. 013204.
6. M. Greenblatt, Ruddlesden–Popper $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ nickelates: structure and properties / M. Greenblatt // *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. – 1997. – Vol. 2. – P. 174–183.
7. $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$: Mn^{4+} parent compound of the $n = 2$ layered cmr manganites / J. Mitchell, J. Millburn, M. Medarde, S. Short, J. Jorgensen, and M. Fernandez-Diaz // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1998. – Vol. 141. – P. 599.
8. Dynamical Mean Field Studies of Infinite Layer Nickelates: Physics Results and Methodological Implications / H. Chen, A. Hampel, J. Karp, F. Lechermann, and A. J. Millis // *Front. Phys.* – 2022. – Vol. 10. – P. 835942.
9. The Ruddlesden–Popper phases $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ and some doped derivatives: Synthesis, oxygen nonstoichiometry and electrical properties / Kharlamova I. M., Makhnach L. V., Usenka A. E., Lyakhov A. S. // *Solid State Ionics*. – 2018. – Vol. 324, P. 241–246.
10. Structure, electrical conductivity and oxygen transport properties of Ruddlesden–Popper phases $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ and Nd ; $n = 1, 2$ and 3) / Jia Song, De Ning, B. Boukamp, Jean-Marc Bas-sat, Henny J.M. Bouwmeester // *J. Mater. Chem.* – 2020. – Vol. 8, P. 22206–2222.
11. Мобильный кислород в слоистых никелатах перовскитного типа / А. Е. Усенко, И. М. Харламова, Л. В. Махнач, В. В. Паньков, Е. В. Коробко // *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 95–104.

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН НА КРАЮ ПОЛОС СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Н. И. Стаськов¹, А. Н. Петлицкий², А. А. Сергейчик²,
Л. И. Сотская³, Е. А. Чудаков¹, А. К. Лаврентьев⁴

¹⁾ Могилевский государственный университет имени А. А. Кулешова,
ул. Космонавтов, 1, 212022 Могилев, Беларусь,
e-mail: ni_staskov@mail.ru, kenni_mark@bk.ru

²⁾ ГЦ «Белмикроанализ» научно-технического центра ОАО «Интеграл» – управляющая
компания холдинга «Интеграл», ул. Корженевского, 12, 220108 Минск, Беларусь,
e-mail: petlitsky@integral.by

³⁾ Белорусско-Российский университет, пр. Мира, 43, 212000 Могилев, Беларусь,
e-mail: li_sotskaya@tut.by

⁴⁾ ОАО «Рогачевский завод «Дианпроектор», ул. Ленина, 42, 247645 Рогачев, Беларусь,
e-mail: anton_lavren@mail.ru

Аналитически рассчитаны спектры показателей преломления и поглощения в области края полос собственного поглощения и двумя независимыми методами оценена ширина запрещенной зоны плоскопараллельной пластины КДБ-12 с ультратонкими поверхностными слоями. В этой спектральной области наблюдается отличие показателей преломления чистого кремния и кремния, легированного бором. Уменьшение величины запрещенной зоны кремния при легировании бором обусловлено расположением акцепторных уровней примеси в запрещенной зоне кремния около потолка валентной зоны. Уменьшение энергии Урбаха при легировании кремния бором может быть вызвано дефектами кристаллической решетки кремния при внедрении бора.

Ключевые слова: спектры показателей преломления и поглощения; ширина запрещенной зоны; энергия Урбаха; легированный бором кремний.

OPTICAL CHARACTERISTICS OF BORON-DOPED SILICON WAFERS AT THE EDGE OF INNER ABSORPTION BANDS

М. И. Staskov¹, А. N. Petlitsky², А. А. Sergeychik², L. I. Sotskaya³,
Е. А. Chudakov¹, А. K. Lavrentyev⁴

¹⁾ Mogilev State A. Kuleshov University, st. Kosmonavtov, 1, 212022 Mogilev, Belarus

²⁾ State Center «Belmicroanalysis» Scientific and Technical Center JSC «INTEGRAL» – Manager
Holding Company «INTEGRAL», st. Korzhenevsky, 12, 220108 Minsk, Belarus

³⁾ Belarusian-Russian University, Mira Ave, 43, 212000 Mogilev, Belarus

⁴⁾ Rogachev plant «Diaproektor», st. Lenina, 142, 247675 Gomel region, Rogachev, Belarus
Corresponding author: A. N. Petlitsky (petlitsky@integral.by)

The spectra of refractive indices and absorption in the region of the edge of the intrinsic absorption bands were calculated analytically and the width of the forbidden zone of a plane-parallel plate KDB-12 with ultrathin surface layers was estimated by two independ-

ent methods. In this spectral region, a difference in the refractive indices of pure silicon and silicon doped with boron is observed. The decrease in the value of the forbidden zone of silicon when doped with boron is due to the location of the acceptor levels of the impurity in the forbidden zone of silicon near the top of the valence zone. The decrease in the Urbach energy when doping silicon with boron can be caused by defects in the crystal lattice of silicon when introducing boron.

Key words: refractive index and absorption spectral; band gap; Urbach energy; boron-doped silicon.

ВВЕДЕНИЕ

Кремниевые пластины, легированные бором, используются в качестве подложек для нанесения планарных структур при создании элементов современной электроники. В связи с этим большое внимание уделяется развитию методов определения оптических характеристик пластин – ширины запрещенной зоны (E_g) и энергии Урбаха (E_u), показателей преломления (n) и поглощения (k). Эти характеристики определяют методами спектрофотометрии и эллисометрии – методами электродинамических моделей. Поскольку число таких моделей не ограничено, то и оптические характеристики, например, кристаллического кремния (cSi) могут не совпадать [1, 2]. Величины (E_g) и (E_u) определяют по коэффициенту поглощения:

$$\alpha \left(\lambda = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \right) \quad (1)$$

на основании экстраполяции Тауца [3] или экстраполяции эмпирической зависимости $\ln [\alpha(E)]$ функцией [4]

$$f(E) = \ln \left\{ \alpha \left(\frac{1240}{E_g} \right) \exp \left[\frac{E - E_g}{E_u} \right] \right\}, \quad (2)$$

в которой $E = 1240 \lambda^{-1}$ – энергия фотона в эВ (λ в нм). Величина E_u характеризует совершенство кристаллической структуры полупроводника.

В [5–9] разными физическими методами установлено, что толщина поверхностного слоя диоксида кремния (SiO_2) на пластинах КДБ-12 после физико-химической обработки ~1.75 нм. Так как при определении оптических констант подложек учесть такие слои можно, а исключить их влияние затруднительно, то на практике иногда рассматривают упрощенную электродинамическую модель, в которой подложка считается однородной. В этом частном случае существует аналитическое определение функций $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ по измеренным при определенном угле падения (θ) эллисометрическим углам, или отражательным ($R(\theta, \lambda)$) и пропускательным ($T(\theta, \lambda)$) способностям [10]

$$\begin{aligned} n(\lambda) &= \sqrt{\sin^2 \theta + \left[(1 + \sqrt{\rho}) (1 - \sqrt{\rho})^{-1} \cos \theta \right]^2}, \\ k(\lambda) &= -\sqrt{n^2(\lambda) - \sin^2 \theta} \left(4\pi \lambda^{-1} n(\lambda) D \right)^{-1} \ln \left\{ [R(\theta, \lambda) - \rho] [T(\theta, \lambda) \rho]^{-1} \right\}, \\ \rho &= -0.5F - \sqrt{0.25F^2 - R(\theta, \lambda)[2 - R(\theta, \lambda)]^{-1}}, \end{aligned}$$

$$F = \{ [R(\theta, \lambda) - T(\theta, \lambda) - 1] [R(\theta, \lambda) + T(\theta, \lambda) - 1] - 2 \} [2 - R(\theta, \lambda)]^{-1}.$$

В настоящем сообщении основные оптические характеристики кремниевых пластин КДБ-12 определены методами спектрофотометрии отражения и пропускания. Это позволило сравнить их величины с соответствующими величинами оптических характеристик чистого кремния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве образцов использовались пластины кремния КДБ-12 ($N = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\rho = 12 \text{ }\Omega \text{ см}$) ориентации $\langle 100 \rangle$ диаметром 100 мм, полученные по методу Чохральского. Обе поверхности пластин подвергали физико-химической обработке. Толщина пластин $D = 0.047 \text{ см}$. На спектрофотометре PHOTON RT (EssentOptics, Belarus) измеряли их отражательные (R_s, R_p) и пропускательные (T_s, T_p) способности s и p поляризованного света при углах падения (θ), равных 10° (рис. 1), 40° и 70° в спектральной области от 200 нм (6.2 эВ) до 1600 нм (0.78 эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены экспериментальные спектры отражательных и пропускательных способностей пластины КДБ-12 для s поляризованного света, измеренные при угле падения 10° . Край полос собственного поглощения полупроводника приходится на длину волны 947 нм (1.316 эВ).

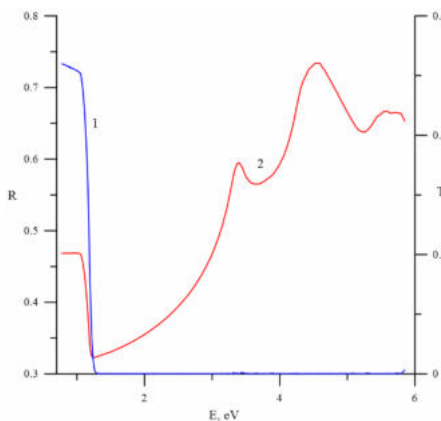


Рис. 1. Пропускательные (1) и отражательные (2) способности пластины КДБ-12

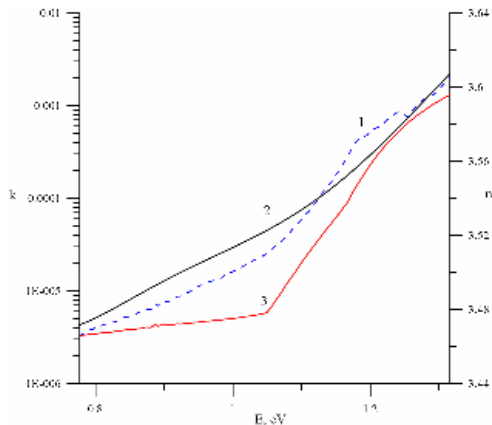


Рис. 2. Показатели преломления (1, 2) и поглощения (3) пластины КДБ-12 (1, 3) и кремния (2) [1]

Для расчетов спектров показателей преломления и поглощения в области $E < 1.32 \text{ эВ}$ (рис. 2) использовали формулы (3). Заметное отличие кривых 1 и 2 наблюдается в области $0.78 \text{ эВ} < E < 1.25 \text{ эВ}$. В этой области чистый кремний считается прозрачным материалом [1].

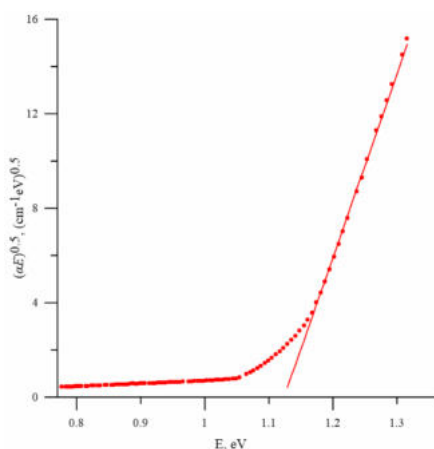


Рис. 3. Определение величины E_g с помощью интерполяции Тауца

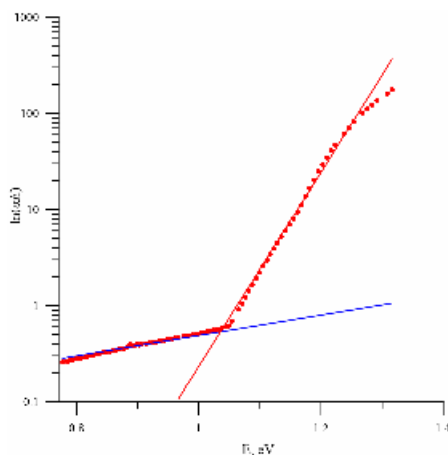


Рис. 4. Определение величин E_g и E_u пластин КДБ-12

Для определения ширины запрещенной зоны исследуемого полупроводника по (1) с использованием спектра k рассчитывали спектр α в см^{-1} . Методика определения E_g из работы [3] основана на выборе такого показателя m в формуле $(\alpha \cdot E)^m$, чтобы на экспериментальной зависимости получить наиболее длинный линейный участок. На рисунке 3 приведена функция Тауца для $m = 0.5$. В таком случае поглощение света приводит к непрямым электронным переходам из валентной зоны в зону проводимости.

Интерполяция участка Тауца на экспериментальной зависимости $(\alpha \cdot E)^{0.5}$ линейной функцией $B(E - E_g)$ позволяет получить общепринятую для кристаллического кремния величину $E_g = 1.12 \text{ eV}$. На экспериментальной зависимости $\ln[\alpha(E)]$ (рис. 4) можно выделить два линейных участка, интерполяция которых функцией (2) позволяет получить $E_{g1} = 1.12 \text{ eV}$, $E_{u1} = 0.42 \text{ eV}$ и $E_{g2} = 1.06 \text{ eV}$, $E_{u2} = 0.04 \text{ eV}$. Мы предполагаем, что параметры E_{g1} и E_{u1} относятся к кристаллическому кремнию, а параметры E_{g2} и E_{u2} характеризуют КДБ-12.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее полученные формулы для отражательной и пропускательной способности плоскопараллельной однородной пластины позволяют аналитически определить показатели преломления и поглощения полупроводниковой пластины с ультратонкими поверхностными слоями в области края полос собственного поглощения. Уменьшение величины запрещенной зоны при легировании бором обусловлено расположением акцепторных уровней примеси в запрещенной зоне кремния около потолка валентной зоны. Уменьшение энергии Урбаха при легировании кремния бором может быть вызвано дефектами кристаллической решетки кремния при внедрении бора.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «1.15 Фотоника и электроника для инноваций».

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Palik, E.D. Handbook of Optical Constants of Solids / E.D. Palik. - Academic press, 1985. - 1086 p.
2. Green, M. A. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K / M. A. Green, M. J. Keevers //Progress in Photovoltaics: Research and applications. - 1995. - Т. 3. - №. 3. - С. 189–192.
3. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu //physica status solidi (b). - 1966. - Т. 15. - №. 2. - С. 627–637.
4. Upconversion luminescence from sol-gel-derived erbium-and ytterbium-doped BaTiO₃ film structures and the target form / N. V. Gaponenko [et al.] //Photonics. - MDPI, 2023. - Т. 10. - №. 4. - С. 359.
5. Спектральная эллипсометрия как метод изучения влияния быстрой термообработки кремниевых пластин на их оптические характеристики / В. А. Солодуха [и др.] // Приборы и методы измерений. - 2022. - Т. 13. - №. 3. - С. 199–207.
6. Variation of the silicon optical parameters after rapid heat treatment / В. М. Анищик [и др.] // Журнал Белорусского государственного университета. Физика. - 2021. - №. 3. - С. 81–85.
7. Солодуха, В. А. Измерение глубины нарушенного слоя на поверхности кремниевых пластин методом оже-спектроскопии / В. А. Солодуха, А. И. Белоус, Г. Г. Чигирь // Наука и техника. - 2016. - №. 4. - С. 329–334.
8. Влияние быстрой термообработки на оптические параметры кремния / В. А. Солодуха [и др.] // Современные информационные и электронные технологии. - 2017. - Т. 1, № 18. - С. 73.
9. Твердофазная рекристаллизация механически нарушенного слоя кремния при быстрой термообработке / В. А. Пилипенко [и др.] // Доклады национальной академии наук Беларуси. - 2018. - Т. 62. - №. 3. - С. 347–352.
10. Spectrophotometry of Layers on Plane Parallel Substrates / Sotsky A. B. [et al.] //Optics and Spectroscopy. - 2020. - Т. 128. - С. 1155–1166.

ФОТОДЕТЕКТОР НА ОСНОВЕ ТИОИОДИДА ВИСМУТА

Е. А. Стрельцов¹, А. И. Кулак², А. В. Мазаник^{3,4}, И. А. Свито⁴

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

²⁾ Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Сурганова 9/1, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: kulak@igic.bas-net.by

³⁾ Институт энергетики НАН Беларуси, Академическая 15/2, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: mazanikalexander@gmail.com

⁴⁾ Белорусский государственный университет, физический факультет,
пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Ivansvito184@gmail.com

Предложен фотоэлектрохимический детектор на основе тииодида висмута BiSI, имеющего ширину запрещенной зоны $E_g=1,59$ эВ (прямые оптические переходы). Тииодид висмута был синтезирован одностадийным методом химического осаждения на подложки, покрытые проводящим слоем FTO. Структура пленок BiSI представляет совокупность случайно ориентированных игольчатых монокристаллов. Зарождение и рост игольчатых монокристаллов BiSI из единственного центра и, соответственно, отсутствие межкристаллитных границ обеспечивает высокую квантовую эффективность фототока – до 52 % на длине волны 400 нм, что соответствует ампер-

ваттной чувствительности 0,16 А/Вт. Фотодетекторы обладают высокой удельной обнаружительной способностью – $3,4 \cdot 10^{11}$ см·Гц^{1/2}/Вт. В водных электролитах, содержащих S²⁻ и Γ анионы, фотодетекторы характеризуются высокой временной стабильностью фототока и циклируемостью (тысячи циклов) при воздействии видимым светом.

Ключевые слова: BiSI; химическое осаждение; фотоэлектрохимический детектор..

PHOTODETECTOR BASED ON BISMUTH THIOIODIDE

E. A. Streltsov¹, A. I. Kulak², A. V. Mazanik^{3,4}, I. A. Svito⁴

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

²⁾ Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Surganov St. 9/1, 220072 Minsk, Republic of Belarus

³⁾ Institute of Power Engineering, National Academy of Sciences of Belarus, Akademicheskaya St. 15/2, 220072 Minsk, Republic of Belarus

⁴⁾ Belarusian State University, Faculty of Physics, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: E. A. Streltsov (streltea@bsu.by)

We suggest a photoelectrochemical detector based on semiconductor bismuth thioiodide BiSI with the band gap energy $E_g = 1.59$ eV (direct optical transitions). The bismuth thioiodide was synthesized by the one-stage chemical bath deposition method on a conductive FTO glass. The structure of BiSI film represents randomly oriented needle-like single crystals. The nucleation and growth of needle-like BiSI single crystals from a single center and the absence of inter-crystallite boundaries provides a high external quantum efficiency of photocurrent up to 52 % at 400 nm, which corresponds to ampere-watt responsivity of 0.16 A/W. BiSI photodetector possesses a high specific detectivity of $3.4 \cdot 10^{11}$ cm·Hz^{1/2}/W. In aqueous electrolyte containing both S²⁻ and Γ anions, the photodetector is characterized by a high temporal stability of photocurrent and cyclability (thousands of cycles) under visible light illumination.

Key words: BiSI; chemical bath deposition; photoelectrochemical photodetector.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается повышенный интерес к полупроводниковым соединениям висмута, что связано с простотой их синтеза, возможностью варьировать в широких пределах ширину запрещенной зоны посредством изменения их состава, а также получать тонкие пленки и наноструктуры (нанокристаллы, нанопроволоки, наностержни, нанотрубки, нанослои и т.д.). Кроме того, эти соединения обладают высоким светопоглощением, что делает их перспективными для создания фотодетекторов, и нетоксичны. Как элемент с большим порядковым номером ($Z = 83$), висмут эффективно поглощает рентгеновские и гамма-кванты, что открывает перспективы создания соответствующих детекторов [1].

Недавно было сообщено о создании первого фотодетектора на основе пленок тииодида висмута BiSI [2]. Имея ширину запрещенной зоны $E_g = 1,6$ эВ (прямые оптические переходы), этот полупроводник хорошо поглощает свет видимого диапа-

зона (коэффициент поглощения $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ на длине волны 600 нм [3]. В настоящей работе представлен одностадийный метод химического осаждения BiSI, позволяющий получать иглообразные монокристаллы непосредственно на проводящих подложках. Изготовленный фотоэлектрохимический детектор на основе BiSI обладает высокой fotocувствительностью в видимом диапазоне (0,16 А/Вт при 400 нм) и высокой удельной обнаружительной способностью ($3,4 \cdot 10^{11} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} / \text{Вт}$).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки BiSI осаждали на стекла, покрытые слоем FTO сопротивлением 8 Ом/□. Раствор для осаждения содержал 0,01 моль/л $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 0,1 моль/л тиомочевины, 0,015 моль/л KI и 0,1 моль/л HNO_3 . Кристаллы BiSI выращивали посредством погружения предварительно очищенной FTO подложки в раствор с выдерживанием в нем в течение 2 ч при 85 °С. В использованном растворе происходит связывание катионов Bi^{3+} в стабильные хелатные комплексы с тиомочевинной. В присутствии иодид-анионов в водном растворе комплекс разрушается и формируется труднорастворимый осадок BiSI. После осаждения образцы охлаждали, промывали водой и сушили на воздухе.

Морфологию поверхности пленок BiSI изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP (Zeiss, Германия). Микродифракционные электрограммы регистрировали на просвечивающем электронном микроскопе EM 912 (Zeiss, Германия).

Для регистрации спектральных зависимостей fotocувствительности использовали решеточный монохроматор (спектральная ширина щелей 1 нм) с галогеновой лампой в качестве источника полихроматического излучения и фильтрами для вырезания дифрагированного излучения высших порядков. Внешнюю квантовую эффективность фототока Y вычисляли по формуле $Y = (1240 \times j) / (I \times \lambda)$, где j – плотность фототока (мА/см^2), I – интенсивность падающего на образец излучения (мВт/см^2), λ – длина волны (нм). Спектры измеряли в водном электролите, содержащем 0,05 моль/л KI + + 0,05 моль/л Na_2S + 0,5 моль/л Na_2SO_4 , поскольку использование такого электролита обеспечивало высокую коррозионную стойкость фотоэлектрода (стабильность фототока в течение, по крайней мере, нескольких тысяч циклов при периодическом воздействии видимого света).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно сканирующей электронной микроскопии (рис. 1), полученные осадки сформированы игольчатыми кристаллитами длиной 10–12 мкм и диаметром 0,2–0,5 мкм. Как видно, кристаллиты растут на поверхности FTO в виде расходящихся лучей. Это связано с тем, что формирование зародышей BiSI на инородной поверхности (FTO) требует дополнительной энергии, что способствует последующему зарождению и росту кристаллитов на уже существующих центрах.

Анализ литературы показывает, что описанная игольчатая структура является характерной особенностью BiSI, синтезированного различными методами. В частности, игольчатые кристаллиты наблюдались для BiSI, полученного гидротермальным методом из водного раствора, содержащего тиомочевину, йод и хлорид висмута [4].

Формирование одномерных кристаллитов связано с особенностями BiSI, который сформирован ленточными структурами $[(\text{BiSI})_n]_2$ вдоль направления [001], состоящими из двух цепей $(\text{BiSI})_n$, соединенных Bi-S связями.

Микродифракционная электронограмма (вставка на рис. 1) имеет квазиточечный вид, указывая на то, что индивидуальные иглы BiSI представляют собой монокристаллы либо содержат лишь ограниченное число монокристаллов.

Однофазный характер приготовленных осадков был подтвержден методами рентгенодифракционного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Малая ширина дифракционных рефлексов (около $0,25^\circ$) и пиков в спектрах КРС (около 10 см^{-1}) указывают на достаточно высокую степень структурного совершенства сформированных осадков.

Выявленная микроструктура осадка BiSI, в частности, ее несплошность (наличие промежутков между отдельными группами кристаллов) делает невозможным транспорт заряда исключительно через кристаллиты BiSI в плоскости, параллельной подложке. Иными словами, образование одномерных кристаллитов (игольчатых структур) препятствует созданию планарного фотоприемника на основе BiSI. В то же время, малое число межкристаллитных границ минимизирует рекомбинацию неравновесных носителей заряда. Проблема создания второго контакта к каждому игольчатому кристаллу может быть решена погружением FTO/BiSI в раствор электролита. В этом случае BiSI действует как полупроводниковый электрод, и при падении света из области собственного поглощения происходят фотоэлектрохимические процессы на границе с электролитом. Наличие ярко выраженной фотоэлектрохимической активности BiSI как в неводных [5–7], так и в водных растворах [8] открывает возможность создания на их основе фотоэлектрохимических сенсоров, чувствительных к видимому свету.

Сформированные электроды BiSI генерируют анодный фототок в использованном электролите. Его возникновение обусловлено разделением фотогенерированных носителей заряда электрическим полем, существующим на границе «полупроводник-электролит». Спектральная зависимость внешней квантовой эффективности показана на рисунке 2.

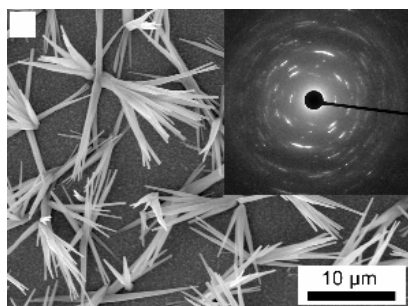


Рис. 1. Электронномикроскопическое изображение и микродифракционная электронограмма (на вставке) осадка BiSI

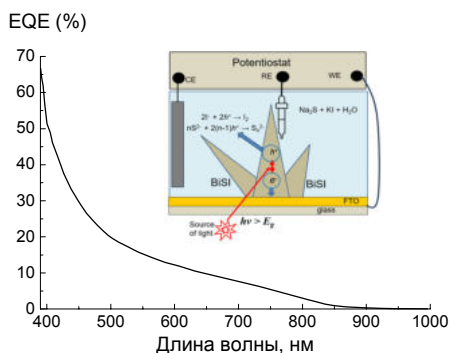


Рис. 2. Спектр внешней квантовой эффективности для электрода BiSI.
На вставке – схема возникновения фототока

Несмотря на то, что проводящая нефоточувствительная FTO подложка лишь частично покрыта кристаллами BiSI, внешняя квантовая эффективность весьма высока – 52 % при 400 нм, что соответствует ампер-ваттной чувствительности 0,16 А/Вт. Следует отметить, что полученные значения фоточувствительности превосходят значения, представленные для фотодетекторов на основе полупроводниковых соединений висмута [5, 9–14]. Как отмечалось выше, такая высокая эффективность фотоэлектрохимического процесса связана с монокристаллической (или близкой к ней) структурой кристаллитов, формирующих осадок, что приводит к малому количеству межкристаллитных границ, действующих как центры рекомбинации. Кроме того, если каждый отдельный игольчатый кристалл контактирует с электролитом, расстояние, которое необходимо преодолеть фотодыркам, чтобы достичь границы полупроводник/электролит, не превышает радиус игольчатого кристалла (несколько сотен нанометров), что делает несущественными рекомбинационные потери.

Наблюдаемый вид спектральной зависимости (монотонный рост квантовой эффективности с уменьшением длины волны) определяется двумя факторами. Во-первых, уменьшение длины волны приводит к увеличению поглощения света в слое BiSI. Во-вторых, при уменьшении длины волны область генерации фотозарядов смещается к границе FTO/BiSI, где напряженность электрического поля, заставляющего дырки двигаться в электролит, максимальна [15].

BiSI электроды демонстрируют высокую удельную обнаружительную способность равную $D^* = 3.4 \cdot 10^{11}$ см·Гц^{1/2}/Вт. Рассчитанное значение D^* существенно превышает соответствующие значения для фотоэлектрохимических детекторов на основе полупроводниковых соединений висмута ($3,75 \cdot 10^8$ см·Гц^{1/2}/Вт для Bi₂S₃ [11], $2,34 \cdot 10^{10}$ см·Гц^{1/2}/Вт для Bi₂O₂S [9]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осадки BiSI с игольчатой структурой были выращены на поверхности FTO стекол посредством одностадийного химического осаждения из водного раствора, содержащего Bi(NO₃)₃, тиомочевину, KI и HNO₃. Рентгенодифракционный анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света демонстрируют однофазный характер осадков. Электронная микродифракция позволяет утверждать, что сформированные игольчатые кристаллы представляют собой монокристаллы или, по крайней мере, содержат ограниченное число зерен. Малая ширина линий в спектрах КРС указывает на высокое структурное совершенство кристаллитов.

Малое число межкристаллитных границ в полученных осадках позволяет рассматривать их как ансамбль монокристаллических электродов с высокой внешней квантовой эффективностью фототока. В результате внешняя квантовая эффективность достигает десятков процентов при освещении видимым светом, что соответствует ампер-ваттной чувствительности 0,16 А/Вт на длине волны 400 нм. Удельная обнаружительная способность фотоэлектродов BiSI составляет $3,4 \cdot 10^{11}$ см·Гц^{1/2}/Вт. В водных растворах, содержащих S²⁻ и I⁻ анионы, фотоэлектроды характеризуются высокой временной стабильностью фототока и циклируемостью (тысячи циклов) при воздействии видимым светом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Influence of solvothermal synthesis conditions in BiSI nanostructures for application in ionizing radiation detectors / I. Aguiar [et al.] // Mater. Res. Express. –2016. – Vol. 3. – P. 025012 (1–8).

2. Bismuth sulfoiodide (BiSI) nanorods: synthesis, characterization, and photodetector application / K. Mistewicz [et al.] // *Sci. Reports.* – 2023. – Vol. 13. – Article number 8800.
3. Madelung, O. *Semiconductors: Data Handbook* / O. Madelung. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. – 691 p.
4. A facile and clean synthesis of pure bismuth sulfide iodide crystals / X. Su [et al.] // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 51. – P. 1864–1868.
5. Hahn, N. BiSI micro-rod thin films: efficient solar absorber electrodes? // N.T. Hahn, J.L. Self, C.B. Mullins // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 3. – P. 1571–1576.
6. Bismuth sulfide nanoflakes and nanorods as high performance photodetectors and photoelectrochemical cells / J. Chao [et al.] // *Solid State Sci.* – 2016. – Vol. 61. – P. 51–57.
7. Kunioku, H. Low-temperature synthesis of bismuth chalcogenides: candidate photovoltaic materials with easily, continuously controllable band gap / H. Kunioku, M. Higashi, R. Abe // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – Article number 32664.
8. Synthesis and photoelectrochemical properties of bismuth thioiodide / M.E. Kazyrevich [et al.] // *Proc. Natl. Acad. Sci. Belarus, Chem. Ser.* – 2019. – Vol. 54. – P. 413–418.
9. High-performance broadband photoelectrochemical photodetectors based on ultrathin Bi₂O₂S nanosheets / X. Yang [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2022. – Vol. 14. – P. 7175–7183.
10. Band-edge tuning in self-assembled layers of Bi₂S₃ nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO₂ / L.M. Peter [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – P. 8378–8381.
11. Facile fabrication and characterization of two-dimensional bismuth(III) sulfide nanosheets for high-performance photodetector applications under ambient conditions / W. Huang [et al.] // *Nanoscale.* – 2018. – Vol. 10. – P. 2404–2412.
12. A robust photoelectrochemical photodetectors based on the self-healing properties of Bi₂O₂S nanoplates / K. Wang [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – Vol. 565. – P. 150444 (1–9).
13. Solution processed growth and photoelectrochemistry of Bi₂S₃ nanorods thin film / S.A. Patil [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2017. – Vol. 332. – P. 174–181.
14. Suarez, R. Photoelectrochemical behavior of Bi₂S₃ nanoclusters and nanostructured thin films / R. Suarez, P. Nair, P. Kamat // *Langmuir.* – 1998. – Vol. 14. – P. 3236–3241.
15. Bisquert, J. Modelling the electric potential distribution in the dark in nanoporous semiconductor electrodes / J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago // *J. Solid State Electrochem.* – 1999. – Vol. 3. – P. 337–347.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СМАЧИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА НАНОМЕТРОВЫХ ПЛЕНОК СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ

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*

Исследовано влияние морфологии поверхности на смачивающие свойства нанометровых пленок алюминия и бинарных сплавов Al–Me (Me = Mn, Fe, Ni) на стеклянных подложках методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и покоящейся капли. Пленки синтезированы методом осаждения при ассистировании собственными ионами при ускоряющем напряжении $U = 3$ кВ. Путем измерения набора дискретных параметров шероховатости, дополненных параметрами-безразмерными комплексами и параметром-функцией плотности вероятности высот выступов/впадин нанорельефа поверхности были определены общие закономерности

структурно-морфологических особенностей покрытий. В рамках модели бигауссовой поверхности установлена роль топографических характеристик при управлении смачиванием пленок. Обсуждены механизмы гомогенного (режим Дерягина–Венцеля), гетерогенного (режим Касси–Бакстера) и смешанного (гибридный режим Касси–Венцеля) смачивания пленок дистиллированной водой с краевыми углами контакта в интервале 70° – 80° .

Ключевые слова: ионно-ассистированное осаждение; сканирующая зондовая микроскопия; бигауссовая поверхность; смачиваемость; сплавы Al–Fe.

SURFACE MORPHOLOGY AND WETTING PROPERTIES OF NANOMETER-THICK FILMS OF ALUMINUM ALLOYS AFTER ION-ASSISTED DEPOSITION

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)

The influence of surface morphology on wetting properties of nanometer-thick films of aluminium and Al–Me (Me = Mn; Fe, Ni) alloys on glass substrates has been investigated by scanning probe microscopy (SPM) and sessile drop method. The films were synthesized by ion-assisted deposition at accelerating voltage $U = 3$ kV. By measuring a set of discrete roughness parameters, supplemented with dimensionless parameter complexes and a parameter-function of the probability density function of heights of protrusions/depressions of the nanorelief surface, the general patterns of structural and morphological features of the coatings were determined. The role of topographic characteristics in controlling film wetting was established within the framework of the bi-Gaussian surface model. The mechanisms of homogeneous (Deryagin–Venzel mode), heterogeneous (Cassie–Baxter mode), and mixed (hybrid Cassie–Venzel mode) wetting of films with distilled water with edge contact angles in the range of 70° – 80° have been discussed.

Key words: ion-assisted deposition; scanning probe microscopy; bi-Gaussian surface; wettability; Al–Fe alloys.

ВВЕДЕНИЕ

Формирование и изучение свойств тонкопленочных наноструктур, осажденных на диэлектрические подложки ионно-лучевыми методами, представляют особый интерес при создании материалов для нано-, микро- и оптоэлектроники, а также фотоэнергетики. В последнее время ионно-лучевая модификация широко используется для синтеза пленок из алюминиевых сплавов [1], свойства которых зависят как от метода осаждения, природы подложки, так и химического состава, и морфологии поверхности. В связи с этим одним из актуальных направлений исследований является разработка научных основ инженерии поверхности покрытий на основе алюминия, включая оптические пленки, что позволит управлять характеристиками поверхности материалов и, следовательно, их физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

Ранее в рамках профильного и топографического подходов для аналитического анализа СЗМ-изображений металлических пленок на стекле нами был предложен набор дискретных параметров шероховатости, дополненных безразмерными параметрами-комплексам и параметром-функцией плотности вероятности высот выступов/впадин нанорельефа поверхности [2], что позволило в том числе выявить влияние исходного рельефа подложки на параметры неоднородностей поверхности пленок. Были определены количественные соотношения, связывающие микрогеометрию поверхности пленок сплавов алюминия с условиями их осаждения, а также рассмотрено влияние начальных стадий роста покрытий на их морфологию. Позднее в работе [3] впервые была использована модель бигауссовой поверхности [4] при анализе структурообразования нанометровых пленок сплава Al-Fe на различных стадиях роста. Настоящая работа представляет продолжение изучения структурно-морфологических особенностей металлических пленок с использованием модели бигауссовой поверхности. Цель данного исследования состоит в том, чтобы изучить влияние морфологии поверхности на смачивающие свойства нанометровых пленок алюминия и сплавов Al-Me (Me = Mn; Fe, Ni) на стеклянных подложках, полученных методом осаждения при ассистировании собственными ионами (ОПАСИ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Металлические покрытия на подложках из силикатного стекла изготавливались с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы, в которой положительные ионы и нейтральная фракция генерируются из электродов. В качестве электродов были использованы образцы из Al (99,995%) и бинарных сплавов Al-2,1 ат.% Mn, Al-1,5 ат.% Fe и Al-1,4 ат.% Ni. Подробно метод ОПАСИ описан в [3]. Скорость «кристаллизации» (охлаждения каскадов атомных столкновений) была 10^{12} – 10^{13} К/с [3]. В режиме ионно-ассистированного осаждения при ускоряющем напряжении между источником и мишенью $U=3$ кВ время нанесения пленок составило 6 ч (сплавы Al-Fe и Al-Ni), 9,1 ч (сплав Al-Mn) и 10 ч (Al и сплав Al-Fe). Скорость осаждения металла была 0,1–0,2 нм/мин. Толщина пленок в среднем составила 50 нм (6 ч), 80 нм (9,1 ч) и 90 нм (10 ч).

Поверхностный нанорельеф пленок с помощью СЗМ исследовался на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-206 с зондами марки CSC-38 и управляющим программным обеспечением SurfaceScan. Изображения размером 20×20 мкм были обработаны в программах SurfaceXplorer и SurfaceView (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Набор из 10 дискретных параметров шероховатости включал амплитудные параметры (R_a , R_q , R_{sk} , R_{ku} , R_{10z} , R_v , R_t , R_z) и шаговые параметры (S_m и S). Дополнительно в рамках методологии, изложенной в [2, 3], был вычислен ряд дискретных параметров – безразмерных комплексов: параметр относительного расположения средней линии по высоте шероховатого слоя $\mu = R_v/R_t$, параметр соотношения шаговых параметров $\psi = S/S_m$, характеризующий ширину спектра профиля, и гибридный параметр $k = R_{10z}/S$, описывающий форму неровностей профиля нанорельефа. Погрешность измерения дискретных параметров шероховатости составила 5–15%. Статистическая обработка поверхностного рельефа пленок включала аппроксимацию графиков функции плотности вероятности ординат (высот выступов/впадин) профиля $f(z)$ функцией Гаусса, а также составной негауссовой функцией – двойной функцией Гаусса с общим центральным значением. Для определения равновесного краевого угла смачивания (РКУС) использовали метод покоящейся капли. При измерении

смачиваемости пленок объем капли дистиллированной воды был 9,3 мкл, время стабилизации – 60 с. Погрешность измерения θ не превышала 5 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В режиме ионно-ассистированного осаждения Al и сплавов Al–Me формируются тонкопленочные наноструктуры с развитым микрорельефом. В рельефе покрытий отсутствуют доминирующие периодические структуры одного масштаба. Аналитический анализ СЗМ-изображений субмикронной конусообразной морфологии системы металлическая пленка/стекло позволил определить поперечные и продольные характеристики геометрии поверхности пленок, включая параметры-безразмерные комплексы, представленные в табл. Наблюдается рост шероховатости пленок при увеличении времени осаждения, достигающей следующих максимальных значений: $R_a = 38,52$ нм и $R_q = 58,33$ нм для пленки толщиной 90 нм из сплава Al–Fe. Вид выборочного линейного уравнения регрессии $R_q = 1,25R_a + 1,56$ (коэффициент корреляции COD (R^2) = 1,0) отличается от известного соотношения для гауссовской случайной поверхности наличием свободного члена.

Ненулевые значения асимметричности R_{sk} и то, что островершинность R_{ku} рельефа пленок выше трех, также свидетельствуют о том, что поверхность пленок отклоняется от гауссовой поверхности с симметричным распределением высот/впадин ($R_{sk} = 0$, $R_{ku} = 3$). Обнаружено, что численные значения коэффициента эксцесса R_{ku} и коэффициента асимметрии R_{sk} удовлетворительно аппроксимируются линейной зависимостью вида $y = ax + b$ с коэффициентом корреляции COD (R^2) = 0,79, где коэффициенты $a = 8,25 \pm 1,15$ и $b = 1,94 \pm 0,56$. Профиль поверхности пленки толщиной 50 нм из сплава Al–Ni с отрицательным коэффициентом асимметрии ($R_{sk} = -0,80$) имеет глубокие впадины в сравнительно гладких плато ($R_a = 17,09$ нм), в то время как частотные распределения высот/впадин остальных образцов характеризуются положительной асимметрией, т.е. высокими неровностями при неглубоких впадинах. Параметр островершинности пленок R_{ku} изменяется в интервале от 7 до 16 и, следовательно, частотные распределения имеют острый пик из-за наибольшего сосредоточения структурных элементов вблизи средней линии профиля. Таким образом, можно заключить, что процесс формирования остроконечных выступов в режиме ионно-ассистированного осаждения преобладает над сглаживанием крупных пиков, приводя к формированию субмикронной конусообразной морфологии с преобладанием выступов (пиков) относительно небольшой высоты.

Значения параметров, описывающих морфологию, шероховатость и смачиваемость стеклянной подложки и пленок алюминия и сплавов Al–Me, осажденных на стекло

Образец	t , ч	R_a , нм	R_q/R_a	R_{sk}	R_{ku}	μ	ψ	$k, 10^{-2}$	σ_1/σ_2	σ	$\theta, ^\circ$
Стекло	–	0,17	1,29	–0,40	4,03	0,63	1,23	0,04	2,86	0,17	22,0
Al	10,0	31,51	1,63	1,72	10,11	0,42	1,23	2,14	1,88	22,0	73,20
Al–Mn	9,1	23,87	1,67	2,76	15,64	0,38	1,27	3,19	1,46	15,95	74,40
Al–Fe	6,0	23,42	1,58	2,27	12,28	0,39	2,23	1,73	2,52	19,05	78,20
Al–Fe	10,0	38,52	1,51	2,07	11,45	0,44	1,33	3,60	1,14	34,82	81,90
Al–Ni	6,0	17,09	1,80	–0,80	7,35	0,41	1,28	2,13	2,08	15,77	81,30

Из определенных в работе комплексных параметров шероховатости параметр μ , равный отношению наибольшей глубины впадины профиля к его общей высоте, позволяет оценить расположение средней линии профиля относительно высоты шероховатого поверхностного слоя, в котором происходит изменение рельефа поверхности. Получено, что для пленок Al и сплавов Al–Me значения $\mu < 0,5$. Это соответствует поверхности с расположением материала преимущественно в нижних участках шероховатого слоя и редкими высокими выступами в отличие от случая симметричного профиля, когда $\mu \rightarrow 0,5$. Обозначенные особенности экспериментальных профилей хорошо согласуются с численными значениями параметра асимметричности R_{sk} , см. табл.

Представляет интерес сравнение измеренных значений безразмерного комплексного параметра ψ для пленок и стеклянной подложки. Выявлено влияние исходного рельефа стекла-подложки на продольные параметры структурных неоднородностей поверхности пленок. Расхождение между значениями этого параметра в случае легирования алюминия зависит от времени осаждения покрытий и указывает на взаимосвязь шаговых параметров шероховатости. Максимальное значение параметра ψ равное 2,23 обнаружено у пленки толщиной 50 нм из сплава Al–Fe: величина параметра в 1,8 раз выше, чем ψ алюминиевой пленки и подложки из стекла ($\psi = 1,23$).

Найдено, что гибридный параметр k , связывающий пространственную неоднородность и форму нанорельефа, в общем случае нелинейно и немонотонно изменяется в зависимости от шероховатости пленок. Для сплавов отмечается общая закономерность увеличения k с ростом толщины пленки, что, по-видимому, связано с присутствием частиц микрокапельной фракции на поверхности покрытия [2, 3], размер и плотность которых зависят от времени осаждения. Наибольшие значения определены для пленок сплавов толщиной 80 нм ($3,19 \cdot 10^{-2}$, сплав Al–Mn) и 90 нм ($3,60 \cdot 10^{-2}$, сплав Al–Fe) при том, что соответствующие амплитудные значения их шероховатости напротив различаются в 1,6 раз. Наименьшая величина параметра k определена у пленки толщиной 50 нм из сплава Al–Fe, характеризующейся максимальным значением параметра ψ , что объясняется относительно большим средним шагом микронеровностей по вершинам выступов S при малой толщине покрытия.

Установлено, что при изменении состава сплавов Al–Me, а также в зависимости от условий ионно-ассистированного осаждения степень гидрофильности пленок изменяется. Нанесение покрытия в потенциальном режиме значительно понижает степень гидрофильности поверхности стеклянной подложки ($\theta = 22,0^\circ$). Однако для пленок толщиной 50 нм (сплав Al–Fe) и 80 нм (сплав Al–Mn) сглаживание рельефа при легировании алюминия марганцем и железом не изменяет РКУС в пределах погрешности измерений, см. табл., в то время как в случае легирования никелем смачиваемость ухудшается и θ возрастает на 11 % для пленки толщиной 50 нм до $81,30^\circ$. Рост времени осаждения покрытия из сплава Al–Fe с 6 до 10 ч приводит к формированию пленки толщиной 90 нм с наибольшими значениями шероховатости, дисперсии ($\sigma = 34,82$) и РКУС, равным $81,90^\circ$.

Выполненный выше анализ амплитудных и комплексных параметров свидетельствует о том, что топография реальных рельефов пленок Al и его сплавов Al–Me отличается от нормальной (гауссовой) модели. Поэтому в работе применены модельные представления бигауссовой поверхности [4] для установления роли топографических характеристик при управлении смачивающими свойствами покрытий. В табл.

приведены полученные при аппроксимации $f(z)$ отношения дисперсий σ_1/σ_2 на левом и правом плечах распределения. В рамках указанного подхода поверхность пленок, полученных методом ОПАСИ, представляется в виде суперпозиции двух компонент рельефа, имеющих различные значения шероховатости. «Верхняя» гауссовая функция соответствует выступам, имеет повышенную шероховатость и усечена на некоторой высоте «нижней» гауссианой, описывающей равнинные участки. Возможность связать таким образом геометрические особенности нанорельефа пленок как с режимами осаждения, так и со смачиваемостью их поверхности на различных стадиях роста впервые была продемонстрирована нами при исследовании нанометровых пленок сплава Al–Fe [3]. Например, степень смачивания пленок сплава Al–Fe толщиной 50 нм (ψ максимально, k минимально, $R_a = 23$ нм) можно объяснить, рассматривая характеристики верхней гауссовой компоненты: в процессе ионно-ассистированного осаждения с увеличением среднего шага местных выступов расстояние между вершинами и продольные размеры пиков растут, а высота снижается. Поскольку в беспотенциальном режиме пленки сплава толщиной 25 и 50 нм, имея R_a в среднем 22 нм, характеризуются меньшим на 50 % углом РКУС ($\theta = 52^\circ$) [3], скачкообразный рост степени гидрофобности пленки сплава Al–Fe после облучения собственными ионами, по-видимому, обусловлен увеличением размеров и, следовательно, площади участков нанорельефа, не заполненных водой.

Таким образом, получено, что гидрофильное поведение пленок из Al толщиной 90 нм, а также пленок сплавов Al–Me толщиной 50–80 нм описывается гомогенным режимом смачивания Дерягина–Венцеля. Верхняя и нижняя компоненты рельефа (распределение высот шероховатости для каждой является гауссовым) находятся в состоянии Венцеля и смачиваются водой. Обнаружен морфологический переход к гауссовой поверхности при достижении пленкой сплава Al–Fe толщины 90 нм. При возрастании амплитуды шероховатости рельефа степень отклонения частотного распределения высот/впадин неровностей от нормального становится минимальной ($\sigma_1/\sigma_2 = 1,14$). Гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности сохраняется: площадь контакта капли воды с поверхностью пленки и, следовательно, краевой угол смачивания практически не изменяются по сравнению с пленкой толщиной 50 нм, так как θ увеличивается всего на 5 %. Это позволяет сделать вывод, что нижняя компонента рельефа поверхности пленки сплава находится в метастабильном состоянии Касси, и ее неровности служат ловушками для воздуха. Верхняя компонента рельефа поверхности, наоборот, находится в состоянии Венцеля, и, следовательно, конусообразные вершины смачиваются водой. Это приводит к смешанному смачиванию – гибридно-му состоянию Касси–Венцеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены морфологические особенности и поведение смачивания пленок Al и его сплавов Al–Me на диэлектрической подложке из стекла. Структура поверхности системы пленка/стекло изучена в нанометровом масштабе методом СЗМ. Для обеспечения высокой точности аппроксимации моделирование шероховатых негауссовых поверхностей выполнено с помощью двойной функции Гаусса. При определении смачиваемости образцов применена методика измерения РКУС. Установлено, что субмикронная конусообразная морфология и смачивающие свойства пленок толщиной менее 100 нм тесно связаны. Описание покрытий в рамках модели бигауссовой поверхности позволило выявить общие закономерности формирования элементов

наноструктуры пленок и их влияние на гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности, а также режимы смачивания.

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. Шугуров, А.Р. Механизмы возникновения напряжений в тонких пленках и покрытиях / А. Р. Шугуров, А. В. Панин // Журн. тех. физики. – 2020. – Т. 90, № 12. – Р. 1971–1994.
2. 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. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2023. - № 3. – С. 23–39.
3. Ташлыкова-Бушкевич И. И. Формирование субмикронной конусообразной морфологии поверхности нанометровых пленок сплава Al-Fe при различных условиях ионно-ассистированного осаждения на стекло / И. И. Ташлыкова-Бушкевич // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2024. – № 3. – С. 88–104.
4. Hu, S. Bi-Gaussian stratified wetting model on rough surfaces / S. Hu [et al.] // Langmuir. – 2019. – Vol. 35, № 17. – Р. 5967–5974.

ПАССИВАЦИЯ АКТИВНЫХ СТРУКТУР ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ НА АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ ИЗ СОБСТВЕННЫХ ОКСИДОВ

Е. В. Телеш

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

Изучено влияние процесса нанесения пассивирующих слоев из собственного оксида арсенида галлия, полученных реактивным ионно-лучевым распылением, на параметры полевых транзисторов с барьером Шоттки. Формирование вторичного плазменного разряда в пространстве «мишень-подложка» сопровождается ионным облучением подложки, что вызывает радиационные повреждения поверхности GaAs и приводит к увеличению тока стока на 9 – 10 %. Крутизна транзисторов составила $\approx 4,4$ мА/В и практически не изменялась после пассивации. Ток утечки затвора при $U_{обр.} = 10$ В вырос со 100 до 500 нА. Увеличение токов стока и утечки свидетельствует о донорном характере радиационных дефектов. Использование бомбардировки растущей пленки собственного оксида ионами аргона с энергией около 1000 эВ и плотностью тока 50 мкА/см² привело к увеличению напряжения насыщения тока стока и уменьшению крутизны почти в два раза.

Ключевые слова: гетероструктуры собственный оксид/GaAs; реактивное ионно-лучевое распыление; ионная бомбардировка; полевые транзисторы с барьером Шоттки.

PASSIVATION OF ACTIVE STRUCTURES OF INTEGRATED CIRCUITS ON GALLIUM ARSENIDE USING COATINGS FROM NATIVE OXIDES

E. V. Telezh

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

Corresponding author: E. V. Telezh (etelesh@bsuir.by)

The effect of deposition of passivation layers of native gallium arsenide oxide obtained by reactive ion-beam sputtering on the parameters of field-effect transistors with a Schottky barrier was studied. Formation of a secondary plasma discharge in the target-substrate space is accompanied by ion irradiation of the substrate, which causes radiation damage to the GaAs surface and leads to an increase in the drain current by 9 – 10 %. The transistor slope was ≈ 4.4 mA/V and remained virtually unchanged after passivation. The gate leakage current at $U_{\text{rev}} = 10$ V increased from 100 to 500 nA. An increase in the drain and leakage currents indicates a donor nature of radiation defects. The use of bombardment of the growing native oxide film with argon ions with an energy of about 1000 eV and a current density of $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ led to an increase in the saturation voltage of the drain current and a decrease in slope by almost two times.

Key words: native oxide/GaAs heterostructures; reactive ion beam sputtering; ion bombardment; Schottky barrier field-effect transistors.

ВВЕДЕНИЕ

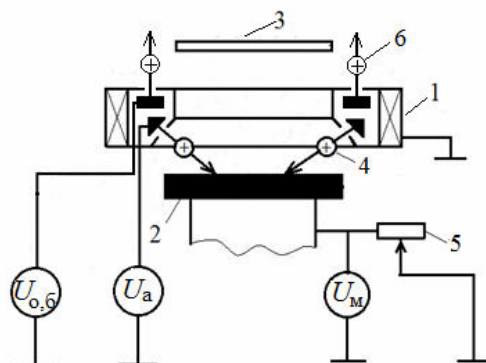
Важной технологической задачей является формирование гетероструктур «диэлектрик-арсенид галлия» различного функционального назначения. Пассивирующие слои служат для защиты поверхности активных структур от воздействия окружающей среды. Они должны иметь высокую адгезию к GaAs и низкие пористость и плотность заряда на границе раздела с полупроводником. Для решения этих проблем является перспективным использование ионных пучков для нанесения диэлектрических слоев, очистки поверхности слоев гетероструктур, управления характеристиками границ раздела. Это позволит значительно снизить температуру формирования слоев, улучшить качество, воспроизводимость характеристик, как самих слоев, так и границ раздела. Ранее были исследованы процессы формирования пассивации полевых транзисторов с барьером Шоттки (ПТБШ) с применением ионно-лучевого распыления диэлектрических мишеней [1] и мишени из кремния [2]. Весьма перспективным является применение собственного оксида арсенида галлия в качестве материала для пассивации и изоляции активных компонентов интегральных схем на GaAs [3]. Автором был разработан новый метод формирования собственного оксида арсенида галлия, заключающийся в распылении мишени из арсенида галлия ионами аргона и кислорода [4].

Задачей исследований являлось изучение влияния процесса нанесения пассивирующих слоев из собственного оксида арсенида галлия на параметры ПТБШ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

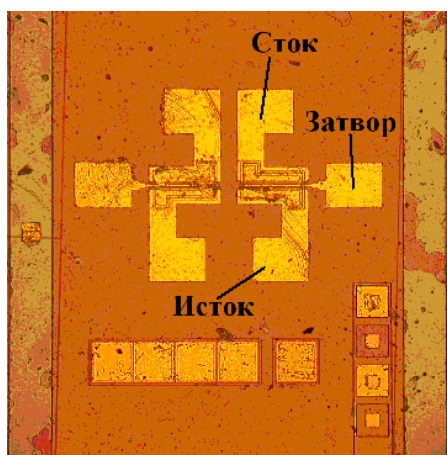
Формирование пассивирующих покрытий осуществляли на модернизированной установке вакуумного напыления УРМ 3.279.017. Вакуумный объем откачивался диффузионным насосом, что обеспечило получение остаточного вакуума $2,5 \cdot 10^{-3}$ Па. В качестве ионного источника использовался двухлучевой плазменный ускоритель с анодным слоем, который позволял формировать два независимых пучка ионов (рис. 1). Первый пучок предназначен для ионной очистки и бомбардировки, второй – для распыления мишени. Для создания положительного напряжения на мишени последняя заземлялась через переменный резистор. В качестве материала мишени использовался арсенид галлия АГЧТ-2 ТУ 48-4-276-73, рабочими газами являлись аргон высшей очистки и кислород.

Проведено нанесение пассивирующих слоев из оксидов GaAs на активные структуры, представляющие собой пару полевых транзисторов с барьером Шоттки (рис. 2, а).

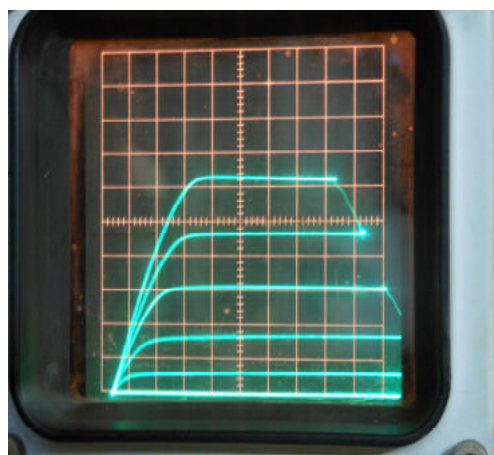


1 – ионный источник; 2 – мишень; 3 – подложка;
4, 6 – ионные пучки; 5 – резистор

Рис. 1. Схема проведения экспериментов по нанесению пассивирующих слоев



а



б

Рис. 2. Топология пары ПТБШ (а) и стоковые характеристики ПТБШ (б)

Формирование пассивирующих слоев из оксидов арсенида галлия осуществлялось при следующих технологических режимах: парциальное давление кислорода составляло $4 \cdot 10^{-2}$ Па, ускоряющее напряжение $U_a = 3,5$ кВ, ток разряда – 70 мА, напряжение на мишени $U_m = 80$ В, температура подложки – 313 К, толщина слоя ~ 300 нм. Перед нанесением пассивации поверхность GaAs очищалась от есте-

ственных оксидов путем травления в 10 %-м растворе соляной кислоты с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой. Перед пассивацией осуществлялась очистка ионами аргона с энергией 600–700 эВ и плотностью тока 100 мкА/см². Измерение характеристик полевых транзисторов на арсениде галлия до и после пассивации осуществлялось на характериографе TR-4805. Внешний вид типичных стоковых характеристик ПТБШ представлен на рисунке 2, б.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При распылении заземленной мишени энергия частиц (атомы и ионы распыленного материала, отраженные первичные положительные ионы) в области подложки находится в диапазоне нескольких десятков электронвольт. При наличии положительного потенциала на мишени энергия возрастает до величины порядка 150–300 эВ. Это связано с генерацией вторичного плазменного разряда в пространстве «мишень-подложка» и сопровождается интенсивным ионным облучением подложки, что вызывает радиационные повреждения поверхности GaAs. Наблюдалось увеличение тока стока I_c на 9–10 %, крутизна S составила $\approx 4,4$ мА/В и практически не изменялась (рис. 3, а).

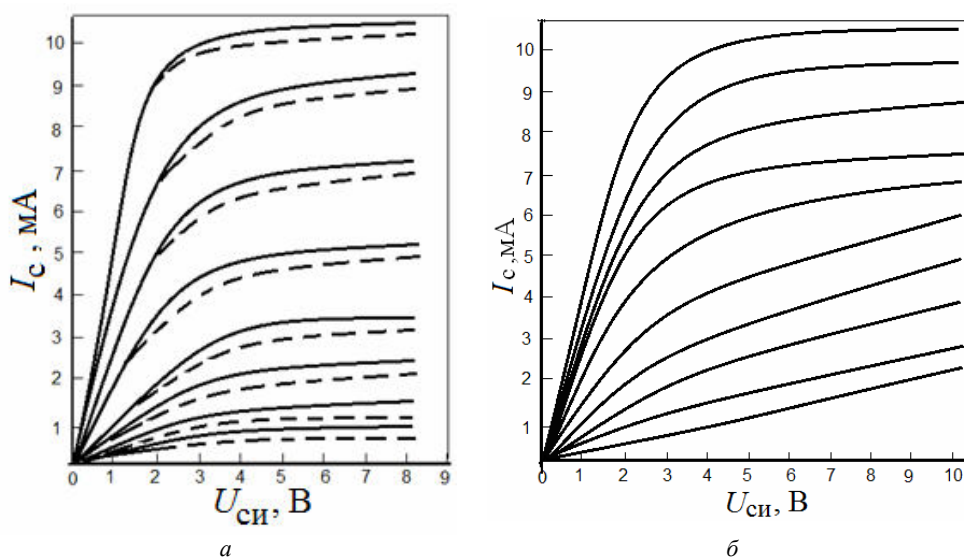


Рис. 3. Стоковые характеристики ПТБШ с пассивацией собственными оксидами GaAs:

а – до пассивации; б – после пассивации

Ток утечки затвора I_y при $U_{обр.} = 10$ В вырос со 100 до 500 нА. Увеличение I_c и I_y свидетельствует о донорном характере радиационных дефектов.

Для повышения плотности пассивирующего покрытия была использована ионная бомбардировка растущей пленки оксида. Энергия ионов аргона составляла около 1000 эВ, плотность тока – 50 мкА/см². Анализ стоковых характеристик показал, что после процесса пассивации произошло увеличение напряжения $U_{си}$ насыщения тока стока и уменьшение крутизны почти в два раза (рис. 3, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование в качестве материала диэлектрических слоев для пассивации активных структур интегральных схем на GaAs собственного оксида, полученного реактивным ионно-лучевым распылением мишени из арсенида галлия, является перспективным. Применение ионной бомбардировки конденсирующейся пленки оксида привело к резкому ухудшению параметров ПТБШ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Телеш, Е.В. Пассивация полевых транзисторов с барьером Шоттки на арсениде галлия с применением ионно-лучевого распыления диэлектрических мишеней / Е.В. Телеш // Электроника–инфо. – 2015. – №7 (121). – С. 59–62.
2. Телеш, Е.В. Формирование пассивирующих слоев для микроэлектронных устройств на GaAs реактивным ионно-лучевым распылением / Е.В. Телеш // IV Международная научная конференция «Проблемы взаимодействия излучения с веществом», посвященная 90-летию со дня рождения Б.В. Бокутя, 9–11 ноября 2016 г.: [материалы] в 2 частях. Ч. 2 / редкол.: С.А. Хахов (гл. ред.) [и др.]. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2016. – С. 155–159.
3. Лежава, Н.Г. Применение собственного оксида арсенида галлия для создания изоляции активных компонентов интегральных схем на GaAs / Н.Г. Лежава, А.П. Бибилашвили, А.Б. Герасимов // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – Вып. 2. – С. 63–66.
4. Приборы и технология на основе непланарного кремния / Л.В. Кожитов, Т.Т. Кондратенко, В.В. Крапухин, Т.Я. Кондратенко // Новые материалы. – М.: МИСиС, 2002. – С. 15–184.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТЕРМОЭДС К ДЕФОРМАЦИИ В ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРАХ

**М. Турсунов¹, А. Дехканов¹, Г. Абдурахманов¹, Г. Вохидова²,
В. Ксенович³, Д. Ташмухамедова⁴**

¹⁾ *Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, ул. Университетская, 4, 100174 Ташкент, Узбекистан, e-mail: muhridintursunov.1995@mail.ru*

²⁾ *НОУ Альфаком, пр. А. Темура, 3/1, 100017 Ташкент, Узбекистан*

³⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь*

⁴⁾ *Ташкентский государственный технический университет ул. Университетская, 2, 100094 Ташкент, Узбекистан*

Экспериментально показано, что в толстопленочном резисторе чувствительность к механической деформации у термоЭДС в ~ 20–120 раз выше, чем у электропроводности. При этом влияние температуры окружающей среды на термоЭДС незначительно и может быть доведено почти до уровня, характерного для металлических тензодатчиков.

Ключевые слова: коэффициент тензочувствительности; тензодатчик; диоксид рутения; растяжение и сжатие, прогиб.

STRAIN SENSITIVITY OF THERMOEMF IN THICK-FILM RESISTORS

M. Tursunov¹, A. Dekhkonov¹, G. Abdurakhmanov¹, G. Vokhidova²,
V. Ksenevich³, D. Tashmukhamedova⁴

¹⁾ National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Universitetskaya str., 4,
100174 Tashkent, Uzbekistan

²⁾ Alfakom Non-state Training Center, A. Temur av., 3/1, 100017, Tashkent, Uzbekistan

³⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

⁴⁾ Tashkent State Technical University named after Islom Karimov, Universitetskaya str., 2,
100094 Tashkent, Uzbekistan

Corresponding author: M. Tursunov (muhridintursunov.1995@mail.ru)

It has been experimentally shown that the strain sensitivity of thermoEMF of the thick-film resistor is ~ 20 –120 times higher than the strain sensitivity of the electrical conductivity. Influence of ambient temperature on thermoEMF can be as small as that of metal strain gauges.

Key words: gauge factor; strain gauge; ruthenium dioxide; tensile and compression; deflection.

ВВЕДЕНИЕ

Датчики деформации (тензодатчики) играют важную роль в робототехнике, приборостроении, медицине и во многих других отраслях науки и промышленности, например, при автоматизации различных технологических процессов [1–3]. Наибольшее распространение получили пьезорезистивные датчики, работа которых основана на изменении их сопротивления под действием механического воздействия (деформации). Исследованию пьезорезистивных свойств различных материалов посвящено большое число работ. Основные параметры таких датчиков приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные параметры пьезорезистивных тензодатчиков

Тип датчика	Диапазон сопротивления, Ом	Коэффициент тензочувствительности КТЧ	Температурный коэффициент сопротивления ТКР, 10^{-6} K^{-1}	Стабильность
Металлический	100–1000	2–5	5–10	Очень высокая
Полупроводниковый	1000–10000	150	90000	Низкая
Толстопленочный	100–10000	10–20	100–1000	Высокая

Такое сочетание параметров тензодатчиков не всегда удовлетворяет предъявляемым к ним требованиям. Поэтому продолжают поиски новых физических принципов работы тензодатчиков. Одним из вариантов является использование термоЭДС $U_T = S\Delta T$ в качестве информативного параметра. Здесь ΔT – перепад температур вдоль чувствительного элемента (между горячим и холодным концами), S – коэффициент термоЭДС (коэффициент Зеебека). Помимо создания датчиков температуры, измерения термоЭДС используются как чувствительный индикатор структурных

превращений в твердых телах, а также для обнаружения в них скрытых фазовых переходов. Однако в литературе не обнаружены сведения о возможности использования термоЭДС толсто пленочных резистивных элементов для измерения деформации. В то же время предыдущие наши исследования [4] показали, что влияние структурных изменений на термоЭДС толсто пленочных резисторов может быть существенно выше, чем на сопротивление. Поэтому целью настоящей работы было сравнительное исследование чувствительности термоЭДС и сопротивления толсто пленочных резисторов к механическим воздействиям (деформации).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

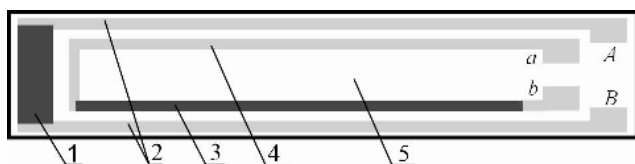


Рис. 1. Термоэлектрический толсто пленочный тензодатчик:
1 – нагреватель, 2 – электроды нагревателя,
3 – слой легированного стекла (ветвь термопары),
4 – металлический электрод термопары,
5 – керамическая подложка

Для изучения тензочувствительности термоЭДС толсто пленочных резисторов были изготовлены по стандартной толсто пленочной технологии [5] образцы (рис. 1), состоящие из нагревателя 1 с металлическими электродами 2, термопары (чувствительного элемента), состоящей из слоя легированного стекла 3 и металличе-

ского электрода 4, размещенных на керамической подложке 5 размерами $20 \times 4 \times 0,3$ мм на основе 96 % оксида алюминия. Металлические электроды 2 и 4 изготовлены из серебросодержащей электропроводящей пасты ПП-1 (ЭЛМА-Пасты, Зеленоград, Россия). Нагреватель 1 и ветвь термопары 3 изготовлены из силикатного стекла с различным содержанием оксидов (масс. %), которое затем было легировано RuO_2 . При измерениях использовались слои стекла 3 различных составов (таблица 2). Нагреватель также изготавливался из силикатного стекла состава, соответствующего чувствительному элементу № 3, но легированного 40 масс. % RuO_2 . Сопротивление нагревателя составляло 340 Ом, величины сопротивлений чувствительного элемента составов 1, 2 и 3 были 2199, 3646 и 166.6 Ом соответственно.

Таблица 2

Составы изученных образцов (масс. %)

Образец	Компоненты стекла								Лигатура
	SiO_2	PbO	Al_2O_3	BaO	CuO	MnO_2	B_2O_3	MgO	RuO_2
1	33	67							30
2	27	67		4				2	20
3	11	61.9	0.7		1.4	10	15		30

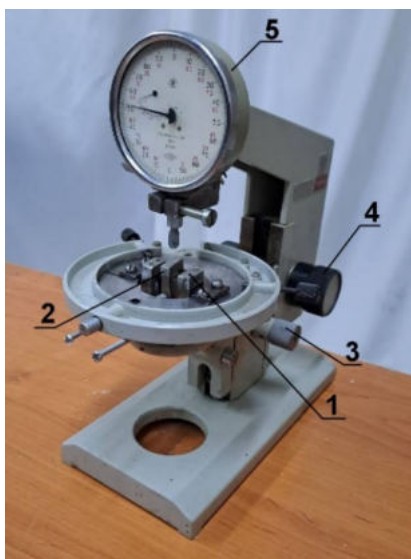


Рис. 2. Приспособление для измерения тензочувствительности:

- 1 – держатель образца, 2 – толкатель,
- 3 – ручка перемещения толкателя,
- 4 – ручка перемещения микрометра,
- 5 – часовой индикатор 1 МИГ (Россия) с ценой деления 1 мкм

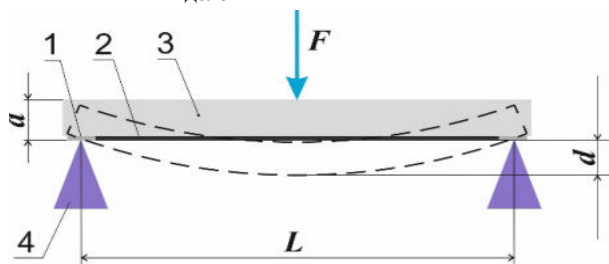


Рис. 3. Схематическое изображение способа измерения тензочувствительности сопротивления и термоЭДС толсто пленочных образцов:

- 1 – неподвижная точка опоры;
- 2 – чувствительный элемент;
- 3 – керамическая подложка;
- a и d – толщина и прогиб подложки соответственно;
- $L = 18$ мм – расстояние между неподвижными опорами

Температура в помещении при измерениях составляла 25 °С. На вставке к рис. 4 показано тепловое изображение образца при нагреве чувствительного элемента постоянным током. Элементы 1–5 соответствуют обозначениям на рис. 1., 6 – линия, вдоль которой измерялось распределение температуры, показанное на рис. 4. Расстояние x на рис. 4 представлено в условных единицах, отметка 65 соответствует длине ли-

Тензочувствительность образцов изучалась на самодельном приспособлении, показанном на рис. 2. Принцип проведения измерений пояснен на рис. 3.

Перепад температур между горячими и холодными концами чувствительного элемента 2 был равен 33 К и контролировался тепловизором Fluke Ti 450 Pro с точностью 0,1 К. ТермоЭДС и сопротивление измерялись нановольтметром 2182A Keithley и мультиметром DM3058 RIGOL соответственно. Были проведены также рентгеноструктурные исследования стекол различного состава с использованием дифрактометра XRD-6100 Shimadzu. Сравнение функции радиального распределения атомов, вычисленных из рентгенодифракционных данных для исследованных составов стекол, показывает, что максимальным беспорядком в расположении атомов характеризуется образец #3, а наибольшее упорядочение имеет образец #2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На результаты измерения термоЭДС и тензочувствительности существенно влияет однородность образца. Для контроля однородности чувствительного элемента 2 использовалось снимаемое тепловизором его тепловое изображение, возникающее при пропускании через контакты a и b постоянного тока. Распределение температуры вдоль чувствительного элемента 2, показанное на рис. 4, позволяет считать образец однородным.

нии 5 на вставке к рис. 4. Провал в области 53–65 соответствует области металлического контакта 4 термопары, температура которого ниже из-за низкого удельного сопротивления и соответственно меньшего выделения теплоты Джоуля.

Растяжение или сжатие образца $\Delta l/l_0$ по измеренному прогибу d вычислялось по формуле [6, 7]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{6ad}{L^2} \quad (1)$$

$$GF_R = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \quad (2)$$

$$GF_{U_T} = \frac{\Delta U_T/U_{T0}}{\varepsilon} \quad (3)$$

где R_0 и U_{T0} – начальные значения сопротивления и термоЭДС (между контактами a и b) недеформированного образца соответственно. Для тензочувствительности GF введены индексы R и U_T для того, чтобы отличать эти свойства для одного и того же образца. Результаты измерения $\Delta R(\varepsilon)$ и $\Delta U_T(\varepsilon)$ для чувствительного элемента, изготовленного из силикатного стекла состава 1, показаны на рис. 5 вместе для сравнения. Из рис. 5 видно, что в пределах измеренных деформаций обе величины изменяются линейно, при этом изменения $\Delta U_T/U_{T0}$ существенно превышают изменения $\Delta R/R_0$. Вычисленные по результатам измерений величины тензочувствительности GF_R и GF_{U_T} , а также их отношение для стекол всех 3-х различных составов приведены в табл. 3

Таблица 3

Экспериментальные параметры толсто пленочных термоэлектрических тензодатчиков

Образец	R_0 , Ом	U_{T0} , μV	GF_R	GF_{U_T}	GF_{U_T}/GF_R
1	2199	306.0	29	1673	58
2	3646	217.1	31	661	21
3	166.6	1.184	7.9	973	123

Было обнаружено, что у силикатных стекол тензочувствительность термоЭДС GF_{U_T} превышает чувствительность сопротивления к деформации GF_R в ~20–120 раз в зависимости от состава стекла и уровня легирования. При этом отношение тензочувствительности термоЭДС и сопротивления GF_{U_T}/GF_R имеет наибольшее значение для образца #3, имеющего максимальный беспорядок в расположении атомов, и является минимальным для образца #2 с наибольшим упорядочением.

Влияние изменений температуры окружающей среды может быть достаточно точно компенсировано изменением тока нагревателя так, чтобы перепад температур ΔT вдоль чувствительного элемента оставался постоянным. Тогда измеренные значения ΔU_T будут отражать только влияние деформации.

К сожалению, в рамках современной физики термоэлектрических явлений, основанной на законах термодинамики (в том числе неравновесной), которая содержит ряд внутренних противоречий [8], не всегда можно объяснить экспериментальные закономерности, в частности, влияние изменений состава и структуры материала на его термоэлектрические свойства. Можно предположить, что высокие значения GF_{U_T}

по сравнению с GF_R обусловлены тем, что коэффициент термоЭДС S пропорционален производной плотности состояний по энергии, тогда как сопротивление R обратно пропорционально самой плотности состояний [9]. Первая может иметь большую абсолютную величину в неупорядоченных материалах вследствие резкого обрыва плотности состояний (рис. 2.18 в [9]), что характерно и для толстопленочных резисторов [4].

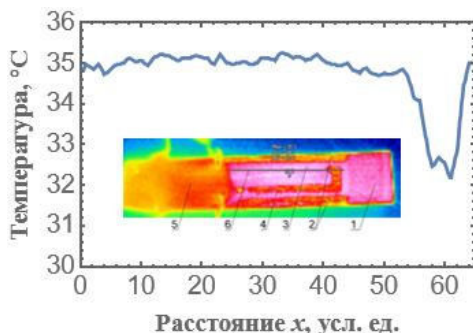


Рис. 4. Распределение температуры вдоль чувствительного элемента 3 (слоя легированного стекла), нагретого протекающим током при отключенном нагревателе 1. Вставка: тепловое изображение термоэлектрического тензодатчика при отключенном нагревателе 1 и нагреве термопары постоянным током. График распределения температуры снят вдоль линии б

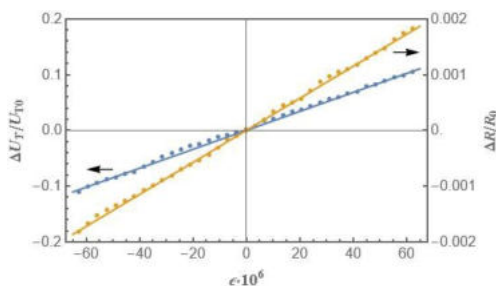


Рис. 5. Зависимость относительных изменений $\Delta R/R_0$ и $\Delta U_T/U_{T0}$ от относительного удлинения (сжатия) ϵ для толстопленочного резистора из силикатного стекла состава № 1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что в легированных оксидом рутения силикатных стеклах тензочувствительность термоЭДС GF_{UT} превышает тензочувствительность сопротивления GF_R в ~ 20 – 120 раз и более в зависимости от состава стекла и уровня легирования. Таким образом, термоЭДС легированного силикатного стекла может быть чувствительным параметром для измерения деформации (сжатия или растяжения), а силикатные стекла могут использоваться в качестве эффективного материала для создания тензодатчиков. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение влияния деформации на сопротивление и термоЭДС для других составов легированного стекла, а также на компьютерное моделирование результатов измерений с целью установления природы высокой чувствительности термоЭДС к механической деформации силикатных стекол.

Работа выполнена в рамках совместного белорусско-узбекского проекта, финансируемого МИРРУ (№ IL-482109667) и БРФФИ (№ Ф22УЗБ-056) с узбекской и белорусской стороны соответственно, а также в рамках задания ГПНИ 3.02.1 (НИР 4) «Конвергенция-2025».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Fraden, J. Handbook of Modern Sensors. Physics, Design and Applications. 4th Ed. / J. Fraden. – New York: Springer, 2010. – 681 p.
2. Zhang, J. Molecular Sensors and Nanodevices. 2nd Ed. / J. Zhang, K. Hoshino. – Berlin: Elsevier, 2019. – 581 p.
3. Development and Application of Resistance Strain Force Sensors / Y. Zhao [et al.] // Sensors. – 2020. – Vol. 20. – P. 5826 (1–18).
4. Abdurakhmanov, G. Electrical conduction in doped silicate glass (thick film resistors) / G. Abdurakhmanov // New Insights into Physical Sciences / London-Hooghly: Book Publishers International, 2020. – Vol. 4. – P. 47–71.
5. Handbook of Sensors and Actuators: Thick-films Sensors / Edited by M. Prudentizati. – Amsterdam: Elsevier, 1994. – 477 p.
6. Zheng, Y. An explanation of thermal behaviour of thick film strain gauges / Y. Zheng, J. Atkinson and R. Sion // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – Vol. 36. – P. 1153–1158.
7. An evaluation of some commercial thick film resistor materials for strain gauges / Hrovat M. [et al.] // J. Mater. Sci. Lett. – 1994. – Vol. 13. – P. 992–995.
8. Abdurakhmanov, G. Modern Physics of Thermoelectric Phenomena: Achievements and Problems / G. Abdurakhmanov, D. P. Rai and G. Vokhidova // New Materials and Devices for Thermoelectric Power Generation / Ed. by B. I. A Ismail. – London: IntechOpen, 2023. – P. 119–142.
9. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах: в 2-х т. Пер. с англ. / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – Т. 1. – 368 с.

ГРАДИЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ В НЕРАЗРУШАЮЩЕМ КОНТРОЛЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР

**А. К. Тявловский, А. Л. Жарин, К. В. Пантелеев, В. А. Микитевич,
О. К. Гусев, Р. И. Воробей**

*Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65,
220013 Минск, Беларусь,
e-mail: tyavlovsky@bntu.by*

Для повышения быстроедействия при картировании дефектов поверхности полупроводниковой пластины методом сканирующего зонда Кельвина предложено использование невибрирующего электрометрического зонда. По результатам полунатурного моделирования показано, что получаемое с помощью такого зонда градиентное электропотенциальное изображение обеспечивает эффективное выявление таких дефектов, как кристаллические дислокации и локальные загрязнения поверхности полупроводниковой пластины. Путем интегрирования измерительного сигнала невибрирующего зонда может быть получена также карта распределения контактной разности потенциалов, аналогичная получаемой традиционным методом вибрирующего зонда Кельвина-Зисмана, что позволяет выявлять также такие дефекты, как неравномерность эквивалентной электрической толщины окисла или неравномерность распределения примеси.

Ключевые слова: полупроводниковая пластина; поверхность; дефект; контактная разность потенциалов; зонд Кельвина.

GRADIENT ELECTROPOTENTIAL IMAGES IN NON-DESTRUCTIVE MAPPING OF SEMICONDUCTOR STRUCTURES' SURFACE

A. K. Tyavlovsky, A. L. Zharin, K. V. Pantsialeu, V. A. Mikitsevich,
O. K. Gusev, R. I. Vorobey

Belarusian National Technical University, Nezavisimosti av. 65, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. K. Tyavlovsky (tyavlovsky@bntu.by)

To increase the speed of mapping surface defects of semiconductor wafer with a scanning Kelvin probe a non-vibrating electrometric probe technique is proposed. Based on the results of semi-natural modeling, it is shown that the gradient electropotential image obtained using such a probe provides effective detection of defects such as crystalline dislocations and local contamination of the surface of the semiconductor wafer. By integrating the measuring signal of a non-vibrating probe, a map of the distribution of the contact potential difference can also be obtained, similar to that obtained by the traditional Kelvin-Zisman vibrating probe technique, which also makes it possible to detect defects such as unevenness of the equivalent electrical thickness of the oxide or unevenness of impurity distribution.

Key words: semiconductor wafer, surface, defect, contact potential difference, Kelvin probe.

ВВЕДЕНИЕ

Методы зондовой электрометрии, в частности, метод сканирующего зонда Кельвина (СКП) [1], находят достаточно широкое применение в неразрушающем контроле поверхности полупроводниковых пластин благодаря таким их достоинствам, как высокая поверхностная чувствительность, позволяющая осуществлять контроль тонких эпитаксиальных слоев, нетребовательность к условиям окружающей среды (измерения могут выполняться без вакуумирования, при нормальном атмосферном давлении), отсутствие механического контакта с исследуемой поверхностью, а также возможность дополнения измерений контактной разности потенциалов (КРП) неразрушающими внешними воздействиями (освещением, нагревом, коронным разрядом), что позволяет определять различные электрофизические характеристики поверхности полупроводниковой пластины, такие как: время жизни или длина диффузии неосновных носителей заряда, удельное поверхностное сопротивление, концентрация примеси железа и др. В период 2009–2020 гг. коллективом НИЛ полупроводниковой техники БНТУ на основе данных методов разработан комплекс зондовых зарядочувствительных установок и методик для бесконтактного контроля и визуализации пространственного распределения электрофизических характеристик кремниевых пластин диаметром до 200 мм. Входящие в комплекс установки и методики используются на ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» для контроля технологии изготовления субмикронных интегральных схем и разработки новых технологий, включены в стандарт предприятия «Методы контроля параметров материалов и полупроводниковых структур». Использование методов зондовой электрометрии обеспечивает возможность сплошного неразрушающего контроля и своевременного выявления брака на всех стадиях технологического процесса производства полупроводниковых структур, что позволяет получить информацию об откло-

нениях параметров технологического процесса на ранних стадиях и за счет этого уменьшить процент брака и повысить процент выхода годных изделий. В то же время, опыт практического применения данных установок и методик в технологическом контроле показал, что существенными недостатками реализованных методов являются большое время сканирования при построении визуализированного изображения поверхности полупроводниковой пластины и, в ряде случаев, сложность интерпретации особенностей визуализированного электропотенциального изображения как дефектов поверхности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Основным фактором, ограничивающим быстродействие электрометрического зонда Кельвина на основе вибрирующего конденсатора, является частота вибрации зонда и необходимость завершения нескольких полных колебаний зонда для получения установившегося сигнала. При использовании классического компенсационного метода измерения КРП (метода Кельвина-Зисмана [2]), вследствие инерционности цепи автокомпенсации, количество таких колебаний может достигать ста и более, что при типичных значениях частоты вибрации 300...600 Гц определяет минимальное время измерения в каждой точке поверхности пластины 0,5...1 с. Это не позволяет сделать количество таких точек большим, что необходимо для картирования поверхности пластины с высоким пространственным разрешением [3]. Измерения в режиме неполной компенсации сигнала [4] позволяют сократить время единичного измерения практически на десятичный порядок (до 0,1 с), однако и в этом случае полное время сканирования поверхности полупроводниковой пластины диаметром 20 см с пространственным разрешением порядка 1 мм превышает 1 ч.

Существенного повышения быстродействия можно добиться, перейдя к использованию метода невибрирующего зонда Кельвина [5], при котором вибрация чувствительного элемента в направлении, перпендикулярном исследуемой поверхности, не осуществляется. При латеральном движении зонда параллельно исследуемой поверхности (рис. 1) его выходной токовый сигнал определяется выражением:

$$i = U_{CPD} \frac{dC}{dt} + C \frac{dU_{CPD}}{dt} = -U_{CPD} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d^2} \frac{dd}{dt} + C \frac{dU_{CPD}}{dt} \quad (1)$$

где U_{CPD} – КРП, C – емкость динамического конденсатора (электрическая емкость между зондом Кельвина и поверхностью полупроводниковой пластины), ε_0 – электрическая постоянная, ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды (воздуха) в зазоре зонд-пластина, S – площадь чувствительного элемента зонда, d – расстояние между чувствительным элементом и поверхностью пластины.

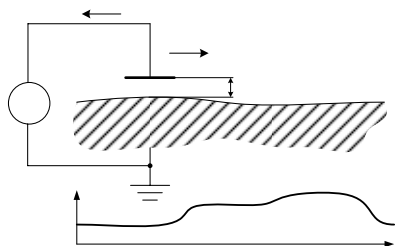


Рис.1. Схема формирования измерительного сигнала невибрирующего зонда Кельвина

Согласно (1), выходной сигнал невибрирующего зонда Кельвина включает две составляющих: геометрическую, определяемую вариациями электрической емкости между зондом и поверхностью полупроводниковой пластины в процессе его латерального движения и связанную с изменениями величины зазора зонд-пластина, вызванными отклонениями (погрешностями) геометрии поверхности, и электропотенциальную, определяемую различием значений КРП на разных участках поверхности. Полупроводниковые пластины относятся к изделиям с прецизионными поверхностями, для которых погрешности геометрии, в том числе высота шероховатостей, пренебрежимо малы в сравнении с принятой в рамках настоящего исследования величиной зазора зонд-пластина (не менее 0,1 мм). В этом случае геометрической составляющей измерительного сигнала можно пренебречь, упростив выражение (1) до вида:

$$i = C \frac{dU_{CPD}}{dt} = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d} \frac{dU_{CPD}}{dt} . \quad (1, a)$$

При движении зонда Кельвина с постоянной скоростью v данное выражение принимает вид:

$$i = v \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d} \frac{dU_{CPD}}{dx} \quad (2)$$

Таким образом, результат измерения характеризует градиент КРП $\frac{dU_{CPD}}{dx}$ вдоль линии сканирования. Значения КРП могут быть восстановлены путем интегрирования выходного токового сигнала невибрирующего зонда Кельвина по времени:

$$U_{CPD} = \frac{d}{\epsilon\epsilon_0 S} \int i dt . \quad (3)$$

Результат интегрирования будет содержать неизвестную константу, то есть будет смещенным. В то же время, физически значения КРП определяются разностью значений работы выхода электрона (РВЭ) с поверхности зонда Кельвина Φ_{probe} и исследуемой пластины Φ_{sample} , отнесенной к элементарному заряду (заряду электрона) e :

$$U_{CPD} = \frac{\Phi_{probe} - \Phi_{sample}}{e} \quad (4)$$

причем величина Φ_{probe} неопределима существующими методами и, таким образом, также рассматривается как неизвестная константа [6]. Из этого можно сделать вывод, что по отношению к РВЭ Φ_{sample} , являющейся абсолютной физической характеристикой поверхности (в отличие от относительной характеристики, которой является КРП), использование метода невибрирующего зонда Кельвина для объекта с прецизионной поверхностью не приводит к снижению информативности исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было выполнено полунатурное моделирование исследования поверхности полупроводниковых пластин методом невибрирующего зонда Кельвина. В качестве исходных данных для моделирования использовались результаты сканирования вибрирующим зондом Кельвина-Зисмана реальных полупроводниковых пластин диаметром 10 см, для которых было известно наличие определенных типов дефектов поверхности (рис. 1, а, б и в). Далее методом компьютерного математического моделирования определялось пространственное распределение измерительного сигнала

виртуального невибрирующего зонда Кельвина, осуществляющего построчное сканирование поверхности с заданным распределением КРП вдоль координаты X с постоянной скоростью в направлении слева направо. Площадь чувствительного элемента задавалась $S = 1 \text{ мм}^2$, что соответствует параметрам реального зонда Кельвина-Зисмана, с помощью которого были получены исходные изображения, величина зазора $d = 0,1 \text{ мм}$, скорость сканирования $v = 10 \text{ мм/с}$. В результате были получены градиентные электропотенциальные изображения, приведенные на рис. 2, $з$, $д$ и $е$.

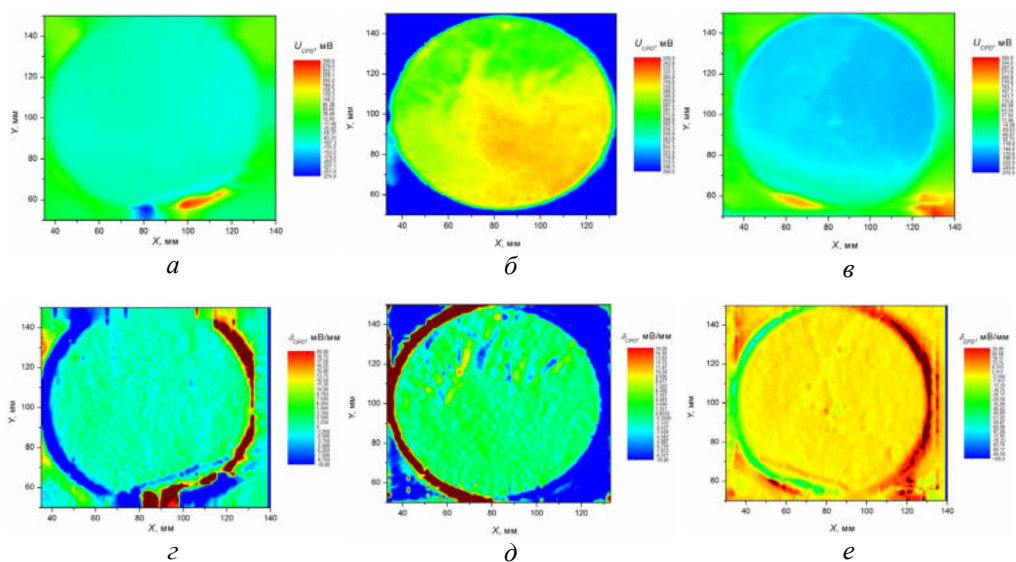


Рис. 2. Электропотенциальные изображения полупроводниковых кремниевых пластин, полученные методом вибрирующего ($а$, $б$, $в$) и невибрирующего ($з$, $д$, $е$) зонда Кельвина: $а$, $з$ – отсутствие значимых дефектов; $б$, $д$ – неоднородность состава и эквивалентной толщины окисного слоя; $в$, $е$ – кристалл с винтовой дислокацией

Несмотря на то, что внешний вид электропотенциальных изображений, построенных с использованием вибрирующего и невибрирующего зондов, существенно различается, можно видеть, что имеющиеся дефекты поверхности проявляют себя на обоих изображениях. При этом градиентные изображения обладают, в определенных случаях, большей наглядностью, четко очерчивая контур дефектов. В частности, наблюдаемые на изображении рис. 2, $е$ прямолинейные структуры, характеризующиеся одинаковыми значениями градиента по всей длине линии, соответствуют краю винтовой дислокации в месте ее выхода на поверхность. Данный вид дефектов слабо-различим на визуализированном изображении пространственного распределения КРП рис. 2, $в$ вследствие близких (в пределах погрешности измерения) значений КРП по обеим сторонам от края дислокации, но четко проявляется на градиентном электропотенциальном изображении. С другой стороны, такой дефект, как неравномерность эквивалентной толщины окисного слоя, выявляемый по плавному изменению значений КРП на разных участках поверхности пластины, легко визуализируется на исходном изображении рис. 2, $б$, полученном методом вибрирующего зонда Кельвина-Зисмана, но недостаточно наглядно проявляется на градиентном изобра-

жении рис. 2, д вследствие отсутствия четких границ у такого рода дефектов. Следует также отметить, что знак градиента КРП определяется направлением сканирования, что наглядно видно на краях градиентных электропотенциальных изображений рис. 2, г, д и е, где происходит переход от поверхности полупроводниковой пластины к поверхности столика-держателя, характеризующихся разными значениями КРП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты полунатурного моделирования показали, что использование метода невибрирующего зонда Кельвина обеспечивает значительное (в несколько раз) сокращение времени картирования поверхности полупроводниковой пластины по сравнению с методом вибрирующего зонда Кельвина-Зисмана. Выходной измерительный сигнал невибрирующего зонда отражает величину градиента КРП вдоль линии сканирования, при этом картирование пространственного распределения градиента КРП обеспечивает эффективное выявление таких дефектов, как кристаллические дислокации и локальные загрязнения поверхности полупроводниковой пластины. Такие дефекты, как неравномерность эквивалентной электрической толщины окисла или неравномерность распределения примеси, не имеющие четко определенных границ, не могут быть эффективно выявлены картированием градиента КРП. В этом случае для восстановления исходного распределения КРП может быть использована математическая обработка (интегрирование) выходного сигнала невибрирующего зонда Кельвина, при этом необходимо учитывать наличие в обработанном сигнале неопределенной (не связанной со свойствами исследуемой полупроводниковой пластины) аддитивной составляющей (смещения). Вследствие этого полученные значения КРП не имеют прямой физической интерпретации и должны трактоваться как условные относительные величины, пространственное распределение которых прямо отражает распределение дефектов поверхности, обеспечивая тем самым их визуализацию, но не количественную оценку их физических параметров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Zharin, A.L. Contact Potential Difference Techniques as Probing Tools in Tribology and Surface Mapping / A.L. Zharin // *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology* (edited by B. Bhushan). – Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2010. – P. 687–720.
2. Shroeder, D.K. Contactless surface charge semiconductor characterization / D.K. Shroeder // *Materials Science and Engineering*. – 2002. – № 91-92. – P. 196–210.
3. McMurray, H.N. Probe diameter and probe-specimen distance dependence in the lateral resolution of a scanning Kelvin probe / H.N. McMurray, G. Williams // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 91 – P. 1673-1679; doi: 10.1063/1.1430546/
4. Digital signal processing in scanning Kelvin probe measurements / A. Zharin [et al.] // 11th International Conference New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation, Zakopane, Poland, June 25-28, 2019. – Zakopane: Lublin University of Technology, 2019. – P. 62.
5. Воробей, Р.И. Применение методологии многопараметрических измерений параметров объектов к разработке метода зондовой электрометрии на основе невибрирующего зонда Кельвина. / Воробей, Р.И. [и др.] // *Materiały VII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Perspektywiczne opracowania sa nauka i technikami – 2011»*. – 2011. – V 56. – P. 44-47.
6. Surplice, N.A. A critique of the Kelvin method of measuring work functions / N.A. Surplice, R.J. D'Arcy // *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. – 1970. – Vol. 3. – P. 477–482.

ЕСТЕСТВЕННО РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ГЕТЕРОКОНТАКТАХ

А. В. Филимонов, В. Б. Бондаренко, Е. Ю. Королева, В. В. Кораблев

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

В работе исследуются естественно размерный эффект и структура хаотического потенциала в гетероконтактах III-нитридов, обусловленного электростатическим полем заряженных дислокаций. Показана зависимость параметров хаотического потенциала от плотности поверхностных состояний и концентрации дислокаций. Установлено, что при уменьшении плотности поверхностных состояний в гетероконтактах амплитуда хаотического потенциала может достигать величин порядка 100 мэВ при концентрациях заряженных дислокаций 10^{10} см^{-2} и более. При этом характерный масштаб указанных флуктуаций сравним со средним расстоянием между заряженными дислокациями.

Ключевые слова: хаотический потенциал; гетерокontakt III-нитридов; двумерный электронный газ; естественный размерный эффект.

NATURAL SIZE EFFECT IN HETEROCONTACTS

A. V. Filimonov, V. B. Bondarenko, E. Yu. Koroleva, V. V. Korablev

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Polytekhnicheskaya str. 29,
195251 St. Petersburg, Russia
Corresponding author: A. V. Filimonov (filimonov@rphf.spbstu.ru)*

This work studies a chaotic potential in the heterojunctions of III-nitrides, the chaotic potential caused by the electrostatic field of charged dislocations, under localization conditions of a two-dimensional electron gas in the near-contact region. The amplitude and scale of the chaotic potential in the contact plane have been determined. The chaotic potential parameter dependence on the density of surface states and the concentration of dislocations at the mobility threshold of the two-dimensional electron gas was shown. The chaotic potential amplitude was established to exceed 100 meV in a wide range of changes in the system parameters, in the presence of electronic charge localization effects in the heterojunctions.

Key words: chaotic potential; III-nitride heterojunction; two-dimensional electron gas; natural size effect.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из возможных причин снижения подвижности носителей в двумерной электронной подсистеме гетероконтактов на основе III-нитридов является рассеяние носителей на хаотическом потенциале заряженных дислокаций. Очевидно, что интенсивность этого процесса зависит от плотности данных протяжённых дефектов в гетероконтакте и распределения электронного заряда на дислокационных состояниях [1].

Как отмечено ранее формальное описание приконтактной подсистемы в рамках одномерной модели изгиба зон может оказаться не вполне корректной из-за наличия естественного размерного эффекта в области пространственного заряда полупроводника [2]. Отсутствие усреднения поля по большому количеству зарядов означает наличие флуктуаций напряжённости поля и хаотического потенциала в плоскости локализации двумерного электронного газа. Кроме того, взаимодействие, обусловленное неоднородным электрическим полем системы линейно распределённых зарядов, фактически, носит самосогласованный характер, поскольку конечны по величине как плотность поверхностных состояний, так и величины плотности состояний на дислокациях. С учётом известных особенностей двумерных электронных систем [3], связанных с изменениями их проводимости от степени беспорядка, представляется актуальным исследование структуры хаотического потенциала заряженных дислокаций в гетероконтактах полупроводниковых нитридных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определённости рассмотрим гетерокontakt AlGaIn/GaN, в котором прорастающие дислокации несоответствия с поверхностной концентрацией N_{disl} будем представлять в виде нормально ориентированных к плоскости контакта линейных дефектов. При некоррелированной локализации указанных протяжённых дефектов их распределение по количеству является пуассоновским. Таким образом, вероятность обнаружить N дислокаций на участке контакта площадью $S = \pi R^2$ равна:

$$p(N) = \frac{\langle N \rangle^N \exp(-\langle N \rangle)}{N!} \quad (1)$$

где $\langle N \rangle = N_{\text{disl}} S$ – среднее количество этих дефектов. В силу возникающих механических напряжений в контакте полярных кристаллов AlN и GaN возникает значительный пьезоэффект, обуславливающий изгиб зон GaN более половины ширины запрещённой зоны E_g (для GaN $E_g = 3.4$ эВ). Как правило, каналный слой формируется на основе нелегированного нитрида галлия. В этом случае объёмный заряд в приконтактной области изгиба зон формируется главным образом отрицательно заряженными дислокациями. В приближении больших изгибов зон данные протяжённые дефекты в пределах области пространственного заряда можно полагать равномерно заряженными с некоторой линейной плотностью λ . Без потери общности можно считать, что соответствующие линейные дефекты в основном находятся только в одном полупроводнике. Если в гетероконтакте имеется делокализованный поверхностный заряд, то при высокой плотности поверхностных состояний D_0 (около $10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ и более) для определения параметров хаотического поля также имеется возможность воспользоваться методом электростатических изображений. При этом рассматриваемая система аналогична совокупности диполей с линейно распределённым зарядом в своих плечах. Поле произвольно выбранной дислокации будем определять в полярной системе координат, в которой ρ – радиальная координата, определяющая расстояние от дислокации в плоскости контакта. Интегрирование вдоль заряженной дислокации в пределах области пространственного заряда шириной L_0 даёт величину напряжённости поля в плоскости контакта:

$$F_i(\rho) = \frac{2\lambda}{\varepsilon} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + L_0^2}} \right), \quad (2)$$

здесь ε – диэлектрическая проницаемость среды, в которой находится i -ая дислокация. При изгибах зон в гетероконтакте, во много раз превышающих характерную тепловую энергию носителей, вполне применимо приближение полностью обеднённого слоя, в рамках которого ширина области пространственного заряда имеет вид:

$$L_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon U_0}{2\pi e \lambda N_{\text{disl}}}}, \quad (3)$$

где U_0 – величина изгиба зон. Статистический анализ [2] возникающих флуктуаций электрических полей вида (2) приводит к соответствующей амплитуде:

$$\delta F = \frac{4\lambda \sqrt{\pi N_{\text{disl}}}}{\varepsilon}. \quad (4)$$

При указанных значениях плотности поверхностных состояний возможна непосредственная оценка величины амплитуды хаотического потенциала в плоскости локализации двумерного электронного газа. В этих условиях величина неоднородностей потенциала может быть определена в форме, известной как приближение Томаса-Ферми, в рамках которого флуктуации плотности заряда должны следовать за изменениями потенциала:

$$\delta \sigma = e D_0 \cdot \delta U. \quad (5)$$

Разумеется, здесь предполагается малость возмущения потенциала по сравнению с энергией Ферми электрона в поверхностной зоне и пренебрегается изменением плотности состояний. Учитывая теперь линейную зависимость напряжённости поля от поверхностного заряда $F = 4\pi\sigma/\varepsilon$, выражения (4) и (5), можно связать величину δU с параметрами системы:

$$\delta U = \frac{\lambda}{e D_0} \cdot \sqrt{\frac{N_{\text{disl}}}{\pi}}. \quad (6)$$

В случае широкого диапазона значений плотности электронных состояний в гетероконтакте следует провести более детальный анализ возникающих флуктуаций потенциала с использованием функции диэлектрического отклика поверхностной подсистемы [4]. С учётом преобразования по Фурье-Бесселю для потенциальной энергии электрона в поле заряженной дислокации в пространстве волновых векторов q имеем:

$$V_i(q) = \frac{e\lambda}{q^2} \cdot [1 - \exp(-qL_0)].$$

Экранированный потенциал, созданный i -ой дислокацией в плоскости контакта, определяется стандартным методом:

$$U_i(\rho) = \int_0^\infty U_i(q) J_0(\rho q) q dq,$$

где $J_0(s)$ – функция Бесселя первого рода нулевого порядка, $U_i(q) = V_i(q)/\varepsilon(q)$ – образ Фурье-Бесселя экранированного потенциала, $\varepsilon(q)$ – функция диэлектрического отклика среды. Согласно теории экранирования в сильно вырожденных двумерных электронных системах соответствующая диэлектрическая проницаемость имеет вид:

$$\varepsilon(q) = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \cdot \left(1 + \frac{q_s}{q} \right),$$

здесь ε_1 и ε_2 – диэлектрические проницаемости контактирующих полупроводников (для AlGaIn/GaN и других гетероконтактов III-нитридов $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_2 \sim 10$ [5]), $q_s = 4\pi e^2 D_0 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$ – параметр экранирования в двумерной электронной системе. Усреднение получаемого потенциала по площадке радиуса R в плоскости поверхности контакта приводит к значению величины вклада одной заряженной дислокации $\langle U_i \rangle(R)$. После изменения порядка интегрирования в выражении для $\langle U_i \rangle(R)$ и учёта среднеквадратичного отклонения в распределении (1) можно определить величины флуктуации потенциальной энергии электрона с характерным масштабом R :

$$\delta U(R) = \frac{4e\lambda\sqrt{\pi N_{\text{disl}}}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \cdot \int_0^\infty \frac{1 - \exp(-q \cdot L_0)}{q \cdot (q + q_s)} \cdot J_1(qR) dq, \quad (7)$$

здесь $J_1(s)$ – функция Бесселя первого рода первого порядка. Исследование интеграла, входящего в (7), показывает, что при типичном условии $q_s L_0 \gg 1$ максимальное значение $\delta U(R)$ достигается при некотором размере площадки $R = R_0$:

$$R_0 \approx \sqrt{\frac{2L_0}{q_s}}. \quad (8)$$

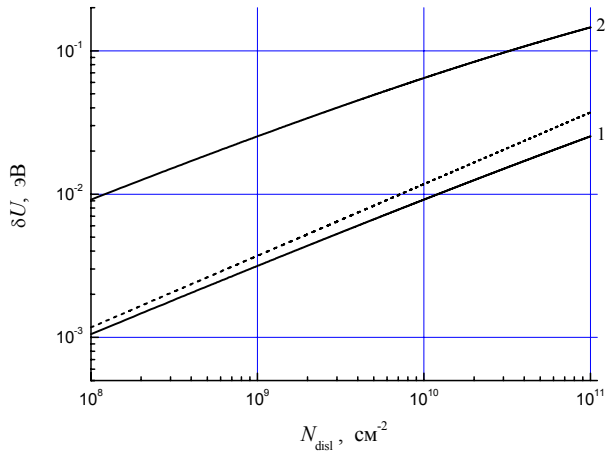
По смыслу радиус R_0 задает порядок величины размера области неоднородности потенциала в гетероконтакте. Вычисление δU можно произвести непосредственной подстановкой выражения (8) в формулу (7):

$$\delta U = \frac{4e\lambda L_0 \sqrt{\pi N_{\text{disl}}}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \cdot \Phi(q_s L_0), \quad (9)$$

здесь введенная функция $\Phi(y)$ имеет вид:

$$\Phi(y) = \int_0^\infty \frac{1 - \exp(-x)}{x \cdot (x + y)} \cdot J_1(x\sqrt{2/y}) dx. \quad (10)$$

Из определения данной функции [6] следует, что $\Phi(0) = 1$ и её асимптотическое поведение $\Phi(y) \sim 1/y$ при условии $y \gg 1$. Типичная зависимость величины δU от концентрации заряженных дислокаций N_{disl} (9) при двух значениях плотности поверхностных состояний приведена на рисунке.



Зависимость амплитуды хаотического потенциала заряженных дислокаций ($\lambda = 0.01$ ГСЭ) в гетероконтакте AlGaIn/GaN от их концентрации при двух значениях плотности поверхностных состояний D_0 : 1 – $10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$, 2 – $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$.

Пунктирной линией показан результат расчёта в приближении Томаса-Ферми (формула (6)) при $D_0 = 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подведём некоторые итоги проведённого анализа. Расчёт показывает (см. рис.), что при практически максимальном заполнении акцепторных дислокационных состояний ($\lambda = 0.01$ ГСЭ соответствует плотности около 1 электрона на постоянную решётки) наличие исходно в рассматриваемой системе сильно вырожденного делокализованного двумерного электронного газа высокой плотности (порядка $10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ и более) приводит лишь к незначительным средним флуктуациям потенциальной энергии электрона, не превышающим тепловой энергии при комнатной температуре. При этом характерный масштаб данных флуктуаций в приведённом диапазоне концентраций линейных дефектов согласно формуле (8) составляет от сотен до десятков ангстрем, что меньше среднего расстояния между ближайшими дислокациями. Но при уменьшении плотности поверхностных состояний на порядок увеличиваются в несколько раз как величины δU , так и значения R_0 . В частности, при $N_{\text{disl}} = 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ величина δU уже оказывается порядка 100 мэВ и R_0 сравнима с величиной $N_{\text{disl}}^{-1/2}$. Другими словами, в этих условиях хаотический потенциал перестаёт быть мелкомасштабным и необходимо учитывать частичную локализацию поверхностных состояний [7, 8]. Следует также отметить, что приближение Томаса-Ферми даёт для амплитуды хаотического потенциала несколько завышенный результат.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы FSEG-2023-0016).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. В.Б.Бондаренко, А.В.Филимонов, Kumar Ravi. Хаотический потенциал заряженных дислокаций в III-нитридах. Письма в ЖТФ, 47 (1), 12 (2021).
2. В.Б. Бондаренко, М.В. Кузьмин, В.В. Кораблев. Анализ естественных неоднородностей потенциала у поверхности примесного полупроводника. ФТП, 35(8), 964 (2001).
3. В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. М., Физматлит, 2003.
4. Т. Андо, А. Фаулер, Ф. Стерн. Электронные свойства двумерных систем. М., Мир, 1985.
5. Физические величины. Справочник. Под редакцией И.С. Григорьева, Е.С. Мелихова. М., Энергоатомиздат, 1991.
6. И.С.Градштейн, И.М.Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., Наука, 1971.
7. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М., Наука, 1979.
8. Дж.Займан. Модели беспорядка. М., Мир, 1982.

О ВЛИЯНИИ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ НА ДОМЕННУЮ СТРУКТУРУ ФОЛЬГ ИЗ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Fe}_{73}(\text{SiBNb})_{27}$ С ДОБАВКОЙ МЕДИ

М. Н. Шипко¹, Т. П. Каминская², М. А. Степович³,
А. В. Стулов⁴, Е. С. Савченко⁵

¹⁾ *Ивановский государственный энергетический университет им. В. И. Ленина
ул. Рабфаковская, 34, 153003 Иваново, Россия, e-mail: michael-1946@mail.ru*

²⁾ *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет,
ГСП-1, 119991 Москва, Россия, e-mail: ktp53@mail.ru*

³⁾ *Калужский государственный университет им. К. Э. Циолковского, ул. Ст. Разина, 26,
248023 Калуга, Россия, e-mail: m.stepovich@mail.ru*

⁴⁾ *ООО «Научно-производственный комплекс «Автоприбор», ул. Большая Нижегородская, 94,
600016 Владимир, Россия, e-mail: alxstl@mail.ru*

⁵⁾ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский пр., 4, 119049 Москва, Россия, savchenkoelena@ya.ru*

Изучено влияние магнитоимпульсной обработки на доменную структуру фольги из аморфного сплава $\text{Fe}_{73}(\text{SiBNb})_{27}$ с добавкой меди. Фольга получена методом сверхбыстрого охлаждения при распылении расплава на быстро вращающемся медном барабане. Обнаружено, что в результате воздействия импульсами слабого магнитного поля в исследуемом материале возникает доменная структура. Характер доменной структуры зависит от параметров магнитоимпульсной обработки.

Ключевые слова: ленточные аморфные сплавы, магнитоимпульсная обработка, магнитные домены.

ON THE INFLUENCE OF MAGNETIC PULSED TREATMENT ON THE DOMAIN STRUCTURE OF FOILS FROM AMORPHOUS ALLOY $\text{Fe}_{73}(\text{SiBNb})_{27}$ WITH COPPER ADDITION

M. N. Shipko¹, T. P. Kaminskaya^{2,3}, M. A. Stepovich³,
A. V. Stulov⁴, E. S. Savchenko⁵

¹⁾ *Lenin Ivanovo State Power Engineering University, Rabfakovskaya str. 34, 153003 Ivanovo, Russia*

²⁾ *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, GSP-1, 119991 Moscow, Russia*

³⁾ *Tsiolkovsky Kaluga State University, Stepan Razin str. 26, 248023 Kaluga, Russia*

⁴⁾ *LLC «Scientific and Production Complex «Avtopribor»,*

Bolshaya Nizhegorodskaya str. 94, 600016 Vladimir, Russia

⁵⁾ *National University of Science and Technology «MISIS», Leninsky Ave. 4, 119049 Moscow, Russia*

Corresponding author: M. N. Shipko (michael-1946@mail.ru)

The effect of magnetic pulse treatment on the domain structure of foil made of amorphous alloy $\text{Fe}_{73}(\text{SiBNb})_{27}$ with copper additive was studied. The foil was obtained by ultra-fast cooling during melt spraying on a rapidly rotating copper drum. It was found that as a result of exposure to weak magnetic field pulses, a domain structure appears in the material under study. The nature of the domain structure depends on the parameters of magnetic pulse treatment.

Key words: ribbon amorphous alloys, magnetic pulse processing, magnetic domains.

ВВЕДЕНИЕ

Среди электротехнических сплавов особый интерес представляют аморфные материалы, полученные методом сверхбыстрого охлаждения при распылении расплава на вращающемся медном барабане. Для таких материалов установлено, что с ростом напряжённости электрического поля возможно инициирование взрывной электронной эмиссии, которая обусловлена наличием на поверхности наночастиц оксидов с более высоким удельным сопротивлением [1]. В силу того, что эксплуатационные характеристики таких сплавов во многом определяются локальными свойствами, изучение свойств их поверхностной структуры методами сканирующей силовой микроскопии с нанометровым разрешением является весьма перспективным, что и составляет предмет рассмотрения настоящей работы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Изучены образцы аморфной электротехнической стали (фольги), которые представляли собой ленту толщиной около 100 мкм, шириной 45 мм и были получены методом сверхбыстрого охлаждения при распылении расплава на вращающемся медном барабане. Исследовались неотожжённые аморфные сплавы состава $\text{Fe}_{73}(\text{SiBNb})_{27}$ и такие же сплавы с добавкой 1% Cu, влияющей на процесс кластеризации в процессе последующего термического отжига [2].

Для магнитоимпульсной обработки (МИО) использовали импульсы магнитного поля амплитудой $(5-8) \cdot 10^3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ длительностью (0,1–0,5) с с интервалом между импульсами (1–2) с. Количество импульсов составляло 10–50.

Локальные свойства поверхности фольг исследовались по стандартной двухпроходной методике [3] с использованием сканирующего зондового микроскопа SMENA-A, платформа «Solver» (NT-MDT, РФ, г. Зеленоград, Москва).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сторона фольги, не прилегавшая к медному барабану, т.н. свободная поверхность, имела ровную и блестящую на вид поверхность. Другая поверхность образцов, прилегавшая к медному барабану, т.н. контактная поверхность, имела неоднородную, характерную для всех быстрозакалённых образцов, структуру, вследствие чего визуально эта поверхность фольги казалась матовой. Отметим, что характер поверхности аморфных сплавов состава $\text{Fe}_{73}(\text{SiNb})_{27}$ и сплавов с добавкой 1% Cu, при сканировании методами сканирующей силовой микроскопии участков от 50×50 мкм и более, имел во многом одинаковую структуру, и далее для таких материалов имеющиеся различия в составах отмечаться не будут.

При сканировании в атомном силовом микроскопе свободной поверхности фольги с размерами $2,5 \times 2,5$ мкм до МИО в амплитудном контрасте в 3D на поверхности были визуализированы неоднородности, часть из которых в выбранном масштабе можно назвать «микроостриями» – см. рис. 1, а.

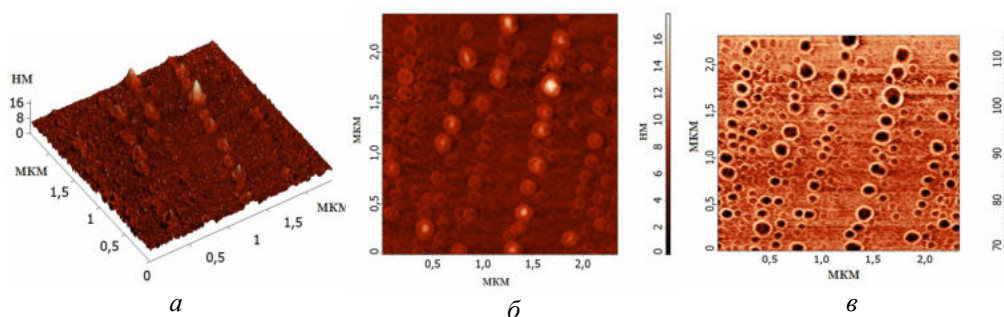


Рис. 1. Участок свободной поверхности ленточного аморфного сплава $\text{Fe}_{73}(\text{SiNb})_{27}$ с добавкой 1% Cu, полученный в атомном силовом микроскопе:

а – в амплитудном контрасте в 3D; б – в амплитудном контрасте в 2D;

в – в фазовом контрасте в 2D

На рис. 1 явно видна упорядоченная структура в расположении этих неровностей. Морфологию упорядоченной цепочечной структуры неровностей можно описать как цепь полых цилиндрических фигур. Внешний диаметр цилиндров не более 0,2 мкм, а их толщина примерно (0,06–0,08) мкм. Внутри цилиндрических полостей наблюдаются конусовидные образования, в представленном масштабе «выходящие» из цилиндров и которые в выбранном масштабе можно условно назвать «микроостриями». На рис. 1, а в 3D на цепочке неровностей в верхней части видно довольно высокое (около 15 нм) образование, «выходящее» из полости цилиндра, а в нижней части этой цепочки две такие же структуры меньшей высоты. Этот же участок в двумерном изображении представлен на рис. 1, б и рис. 1, в. Здесь также довольно хорошо видны эти цепочки, а рис. 1, в даёт основание предположить, что цилиндры и «вырастающие» из них «конусы» (в данном масштабе) могут иметь разный состав. На рис. 1, а и рис. 1, б в цветном контрасте практически на всей поверхности фольги слабо заметны и более мелкие неровности с размерами около (0,05–0,1) мкм, которые хорошо визуализируются на рис. 1, в. Поскольку характерные размеры таких образований существенно меньше 0,5 мкм, провести локальный рентгеноспектральный микроанализ и определить состав отдельно для цилиндра и

для «конуса» является весьма непростой задачей. В то же время наличие таких микрообразований – неровностей с «микроостриями» (в выбранном масштабе) – в процессе эксплуатации может инициировать на них наличие градиентов электрического поля, что может быть нежелательно для электротехнических устройств

Исследования аморфных фольг до МИО наличия магнитного контраста не выявило.

После МИО фольг аморфных сплавов состава $\text{Fe}_{73}(\text{SiBNb})_{27}$ с добавкой 1% Cu был выявлен магнитный контраст. Так, на рис. 2 представлены результаты МСМ исследований фольги $\text{Fe}_{73}(\text{SiBNb})_{27}$ с добавкой 1% Cu после воздействия импульсами слабого магнитного поля.

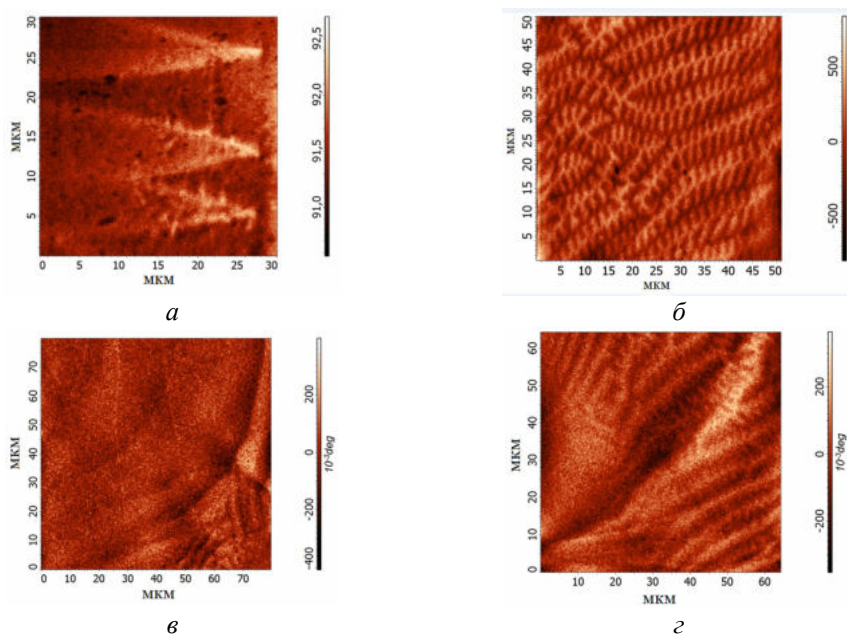


Рис. 2. Различные участки свободной поверхности ленточного аморфного сплава $\text{Fe}_{73}(\text{SiBNb})_{27}$ с добавкой 1% Cu, полученные в магнитном силовом микроскопе, после МИО:
а – 40 импульсами; б – 10 импульсами; в, г – 30 импульсами

При воздействии 20 импульсами чёткой доменной структуры выявлено не было. А при воздействии 30 импульсами были выявлены преимущественно крупные полукруглые домены шириной 20–30 мкм, которые могут быть частью динамических концентрических кольцевых доменов, с частично наложенными на них фингер-принтными, либо спиральными доменами (рис. 2, в). Наблюдалось также дробление (расхождение) концентрических доменов на фингеропринтные в некоторых местах поверхности фольги (рис. 2, г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Добавка 1% меди в аморфный сплав $\text{Fe}_{73}(\text{SiBNb})_{27}$ вносит определенный вклад в развитие химической и топологической неоднородности сплава. На изображениях, полученных при помощи сканирующего зондового микроскопа, отчетливо проявляется упорядоченное распределение областей сжатия, обеспечивающихся особенностями локализации атомов меди. В результате доменная структура демонстрирует магнитную анизотропию, что приводит к затруднению движения доменных границ.

МИО такого сплава способствует снижению анизотропии, связанной с уменьшением внутренних напряжений и напряжений, обусловленных состоянием поверхности. В результате после МИО сплава при малой длительности обработки наблюдается появление специфической доменной структуры, напоминающей структуру финген-принтов. Предполагается, что наличие такой доменной структуры усложняет процесс намагничивания, а увеличение длительности МИО сплава способствует снятию напряжений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Калужской области № 23-21-10069, <https://rscf.ru/project/23-21-10069/>, <https://rscf.ru/en/project/23-21-10069/>.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Шипко М.Н. Влияние магнитоимпульсной обработки на микроструктуру и магнитные свойства аморфной электротехнической стали / М.Н. Шипко, А.И. Тихонов, М.А. Степович, А.А. Вирюс, Т.П. Каминская, В.В. Коровушкин, Е.С. Савченко, И.В. Еремин // Известия РАН. Серия физическая. 2018. – Т. 82, № 8. – С. 1090-1095. DOI: 10.1134/S0367676518080379.
2. Gupta P. Structural evolution and the kinetics of Cu clustering in the amorphous phase of Fe-Cu-Nb-Si-B alloy / P. Gupta, A. Gupta, A. Shukla, Tapas Ganguli, A.K. Sinha, G. Principi, A. Maddalena // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110, Issue 3. – Art. No. 033537. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3622325>.
3. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 2004. – 114 с.

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ АНОДНЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ОСНОВАНИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОБИВНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

В. А. Яковцева, Д. Л. Шиманович

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: yakovtseva@yahoo.com*

Для повышения электрической прочности описан метод заполнения пор путем повторного плотного анодирования алюминия через поры оксида. Если после формирования пористого оксида необходимой глубины сменить электролит и подать возрастающее напряжение, то по достижении напряжения формовки плотного оксида и его превышении начинает увеличиваться толщина барьерного слоя в пористом оксиде алюминия, а сама пора заполняется плотным оксидом. Общая толщина полученного таким образом плотного оксида ограничивается лишь напряжением искрения, а его электрическая прочность приближается к этому напряжению. При проведении экспериментов было установлено, что для одного и того же электролита напряжение искрения в 1,5–2 раза больше при заполнении пор, чем при непосредственном формировании плотного оксида. В результате получаем комбинированную морфологию пленки Al_2O_3 («пористый Al_2O_3 » + «плотный Al_2O_3 »), обладающей увеличенной толщиной барьерного слоя в донной зоне пористого оксида.

Ключевые слова: пористый анодный оксид алюминия; плотный анодный (барьерный) оксид алюминия; реанодирование; пробивное напряжение.

MODIFICATION OF THE ANODIC ALUMINA STRUCTURE FOR THE ALUMINOXIDE PCB BASES TO INCREASE BREAKDOWN VOLTAGE

V. A. Yakovtseva, D. L. Shimanovich

¹⁾ *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Browka, 6, 220013 Minsk, Belarus*
Corresponding author: V. A. Yakovtseva (yakovtseva@yahoo.com)

To increase the dielectric strength, a method of pore filling by the repeated dense aluminum anodization through the oxide pores has been described. If we change the electrolyte and apply an increasing voltage after forming the required porous oxide thickness, the barrier layer thickness in the porous oxide starts to increase when the forming voltage of the porous oxide is reached and exceeded, and the pore itself is filled with dense oxide. The total thickness of the dense oxide obtained in this way is limited only by the sparking voltage, and its dielectric strength approaches this voltage. It was found during experiments that for the same electrolyte the sparking voltage is 1.5 - 2 times higher for pore filling than for the direct formation of dense oxide. As a result, we obtain a combined morphology of the Al_2O_3 film ("porous Al_2O_3 " + "dense Al_2O_3 "), which has an increased thickness of the barrier layer in the bottom area of the porous oxide.

Key words: porous anodic alumina; dense anodic (barrier) alumina; reanodization; breakdown voltage.

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование электронных устройств невозможно без совершенствования технологии изготовления печатных плат. Когда в электронном устройстве используются компоненты, выделяющие значительную тепловую мощность (например, сверхъяркие светодиоды, приборы силовой электроники, лазерные излучатели и т.д.), требуется монтаж компонентов выполнять на основаниях, обеспечивающих хороший теплоотвод. Ограниченные возможности диэлектрических подложек в обеспечении тепловых характеристик и электрофизических свойств вызывают необходимость использования подложек с более высокой механической и электрической прочностью, повышенной рассеиваемой мощностью и более низкой стоимостью.

Теплоотводящие печатные платы с металлическим основанием уже достаточно давно из экзотического продукта превратились в массовое, промышленное решение. Они прочно заняли свою нишу, которая в последние годы стремительно расширяется, в частности, в связи с развитием светодиодной осветительной техники. Многие компании разрабатывают и производят материалы для таких плат. Такие платы уже достаточно широко используются в светодиодных устройствах, в различных преобразователях тока, приводах электродвигателей, блоках питания, в сварочной технике и т.п. В зарубежной литературе для теплопроводящих плат с металлическим основанием используется несколько терминов: IMST (Insulated Metal Substrate Technology), MCS (Metal Core Substrate), Hitt Plate и IMS (Insulated Metal Substrate). Конструктивно материал для печатной платы с металлическим основанием состоит из металлического основания и диэлектрика. Толщина диэлектрика колеблется от 50 до 150 мкм, металлического основания – от 0,5 до 3,2 мм. В качестве металлической основы используются различные сплавы алюминия, а также медь, железо и нержавеющая сталь. Широко используются алюминиевые основания с диэлектрическим слоем из

оксида алюминия. Это обусловлено тем, что алюминий сочетает в себе ряд важных достоинств: высокую теплопроводность и механическую прочность, возможность придания любой конфигурации простой механической обработкой, малый удельный вес, относительно низкую стоимость.

Самый важный элемент печатной платы, наиболее серьезно влияющий на их свойства и стоимость, – это диэлектрики. Электрохимическая алюмооксидная технология позволяет создавать толстые (до сотен микрометров) диэлектрические слои (анодный оксид алюминия, Al_2O_3) на поверхности алюминиевых подложек. Одним из основных требований к диэлектрическому анодному оксиду алюминия является высокое пробивное напряжение диэлектрического покрытия. Известно, что на величину электрической прочности пленок пористого Al_2O_3 , сформированного методом электрохимического анодирования, влияют морфологические и геометрические параметры пористой структуры, направленность каналов пор, материал исходного Al , толщина барьерного слоя на дне пор и т.д. [1–2]. При росте пористых анодных пленок Al_2O_3 до толщин в несколько десятков микрометров напряжение пробоя возрастает пропорционально толщине пленки. Однако при дальнейшем росте пленки увеличение напряжения пробоя незначительно [1] и не превышает 1,0–1,5 кВ. Для повышения электрической прочности разработан метод заполнения пор путем повторного плотного анодирования алюминия через поры оксида. Если после формирования пористого оксида необходимой глубины сменить электролит и подать возрастающее напряжение, то по достижении напряжения формовки пористого оксида и его превышении начинает увеличиваться толщина барьерного слоя пористого оксида, а сама пора заполняется плотным оксидом. Общая толщина полученного таким образом плотного оксида ограничивается лишь напряжением искрения, а его электрическая прочность приближается к этому напряжению. При проведении экспериментов было установлено, что для одного и того же электролита напряжение искрения в 1,5 – 2 раза больше при заполнении пор, чем при непосредственном формировании плотного оксида. В результате получаем комбинированную морфологию пленки Al_2O_3 («пористый Al_2O_3 » + «плотный Al_2O_3 »), обладающей увеличенной толщиной барьерного слоя в донной зоне пористого оксида. Такой подход возможен, поскольку при анодной поляризации алюминия в электролите для плотного анодирования толщина барьерного слоя Al_2O_3 пропорционально зависит от величины приложенного напряжения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы алюминия размером 60×60 мм и толщиной 100 мкм электрохимически окисляли в ванне с водным раствором серной кислоты (100 г/л H_2SO_4) в потенциостатическом режиме при постоянном напряжении формовки 20 В. Температуру электролита поддерживали равной $12 \pm 1^\circ\text{C}$. Процесс анодирования осуществляли только с лицевой стороны образца. Толщину *пористой* анодной пленки Al_2O_3 задавали временем анодирования. По завершении пористого анодирования образцы промывали и проводили последующее *плотное* анодирование (реанодирование) в 1%-ном водном растворе лимонной кислоты. Напряжение медленно разворачивали до максимально возможной величины, обусловленной технической характеристикой используемого прибора, в нашем эксперименте равной 1100 В, затем образец выдерживали при этом значении до спада тока. После промывки образцов исследовали состав полученных образцов путем рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ проводили на

приборе Дрон 4–13 в Си-излучении ($K_\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$) при фокусировке Брэгга-Брентано и скорости развертки $0,5 \text{ град/мин}$ в интервале углов $2\theta = 10\text{--}70 \text{ град}$. Структуру пленок пористого анодного Al_2O_3 , подвергнутых реанодированию, исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Напряжение пробоя измеряли управляемым высоковольтным источником напряжения с рабочим диапазоном до 10 кВ с возможностью плавно нарастающей развертки напряжения до электрического пробоя. Электрический пробой фиксировался автоматически. Контроль пробоя осуществлялся встроенным и внешним измерительными блоками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгеновские спектры пленок пористого Al_2O_3 различной толщины и пленки пористого оксида алюминия, подвергнутого реанодированию в электролите для плотного анодирования алюминия. Представляло интерес проверить наличие в этих образцах кристаллической фазы.

Как видно из рис. 1, представленные спектры не имеют существенных различий, и мы фиксируем только характерную для процесса анодирования аморфную фазу. Используемые при реанодировании высокие значения напряжения не нарушают сформированную вначале аморфную фазу пористого анодного оксида алюминия (в пределах чувствительности применяемых методов контроля). Увеличение толщины пленки в ~ 5 раз (образец 3) не привело к заметным изменениям в спектре, а значит и в ее составе.

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения поперечного сечения пористой анодной пленки Al_2O_3 с дополнительно сформированным утолщенным барьерным слоем. На рисунке 2, а представлено поперечное сечение всей пленки и приведена ее толщина. Как видно из рисунка 2, а, на снимке хорошо заметен плотный барьерный слой, а под большим углом – пористая сторона образца. На рисунке 2, б представлены вертикальные поры, пронизывающие пленку Al_2O_3 . Средний диаметр пор равен 12 нм , а толщина стенок между порами соответствует приблизительно двум диаметрам пор.

Рисунок 2, в демонстрирует утолщенный барьерный слой Al_2O_3 в пористой анодной пленке оксида алюминия, полученный после повторного плотного анодирования образца со сформированным слоем пористого анодного оксида алюминия. Измеренная толщина плотного анодного оксида алюминия равна $1,35 \text{ мкм}$, что хорошо согла-

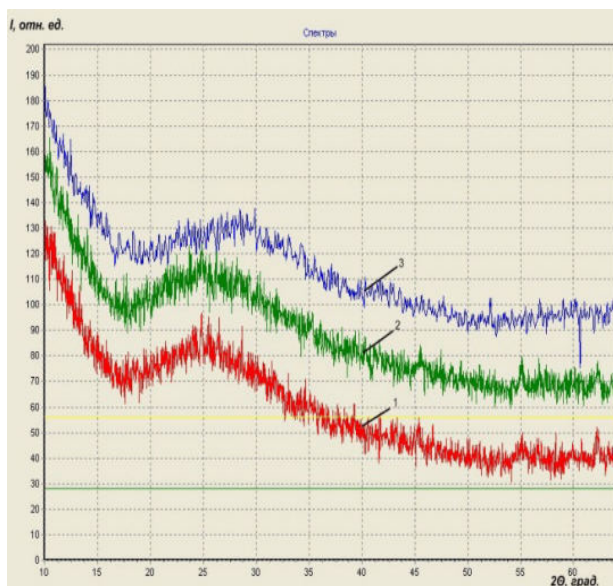


Рис. 1. Рентгеновские спектры пленок Al_2O_3 :
1 – пленка пористого Al_2O_3 толщиной 60 мкм ;
2 – пленка пористого Al_2O_3 после повторного
плотного анодирования; 3 – пленка пористого
 Al_2O_3 толщиной 285 мкм

судется с расчетными значениями толщины барьерного слоя. Оценочная формула для толщины барьерного слоя анодного оксида алюминия d_b :

$$d_b = kU_a,$$

где k – коэффициент пропорциональности, U_a – напряжение анодирования. При $k = 1,3$ нм/В и $U_a = 1100$ В вычисленная толщина барьерного слоя составила 1,35 мкм. Как видно из рисунка 2, в, наблюдается четко выраженная граница раздела пористый/плотный оксид алюминия.

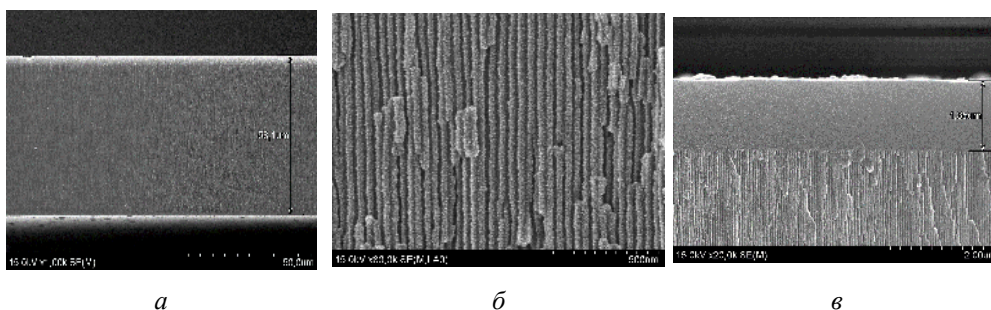


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поперечного сечения пленок пористого анодного оксида алюминия после повторного плотного анодирования:

a – поперечное сечение всей пленки; *б* – вертикальные поры, пронизывающие пленку Al_2O_3 ; *в* – утолщенный барьерный слой Al_2O_3 (толщина плотного анодного оксида алюминия составляет 1,35 мкм)

Полученные результаты позволяют утверждать, что при повторном плотном анодировании алюминия через поры пористого оксида Al_2O_3 мы наблюдаем процесс заполнения пор. При смене электролита и при превышении напряжения формовки пористого оксида начинает увеличиваться толщина барьерного слоя Al_2O_3 и пора начинает заполняться плотным оксидом. В процессе вторичного формирования ионы Al^{3+} переносятся сквозь барьерный слой в направлении металл→раствор, а ионы O^{2-} – в направлении раствор→металл, в результате чего происходит образование окислов на поверхностях раздела раствор – барьерный слой (в донной части пор) и барьерный слой – металл, соответственно. Рассчитанные числа переноса сквозь барьерный слой ионов Al^{3+} и O^{2-} равны 0,4 и 0,6, соответственно, т.е., проявляется преимущественная роль в процессе переноса отрицательных ионов кислорода. Используемые при этом высокие значения напряжения при анодировании не нарушают вначале сформированную аморфную фазу анодного оксида алюминия (в пределах чувствительности применяемых методов контроля).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для повышения электрической прочности пленок анодного пористого оксида алюминия может быть использован метод заполнения пор путем повторного плотного анодирования алюминия через поры оксида. Для этого после формирования пористого оксида алюминия необходимой глубины электролит для пористого анодирования меняется на электролит для плотного анодирования алюминия и подается возрастающее напряжение. По достижении напряжения формовки плотного оксида и его превышении начинает увеличиваться толщина барьерного

слоя на дне пор пористого оксида алюминия, а сами поры заполняются плотным оксидом алюминия. Общая толщина полученного таким образом плотного оксида ограничивается лишь напряжением искрения, а его электрическая прочность приближается к этому напряжению. При проведении экспериментов было установлено, что для одного и того же электролита напряжение искрения в 1,5–2 раза больше при заполнении пор, чем при непосредственном формировании плотного оксида. В результате получаем комбинированную морфологию пленки анодного оксида алюминия («пористый Al_2O_3 » + «плотный Al_2O_3 ») с толстым барьерным слоем в донной части пор пористого оксида. Измеренная толщина плотного анодного оксида алюминия, полученного на дне пор пористого Al_2O_3 , составила 1,35 мкм, что хорошо согласуется с расчетными значениями толщины барьерного слоя, получаемого при использовании напряжения формовки.

Работа выполнена в рамках задания 4.1.5 «Разработка научных основ и технологий формирования композиционных покрытий электрохимическими методами» Государственной программы научных исследований Беларуси «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Литвинович Г.В. Технологические особенности формирования плат со встроенной системой межсоединений в подложках анодного оксида алюминия. / Литвинович Г.В., Шиманович Д.Л. // Доклады БГУИР. – 2013. – Т.3. С.39–44.
2. Yakovtseva V. Internal Stress in the Porous Anodic Alumina/Aluminum System. / Yakovtseva V., Shulgov V., Shimanovich D. // Sensors & Transducers. – 2021. – V. 248 (1). – P. 30–35.

ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ. РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА В ЛИТИЙ СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

О. В. Игнатенко
(Пленарный доклад)

*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки 19, 220072, Минск, Беларусь
e-mail: ignatenko@physics.by*

Научно-технический прогресс постоянно требует создания новых перспективных, а также улучшения свойств и эксплуатационных характеристик уже широко используемых веществ. К числу таких материалов относится и нитрид бора с алмазоподобной структурой – кубический нитрид бора (BN_к). Он хорошо зарекомендовал себя при использовании в инструментальной промышленности. Кубический нитрид бора является гетероатомным аналогом алмаза и обладает рядом аналогичных свойств: твёрдость (второй по твёрдости после алмаза материал), износостойкость. По ряду свойств он превосходит алмаз: термостойкость в два раза выше, более высокая химическая инертность. Кроме того, BN_к относится к классу широкозонных полупроводников типа АПВ и поэтому, обладая высокой теплопроводностью, радиационной стойкостью и химической инертностью, может использоваться в микроэлектронике. Дополнительным стимулом для использования его в этой области промышленности является возможность получения BN_к с различным типом проводимости: как дырочным, так и электронным, в зависимости от типа и уровня применяемых легирующих добавок.

Ключевые слова: кубический нитрид бора; фазовые превращения; высокие давления и температуры.

CATALYTIC PRODUCTION OF CUBIC BORON NITRIDE IN LITHIUM-CONTAINING SYSTEMS

O. V. Ignatenko
(Plenary Report)

*SSPA "Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus
for Materials Science", Minsk, Petrusya Brovki St., 19, 220072 Minsk, Belarus
Corresponding author: O. V. Ignatenko (ignatenko@physics.by)*

Scientific and technical progress constantly requires the creation of new promising substances, as well as the improvement of the properties and performance characteristics of already widely used substances. Among such materials is boron nitride with a diamond-like structure - cubic boron nitride (BN_к). It has proven itself well when used in the tool indus-

try. Cubic boron nitride is a heteroatomic analogue of diamond and has a number of similar properties: hardness (the second hardest material after diamond), wear resistance. It surpasses diamond in a number of properties: heat resistance is twice as high, higher chemical inertness. In addition, BNk belongs to the class of wide-bandgap semiconductors of the AIII BV type and therefore, having high thermal conductivity, radiation resistance and chemical inertness, can be used in microelectronics. An additional incentive for its use in this area of industry is the possibility of obtaining BNk with different types of conductivity: both hole and electron, depending on the type and level of alloying additives used.

Key words: cubic boron nitride; phase transformations; high pressures and temperatures.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСНОГО ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Ю. В. Богатырев, Д. А. Огородников, Е. Д. Бурый

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

Представлен аналитический обзор по проблеме воздействия импульсного ионизирующего излучения (ИИ) на электронные компоненты: полупроводниковые приборы (ПП) и интегральные схемы (ИС). Рассмотрены основные источники импульсного ИИ, радиационные эффекты в ПП и ИС при воздействии импульсных ИИ, методы моделирования и прогнозирования радиационной стойкости электронных компонентов при импульсном облучении.

Ключевые слова: импульсное ионизирующее излучение; гамма-излучение; электронные компоненты; полупроводниковые приборы; интегральные схемы.

EFFECTS OF PULSED IONIZING RADIATION ON ELECTRONIC COMPONENTS

Yu. V. Bogatyrev, D. A. Aharodnikau, E. D. Buri

*Scientific-practical center NAS of Belarus on materials technology, P. Brovki str., 220072 Minsk, Belarus
Corresponding author: Yu.V. Bogatyrev (bogat@physics.by)*

An analytical review is presented on the problem of the impact of pulsed ionizing radiation (IR) on electronic components: semiconductor devices (SD) and integrated circuits (IC). The main sources of pulsed radiation sources, radiation effects in SDs and ICs under the influence of pulsed IRs, methods for modeling and predicting the radiation resistance of electronic components under pulsed irradiation are considered.

Key words: pulsed ionizing radiation; gamma radiation; electronic components; semiconductor devices; integrated circuits.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вопросы обеспечения работоспособности радиоэлектронной аппаратуры в условиях воздействия различных специальных внешних факторов яв-

ляются актуальными. При этом необходимо досконально изучить проблему воздействия импульсного ИИ на электронные компоненты, рассмотреть основные источники импульсного облучения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАССМОТРЕНИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Ядерный взрыв (ЯВ) является источником ИИ [1, 2] в основном в виде мощного импульса гамма-излучения длительностью в единицы и десятки наносекунд, а также запаздывающего относительно гамма-квантов импульса быстрых нейтронов длительностью в сотни и тысячи микросекунд. ЯВ происходит в результате быстрого выделения энергии в ограниченном пространстве из-за протекания ядерной реакции деления или синтеза [3].

В ядерных энергетических установках (импульсных ядерных реакторах) процесс деления ядер сопровождается испусканием гамма-нейтронного излучения [4]. С целью проведения исследовательских работ широкое применение имеют моделирующие установки: ядерные реакторы импульсного действия, импульсные рентгеновские и гамма-установки, импульсные ускорители электронов и протонов [1, 2, 5].

В таблице приведена краткая характеристика основных видов излучений, образующихся при ЯВ, и вызываемых ими эффектов [6]. Рентгеновские кванты, возникающие при ЯВ, имеют энергию от единиц кэВ до примерно 4 МэВ, гамма-кванты – от 1 до 25 МэВ, нейтроны – от долей эВ до десятка МэВ [5].

Характеристики основных видов излучений ЯВ [6]

Виды излучений	Источник	Средняя энергия, кэВ	Доля энергии ЯВ, %
Нейтроны	Реакция деления	$1,3 \cdot 10^3$	1,0
Гамма-кванты	Реакция деления, реакция синтеза, захват нейтронов, неупругое рассеяние, радиоактивный распад	$1,1 \cdot 10^3$	2,6
Рентгеновские кванты	Излучение «черного тела»	–	68,9
Альфа-частицы	Реакция синтеза, радиоактивный распад	–	0,1
Бета-частицы	Радиоактивный распад	$1,1 \cdot 10^3$	2,5
Осколки заряда	Вещество заряда и корпуса	50	25
Видимый свет	Огненный шар	–	–

На рис. 1 в качестве примера показана радиационная обстановка, вызванная детонацией высотного ЯВ [7].

Объемные ионизационные эффекты в ПП и ИС проявляются в форме ионизационной реакции, которая определяется первичными и вторичными эффектами, возникающими при воздействии на них импульсных ИИ [8]. К основным первичным ионизационным эффектам относятся: временное увеличение тока потребления ИС во

время и после воздействия импульса ИИ; временное нарушение работоспособности в связи с выходом параметров изделия за нормы технических условий (ТУ); изменение состояния внутренних ячеек памяти запоминающих устройств (ЗУ); нарушение алгоритма функционирования программируемых ИС. К основным вторичным ионизационным эффектам относятся: тиристорный эффект (срабатывание паразитных 4-слойных структур); перегорание металлизации вследствие протекания больших ионизационных токов; радиационно-индуцированный разогрев прибора; радиационно-индуцированный вторичный пробой.

Основной причиной возникновения ионизационных эффектов являются ионизационные токи в изолирующих и коллекторных переходах интегральных транзисторов, изменения сопротивлений диффузионных резисторов в составе биполярных ИС [9]. Ионизационные токи линейно зависят от скорости генерации носителей заряда, определяемой спектрально-энергетическими характеристиками и плотностями потока воздействующих ИИ. Наиболее высокие значения плотности потока характерны для импульсных ИИ ЯВ.

Кратковременное увеличение тока потребления КМОП ИС связано с протеканием ионизационного тока через обратно-смещенные p - n -переходы карман-подложка комплементарных транзисторов со структурой металл-окисел-полупроводник (МОП) [10]. Полный фототок через обратносмещенный переход «карман-подложка» каждой комплементарной пары МОП-транзисторов для импульсного гамма-излучения рассчитывается по формуле:

$$I_{p-n}(t) = I_{pp}(t) + I_{sp}(t), \quad (1)$$

где $I_{pp}(t), I_{sp}(t)$ – текущие значения мгновенной и запаздывающей составляющих фототока одной пары комплементарных транзисторов, мА.

Величина импульса фототока в цепи питания КМОП ИС определяется мощностью дозы гамма-излучения ($P_{\max}$), коэффициентом пропорциональности K_{cc} , сохраняющим свое значение независимо от формы импульса излучения, и функцией $f_{эфф}(t, \tau)$, значение которой зависит от формы импульса излучения и эффективного значения времени жизни неосновных носителей τ :

$$I_{cc}(t) = P_{\max} f_{эфф}(t, \tau) K_{cc}. \quad (2)$$

В работе [11] предлагаются уточненные SPICE модели импульсных фототоков для диодов и биполярных транзисторов. Модели имеют единую структуру, учитывают электрическое смещение на p - n -переходе, особенности формы отклика конкретного полупроводникового прибора. Параметры моделей определяются из результатов испытаний на моделирующих установках. Модель диода оформлена в виде макромоделей и приведена на рис. 2.

В работе [12] предложены математические модели переходных радиационных процессов в типовых элементах микросхем при воздействии импульсного ИИ. Рассчитывается мощность дозы ИИ, которая, в общем случае, может быть определена по формуле:

$$\begin{aligned} & \frac{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \mu_{km}(E) \cdot E \cdot n(E) \cdot e^{-\mu(E)h} dE}{t_{имп}} \cdot f_h \cdot dt + \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} P_{\max \gamma} \cdot f(t) dt + \\ & + \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} 1,13 \cdot \int_{E_{нижн}}^{E_{верх}} W_E(E) \cdot f_{np}(E, t) \cdot f_n(E) dE dt. \end{aligned} \quad (3)$$

В данном выражении времена $t_{\min}$ и $t_{\max}$ относятся к рентгеновскому, гамма- и нейтронному излучению. Так, $t_{\min} h$ – время, когда начинается действие рентгеновского излучения, $t_{\max} h$ – время окончания действия рентгеновского излучения; $t_{\min} \gamma$ – время, когда начинается действие гамма-излучения, $t_{\max} \gamma$ – время окончания действия гамма-излучения; $t_{\min} n$ – время, когда начинается действие нейтронного излучения, $t_{\max} n$ – время окончания действия нейтронного излучения.

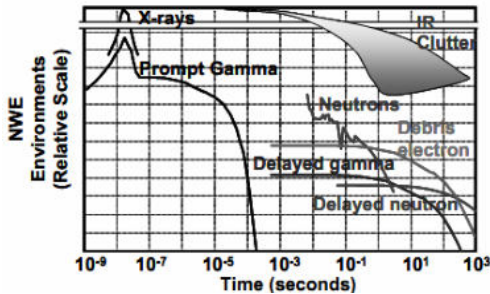


Рис. 1. Радиационная обстановка при высотном ЯВ в зависимости от времени

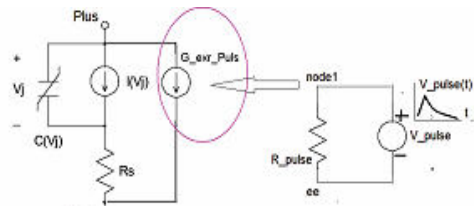


Рис. 2. Модель диода, учитывающая влияние импульсного ИИ

В работе [13] представлен способ учета влияния нейтронного облучения на электронные компоненты путем изменения параметров их моделей. С помощью приведенных формул параметры SPICE-моделей биполярного транзистора и полупроводникового диода пересчитываются в зависимости от флюенса нейтронов. Для учета ионизации в электрические схемы предлагается вводить генераторы электрического тока. Приведены результаты моделирования участков схем. Показанные в статье схемотехнические решения позволяют рассчитывать реакцию схемы при воздействии импульса гамма-излучения. Комбинирование данных подходов дает возможность моделировать эффекты совместного гамма-нейтронного облучения (рис. 3).

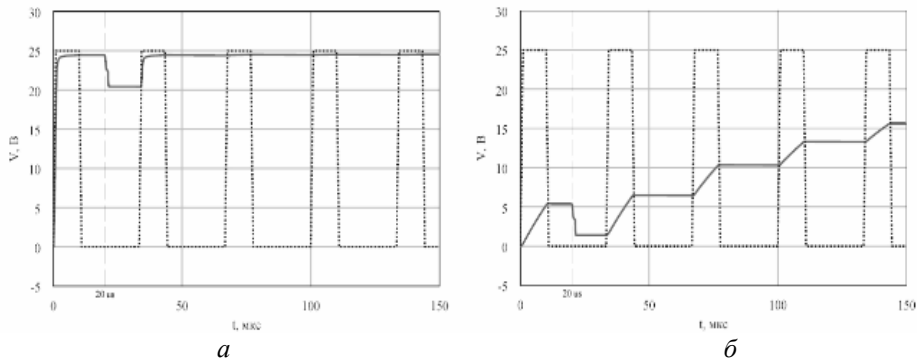


Рис. 3. Работа ИС: а – при воздействии импульса гамма-излучения; б – после нейтронного облучения при воздействии импульса гамма-излучения (пунктирная линия – входной сигнал, сплошная – выходной)

В работе [14] предложен метод параметрического прогнозирования уровня бесбойной работы биполярных ИС в условиях воздействия импульсного гамма-нейтронного излучения с учетом релаксации кратковременных эффектов смещения. В качестве прогнозирующих выбраны параметры, определяющие производственные запасы и радиационную чувствительность параметра U_{OL} – выходное напряжение низкого уровня, деградация которого определяет радиационную стойкость биполярных цифровых ИС в целом.

Представленные в работе [15] результаты обосновывают возможность и эффективность использования ионизирующего лазерного излучения для моделирования воздействия высокоэнергетичных ИИ на ПП и ИС. Получены соотношения для расчета эквивалентной мощности поглощенной дозы в активных областях кремниевых ПП и ИС для двух режимов облучения: «сверху» и «снизу». Результаты получены в рамках линейного приближения и справедливы до интенсивностей лазерных излучений около 10^6 Вт/см², что обеспечивает эквивалентную мощность поглощенной дозы в кремнии до 10^{12} рад(Si)/с.

Моделирование эффектов мощности дозы осуществляется при помощи специализированных лазерных имитаторов [16]. Для исследования кремниевых приборов рекомендуется использовать лазерные источники со следующими параметрами: длина волны излучения 1,06 мкм, энергия в импульсе около 60 мДж, длительность импульса 10 нс, что позволяет получить уровень эквивалентной мощности дозы до 10^{12} рад(Si)/с.

В работе [17] разработан метод локального облучения БИС оперативных запоминающих устройств (ОЗУ) на основе импульсного расфокусированного лазерного излучения, позволяющий выявлять наиболее радиационно-чувствительные фрагменты и функциональные блоки БИС ОЗУ по эффектам объемной ионизации. На основе предложенного метода разработана и апробирована базовая методика, которая позволяет исключить эффект «просадки» питания и в десятки раз повысить эффективность сканирования кристалла при поиске областей, чувствительных к сбоям.

В работе [18] исследована возможность создания макромоделей аналоговой микроэлектроники и разработки методов прогнозирования функциональной реакции аналоговой микроэлектроники на импульсное радиационное воздействие с использованием автоматизированного макромоделирования. Предложена и обоснована новая методика прогнозирования реакции облучаемых образцов радиоэлектронной аппаратуры на воздействие импульсного ИИ и переходных процессов от импульсного электромагнитного излучения. Методика основана на облучении исследуемых объектов тестовыми лабораторными импульсами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подготовлен аналитический обзор по вопросам воздействия импульсного ИИ на электронные компоненты (ПП и ИС). Рассмотрены основные источники импульсного ИИ, включая ЯВ; радиационные эффекты в ПП и ИС при воздействии импульсных ИИ; методы моделирования и прогнозирования радиационной стойкости электронных компонентов при импульсном облучении; моделирование эффектов мощности дозы при помощи специализированных лазерных имитаторов.

Особое внимание уделяется прогнозированию изменения параметров кремниевых приборных структур при воздействии импульсного ИИ. Установлено, что прогнози-

рование уровня бессбойной работы биполярных цифровых ИС при воздействии импульсного гамма-нейтронного излучения осуществляется с использованием прогнозирующего параметра U_{OL} – выходного напряжения низкого уровня. Показано, что кратковременное увеличение тока потребления КМОП ИС при импульсном облучении связано с протеканием ионизационного тока через обратно-смещенные p - n -переходы карман-подложка комплементарных МОП-транзисторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Действие проникающей радиации на изделия электронной техники / В.М. Кулаков [и др.]. – М: Сов. радио, 1980. – 224 с.
2. Мырова, Л.О. Обеспечение стойкости аппаратуры связи к ионизирующим и электромагнитным излучениям / Л.О. Мырова, А.З. Чепиженко. – М: Радио и связь, 1988. – 296 с.
3. Действие ядерного оружия: Пер. с англ. – М: Воениздат, 1965. – 683 с.
4. Кузнецов, В.А. Ядерные реакторы космических энергетических установок / В.А. Кузнецов. М: Атомиздат, 1977. – 240 с.
5. Бать, Г.А. Исследовательские ядерные реакторы / Г.А. Бать, А.С. Коченов, Л.П. Кабанов. – М: Атомиздат, 1972. – 272 с.
6. Rickets, L.W. Fundamentals of nuclear hardening of electronic equipment / L.W. Rickets. - Wiley-Interscience, 1972. – 548 p.
7. Radiation effects on advanced microelectronics from the space and nuclear weapon generated radiation environments and their impact on software defined radio (SDR) design / J.J. Sheehy [et al.] // SDR Forum technical conference 2007. Proceeding of the SDR 07 Technical conference and product exposition.
8. Скоробогатов, П.К. Объемные ионизационные эффекты / П.К. Скоробогатов, А.И. Чумаков // Радиационная стойкость изделий ЭКБ. – М: НИЯУ МИФИ, 2015. – С. 153–205.
9. Устюжанинов, В.Н. Радиационные эффекты в биполярных интегральных микросхемах / В.Н. Устюжанинов, А.З. Чепиженко. - М: Радио и связь, 1989. – 144 с.
10. Бутин, В.И. Система радиационных испытаний изделий электронной техники / В.И. Бутин, В.Ф. Зинченко, А.А. Романенко. - Владимир: Владим. гос. ун-т, 2003. – 185 с.
11. Учёт влияния импульсного ионизирующего воздействия в SPICE-моделях биполярных транзисторов и диодов / К.О. Петросянц [и др.] // Твердотельная электроника. Сложные функциональные блоки РЭА. Материалы XIV научно-технической конференции. Москва, 7-9 октября 2015 г. М.: ОАО НПП «ПУЛЬСАР», 2015. С. 296–299.
12. Ачкасов, В.Н. Моделирование радиационных эффектов в САПР микроэлектроники / В.Н. Ачкасов // Научный журнал КубГАУ. - 2012, №75(01). - С. 226–236.
13. Хананова, А.В. Моделирование работы электронных схем при радиационном воздействии / А.В. Хананова, А.С. Аверьякин // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. - 2013, № 2 (1). - С. 52–55.
14. Панюшкин, Н.Н. Метод прогнозирования релаксационных радиационных эффектов в биполярных интегральных схемах / Н.Н. Панюшкин, Н.Н. Матвеев // Изв. РАН, сер. физическая. – 2016. - Т. 80, № 9. - С. 1266–1268.
15. Никифоров, А.Ю., Скоробогатов П.К. Физические основы лазерного имитационного моделирования объемных ионизационных эффектов в полупроводниковых приборах и ИС: нелинейная модель / А.Ю. Никифоров, П.К. Скоробогатов // Микроэлектроника. - 2006. - Т. 35, № 3. – С. 164–177.
16. Система параметрического и функционального контроля показателей радиационной стойкости ИС на этапах их разработки и производства / А.И. Чумаков [и др.]. // Приборы и системы управления. – 1998, № 9. – С. 65–67.
17. Яненко А.В. Методы и средства исследования радиационных эффектов в интегральных оперативных запоминающих устройствах с использованием локального воздействия / Дисс. на соискание ученой степени кандидата технич. наук. - М.: МИФИ, 2009. - 146 с.
18. Лукичев А.Н. Прогнозирование функциональной реакции аналоговой микроэлектроники на радиационное воздействие с использованием автоматизированного макро моделирования / Дисс. на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. - Нижний Новгород: Нижегородский ГУ им. Н.И. Лобачевского, 2012. – 125 с.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ДИОДОВ ГЕНЕРАТОРОВ ШУМА, ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

В. В. Буслюк^{1,2}, С. С. Дереченник¹, В. Б. Оджаев³, В. С. Просолович³,
С. Б. Ластовский⁴, О. О. Латий², Д. Н. Федосюк², В. Ю. Явид³, Ю. Н. Янковский³

¹⁾ УО «Брестский государственный технический университет», ул. Московская, 267,
224017 Брест, Беларусь, e-mail: b_viktor@tut.by

²⁾ ОАО «Цветотрон», ул. Суворова, 96А, 224022 Брест, Беларусь,
e-mail: b_viktor@tut.by

³⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: prosolovich@bsu.by

⁴⁾ НППЦ по материаловедению НАНБ, ул. П.Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: lastov@iftp.bas-net.by

Исследованы изменения электрофизических параметров кремниевых диодов-генераторов шума ND103L, при облучении быстрыми электронами с энергией 5 МэВ дозами $3 \times 10^{13} - 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Установлено, что в процессе облучения диодов генераторов шума происходят коррелированные изменения их основных электрофизических характеристик: обратного тока $p-n$ -перехода, эффективного напряжения шума, спектральной плотности напряжения шума и граничной частоты шумов. Это обусловлено как активацией в процессе облучения исходных (не активированных) центров, на которых сформировались микроплазмы, так и образованием новых очагов формирования микроплазм. При флюенсах более $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ возрастает концентрация радиационных дефектов, что приводит к уменьшению времени жизни неравновесных носителей заряда, увеличению обратного тока диодов, а также уменьшению эффективного напряжения шума и спектральной плотности напряжения шума.

Ключевые слова: диоды генераторы шума; быстрые электроны; электрофизические параметры; микроплазмы.

ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF DIODES OF NOISE GENERATORS IRRADIATED WITH FAST ELECTRONS

V. V. Buslyuk^{1,2}, S. S. Derechennik¹, V. B. Odzaev³, V. S. Prosolovich³,
S. B. Lastovski⁴, O. O. Latij², D. N. Fedosuyk², V. Yu. Yavid³, Yu. N. Yankovski³

¹⁾ National Technical University of Brest, Moskovskaya st., 267, 224017 Brest, Belarus

²⁾ JSC «Tsvetotron», Suvorova, 96A, 224022 Brest, Belarus

³⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av., 4, 220030 Minsk, Belarus

⁴⁾ Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus, P.Brovki, 19, 220072 Minsk, Belarus
Corresponding author: V. S. Prosolovich (prosolovich@bsu.by)

Changes in the electrophysical parameters of silicon diodes-noise generators ND103L when irradiated with fast electrons with an energy of 5 MeV in doses of $3 \times 10^{13} - 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ were studied. It has been established that in the process of irradiating the diodes of noise generators, correlated changes in their main electrophysical characteristics occur: the reverse current of the $p-n$ -junction, the effective noise voltage, the spectral

density of the noise voltage and the boundary frequency of noise. This is due to both the activation during irradiation of the original (not activated) centers on which microplasmas formed, and the formation of new foci of microplasma formation. At fluences of more than $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, the concentration of radiation defects increases, which leads to a decrease in the lifetime of nonequilibrium charge carriers, an increase in the reverse current of diodes, as well as a decrease in the effective noise voltage and spectral density of the noise voltage.

Key words: diodes noise generators; fast electrons; electrophysical parameters; microplasmas.

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 нанообъектов, 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.

Для оценки качества цифровых систем передачи информации, маскирования побочных электромагнитных излучений вычислительной техники, создания криптографически случайных числовых последовательностей в аппаратно-программных комплексах защиты информации требуется генерация шума с заданными спектральными характеристиками в широком диапазоне частот. В качестве источников шума используются полупроводниковые диоды, генерирующие широкополосный шум с высокой спектральной плотностью в режиме обратного смещения.

Принцип действия генераторов шума основан на свойствах лавинного пробоя p – n -перехода. В начальной стадии лавинного пробоя процесс ударной ионизации оказывается неустойчивым: ударная ионизация возникает, срывается, возникает вновь в тех местах перехода, где оказывается достаточная напряженность электрического поля. Результатом случайной неравномерности генерации новых носителей заряда являются шумы, которые характерны для определенного диапазона токов. В полупроводниковых диодах причинами возникновения шума являются микроплазменные образования [1, 2]. Микроплазмы образуются благодаря малым примесно-дефектным неоднородностям структуры в области пространственного заряда (ОПЗ) p – n -переходов.

В связи с тем, что шумовые свойства полупроводниковых приборов зависят от состава и постоянства дефектно-примесной структуры, инженерия дефектов позволяет управлять их электрическими параметрами. Ранее было показано, что подбором соответствующих режимов отжига диодов и среды его проведения может быть обеспечена стабилизация остаточных точечных дефектов на финишных этапах изготовления приборов и оптимизация их эксплуатационных характеристик [3]. Модификация дефектно-примесного ансамбля полупроводниковых структур может быть достигнута также при высокоэнергетических внешних воздействиях. С этой целью было исследовано изменение электрофизических параметров диодов генераторов шума при облучении быстрыми электронами с энергией 5 МэВ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Диоды генераторы шума ND103L изготавливались по планарной диффузионной технологии на основе монокристаллического кремния p -типа, $\rho = 0.03 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, ориентацией (111). Глубина p - n -перехода, сформированного диффузией фосфора, составляла $\sim 6 \text{ мкм}$. Измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик (ВАХ и ВФХ) производились с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A и зондовой станции Cascade Summit11000 в интервале температур $-60^\circ\text{C} - 125^\circ\text{C}$. Облучение электронами с энергией 5 МэВ выполнялось дозами (Φ) $3 \times 10^{13} - 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Измерения шумовых характеристик осуществлялись на автоматизированном комплексе измерения электрических параметров шумовых диодов АКВД.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения ВАХ показали, что для всех диодов до облучения обратные ветви имеют активационный характер. При построении их в двойном логарифмическом масштабе имеет место наличие двух областей. При $U < 2 \text{ В}$ ток практически не зависит от напряжения, что свидетельствует о преобладании в данной области диффузионного тока. При $U > 2 \text{ В}$ наблюдается степенная зависимость тока от напряжения $I_r \sim U^n$ с $n > 1$, что свидетельствует о высокой концентрации рекомбинационно-генерационных центров и их неоднородном распределении [4]. Установлено, что зависимость емкости от приложенного обратного смещения имеет вид $1/C^3 \sim U_{\text{обр}}$ и характерна для плавного p - n -перехода [4].

В процессе облучения величины обратных токов при всех значениях обратного напряжения существенно возрастали (рис. 1), однако качественно вид вольт-амперных характеристик существенных изменений не претерпевал.

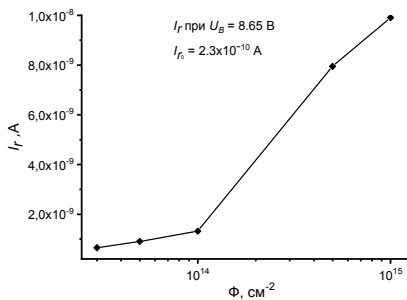


Рис. 1. Зависимость обратного тока p - n -переходов от флюенса облучения быстрыми электронами ($U_B = 8,65 \text{ В}$)

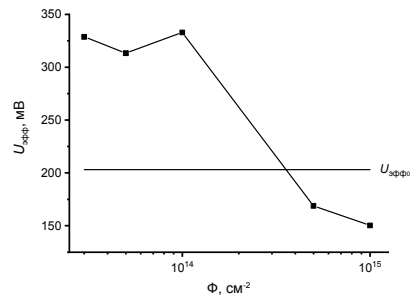


Рис. 2. Зависимость эффективного напряжения шума от флюенса облучения быстрыми электронами (сплошной линией показано значение $U_{\text{эфф}0}$ до облучения)

Как известно [4], ток через p – n -переход при обратном смещении, обусловленный генерационно-рекомбинационными процессами в области пространственного заряда, определяется, прежде всего, шириной области обеднения W и временем жизни неравновесных носителей заряда τ_e , т.е. концентрацией генерационных центров:

$$J_{gen} = \int_0^W q|U|dx \approx q|U|W = \frac{qn_iW}{\tau_e},$$

где q – заряд носителей заряда, n_i – собственная концентрация носителей заряда в полупроводнике, U – величина напряжения обратного смещения.

Установлено, что после облучения электронами ВФХ исследуемых приборов практически не изменялись, т.е. размеры области пространственного заряда вблизи металлургической границы p – n -перехода не претерпевали существенных изменений. Таким образом, увеличение обратного тока после облучения может быть обусловлено только уменьшением времени жизни неравновесных носителей вследствие образования при воздействии ионизирующего излучения радиационных дефектов, являющихся глубокими генерационно-рекомбинационными центрами. Следует отметить, однако, что в диапазоне флюенсов $3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ – $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ облучение приводит к незначительному изменению обратного тока I_r при напряжении, при котором начинается пробой ($U_B = 8.65 \text{ В}$), а при дальнейшем увеличении флюенса I_r резко возрастает.

Измерения шумовых характеристик диодов показали, что эффективное напряжения шума ($U_{эфф}$) в диапазоне флюенсов облучения быстрыми электронами $3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ – $3 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ приводит даже при самом малом флюенсе ($3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$) к увеличению $U_{эфф}$ по сравнению с его исходным значением. Данная величина остается практически постоянной вплоть до $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, а затем резко уменьшается до значений ниже величины $U_{эфф}$ в диодах до облучения. Следует отметить небольшой прогиб зависимости вниз для флюенса $5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. На рис. 3 представлена зависимость спектральной плотности шумов, определяемой как плотность шума в сигнале, относящейся к полосе пропускания в 1 Гц, от флюенса облучения быстрыми электронами.

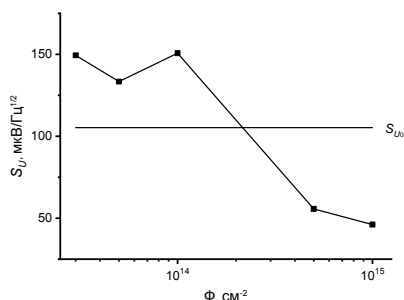


Рис. 3. Зависимость спектральной плотности напряжения шума от флюенса облучения быстрыми электронами (сплошной линией показано значение S_U до облучения)

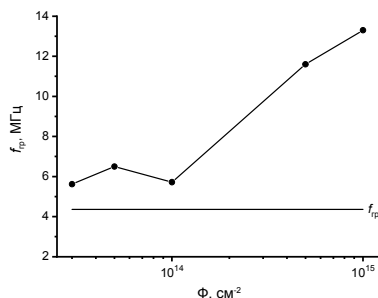


Рис. 4. Зависимость граничной частоты шумов при токе 50 мкА от флюенса облучения быстрыми электронами (сплошной линией показано значение $f_{гр}$ до облучения)

Наблюдается хорошая корреляция с аналогичной зависимостью эффективного напряжения шума: величина остается практически постоянной вплоть до флюенса $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, а затем резко уменьшается до значений ниже величины S_U в диодах до облучения.

На рис. 4 представлена зависимость от флюенса облучения быстрыми электронами граничной частоты шумов при токе 50 мкА, определяемой как наибольшая частота спектра, при которой отрицательное отклонение спектральной плотности шумов при заданном токе пробоя не превышает заданное значение. В данном случае также наблюдается хорошая корреляция с соответствующими зависимостями для $U_{\text{эфф}}$ и S_U : величина $f_{\text{гр}}$ остается практически постоянной вплоть до флюенсов $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, а затем резко увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, в процессе облучения диодов генераторов шума происходят коррелированные изменения их основных электрофизических характеристик: обратного тока p – n -перехода, эффективного напряжения шума, спектральной плотности напряжения шума и граничной частоты шумов при токе 50 мкА, которые определяются структурой и свойствами микроплазм. Микроплазменные образования в области пространственного заряда p – n -перехода, расположенные на неоднородностях структуры и различного вида дефектах, являются основными причинами возникновения шума. В процессе облучения происходит как активация исходных (не активированных) центров, на которых сформировались микроплазмы в процессе изготовления приборов, так и образование новых очагов формирования микроплазм. До флюенса $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ доминирует активация исходных центров, что приводит к увеличению $U_{\text{эфф}}$, S_U и $f_{\text{гр}}$, а также небольшому снижению I_r вследствие формирования центров генерации радиационного происхождения. При дальнейшем росте флюенса концентрация радиационных дефектов, формирующих глубокие уровни в запрещенной зоне, возрастает, что приводит к уменьшению времени жизни неравновесных носителей заряда вследствие увеличения вероятности их рекомбинации на глубоких уровнях. Это обуславливает с одной стороны увеличение обратного тока диодов, а с другой стороны уменьшение эффективного напряжения шума и спектральной плотности напряжения шума.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Электрофизические параметры генераторных диодов для создания широкополосного шума/ В.В. Буслюк [и др.] // Журнал Белорус. гос. ун-та. Физика. – 2017. – № 1. – С. 95–99.
2. Physical Parameters of the Broadband Noise-Generator Diodes / V.V. Buslyuk [et al.]// Russian Microelectronics. – 2020. – Vol. 49, № 4. – P. 295–301.
3. Стабилизация шумовых параметров при отжиге высоколегированных структур диодов-генераторов шума/ В.В. Буслюк [и др.] // Доклады БГУИР. – 2021. – Т. 19, № 6. – С. 32–41.
4. Semiconductor Devices: Physics and Technology / S.M. Sze, M.K. – Lee 3rd ed. John Wiley & Sons Singapore Pte. Limited, 2012. –582 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛА АБЛЯЦИИ НА ПРОЦЕССЫ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕДИ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Е. С. Воропай¹, М. Н. Коваленко¹, Н. А. Алексеенко², А. П. Зажогин¹

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. 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 вдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектрометрии (спектрометр LSS-1). Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из CuO и Cu₂O, легированных оксидами железа, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции вдвоенными лазерными импульсами на гибридную мишень, состоящую из склеенных между собой пластинок меди М2 и стали Ст2 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 состава лазерного факела, направляемого на подложку. Оценены временные параметры чувствительности сенсора на аммиак, воду и уксусную кислоту.

Ключевые слова: оксиды меди; оксиды железа; газочувствительные сенсоры; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия.

STUDY OF THE INFLUENCE OF ABLATION ANGLE ON THE DEPOSITION PROCESSES OF GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS FROM IRON-DOPED COPPER OXIDES BY LASER SPUTTERING OF COPPER AND IRON IN AIR

E. S. Voropay¹, N. M. Kovalenko¹, N. A. Alekseenko², A. P. Zazhogin¹

¹⁾ *Belarusian state University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Belarus*

²⁾ *State scientific institution "Institute of powder metallurgy named after academician O. V. Roman"
41 Platonov str., 220005, Minsk, Belarus*

Corresponding author: A. P. Zazhogin (zajogin_an@mail.ru)

The effect of energy and quantity of double laser pulses on targeted formation of component and charge composition of laser plasma by laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer) was studied. The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm resistors from CuO and Cu₂O doped with iron oxides, with sufficiently good mechanical and sensitive characteristics, were studied by ablation with double laser pulses on a hybrid target consisting of M2 copper and St2 steel plates glued together on a fiberglass substrate in air. The

resistor is deposited on a 300 μm wide track made in copper foil on a foil-clad fiberglass target. The effect of the number of pulses on the processes during targeted formation of the component and charge composition of the laser torch directed to the substrate was studied. The time parameters of the sensor sensitivity to ammonia and water were estimated.

Key words: Copper oxides, iron 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 Cu_2O (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 NH_3 , оксида азота NO_2 и сероводорода H_2S [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 $p\text{-CuO}$, легированных цинком, оловом, железом и т.д., таких как: сольватермическое, термическое испарение, гидротермический и микроволновой гидротермальный, ультразвуковой распылительный пиролиз и электроосаждения [2].

Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) гибридной мишени, состоящей из последовательно склеенных пластинок меди М2 и стали Ст2 непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько 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 управление 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 легированный оксидами Fe 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) 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 нанопленок, поскольку она наиболее пригодна для ориентации лазерных факелов, направляемых на подложку под нужными углами.

Соппротивление нанопленки измерялось с помощью цифрового мультиметра Recanta 9205, позволяющего измерять сопротивления до 200 МОм. Для расширения предела измерения сопротивления нанопленки параллельно измеряемому резистору подключен резистор 150 МОм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследована динамика процессов образования атомов и ионов Cu при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из сплава меди М2 энергией (20–60 мДж) и интервала между импульсами (0–20 мкс).

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu от энергии и интервала между импульсами представлены на рис. 1. Количество импульсов в серии 50.

Изменяя количество лазерных импульсов в серии и угол падения излучения на мишень, возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, шириной 300 мкм, наночастиц оксидов меди и цинка проводилось при воздействии серии из 150 сдвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 70 градусов к падающему излучению, и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 43 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

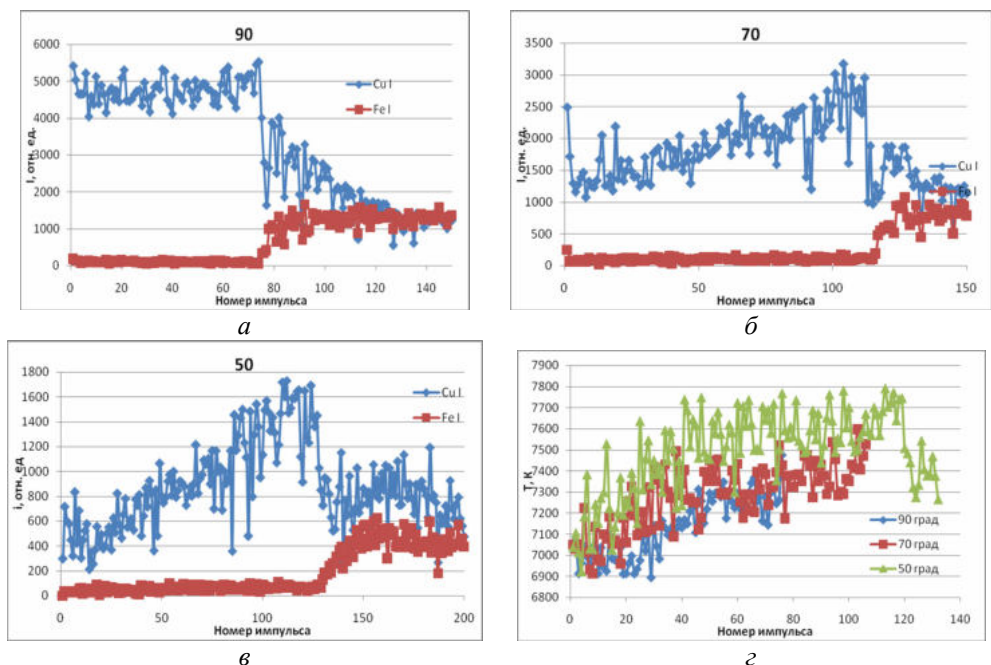


Рис. 1. Зависимости интенсивности линии атомов Cu I (510.554 нм) и Fe I (407.17 нм):
 а, б, в – от количества импульсов и угла; з – от температуры плазмы меди

Изображения поверхности образца с напыленной пленкой и изображения пленки на поверхности стекла, увеличенные с помощью микроскопа Биолам в 375 раз, приведены на рис. 2, а и 2, б.

На рис. 2, а – черная пленка – оксид меди CuO. Средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. Островки CuO и FeO состоят из кристаллитов размеров 20–30 нм. Светлые участки поверхности можно отнести к различным оксидам железа. Начальное сопротивление пленки 2, а более 1000 МОм, при комнатной температуре. Пленка хорошо реагирует на пары NH_3 .

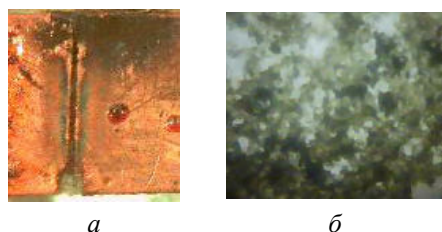


Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов меди, легированных цинком: а – образец элемента; б – напыление на стекле, увеличение 375 раз

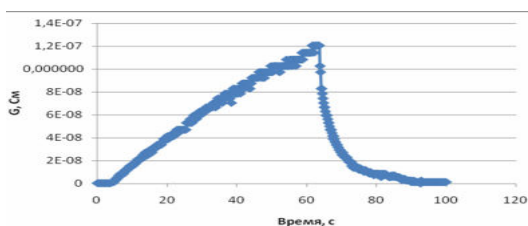


Рис. 3. Времена реакции сенсора на аммиак

На рис. 2, б – черная пленка – оксид меди CuO. Средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. Островки CuO состоят из кристаллитов размерами 20–30 нм.

Начальное сопротивление пленки 2, б более 1 ГОм, при комнатной температуре. Исследована чувствительность пленки к парам воды, аммиака и уксусной кислоты. Пленка хорошо реагирует на пары NH_3 , относительно слабо на воду и практически не чувствует пары уксусной кислоты.

На рис. 3 приведен график временной зависимости проводимости сенсора к парам аммиака.

Проведенная сравнительная полуколичественная оценка чувствительности полученных резисторов к парам аммиака показал, что нанопленки на основе оксида меди, легированные железом, 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 меди и железа позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами, угол) позволяющими напылять газочувствительные нанопленочные резисторы как из чистого оксида меди так и оксида меди легированного железом, с достаточно хорошими механическими, временными и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами 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.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ГЕЛИЯ С ЭНЕРГИЕЙ 5 МэВ СТРУКТУРАХ $\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$

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

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

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

Изучались структуры $\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$. При комнатной температуре структуры облучались ионами гелия с энергией 5 МэВ. Флюенс облучения варьировался от 10^{10} до 10^{13} см^{-2} . Показано, что для облученных структур функции плотности поверхностных состояний с эффективными временами перезарядки ≈ 160 мкс и $\approx 0,16$ мкс отличаются друг от друга. Установлено, что при облучении ионами гелия флюенсом 10^{11} см^{-2} на поверхностных состояниях, эффективные времена перезарядки которых лежат в интервале $160 \text{ мкс} < \tau < 0,16 \text{ мкс}$, может накапливаться заряд $\approx 70 \text{ мКл/см}^2$.

Ключевые слова: структуры металл-оксид-полупроводник; вольтфарадные характеристики; кремний; поверхностные состояния; радиационные дефекты.

SURFACE STATES IN STRUCTURES Al/SiO₂/n-Si IRRADIATED WITH 5 MeV HELIUM IONS

N. I. Gorbachuk¹, N. A. Poklonsky¹, K. A. Ermakova¹, S. V. Shpakovskiy²

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

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

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

The Al/SiO₂/n-Si structures were studied. At room temperature the structures were irradiated with helium ions with an energy of 5 MeV. The irradiation fluence varied from 10¹⁰ to 10¹³ cm⁻². It was shown that for the irradiated structures the functions of the density of surface states with effective recharge times of ≈160 μs and ≈0.16 μs differ from each other. It was found that when irradiated with helium ions with a fluence of 10¹¹ cm⁻², a charge of ≈ 70 μC/cm² can accumulate on surface states with effective recharge times in the range of 160 μs < τ < 0.16 μs.

Key words: metal-oxide-semiconductor structures; capacitance-voltage characteristics; silicon; surface states; radiation defects.

ВВЕДЕНИЕ

Функционирование приборов цифровой электроники во многом определяется технологиями формирования диэлектрика в структурах металл/диэлектрик/полупроводник и, в частном случае, оксида в структурах металл/оксид/полупроводник (МОП-структуры). Поэтому контроль состояния границы раздела диэлектрик/полупроводник является необходимым как для повышения эффективности производства интегральных микросхем и дискретных МОП-приборов, так и при разработке радиационно-стойких приборов [1]. Для исследования границ раздела диэлектрик/полупроводник широко применяется метод вольт-фарадных характеристик (ВФХ) и другие методы емкостной спектроскопии [2]. Наличие ловушек носителей заряда на границе раздела приводит к дополнительной зависимости емкости и от частоты переменного тока, и от напряжения смещения, что затрудняет анализ вольт-фарадных характеристик, зарегистрированных при фиксированной частоте [3]. Поэтому регистрация ВФХ на разных частотах, анализ таких ВФХ и применение других методов импедансной спектроскопии дает дополнительную информацию для изучения поверхностных состояний на границах раздела [4].

Цель работы – исследовать поверхностные состояния в МОП-структурах Al/SiO₂/n-Si, облученных ионами гелия с энергией 5 МэВ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Структуры Al/SiO₂/n-Si изготавливались на пластинах (100) монокристаллического кремния *n*-типа проводимости, выращенного методом Чохральского. Удельное сопротивление кремния – 4,5 Ом·см. Толщина пластин – 380 мкм. Слой SiO₂ формировался термическим окислением в сухом кислороде при температуре 950°C в течение 225 минут. Толщина слоя SiO₂ составляла 420 нм. На планарной стороне пластины поверх слоя оксида кремния термическим напылением наносился алюминий. Толщина слоя алюминия – 0,7 мкм. Площадь металлизации на SiO₂ – 1,85×1,85 мм². Для создания омического контакта к непланарной стороне пластины (обратной стороне не покрытой SiO₂) проводилась диффузия фосфора из газовой фазы. Контакты формировались напылением Al. Пластины механическим скрайбированием разделялись на кристаллы площадью 2,5×2,5 мм².

Со стороны сформированного SiO_2 структуры облучались ионами гелия с энергией 5 МэВ. Облучение проводилось при комнатной температуре. Флюенс облучения варьировался от 10^{10} до 10^{13} см^{-2} . По выполненным в программе SRIM расчетам средний проективный пробег иона гелия в структуре $\text{Al}/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ составлял $\approx 24 \text{ мкм}$. Измерения модуля импеданса Z и угла сдвига фаз ϕ между колебаниями тока и напряжения на структуре $Z^* = Z \exp(-i\phi)$ выполнялись в диапазоне частот f от 20 Гц до 2 МГц на измерителе LCR E4980A. Амплитуда синусоидального измерительного сигнала составляла 40 мВ. Постоянное напряжение смещения U изменялось в пределах от -40 до 40 В. Все измерения выполнялись в темноте при комнатной температуре. Расчет значений емкости структур на основании измеренных Z и ϕ выполнялся согласно стандартной методике для параллельной эквивалентной схемы замещения [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны ВФХ, исходных (1) и облученных ионами гелия флюенсом 10^{11} см^{-2} структур $\text{Al}/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$. Измерения выполнены на частотах 1 кГц (2), 10 кГц (3), 100 кГц (4) и 1 МГц (1, 5). Для исходных структур ВФХ практически идентичны для всех частот, при которых проводились измерения. Для облученных структур вид характеристики зависит от частоты измерения. Наиболее значительная дисперсия емкости наблюдается для режима обеднения. Именно в этом режиме величина C зависит от заряда поверхностных состояний и заряда, накопленного в оксиде. Влияние радиационных дефектов в глубине кремния как показано в работе [6] проявляется в режимах обогащения и инверсии и характерно для флюенсов облучения $\geq 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Встроенный заряд в оксиде не влияет на форму ВФХ и приводит лишь к сдвигу напряжения плоских зон. Поэтому изменение вида ВФХ определяется захватом положительного заряда на поверхностные состояния [6]. По мере уменьшения частоты ВФХ сдвигается в сторону меньших значений напряжения U . Это также хорошо прослеживается на представленных на рис. 2 производных dC/dU .

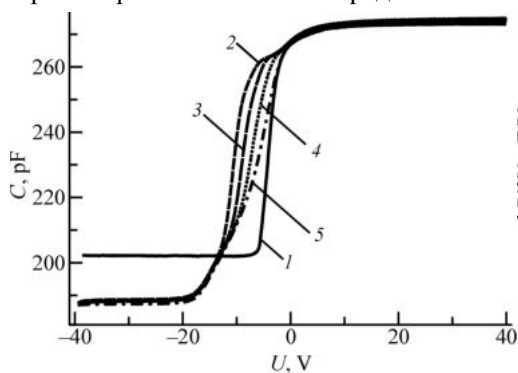


Рис. 1. ВФХ облученных ионами гелия флюенсом 10^{11} см^{-2} структур $\text{Al}/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$, измеренные при частотах 1 кГц (зависимость 2), 10 кГц (3), 100 кГц (4), 1 МГц (5). Для сравнения представлена ВФХ исходной структуры, измеренная на частоте 1 МГц. Флюенс облучения 10^{11} см^{-2}

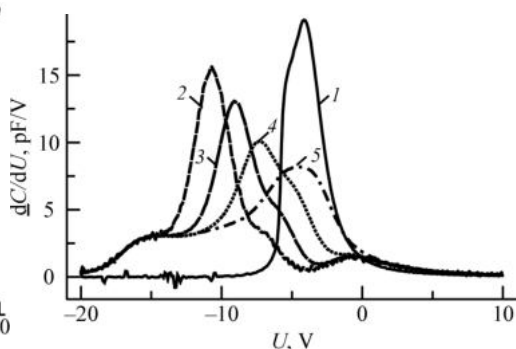


Рис. 2. Производные dC/dU ВФХ облученных ионами гелия флюенсом 10^{11} см^{-2} структур $\text{Al}/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$. Измеренные ВФХ выполнены при частотах 1 кГц (зависимость 2), 10 кГц (3), 100 кГц (4), 1 МГц (5). Для сравнения представлена производная ВФХ исходной структуры, измеренной на частоте 1 МГц

На результаты измерения ВФХ оказывают влияние поверхностные состояния время перезарядки которых больше $1/(2\pi f)$. По определению емкость структур это $C \equiv dQ/dU$ [1]. Поэтому разность «площадей» под зависимостями $C(U)$, зарегистрированными при частотах $f_1 < f_2$, будет соответствовать заряду Q_{ss} , накопленному на поверхностных состояниях с временами перезарядки τ удовлетворяющих условию $1/(2\pi f_2) < \tau < 1/(2\pi f_1)$:

$$Q_{ss} = \int_{U_1}^{U_2} [C_1(U) - C_2(U)] dU ,$$

где U_1 – начальное значение регистрации ВФХ, U_2 – конечное значение регистрации ВФХ.

Численное интегрирование, выполненное по (1) при $U_1 = -20$ В, $U_2 = +10$ В для ВФХ, измеренных при частотах 1 кГц и 1 МГц, дают значения $Q_{ss} = 2,32 \cdot 10^{-10}$ Кл.

На рис. 3 представлены рассчитанные на основании измеренных при частотах 1 МГц и 1 кГц зависимости плотности поверхностных состояний N_{ss} от значений поверхностного потенциала $e\psi$. Отсчет поверхностного потенциала $e\psi$ идет от уровня Ферми E_F , значение которого для исследованных структур при комнатной температуре составляло $E_F = E_c - 0,27$ эВ. Вне зависимости от частоты измерения ВФХ максимум на $N_{ss}(e\psi)$ исходных структур присутствует при $e\psi \approx E_F - 0,1$ эВ. Для облученных структур наблюдаются два максимума. Второй – в области $e\psi > 0$. Уменьшение частоты регистрации ВФХ с 1 МГц до 1 кГц (что соответствует эффективным временами перезарядки $\approx 0,16$ мкс и ≈ 160 мкс) приводит к тому, что значения N_{ss} в точках максимумов на зависимостях $N_{ss}(e\psi)$ в области $e\psi > 0$ существенно возрастают (например, для флюенса 10^{11} см^{-2} – на порядок).

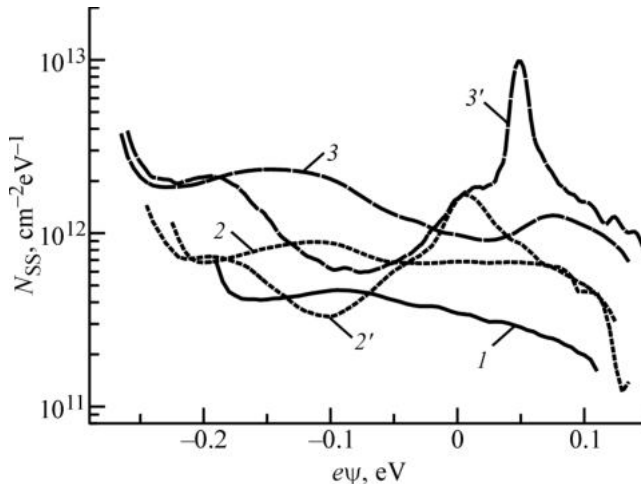


Рис. 3. Зависимости плотности поверхностных состояний N_{ss} от поверхностного потенциала ψ для исходных (1) структур и структур, облученных ионами гелия флюенсами: 10^{10} см^{-2} (2 и 2'), 10^{11} см^{-2} (3 и 3'). Расчет выполнен по ВФХ, измеренным на частоте 1 МГц (1, 2 и 3) и 1 кГц (2' и 3')

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для структур Al/SiO₂/n-Si, облученных ионами гелия с энергией 5 МэВ, функции плотности поверхностных состояний с эффективными временами перезарядки ≈ 160 мкс и $\approx 0,16$ мкс существенно отличны. Установлено, что при облучении флюенсом 10^{11} см⁻² на поверхностных состояниях, эффективные времена перезарядки которых лежат в интервале $160 \text{ мкс} < \tau < 0,16 \text{ мкс}$, может накапливаться заряд ≈ 70 мкКл/см².

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Sze, S.M. Physics of semiconductor devices / S.M. Sze, K.K. Ng. – N.Y.: Wiley, 2007. – 832 p.
2. Nicollan, E.H. The Si-SiO₂ interface electrical properties as determined by metal-insulator-silicon conductance technique / E.H. Nicollan, A. Goetzberger // The Bell System Technical Journal. 1967. – V. XLVI, № 6. – P. 1055–1133.
3. Берман, Л.С. Емкостные методы исследования полупроводников / Л.С. Берман. – Л.: Наука, 1972. – 104 с.
4. Kochowski, S. Description of the frequency behaviour of metal-SiO₂-GaAs structure characteristics by electrical equivalent circuit with constant phase element / S. Kochowski, K. Nitsch // Thin Solid Films. – 2002. – V. 415, № 1-2. – P. 133–137.
5. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications / Eds. E. Barsoukov, J.R. Macdonald. – Hoboken: Wiley, 2005. – 595 p.
6. Поклонский, Н.А. Комплексная электрическая емкость структур Al/SiO₂/n-Si, облученных высокоэнергетическими ионами ксенона / Н.А. Поклонский [и др.] // Опто-, микро- и СВЧ-электроника – 2018: сб. науч. статей I Междунар. науч.-техн. конф., Минск, Беларусь, 22–26 окт. 2018 г. / Ин-т физики им. Б.И. Степанова НАНБ; ред. Н.С. Казак, А.С. Чиж, В.В. Малютин-Бронская. – Минск: Институт физики НАНБ, 2018. – С. 132–135.

МОДИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ПУТЕМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВАКУУМНОГО ОТЖИГА

Г. А. Гусаков¹, Г. В. Шаронов¹, О. В. Королик²

¹⁾ *Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова, 7,
220145 Минск, Беларусь, e-mail: gga68@rambler.ru*

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

Исследовано влияние термообработки в вакууме в температурном интервале 800–1600 °С на дефектно-примесную структуру монокристаллов синтетического алмаза, выращенных методом температурного градиента (НРНТ-метод). Установлено, что при $T > 900$ °С начинается активная перестройка никельсодержащих дефектов, ответственных за полосы поглощения 658 и 680 нм. В результате отжига никельсодержащих дефектов происходит генерация вакансий, которые, в свою очередь, взаимодействуют с имеющимися в НРНТ-алмазах примесными атомами азота с образованием NV-центров. Показано, что вакуумный отжиг при высоких температурах приводит к повышению степени совершенства кристаллической решетки НРНТ-алмазов.

Ключевые слова: синтетический алмаз; примеси; вакуумный отжиг.

MODIFICATION OF SYNTHETIC DIAMONDS BY HIGH-TEMPERATURE VACUUM ANNEALING

G. A. Gusakov¹, G. V. Sharonov¹, O. V. Korolik²

¹⁾ A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Kurchatov str., 7, 220145 Minsk, Belarus

²⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

Corresponding author: G. A. Gusakov (gga68@rambler.ru)

The effect of vacuum heat treatment in the temperature range of 800–1600 °C on the defect-impurity structure of synthetic diamond single crystals grown by the temperature gradient method (HPHT method) was studied. It was found that at $T > 900$ °C, active rearrangement of nickel-containing defects responsible for the absorption bands of 658 and 680 nm begins. As a result of annealing of nickel-containing defects, vacancies are generated, which, interact with impurity nitrogen atoms present in HPHT diamonds to form NV-centers. It was shown that vacuum annealing at high temperatures leads to an increase the perfection of the crystal lattice of HPHT diamonds.

Key words: synthetic diamond; impurities; vacuum annealing.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наметился существенный прогресс в технологии эпитаксиального наращивания монокристаллических алмазных слоев на алмазных подложках методом осаждения из газовой фазы (CVD-метод) [1]. Этот метод обеспечивает высокую химическую чистоту и однородность получаемого материала, а также возможность его легирования в процессе синтеза. Появились сведения о выращивании CVD-методом алмазных пластин большого размера [1]. Этот материал открывает новые перспективы для развития электроники на алмазе [2]. Таким образом, решающее значение для успешного серийного производства оптоэлектронных устройств на алмазе имеет дальнейшее развитие CVD-технологии выращивания высококачественных монокристаллов алмаза, что, в свою очередь, требует создания высококачественных алмазных подложек [3]. Известно, что постростовый высокотемпературный отжиг при стабилизирующем давлении (НРНТ-обработка) существенно улучшает оптические характеристики и теплопроводность синтетических алмазов [4]. Данный эффект достигается за счет агрегации примесных атомов азота и никеля с образованием сложных дефектных комплексов [5]. Однако, такая обработка весьма дорога и не может быть использована при серийном производстве. Альтернативой НРНТ-обработке является отжиг без давления в вакууме, инертных газах или водороде – так называемая ЛРНТ-обработка [6, 7]. Исходя из этого, в настоящей работе была поставлена задача изучения влияния постростовой термообработки в вакууме на дефектно-примесную структуру монокристаллов НРНТ алмазов с целью улучшения их физических характеристик и получения структурно однородных алмазных подложек.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе исследовались монокристаллы синтетического алмаза, выращенные методом температурного градиента (НРНТ-метод) в системах металла-катализатора Ni-Fe-C. Для проведения экспериментов было отобрано 6 образцов НРНТ алмазов различным содержанием примеси никеля. Отбор кристаллов производился по спек-

трам поглощения света в диапазоне 600–800 нм, где расположены полосы поглощения никельсодержащих дефектов. Исходные образцы представляли собой плоскопараллельные пластины с ориентацией (100). Примесный состав образцов НРНТ-алмаза до и после вакуумного отжига исследовались методами поглощения света в спектральной области 0,2–25 мкм. Регистрация спектров поглощения в спектральной области от 0,2 до 0,9 мкм проводилась на двулучевом спектрофотометре Carry 300 UV-VIS-NIR (Varian, США). Спектры ИК поглощения в диапазоне от 2 до 25 мкм регистрировались при помощи Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия). Структура образцов контролировалась при метода комбинационного рассеяния света (КР). Спектры КР и люминесценции регистрировались на микро-Рамановском спектрометре Nanofinder (LotisTII, Беларусь-Япония) при возбуждении излучением полупроводникового лазера с длиной волны 532 нм.

Отжиг образцов производился в графитовых тиглях в вакуумной печи СШВЭ2,5 (ВакЭТО, Россия) при остаточном давлении газов 10^{-2} Па в температурном интервале от 800 до 1600 °С с шагом 100 °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

Все исследованные кристаллы относились к типу Ib с высоким содержанием примеси азота преимущественно в форме С-дефекта (одионый атом в положении замещения). Общая концентрация примеси азота варьировалась в диапазоне от 140 до 280 ppm (частиц на миллион атомов углерода). Доля А-дефектов (пара атомов азота в соседних узлах решетки) составляла 5–20 %.

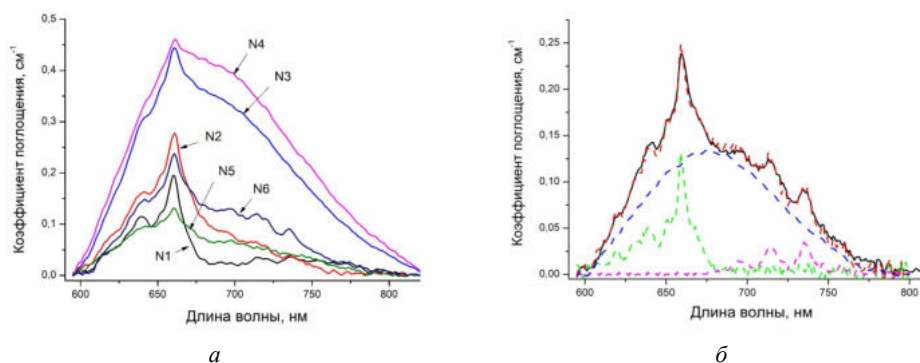


Рис. 1. Спектры поглощения исходных образцов в диапазоне 600–800 нм (а) и пример декомпозиции спектра никельсодержащих дефектов (б)

В видимом диапазоне спектра в области 600–800 нм (рисунок 1) регистрируются системы полос 658 нм и 732 нм, связанные с примесью никеля. Система 658 нм соответствует отрицательно заряженному иону никеля в положении замещения, а система 732 нм – сложному комплексу, содержащему атомы никеля и азота и вакансии [15]. Для большинства исследованных образцов системы полос 658 нм и 732 нм реги-

стрируется на фоне широкой бесструктурной полосы с максимумом ~ 680 нм. Природа этой полосы до сих пор не ясна. Однако, ее тоже связывают с примесью никеля в кристаллах алмаза [16]. На рисунке 1, б показан пример декомпозиции спектра никельсодержащих дефектов в НРНТ-алмазах. На основании анализа спектров поглощения нами было выделено 2 группы образцов. Первая группа (образцы №№ 3 и 4) содержала большое количество примеси никеля. Вторая группа (образцы №№ 1, 2, 5 и 6) содержала в 2–4 раза меньше примеси никеля, чем образцы из первой группы.

Все исследованные образцы выдержали термообработку в вакууме при $T = 1500^\circ\text{C}$ без видимых повреждений. При $T = 1600^\circ\text{C}$ для двух из шести исследованных образцов наблюдалось образование локальных графитовых включений. Таким образом, температура $T = 1500^\circ\text{C}$, по-видимому, является предельной для термообработки НРНТ-алмазов в вакууме.

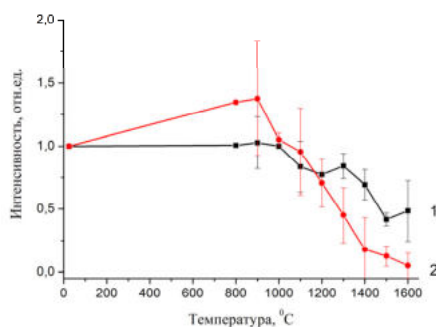


Рис. 2. Зависимость интенсивности поглощения в полосе 680 нм от температуры вакуумного отжига: (1) кристаллы с высоким содержанием примеси никеля; (2) кристаллы с низким содержанием примеси никеля

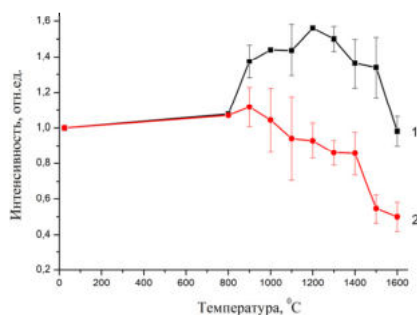


Рис. 3. Зависимость интенсивности поглощения в полосе 658 нм от температуры вакуумного отжига: (1) кристаллы с высоким содержанием примеси никеля; (2) кристаллы с низким содержанием примеси никеля

На рисунках 2 и 3 представлены зависимости относительной интенсивности полос поглощения 658 и 680 нм, связанных с никельсодержащими дефектами в алмазе, от температуры вакуумного отжига. Для удобства анализа все данные были нормированы на интенсивность полосы соответствующего примесного центра в исходном образце. Видно, что отжиг дефектов, ответственных за полосу поглощения 680 нм, начинается при $T > 900^\circ\text{C}$. Причем для кристаллов с низким содержанием примеси никеля наблюдается практически полное исчезновение этой полосы при $T = 1600^\circ\text{C}$. Для кристаллов с высоким содержанием примеси никеля эта полоса сохраняется после отжига при $T = 1600^\circ\text{C}$, хотя ее интенсивность и снижается ~ 2 раза по сравнению с исходными образцами.

Для кристаллов с низким содержанием примеси никеля интенсивность полосы 658 нм, также как и полосы 680 нм, начинает снижаться при $T > 900^\circ\text{C}$. При максимальной температуре отжига ($T = 1600^\circ\text{C}$) интенсивность поглощения в полосе 658 нм составляет $\sim 40\%$ от исходных значений. Для кристаллов с высоким содержанием примеси никеля наблюдается рост интенсивности поглощения в полосе 658 нм вплоть до $T = 1200^\circ\text{C}$. Причем увеличение интенсивности составляет $\sim 50\%$. При более высоких температурах начинается постепенное снижение интенсивности

поглощения в этой полосе, и она возвращается к исходным значениям при максимальной температуре отжига. Сравнивая зависимости интенсивностей полос 680 и 658 нм от температуры вакуумного отжига для кристаллов первой и второй групп можно сделать предположение о том, что отжиг никельсодержащих дефектов, ответственных за полосу поглощения 680 нм, приводит к росту интенсивности поглощения в полосе 658 нм. Для исходных кристаллов из первой группы интенсивность поглощения в полосе 680 нм в 4–6 раз выше, чем для кристаллов второй группы. С этим, по-видимому, и связан наблюдаемый аномальный рост поглощения в полосе 658 нм для кристаллов из первой группы.

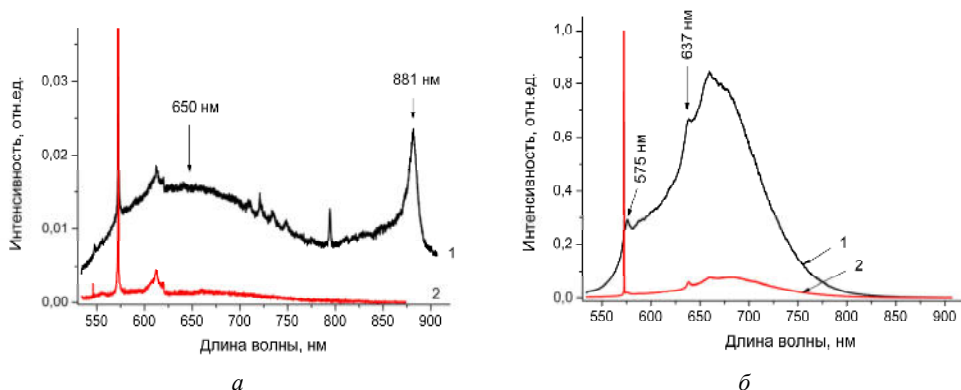


Рис. 4. Спектры люминесценции исходных образцов НРНТ-алмаза (а) и образцов после вакуумного отжига при $T = 1500^\circ\text{C}$ (б):
1 – кристаллы с высоким содержанием примеси никеля;
2 – кристаллы с низким содержанием примеси никеля

На рисунке 4 приведены спектры люминесценции исследованных образцов, зарегистрированные при возбуждении на длине волны 532 нм. Для удобства сравнения все спектры нормированы на интенсивность линии КР алмаза. Для исходных кристаллов с высоким содержанием примеси никеля в спектре наблюдается широкая полоса с максимумом ~ 650 нм на коротковолновом плече которой проявляются линии КР алмаза первого и второго порядков (рис. 4, а). Присутствует также интенсивная полоса с максимумом 881 нм, связанная с одиночными атомами никеля в решетке алмаза [8]. Кроме того, в диапазоне 700–800 нм присутствуют несколько узких слабых линий, которые, по-видимому, связаны с никельсодержащими комплексами. Для кристаллов с низким содержанием примеси никеля в спектрах присутствует только слабая полоса с максимумом ~ 650 нм. В результате вакуумного отжига при $T = 1500^\circ\text{C}$ интегральная интенсивность люминесценции увеличивается $\sim$ в 50 раз (рис. 4, б). При этом в спектре доминируют полосы центров N-V^0 (575 нм) и N-V^- (637 нм). Отсюда следует, что в результате отжига никельсодержащих дефектов (прежде всего, дефектов, ответственных за полосу поглощения 680 нм) происходит генерация вакансий, которые, в свою очередь, взаимодействуют с имеющимися в НРНТ-алмазах примесными атомами азота с образованием NV-центров.

На рисунке 5 приведено сравнение линий КР алмаза, зарегистрированных в одной и той же точке образца до и после вакуумного отжига при $T = 1500^\circ\text{C}$. Видно, что в результате отжига происходит уменьшение полуширины этой линии.

В данном случае эффект составляет $0,12 \text{ см}^{-1}$ (полуширина линии уменьшилась с $1,83$ до $1,71 \text{ см}^{-1}$).

Схожий эффект наблюдался и для остальных исследованных образцов. Известно [8], что полуширина линии КР алмаза может выступать в качестве меры степени совершенства кристаллической решетки. Таким образом, можно утверждать, что вакуумный отжиг приводит к улучшению структуры HPNT-алмазов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вакуумный отжиг позволяет эффективно воздействовать на дефектно-примесную структуру HPNT-алмазов. При $T > 900^\circ\text{C}$ начинается активная перестройка никельсодержащих дефектов, ответственных за полосы поглощения 658 и 680 нм . В результате отжига никельсодержащих дефектов (прежде всего, дефектов, ответственных за полосу поглощения 680 нм) происходит генерация вакансий, которые, в свою очередь, взаимодействуют с имеющимися в HPNT-алмазах примесными атомами азота с образованием NV-центров. В целом, вакуумный отжиг при высоких температурах приводит к повышению степени совершенства кристаллической решетки HPNT-алмазов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Large-area high-quality single crystal diamond / M. Schreck, et. al. // MRS Bull. – 2014. - Vol. 39. - P. 504–510.
2. Umezawa, H. Recent advances in diamond power semiconductor devices / H. Umezawa // Materials Science in Semiconductor Processing. - 2018. - Vol. 78. - P. 147–156.
3. Hicks, M.L. Polishing, preparation and patterning of diamond for device applications / M.L. Hicks, A.C. Pakpour-Tabrizi, R.B. Jackman // Diam. Relat. Mater. – 2019. -Vol. 97. - P.107424 (1–29).
4. Dobrinets, I.A. HPHT-treated Diamonds / I.A. Dobrinets, V.G. Vins, A.M. Zaitsev - Berlin: Springer, 2013. – 257 p.
5. Yelissev, A.P. Optical centers related to 3d transition metals in diamond / A.P. Yelissev, H. Kanda // New Diamond Front. Carbon Technol. - 2007. - Vol. 17. – P. 127–178.
6. APHT treatment of brown type Ia natural diamonds: Dislocation movement or vacancy cluster destruction? / V.G. Vins, et. al. //Diam. Relat. Mater.- 2010. – Vol. 19. – P. 829–832.
7. Comparison of HPHT and LPHT annealing of Ib synthetic diamond / Kazuchits N.M., et. al. // Diam. Relat. Mater. - 2018. – Vol. 91. – P. 156–164.
8. Zaitsev, A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook / A.M. Zaitsev – Berlin: Springer, 2001 – 502 p.

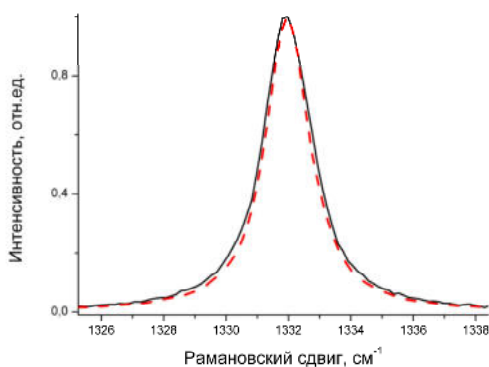


Рис. 5. Линии КР алмаза для исходного образца (----) и образца после вакуумного отжига при $T = 1500^\circ\text{C}$ (- - -)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА НАПРЯЖЕНИЕ ПРОБОЯ БИПОЛЯРНЫХ ТРАНЗИСТОРОВ

Д. Н. Жданович¹, Н. Е. Жданович¹, С. Б. Ластовский¹,
И. Ф. Медведева², С. В. Шпаковский³

¹⁾ Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19,
220072, Минск, Беларусь,

e-mail: zhdanovich_d@iftp.bas-net.by

²⁾ Белорусский государственный медицинский университет, 220116, пр. Дзержинского, 83,
Минск, Беларусь, e-mail: medvedeva@iftp.bas-net.by

³⁾ ОАО «Интеграл», ул. Казинца, 121А, 220108 Минск, Беларусь,
e-mail: SShpakovskiy@integral.by

Приводятся результаты исследования воздействия электронного облучения в диапазоне флюенсов $1 \cdot 10^{14}$ – $2 \cdot 10^{15}$ см⁻² и температур эксплуатации в диапазоне 120–420 К на напряжение пробоя комплиментарных *n-p-n*- и *p-n-p*-транзисторов при разных токах насыщения коллектора в схеме с общим эмиттером. Также методом спектроскопии DLTS определены электронные характеристики радиационно-индуцированных центров (РИЦ), вводимых облучением быстрыми электронами в коллекторную и эмиттерную области кремниевых *n-p-n*-транзисторов.

Ключевые слова: транзистор; комплиментарная пара; электронное облучение; напряжение пробоя.

STUDY OF THE INFLUENCE OF ELECTRON IRRADIATION ON BREAKDOWN VOLTAGE OF BIPOLAR TRANSISTORS

D. N. Zhdanovich¹, N. E. Zhdanovich¹, S. B. Lastovskii¹,
I. F. Medvedeva², S. V. Shpakovsky³

¹⁾ Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

²⁾ Belarusian State Medical University, Minsk, Republic of Belarus

³⁾ ОАО «Интеграл», ул. Казинца, 121А, 220108 Минск, Беларусь

Corresponding author: D. N. Zhdanovich (zhdanovich_d@iftp.bas-net.by)

The results of the study of the influence of electron irradiation in the fluence range of $1 \cdot 10^{14}$ – $2 \cdot 10^{15}$ cm⁻² and operating temperatures in the range of 120–420 K on the breakdown voltage of complementary *n-p-n*- and *p-n-p*-transistors at different collector saturation currents in a circuit with a common emitter are presented. Additionally, the electronic characteristics of radiation-induced centers (RIC) introduced by fast electron irradiation into the collector and base regions of silicon *n-p-n*-transistors were determined by DLTS spectroscopy.

Key words: transistor; complementary pair; electron irradiation; breakdown voltage.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время повысился интерес к использованию кремниевых транзисторов в широком диапазоне температур эксплуатации и при воздействии на них ионизирующих излучений (ИИ). Это обусловлено разработкой различного оборудования, предназначенного для работы на космических аппаратах лунной и марсианской про-

грамм. Основной объем данных по воздействию температуры и ионизирующих излучений ограничен диапазоном температур $-50-125^{\circ}\text{C}$ и небольшими дозами ИИ [1-3]. В то же время практически отсутствуют данные по воздействию температур ниже -50°C и высоких доз ИИ. В данной работе приводятся результаты по влиянию облучения и рабочей температуры на напряжение пробоя биполярных транзисторов обоих типов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе исследовались изменения напряжения пробоя биполярных транзисторов $n-p-n$ - (КТ 819) и $p-n-p$ - (КТ 818) типа, изготовленных на ОАО «ИНТЕГРАЛ», которые могут использоваться в качестве комплиментарной пары. Кристаллы исследуемых транзисторов КТ 819 и КТ 818 были изготовлены посредством термической диффузии на эпитаксиальном кремнии 30 КЭФ 10 (подложка 460 ЭКЭС 0,01) и 28 КДБ 11 (460 КДБ 0,03), соответственно. Толщина базы КТ 819 не превышала $8,0 \pm 0,8$ мкм, а КТ 818 – $7,0 \pm 0,8$ мкм. Глубина эмиттера КТ 819 составляла $3,5 - 5,5$ мкм и КТ 818 $3,0 - 5,0$ мкм. Концентрация носителей заряда в коллекторе КТ 818 равнялась $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а в коллекторе КТ 819 – $4,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Кристаллы исследуемых транзисторов имели размер $2,5 \times 2,5 \text{ мм}^2$. Исследуемые образцы были облучены электронами с энергией 5 МэВ при плотности потока частиц $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ различными флюенсами ($1 \cdot 10^{14}$, $5 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{15}$ и $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) при комнатной температуре. Напряжение пробоя коллектор-эмиттер в схеме с общим эмиттером определялось с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов. Измерения проводились импульсным методом с длительностью импульсов коллекторного тока 2 мс. Приведенные в работе графики построены на основании измеренных зависимостей коллекторного тока $I_{\text{ЭК}}$ от напряжения эмиттер-коллектор $U_{\text{ЭК}}$ при разных значениях тока базы $I_{\text{б}}$.

Определение характеристик ГУ РИЦ (энергия активации эмиссии и сечение захвата носителей заряда) в коллекторной и эмиттерной областях кремниевых транзисторов осуществлялось методом спектроскопии DLTS [1]. Спектры измерялись в диапазонах температур 80–300 К в режимах заполнения ловушек как основными, так и неосновными носителями заряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены температурные зависимости в диапазоне 120–420 К напряжения пробоя эмиттер-коллектор ($U_{\text{ЭК проб}}$) $p-n-p$ - и $n-p-n$ -транзисторов при нулевом токе базы с сопротивлением в цепи базы 1 кОм и сопротивлением в цепи коллектора 500 Ом. Наблюдается немонотонный характер изменения температурной зависимости $U_{\text{ЭК проб}}$, особенно после высоких флюенсов электронного облучения. Так, в случае $p-n-p$ -транзисторов, облученных флюенсами 10^{15} см^{-2} и $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ наблюдается максимум значений $U_{\text{ЭК проб}}$ при температуре 300 К и снижение в области высоких температур. В случае $n-p-n$ -транзисторов при флюенсах меньше 10^{15} см^{-2} наблюдается аналогичная, хотя и менее выраженная, зависимость с максимумом, смещенным в область более низких температур. Такое различное положение максимумов на зависимостях $U_{\text{ЭК проб}}(T)$ для разных типов транзисторов обусловлено, по-видимому, различием в значениях подвижности электронов и дырок в n - и p - базе соответственно. При флюенсах 10^{15} см^{-2} и $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ наблюдается сильное увеличение $U_{\text{ЭК проб}}$ во всем диапазоне температур с максимальным значением при темпера-

туре 120 К. Такой характер зависимостей $U_{ЭК \text{ проб}}(T)$ при высоких флюенсах электронов обусловлен, видимо, особенностями компенсации коллекторного и базового слоя транзисторов радиационными дефектами. Падающий участок зависимостей при температурах выше температуры пика $U_{ЭК \text{ проб}}$ вызван преобладающим ростом генерационно-рекомбинационного тока в базе транзисторов по сравнению с увеличением напряжения пробоя «отдельного» коллекторного перехода при нагреве [2].

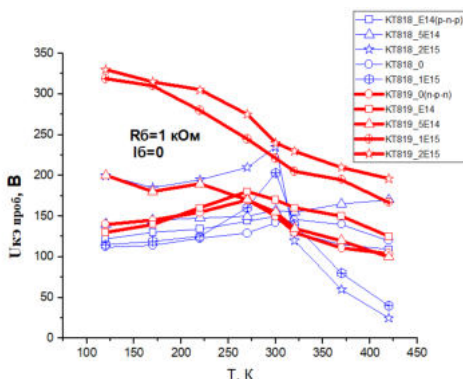


Рис. 1. Температурные зависимости напряжения пробоя эмиттер-коллектор ($U_{ЭК \text{ проб}}$) $p-n-p$ - и $n-p-n$ -транзисторов при нулевом токе базы для разных флюенсов электронного облучения

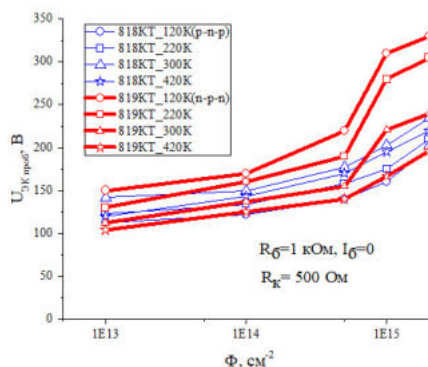


Рис. 2. Дозовые зависимости напряжения пробоя эмиттер-коллектор ($U_{ЭК \text{ проб}}$) $p-n-p$ - и $n-p-n$ - транзисторов при нулевом токе базы при разных температурах измерения

Генерационно-рекомбинационные токи базы усиливаются в коллекторном переходе и выражение для тока коллектора при разомкнутой цепи базы имеет следующий вид:

$$I_k = BI_B + (B + 1)I_{k0} \quad (1)$$

где $B = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$, α – коэффициент передачи тока эмиттера.

$$I_k = \frac{\alpha M I_{k0}}{1 - \alpha M}, \quad (2)$$

где M – коэффициент лавинного умножения носителей.

Тогда выражение для напряжения пробоя транзистора $U_{ЭК \text{ проб}}$ имеет следующий вид:

$$U_{ЭК \text{ проб}} = U_M \sqrt[n]{1 - \alpha}, \quad (3)$$

где $n = 2,5$ и $3,5$ для кремниевых n^+-p - и p^+-n - переходов соответственно, U_M – напряжение лавинного пробоя коллекторного перехода. Из выражений 1–3 видно, что в нашем случае уменьшение составляющей $U_{ЭК \text{ проб}}$, обусловленной ростом тока базы при нагреве преобладает над ростом, обусловленным увеличением U_M . Это определяет уменьшение $U_{ЭК \text{ проб}}$ при температурах выше температуры максимума $U_{ЭК \text{ проб}}$. В диапазоне более низких температур зависимость $U_{ЭК \text{ проб}}(T)$ определяется соответствующей зависимостью $U_M(T)$ [3].#

На рисунке 2 приведены дозовые зависимости в напряжения пробоя эмиттер-коллектор $p-n-p$ - и $n-p-n$ - транзисторов при нулевом токе базы при температурах измерения $T = 120\text{--}420$ К. Для обоих типов транзисторов наблюдается увеличение значения $U_{ЭК}$ проб и особенно значительно при флюенсах $(1\text{--}2) \cdot 10^{15}$ для $n-p-n$ -типа. Такое изменение связано, в основном, с компенсацией коллекторной области радиационными дефектами.

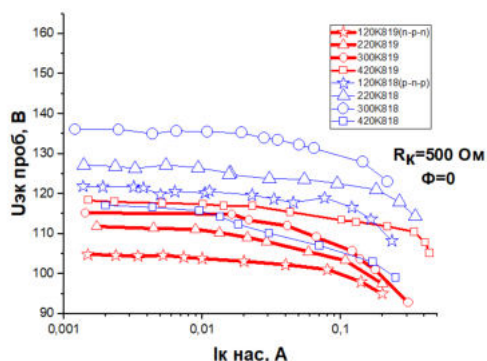


Рис. 3. Значения $U_{ЭК}$ проб необлученных $p-n-p$ - и $n-p-n$ - транзисторов в зависимости от тока насыщения коллектора $I_{К\text{ нас}}$ при разных температурах измерения

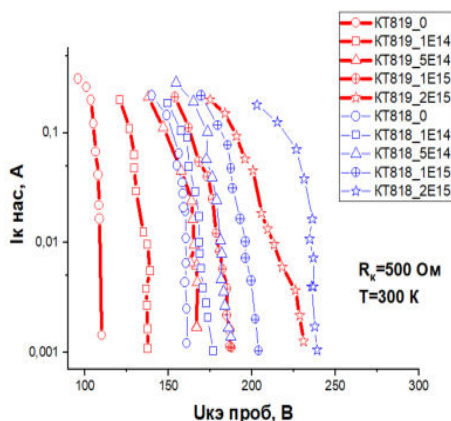


Рис. 4. Значения $U_{ЭК}$ проб $p-n-p$ - и $n-p-n$ - транзисторов в зависимости от $I_{К\text{ нас}}$ для разных флюенсов электронного облучения

На рисунке 3 приведены значения $U_{ЭК}$ проб необлученных $p-n-p$ - и $n-p-n$ - транзисторов в зависимости от тока насыщения коллектора $I_{К\text{ нас}}$ при температурах измерения в диапазоне $120\text{--}420$ К. С ростом температуры $n-p-n$ - транзисторов наблюдается монотонное увеличение $U_{ЭК}$ проб при всех значениях $I_{К\text{ нас}}$. Аналогичный характер поведения $U_{ЭК}$ проб для $p-n-p$ - транзисторов наблюдается только при $T = 120\text{--}300$ К. При $T = 420$ К зависимость $U_{ЭК}$ проб($I_{К\text{ нас}}$) смещается в область более низких температур.

На рисунке 4 показаны значения $U_{ЭК}$ проб $p-n-p$ - и $n-p-n$ - транзисторов в зависимости от $I_{К\text{ нас}}$ при температуре измерения 300 К для разных флюенсов облучения в диапазоне $10^{14}\text{--}2 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$. Данные зависимости были получены при $I_{К\text{ нас}} = 1\text{--}200$ мА. При $I_{К\text{ нас}} > 200$ мА наблюдался прожиг коллекторного перехода транзисторных структур, связанный с тепловым пробоем. Как видно из представленных результатов, для обоих типов транзисторов наблюдается увеличение $U_{ЭК}$ проб с ростом флюенса электронов.

На рисунке 5, а показаны DLTS-спектры, измеренные для перехода коллектор–база $n-p-n$ -транзистора. Уровни, расположенные в верхней половине запрещенной зоны $n\text{-Si}$, дают при перезарядке основными носителями заряда максимумы, а в нижней половине запрещенной зоны при перезарядке неосновными носителями заряда – минимумы. Значение амплитуды этих пиков напрямую зависит от концентрации соответствующих РИЦ [1]. Из анализа зависимостей Аррениуса для всех пиков, определены электронные характеристики ГУ дефектов. Сопоставление полученных значений с известными литературными данными [4–6] позволило про-

вести идентификацию РИЦ. Ими являются комплексы: вакансия–кислород $V-O$ (А-центр) с глубоким уровнем акцепторного типа $E_c - 0,19$ эВ и сечением захвата $\sigma = 5,48 \cdot 10^{-14}$ см² и углерод внедрения–кислород внедрения C_iO_i с уровнем донорного типа $E_v + 0,36$ эВ и $\sigma = 2,27 \cdot 10^{-15}$ см². В несколько меньших концентрациях вводятся также дивакансии V_2 с двумя акцепторными уровнями $E_c - 0,25$ эВ и $\sigma = 5,26 \cdot 10^{-15}$ см² и $E_c - 0,42$ эВ и $\sigma = 1,17 \cdot 10^{-15}$ см² (пики $V_2(=/-)$ и $V_2(-/0)$), а также метастабильный дефект тривакансия V_3 , свойства которого достаточно полно изучены в работе [4, 6]. Некоторая неопределенность возникает с DLTS-пиком E_{184} , максимум которого расположен на спектре при 184 К.

На рисунке 5, б представлены DLTS-спектры, измеренные для перехода эмиттер–база того же транзистора, что и на рисунке 5, а. Здесь менее легированной областью является p -область базы. В целом вид DLTS-спектра типичен для облученного электронами $p-Si$, полученного методом Чохральского [5]. Основными РИЦ в p -базе транзисторов являются: комплексы углерод внедрения–кислород внедрения C_iO_i с уровнем донорного типа $E_v + 0,36$ эВ и $\sigma = 2,27 \cdot 10^{-15}$ см², бор внедрения–кислород внедрения B_iO_i с уровнем донорного типа $E_c - 0,24$ эВ и $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-15}$ см², бор внедрения–углерод замещения B_iC_s с уровнем донорного типа $E_v + 0,31$ эВ и $\sigma = 4,9 \cdot 10^{-14}$ см², дивакансия с уровнем $E_v + 0,18$ эВ и $\sigma = 5,8 \cdot 10^{-16}$ см² (пик $V_2(+/0)$) и тривакансия с уровнем $E_v + 0,19$ эВ ($V_3(+/0)$) [6].

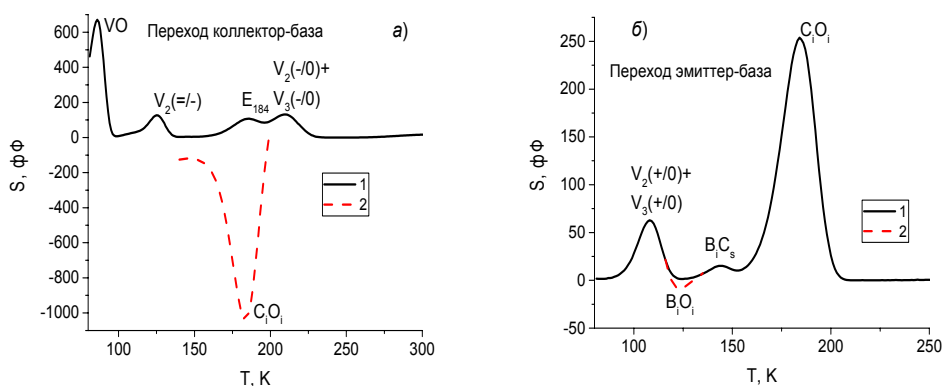


Рис. 5. Спектры DLTS, записанные в режимах перезарядки ГУ РИЦ основными (кр. 1) и неосновными (кр. 2) носителями заряда: а – для переходов коллектор – база; б – эмиттер – база $n-p-n$ -транзистора, облученного электронами с $E = 5$ МэВ флюенсом $\Phi = 10^{15}$ см⁻².

Спектры записаны при $U_{см} = -6$ В, $U_{зап} = -2$ В (кр. 1) и $+2$ В (кр. 2), $t_{зап} = 0,01$ с и $\epsilon_m = 19$ с⁻¹

Максимум DLTS-пика с наибольшей амплитудой на рисунке 5, б C_iO_i расположен при 184 К. Допустимо предположить, что этот пик C_iO_i может записываться одновременно с другими пиками дефектов, содержащихся в коллекторной n -области, при регистрации спектров перехода коллектор–база, в результате чего на спектрах возникает пик E_{184} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что температурные (120–420 К) зависимости напряжения пробоя $U_{ЭК}$ проб p – n – p - и n – p – n - транзисторов после разных флюенсов облучения быстрыми электронами имеют немонотонный характер. Это явление обуславливается как компенсацией коллекторной и базовой области приборов (n – p – n -транзисторы), так и вкладом генерационно-рекомбинационной составляющей тока базы. Показано, что в n -область коллектора вводятся комплексы вакансия – кислород, углерод внедрения – кислород внедрения, а также дивакансия и тривакансия. Основными РИЦ в p -области базы являются комплексы углерод внедрения – кислород внедрения, бор внедрения – кислород внедрения, бор внедрения – углерод замещения, дивакансия и тривакансия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Lang, D.V. Deep-level transient spectroscopy: a new method to characterize traps in semiconductors / D.V. Lang // J. Appl. Phys. - 1974. - Vol. 45, № 7. - P. 3023–3032.
2. С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984.
3. Дьяконов В.П. Лавинные транзисторы и тиристоры. Теория и применение. Солон-пресс, 2008.
4. Trivacancy and trivacancy-oxygen complexes in silicon / V.P. Markevich [et al.] // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 80, № 23. – P. 235207 (1-7).
5. DLTS studies of carbon related complexes in irradiated n- and p-silicon / L.F. Makarenko [et al.] // Solid State Phenomena. – 2010. – Vols 156-158. – P. 155–160.
6. The trivacancy and trivacancy-oxygen family of defects in silicon / V.P. Markevich [et al.] // Solid State Phenomena. – 2014. – Vols 205-206. – P. 181–190.

ВЛИЯНИЕ ИНЖЕКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ НА ПРОФИЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЫРОК В p -БАЗЕ КРЕМНИЕВЫХ n^+ – p -СТРУКТУР, ОБЛУЧЕННЫХ АЛЬФА-ЧАСТИЦАМИ

Д. Н. Жданович¹, С. Б. Ластовский¹, Л. Ф. Макаренко², В. П. Маркевич³,
И. Ф. Медведева⁴, Д. А. Огородников¹

¹⁾ Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: zhdanovich_d@iftp.bas-net.by

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

³⁾ Университет г. Манчестер, M13 9PL Манчестер, Англия, e-mail: V.Markevich@manchester.ac.uk

⁴⁾ Белорусский государственный медицинский университет, пр. Дзержинского, 83, 220116 Минск, Беларусь, e-mail: medvedeva@iftp.bas-net.by

Изучена кинетика инжекционного отжига собственных междоузельных атомов кремния в двукратно положительном зарядовом состоянии в p -области кремневых n^+ – p -структур, облученных альфа-частицами. Показано, что зависимости концентрации дефектов от прошедшего через n^+ – p -структуру электрического заряда Q имеют нелинейный характер.

Ключевые слова: кремний; альфа-частица; глубокий уровень; радиационно-индуцированный центр; инжекция.

EFFECT OF ELECTRON INJECTION ON THE HOLE DISTRIBUTION PROFILE IN THE p -BASE OF SILICON n^+ - p -STRUCTURES IRRADIATED WITH ALPHA PARTICLES

D. N. Jdanovich¹, S. B. Lastovskii¹, L. F. Makarenko², V. P. Markevich³,
I. F. Medvedeva⁴, D. A. Aharodnikau¹

¹⁾ Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

²⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

³⁾ The University of Manchester, Manchester M13 9PL, United Kingdom

⁴⁾ Belarusian State Medical University, Dzerzhinsky av. 83, Minsk, Belarus

Corresponding author: D. N. Jdanovich (zhdanovich_d@physics.by)

The kinetics of injection annealing of intrinsic interstitial silicon atoms in a doubly positive charge state in the p -region of silicon n^+ - p -structures irradiated with alpha particles was studied. It was shown that the dependences of the defect concentration on the electric charge Q passed through the n^+ - p -structure are nonlinear.

Key words: silicon; alpha particle; deep level; radiation-induced center; injection.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] исследовалась эффективность введения радиационно-индуцированных центров (РИЦ) при облучении альфа-частицами кремниевых n^+ - p -структур, находящихся под обратным смещением и без смещения. Наблюдалось уменьшение эффективности введения РИЦ в область пространственного заряда (ОПЗ) по сравнению с нейтральной p -областью. Примечательно, что после облучения инжекция неосновных носителей заряда в базу n^+ - p -структур приводила к выравниванию профилей распределения дырок в ОПЗ и остальной части базы [1, 3]. Установить природу инжекционно зависимого дефекта в [1–2] не удалось. Авторы предположили, что этот дефект с энергетическим уровнем $E_c - 0,14$ эВ может быть двойным или расщепленным междоузлем кремния, либо комплексом междоузельный кремний – междоузельный углерод. Авторы работы [3] сопоставили результаты DLTS-спектроскопии облученных образцов с известными литературными данными [4–10] и заключили следующее. Различие в скорости удаления дырок в ОПЗ и нейтральной части p -базы в процессе облучения связано с особыми свойствами собственных междоузельных атомов кремния I_{Si} . К таким свойствам относятся достаточно высокая термическая стабильность I_{Si} в двукратно положительном зарядовом состоянии в p -Si и высокая подвижность в других зарядовых состояниях. Так, в работах [4, 5] утверждается, что I_{Si}^{+2} являются одним из доминирующих электрически активных дефектов, вводимых облучением альфа-частицами и протонами при температурах ниже 300 К в кристаллы p -Si. При равновесных условиях I_{Si}^{+2} может существовать в p -Si в течение довольно длительного времени при комнатной температуре. Энергия активации отжига дефекта оценивается в 1,1–1,3 эВ [6]. Примечательной особенностью является чрезвычайно сильная чувствительность I_{Si}^{+2} к инжекции неосновных носителей заряда [4, 5]. При инжекции электронов дефекты исчезали даже при криогенных (4 К) температурах [7, 8]. Было высказано предположение, что ин-

жекция неосновных носителей может приводить к появлению некоторых атермических механизмов диффузии I_{Si} [8–10].

В работах [1–3] исследовалась инжекционная зависимость I_{Si}^{+2} при пропускании через n^+-p -структуры постоянного прямого тока. Представляет интерес возможность исследования кинетики инжекционного отжига I_{Si}^{+2} при импульсном характере тока путем контроля профиля распределения дырок в p -базе облученных альфа-частицами кремниевых n^+-p -структур.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследовались диодные n^+-p -структуры, изготовленные на пластинах кремния с эпитаксиальным слоем, легированным бором ($\rho \sim 18 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) толщиной 33 мкм (подложка КДБ-0,005). P - n -переход формировался имплантацией фосфора в p -базу с последующим отжигом при 1420 К в атмосфере азота и кислорода. Глубина залегания p - n -перехода составляла 10–12 мкм, площадь – $6,25 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$. В качестве омических контактов напылялся алюминий толщиной 4,5 мкм. Концентрация кислорода в эпитаксиальных слоях определялась по скорости трансформации дивакансии в дефект дивакансия – кислород (V_2O) [11]. Концентрация кислорода была близка к $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ во всех образцах эпитаксиального кремния. Концентрация углерода была ниже предела обнаружения $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Готовые диодные n^+-p -структуры имели в области комнатных температур обратные токи не более 10^{-9} А при $U_{обр} = 100 \text{ В}$, прямое падение напряжения $U_{пр0} = 0,80 \text{ В}$ при прямом токе $I_{пр} = 150 \text{ мА}$ и время жизни ННЗ в базовой p -области $t_0 = 2,6\text{--}2,8 \text{ мкс}$.

Облучение образцов осуществлялось альфа-частицами с энергией $\sim 5 \text{ МэВ}$ в течение 950 мин. при температуре 290–294 К. Поверхностная активность источника составляла $2 \cdot 10^7 \text{ Бк/см}^2$. Распределение концентрации РИЦ в p -Si, создаваемых при облучении таким поверхностным источником, приводится в работе [12].

Инжекционный отжиг облученных n^+-p -структур проводился импульсами прямого тока прямоугольной формы с амплитудой 0,6 А на автоматизированной установке измерения времени жизни неосновных носителей заряда. Для эффективного рассасывания инжектированных в p -базу электронов после выключения импульсов образец находился под постоянным обратным смещением –6 В. Длительность импульсов составляла 20 мкс, а интервал времени между ними – 6,3 мс. Количество импульсов задавалось встроенным генератором тока.

В работе определялось распределение концентрации носителей заряда $p(x)$ в базовых областях диодных n^+-p -структур до, после облучения и инжекции неосновных носителей заряда из анализа вольтфарадных характеристик. Метод основан на определении зависимости емкости барьера Шоттки или резко асимметричного p - n -перехода от обратного напряжения смещения $U_{см}$. Барьерная емкость измерялась при $T = 290 \text{ К}$ на частоте 1 МГц с помощью измерителя LCR E7-12.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны профили концентрации подвижных носителей заряда $p(d)$ в базовой p -области диодных n^+-p -структур до и после облучения альфа-частицами в течение 950 мин. при 290 К, а также после пропускания прямого тока $I_{пр} = 0,6 \text{ А}$ в течение 1 мин. при 290 К. Вводимые облучением РИЦ компенсируют основную легирующую примесь, то есть уменьшают концентрацию основных носителей заряда.

Наиболее сильные изменения концентрации дырок наблюдаются вблизи границы p - n -перехода при $d = 2$ –6 мкм. По мере удаления от p - n -перехода изменения значения p выражены слабее. Так, при $d = 3$ мкм концентрация дырок уменьшилась в 5,7 раза, а при $d = 8$ мкм – 1,7. Данный факт свидетельствует о том, что глубина проникновения альфа-частиц в p -область порядка 10–12 мкм. В самом деле, для кремния пробег α -частиц с $E = 5$ МэВ составляет порядка 25 мкм [12]. Учитывая толщины слоев омического контакта и n^+ -области облучаемых n^+ - p -структур, глубина проникновения α -частиц в p -область должна составлять порядка 10–12 мкм.

Результаты, представленные на рис. 1, согласуются с полученными ранее данными по облучению альфа-частицами таких же образцов в пассивном электрическом режиме (без обратного смещения) [3]. После пропускания прямого тока концентрация дырок частично восстанавливается. Так, при $d = 3$ мкм восстановленная доля концентрации дырок составила $(p_I - p_\Phi)/(p_0 - p_\Phi) = 0,4$, а при $d = 7$ мкм – 0,49. Здесь p_0 – концентрация дырок на глубине d от границы n^+ - p -перехода до облучения, p_Φ – после облучения и p_I – после пропускания тока. Дальнейшая инжекция неосновных носителей заряда в p -базу, а также дополнительный термический отжиг образцов при 373 К в течение 30 мин. не приводят к изменениям зависимости $p(d)$.

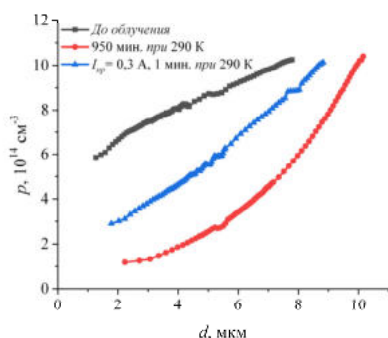


Рис. 1. Профили концентрации подвижных носителей заряда в базовой p -области n^+ - p -структур до и после облучения альфа-частицами в течение 950 мин при 290 К, а также после пропускания прямого тока $I_{пр} = 0,6$ А в течение 1 мин при 290 К

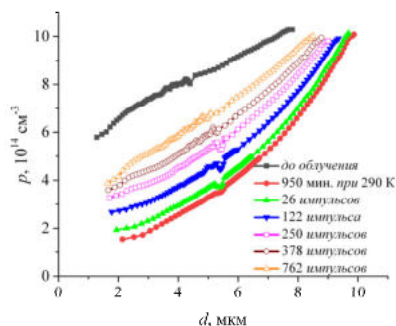


Рис. 2. Профили концентрации подвижных носителей заряда в базовой p -области n^+ - p -структур до и после облучения альфа-частицами в течение 950 мин при 290 К и после пропускания импульсов прямого тока амплитудой 0,6 А длительностью 20 мкс при 290 К

На рис. 2 представлены профили концентрации подвижных носителей заряда $p(d)$ в базовой p -области n^+ - p -структур до и после облучения альфа-частицами в течение 950 мин. при 290 К и после пропускания импульсов прямого тока амплитудой 0,6 А длительностью 20 мкс при 290 К. Суммарное количество импульсов для каждой зависимости $p(d)$ приведено на графике. В целом вид полученных зависимостей до и после облучения соответствует таковому на рис. 1. Здесь также наблюдается уменьшение концентрации дырок после облучения и частичное восстановление после инжекции неосновных носителей заряда.

Для заметного восстановления значений p импульсным током требуется подать на облученную n^+ - p -структуру десятки импульсов, а для полного отжига основного ком-

пенсирующего РИЦ I_{Si}^{+2} – свыше 600 импульсов (рис. 2). Большее количество импульсов (> 600 шт.) практически не влияет на зависимость $p(d)$. Для каждого значения d можно найти разницу $p_I - p_\Phi$. Один дефект I_{Si}^{+2} удаляет из валентной зоны две свободные дырки. С учётом этого, из анализа зависимостей $0,5(p_I - p_\Phi)$ от d можно определить распределение концентрации дефектов N_I по глубине p -области и изменения $N_I(d)$ с возрастанием числа инжекционных импульсов (рис. 3).

В течение одного импульса через n^+p -переход протекает электрический заряд, равный $1,2 \cdot 10^{-5}$ Кл. Зная количество импульсов можно получить зависимости концентрации собственных междоузельных атомов от величины электрического заряда Q , прошедшего через образец (рис. 4). Зависимости N_I от Q имеют нелинейный характер. Кривые $N_I(Q)$ при $d = 3-7$ мкм практически совпадают друг с другом.

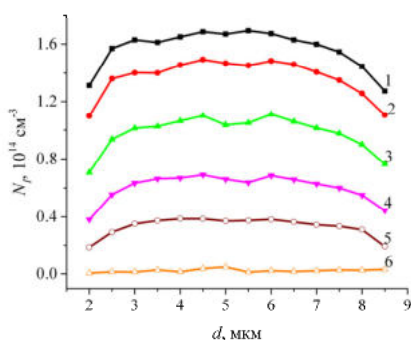


Рис. 3. Зависимости N_I от d после разного количества импульсов: 1 – 0; 2 – 26; 3 – 122; 4 – 250; 5 – 378; 6 – 634

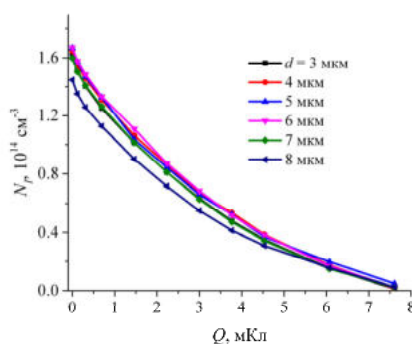


Рис. 4. Зависимости N_I от количества инжектированных электронов n при разных значениях d

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено облучение альфа-частицами с энергией 5 МэВ в течение 950 мин. при 290 К n^+p -структур, изготовленных на эпитаксиальном p -Si с $\rho \sim 18$ Ом·см. После облучения через n^+p -структуры пропускались импульсы прямого тока прямоугольной формы длительностью 20 мкс и амплитудой 0,6 А. Методом вольтфарадных характеристик получены профили концентрации дырок $p(d)$ в p -области после разного количества прошедших импульсов. Из зависимостей $p(d)$ рассчитаны профили распределения концентрации $N_I(d)$ инжекционно-зависимых РИЦ, которыми предположительно являются собственные междоузельные атомы кремния в двукратно положительном зарядовом состоянии. Получены зависимости N_I от величины прошедшего через n^+p -структуру электрического заряда Q . Показано, что зависимости $N_I(Q)$ имеют нелинейный характер и при $d = 3-7$ мкм практически совпадают друг с другом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Кучинский, П.В. Влияние сильного электрического поля на скорость введения и пространственное распределение радиационных дефектов в кремнии / П.В. Кучинский, В.М. Ломако, А.П. Петрунин // Письма ЖТФ. – 1985. – Т. 11, № 5. – С. 309–311.
2. 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. 1625–1628.
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. – Vol. 218. – 2100104 (1 of 7).
4. Mukashev B.N., Self-interstitials in irradiated silicon / B.N. Mukashev, Kh.A. Abdullin, Y.V. Gorelkinskii // Mater. Sci. Forum. – 1997. – Vol. 258–263. – P.541–546.
5. Abdullin, Kh.A. New defect states in irradiated p-type silicon / Kh.A. Abdullin [et al.] // Phys. Lett. A. – 1990. – Vol. 144, № 3. – P. 198–200.
6. Makarenko, L.F. Kinetics of self-interstitials reactions in p-type silicon irradiated with alpha particles / L.F. Makarenko [et al.] // Phys. B. – 2012. – Vol. 407, № 15. – P. 3016–319.
7. Watkins G.D. A review of ESR studies in irradiated silicon / G.D. Watkins // Radiation Damage in Semiconductors, (ed. by P. Baruch) Dunod, Paris, – 1964). P. 97–114.
8. Watkins, G.D. Metastable defects in silicon: hints for DX and EL2? / G.D. Watkins // Semicond. Sci. Technol. – 1991. – Vol. 6, № 10B. – P. B111–B120
9. Jones, R. The self-interstitial in silicon and germanium / R. Jones [et al.] // Mater. Sci. and Eng. B – 2009. – Vol. 159-160. – P. 112–116.
10. Myers, S.M. Model of defect reactions and the influence of clustering in pulse-neutron-irradiated Si / S.M. Myers, P.J. Cooper, W.R. Wampler // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104, № 4. – P. 044507.
11. Markevich, V.P. Donor levels of the divacancy-oxygen defect in silicon / V.P. Markevich [et al.] // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 115. – P. 012004 (1 of 6).
12. Makarenko, L.F. Reactions of interstitial carbon with impurities in silicon particle detectors / L.F. Makarenko [et al.] // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 101. – P. 113537 (1 of 6).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ НИКЕЛЯ

**Н. Ф. Зикриллаев¹, К. А. Исмаилов², З. Т. Кенжаев¹,
Б. К. Исмаилов², Т. Б. Исмаилов², Ш. З. Олламберганов²**

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

²⁾ *Каракалпакский государственный университет им. Бердаха, 230112, г. Нукус, Узбекистан
e-mail: temurismoilov734@gmail.com*

Исследованы ферромагнитные свойства кластеров примесных атомов никеля, образующихся в обогащенном поверхностном слое моно-Si, и были обнаружены ферромагнитные свойства. Топографию кластеров, полученных на поверхности кремния, изучали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). С помощью СКВИД – магнитометра была получена гистерезис-петля образцов и определены параметры остаточной намагниченности, намагниченности насыщения и коэрцитивной силы при температуре $T = 400$ К. Из результатов исследования определены размеры нанокластеров, образующих на поверхности образцов кремния и ферромагнитных свойств этих нанокластеров, а также ферромагнитные свойства при температуре $T = 400$ К кремния легированного примесными атомами Ni. Описан новый магнит-

ный материал, полученный на основе кремния, для использования в устройствах спинтроники.

Ключевые слова: нанокластер; ферромагнетизм; температура; примесь; намагниченность; SQUID; ACM.

MAGNETIC PROPERTIES OF SILICON DOPED WITH NICKEL IMPURITY ATOMS

N. F. Zikrillayev¹, K. A. Ismaylov², Z. T. Kenjayev¹,
B. K. Ismaylov², T. B. Ismailov², Sh. Z. Ollamberganov²

¹⁾ Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, 100095, Tashkent, Uzbekistan

²⁾ Karakalpak State University named after Berdakh, 230112, Nukus, Uzbekistan

Corresponding author: T. B. Ismailov (temurismoilov734@gmail.com)

The ferromagnetic properties of clusters of impurity nickel atoms formed in the enriched surface layer of mono-Si were investigated and ferromagnetic properties were found. The topography of the clusters obtained on the silicon surface was studied using atomic force microscope (AFM). The hysteresis loop of the samples was obtained and the parameters of residual magnetization, saturation magnetization and coercivity at temperature $T = 400$ K were determined using SQUID – magnetometer. The sizes of nanoclusters forming on the surface of silicon samples and ferromagnetic properties of these nanoclusters, as well as ferromagnetic properties at temperature $T = 400$ K of silicon doped with impurity Ni atoms were determined from the results of the study. A new silicon-based magnetic material for use in spintronics devices is described.

Key words: nanocluster; ferromagnetism; temperature; impurity; magnetisation; SQUID; ACM.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в мире актуальными являются получения полупроводниковых материалов такие как Si, Ge и полупроводниковых соединения $A^{III}B^V$ легированного примесными атомами с магнитными свойствами переходных элементов железа Mn, Ni, Cr, Fe и Co [1]. Ученые и специалисты проявляют больше интереса к созданию быстродействующих магнитных сенсоров на основе новых магнитных материалов и их использования в области спинтроники [2].

Структурные и магнитные свойства низкоразмерных тонких металлических или полупроводниковых пленок с модулированной морфологией поверхности привлекают значительное внимание ученых и специалистов из-за большой важности как в фундаментальных исследованиях, так и в практическом применении [3]. Среди различных ферромагнитных материалов тонкие пленки никеля в последние годы вызывают заметный интерес своими физическими свойствами и потенциальным применением их в различных областях науки и техники, таких как носители записи, информации, спиновые клапаны, полупроводниковые магнитные датчики и резистивные переключатели [4].

В данной работе исследованы ферромагнитные свойства кремния, легированного примесными атомами Ni, образующихся на поверхности и в объеме обогащенного слоя кремния. Внедрение примесных атомов никеля в кремний, производилось путем

диффузии из напыленного слоя, которое широко используется в области полупроводникового приборостроения.

Кроме того, неэлектроактивная часть растворенных примесных атомов никеля находящихся в решетке кремния в виде междоузельных атомов, которые образуют нанокластеры, преципитаты и магнитные силициды также могут иметь магнитные свойства.

Примером таких примесей являются атомы никеля, легко образующие микрокластеры, преципитаты и силицидов в кремнии, благодаря этому, неэлектроактивная концентрация примесных атомов никеля вблизи поверхности находится в интервале $N_{Ni} = 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$. В то же время электроактивная концентрация никеля не превышает $N_{Ni} = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, поэтому диффузионное легирование кремния примесными атомами никеля мало меняет электрофизические параметры полученных образцов [5].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования магнитных свойства кремния легированного примесными атомами никеля в качестве исходного материала использовались кремниевые пластины марки КДБ-0,5 с *p*-типом проводимостью толщиной $d = 200 \text{ мкм}$ с удельным сопротивлением $\rho = 0,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Концентрация атомов бора в исходном кремнии равна $N_B = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Диффузии примесных атомов никеля проводилась из напыленного слоя в вакууме. Толщина напыленного слоя никеля была равна на $d = 1 \text{ мкм}$. После напыления проводилась диффузия атомов никеля в кремнии при температуре $T = 850 \text{ °C}$ в течение $t = 0.5$ часа. После диффузии образцы кремния подвергались дополнительному термическому отжигу в интервале температур $T = 600 - 800 \text{ °C}$ в течение $t = 0.5$ часа, что способствовало загонке примесных атомов никеля от поверхности кремния в объем.

Напыления проводились в вакуумной установке марки «DILB832».

После получения образцов кремния измерялись электрофизические параметры (тип проводимости, удельное сопротивление, концентрация носителей заряда, подвижность носителей заряда) легированного примесными атомами никеля с помощью метода Ван-дер-Пау на установке марки «Ecoria HMS-7000» (Ecoria corporation – Южная корейя).

Топографию поверхности образцов кремния, легированного примесными атомами никеля изучали с помощью атомно-силового микроскопа марки «SPM-9700HT» (Shimadzu, Япония).

Измерение намагниченности производилось с помощью (SQUID, Superconducting Quantum Interference Device – «сверхпроводящий квантовый интерферометр») магнитометра марки «Quantum Design MPMS-3 SQUID VSM» (США) с чувствительностью не менее $2 \cdot 10^{-8} \text{ ему}$ при комнатной температуре ($T = 300 \text{ K}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, *а* и *б*) мы видим, что показаны результаты атомно-силовой микроскопии нанокластеров никеля в 2D и 3D измерениях. Видно, что размер нанокластеров никеля в кристаллической решетке кремния находится в диапазоне 100–200 нм. После диффузии и каждого термообработке проводилось исследования электрофизические параметры образца кремния легированного примесными атомами никеля с помощью методом Ван-дер-Пау марки «Ecoria HMS-7000». Установлено, что не меня-

ются электрофизические параметры (тип проводимости, удельное электрическое сопротивление, концентрация носителей заряда, подвижность носителей заряда) кремния легированного примесными атомами никеля.

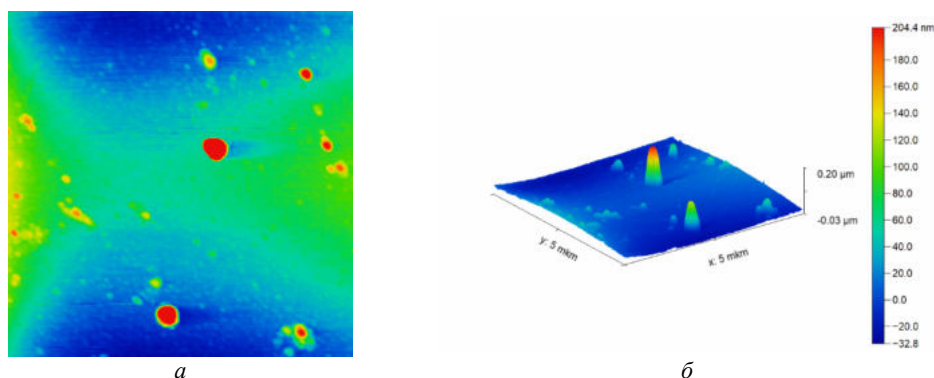


Рис. 1. Топография поверхности кремния после диффузии примесных атомов никеля, полученного в атомно-силовом микроскопе:
а – 2D-изображение; б – 3D-изображение

На рис. 1, а и б показаны результаты атомно-силовой микроскопии нанокластеров никеля в 2D и 3D измерениях. Видно, что размер нанокластеров никеля в кристаллической решетке кремния находится в диапазоне 100–200 нм. После диффузии и каждой термообработки проводились исследования электрофизических параметров образца кремния, легированного примесными атомами никеля с помощью метода Ван-дер-Пау. Было установлено, что электрофизические параметры кремния, легированного примесными атомами никеля (тип проводимости, удельное электрическое сопротивление, концентрация носителей заряда, подвижность носителей заряда), не меняются.

Электрофизические параметры кремния, легированного примесными атомами никеля

Образец	Температура диффузии T , °C	Тип прово- димости	Удельное сопротивле- ние, $\Omega \cdot \text{см}$	Концентрация, $p, n \text{ см}^{-3}$	Подвижность, μ , $\text{см}^2/(\text{V} \cdot \text{с})$
Исходный Si	–	p	0.5	$4 \cdot 10^{16}$	300
Si<Ni>	850	p	0.5	$4 \cdot 10^{16}$	285
Si<Ni>	800	p	0.5	$4 \cdot 10^{16}$	275

Из анализа полученных результатов установлено, что в определенных термодинамических условиях примесные атомы никеля в кристаллической решетке кремния могут создавать как электронейтральные, так и многозарядные нанокластеры.

Эти экспериментальные данные свидетельствуют, о том, что наличие примесных атомов никеля существенно влияет на концентрацию нанокластеров в кремнии. Это можно объяснить геттерирующими свойствами кластеров никеля в кремнии [6].

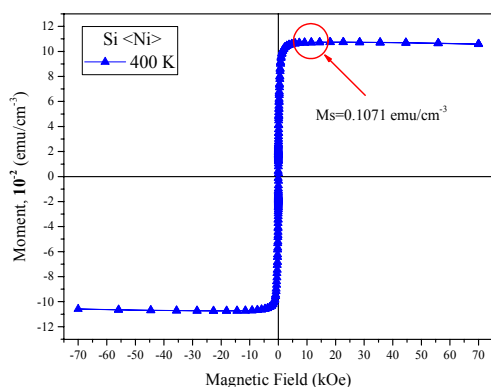


Рис. 2. Полевая зависимость кремния, легированного примесными атомами Ni при температуре $T = 400$ K

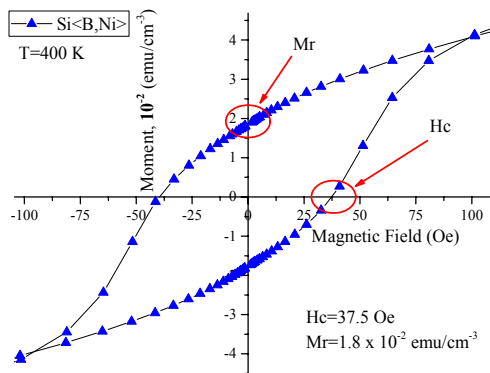


Рис. 3. Гистерезис-петля в кремнии, легированном примесными атомами Ni при температуре $T = 400$ K

Из рис. 2 видно, что при $T = 400$ K кремний, легированный атомами никеля, проявляет ферромагнитные свойства и значение намагниченности насыщения составляет $M_s = 0.1071 \text{ emu/cm}^3$.

Из рис. 3 видно, что ферромагнитные свойства нанокластеров никеля проявляются диффузией атомов никеля в кремний, а параметры коэрцитивной силы и остаточной намагниченности этих кластеров равны $H_c = 37.05 \text{ Oe}$ и $M_r = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ emu/cm}^3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты в атомно-силовом микроскопе показывают образование нанокластеров примесных атомов никеля на поверхности и в объеме кремния за счет диффузии, и их размер составляет порядка $\sim 200 \text{ nm}$.

Результаты диффузионной и дополнительной термической обработки кремния с введением атомов никеля показывают, что поверхностное и объемное сопротивление полученных образцов не изменилось, что подтверждает наличие образовавшихся нанокластеров, а не силицида.

Полевая зависимость нейтральных нанокластеров, образованных введением легирующих атомов никеля в кремний, показывает, что эти нанокластеры сохраняют свои ферромагнитные свойства не только при комнатной температуре, но и при температурах выше комнатной.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Preparation of spintronically active ferromagnetic contacts based on Fe, Co and Ni Graphene nanosheets for Spin-Field Effect Transistor / Neetu Gyanchandani [et al.] // Materials Science and Engineering: B, Vol. 261, №114772, 2020.
2. Magnetic properties of thin Ni films measured by a dc SQUID-based magnetic microscope / O.V.Snigirev [et al.] // Physical Review B, Vol 55, № 21, 1997.
3. Clusters of impurity nickel atoms and their migration in the crystal lattice of silicon / B.K. Ismaylov [et al.] // Physical Sciences and Technology, Vol. 10, p. 13–18, 2023.
4. Fabrication and optical properties of a self-organized ferromagnetic Ni/Si-nanocomposite / K. Rumpf [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 316, p. 114–117, 2007.
5. Thickness dependent ferromagnetism in thermally decomposed NiO thin films / P.Ravikumar [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 418, p. 86–91, 2016.
6. Properties of magnetic nickel/porous-silicon composite powders / T.Nakamura // ADVANCES Vol. 2, 2012.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ С ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ МАРГАНЦА В КРИТИЧЕСКИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Н. Ф. Зикриллаев¹, Т. Б. Исмаилов², У. Х. Курбанова¹,
З. Т. Кенжаев¹, Б. К. Исмаилов², Х. У. Камалов²

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

²⁾ *Каракалпакский государственный университет им. Бердаха, 230112, г. Нукус, Узбекистан
e-mail: i.bairam@bk.ru*

В данной работе ферромагнитные свойства кремния изучались путем введения атомов марганца в кристаллическую решетку методом низкотемпературной диффузии. Результаты исследований показали, что за счет введения атомов бора и марганца ($\text{Si}<\text{B}, \text{Mn}>$) в кристаллическую решетку кремния можно получить новый ферромагнитный материал с принципиально другими фундаментальными параметрами. В данной работе были изучены ферромагнитные свойства нанокластеров, образующихся в кристаллической решетке кремния при низкой температуре ($T = 1.8 \text{ K}$). Результат исследования показал, что кремний обладает ферромагнитными свойствами при этой температуре. Показано, что ферромагнитные свойства полученного нового магнитного материала на основе кремния зависят от типа проводимости кремния и связаны с проводимостью p -типа. Результаты исследования термостабильности нанокластеров, состоящих из внедренных атомов бора и марганца, образующихся в кристаллической решетке кремния, показывают, что нанокластеры термостабильны ($t = 5$ часов, $T = 400 \text{ K}$). Если нанокластеры не появляются во входных атомах бора и марганца, образующихся в кристаллической решетке кремния – он не термостабилен. Теоретически расчеты показывают, что ферромагнитные свойства нанокластеров, образующихся в кристаллической решетке кремния, должны существовать даже при комнатной температуре ($T = 300 \text{ K}$).

Ключевые слова: кремний; марганец; примесь; диффузия; нанокластер; гистерезис петля.

MAGNETIC PROPERTIES OF SILICON WITH IMPURITY MANGANESE ATOMS AT CRITICAL TEMPERATURES CRITICALLY LOW TEMPERATURES

N. F. Zikrillayev¹, T. B. Ismailov², U. X. Kurbanova¹,
Z. T. Kenjayev¹, B. K. Ismaylov², X. U. Kamalov²

¹⁾ *Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, 100095, Tashkent, Uzbekistan*

²⁾ *Karakalpak State University named after Berdakh, 230112, Nukus, Uzbekistan
Corresponding author: B. K. Ismaylov (i.bairam@bk.ru)*

In this research work, the ferromagnetic properties of silicon were studied by introducing manganese atoms into the crystal lattice by low-temperature diffusion. The results showed that by introducing B and Mn atoms ($\text{Si}<\text{B}, \text{Mn}>$) into the silicon crystal lattice, a new ferromagnetic material with fundamentally different fundamental parameters can be obtained. In this work, the ferromagnetic properties of nanoclusters formed in the silicon crystal lattice at low temperature ($T = 1.8 \text{ K}$) were studied and the result of the study

showed that silicon has ferromagnetic properties at this temperature. It is shown that the ferromagnetic properties of the obtained new silicon-based magnetic material depend on the conduction type of silicon and are related to the *p*-type conductivity. The results of the study of thermostability of nanoclusters consisting of input boron and manganese atoms formed in the silicon crystal lattice show that nanoclusters are thermostable ($t = 5$ hours, $T = 400$ K). If nanoclusters do not appear in the input atoms of boron and manganese formed in the silicon crystal lattice – it is not thermostable. Theoretically, calculations show that ferromagnetic properties of nanoclusters formed in the silicon crystal lattice should exist even at room temperature ($T = 300$ K).

Key words: silicon; manganese; impurity; diffusion; nanocluster; hysteresis loop.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые материалы, легированные примесными атомами, широко используются в электронике для создания современных устройств. Были изучены электрофизические, фотоэлектрические, оптические и магнитные свойства кремния, легированного примесными атомами, образующими глубокие энергетические уровни. По результатам этих исследований было обнаружено множество интересных физических явлений [1–5], указывающих на возможность создания новых полупроводниковых приборов с повышенной функциональностью [6, 7]. В кремнии, легированном примесными атомами переходных элементов, которые Cr, Mn, Ni и Fe были обнаружены магнитные свойства и подробно исследована, и показана возможность использования этого явления для создания устройств и элементов магнетоэлектроники [8–10]. Процесс получения магнитных материалов на основе кремния, легированного примесными атомами марганца и никеля, исследован в работе [11], где авторы показали, что ферромагнитное обменное взаимодействие в основном связано с концентрацией дырок. В работе [12] ферромагнетизм в кремнии, легированном примесными атомами марганца, обусловлен междоменным двойником. В [13] сообщается, что магнетизм кремния, легированного примесными атомами марганца, может быть объяснен обменом носителей тока (дырок) с нанокластерами примесных атомов марганца.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для диффузии примесных атомов Mn были использованы образцы монокристаллического кремния марки КДБ–3 и $5 \Omega \cdot \text{см}$, где концентрация атомов бора в исходном материале находилась в интервале $N_B \sim 2 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Температура и время диффузии выбирались такими, чтобы после диффузии образцы кремния легированные примесными атомами марганца остались компенсированным и с *p*-типом проводимости [14, 15]. Концентрация и расположение атомов легирующей примеси с нанокластерами марганца на поверхности кремния зарегистрированы с помощью метода ВИМСа, марки «TOFF SIMS 5». После получения образцов электрофизические параметры измерялось методом Ван-дер-Паау на «Ecopia HMS-7000 Hall Measurements System». Измерение намагниченности производилось с помощью магнитометра марки «Quantum Design MPMS-3 SQUID VSM».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на многообещающий потенциал формирования магнитных нанокластеров из примесных атомов марганца определенного размера на кремнии, до сих пор не существовало воспроизводимой методики получения таких материалов.

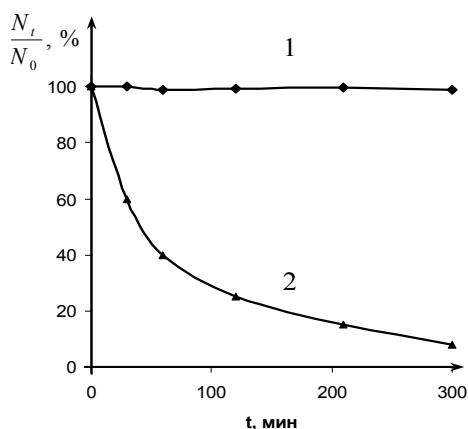


Рис. 1. Зависимость относительного изменения концентрации основных носителей заряда от времени термообработки кремния, легированного примесными атомами марганца:
1 – образцы кремния с нанокластерами примесных атомов марганца,
2 – образцы кремния без нанокластеров

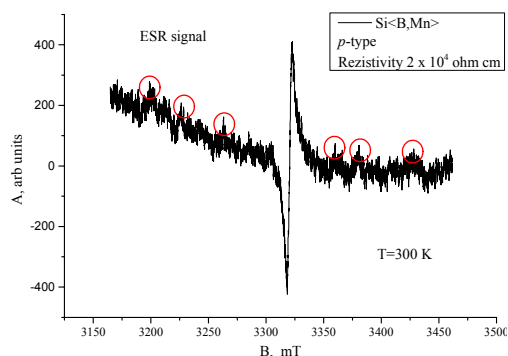


Рис. 2. Электронный парамагнитный резонанс марганца в кремнии при комнатной температуре, $T = 300$ К

На основе p -типа кремния с удельным сопротивлением $\rho = 3$ Ом·см при $T = 300$ К были получены образцы, легированные примесными атомами марганца по стандартной высокотемпературной диффузии в тех условиях температуры и времени, при которых были получены образцы кремния с нанокластерами (рис. 1). Отсутствие в этих образцах нанокластеров также было подтверждено результатами исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

На рис. 2 показан ЭПР нанокластеров, образовавшихся в кристаллической решетке кремния. Из рисунка видно, что после внедрения атомов марганца в кристаллическую решетку кремния в спектрах ЭПР проявляются шесть линий марганца, что объясняется проявлением ферромагнитных свойств при комнатной температуре за счет соединения марганца и бора ($\text{Si} \langle \text{B}, \text{Mn} \rangle$).

Термический отжиг проводился в специальной печи при определенной температуре и времени. После каждой термической обработки образцы подвергались химической обработке для удаления пленки оксида кремния (SiO_2), и исследовались их электрические, магнитные и фотоэлектрические свойства. Как показано на рис. 1, относительное изменение концентрации дырок в исследуемых образцах зависит от времени отжига при $T = 673$ К. Видно, что концентрация дырок в образцах с нанокластеризованными примесными атомами марганца практически не изменяется в исследуемом интервале времени (кривая 1). В то же время в образце, легированном примесными атомами марганца, где нанокластеры не образуются, электрические пара-

метры существенно изменяются с увеличением времени термоотжига, и при продолжительности отжига в течение времени $t = 5$ ч электро-активные атомы марганца практически полностью переходят в нейтральное состояние (кривая 2).

Из рис. 3 видно, что основное расположение атомов марганца находится на поверхности кремния, и эти нанокластеры сочетаются с бором. Распределение атомов марганца в кристаллической решетке кремния на поверхности в 10–100 раз больше, чем во всем объеме.

Анализ полученных результатов показывает, что в образцах кремния с нанокластеризованными примесными атомами марганца в исследуемом интервале времени наблюдается термостабильность. Это состояние можно объяснить тем, что оно формируется под действием кулоновского поля множественных положительных зарядов в нанокластерах, отталкивающих дырки и притягивающих двухзарядные электроны.

Электрофизические параметры кремния, легированного атомами марганца

Образцы	Удельное сопротивление, ρ , Ом·см	Проводимость	Концентрация, N_p , см ⁻³	Подвижность, μ_p , см ² /В·с
Si<B, Mn>	$2 \cdot 10^4$	p	$5.2 \cdot 10^{12}$	80–170

Анализ полученных результатов показывает, что наиболее известным методом стимулирования самосборки нанокластеров из атомов марганца является дополнительная термообработка полученного кремниевого образца при определенной температуре и времени. Магнитные свойства образцов кремния, легированных примесными атомами Mn, исследовались на магнитометре марки «Quantum Design MPMS-3 SQUID VSM» при температуре $T = 1.8$ К. Результаты показывают, что образцы Si, легированные нанокластерами примесных атомов марганца, являются ферромагнитными при низких температурах $T < T_{kr}$ (T_{kr} – температура Кюри). Анализ результатов показывает, что температура перехода в ферромагнитное состояние смещается с увеличением концентрации образовавшихся нанокластеров относительно более высоких температур.

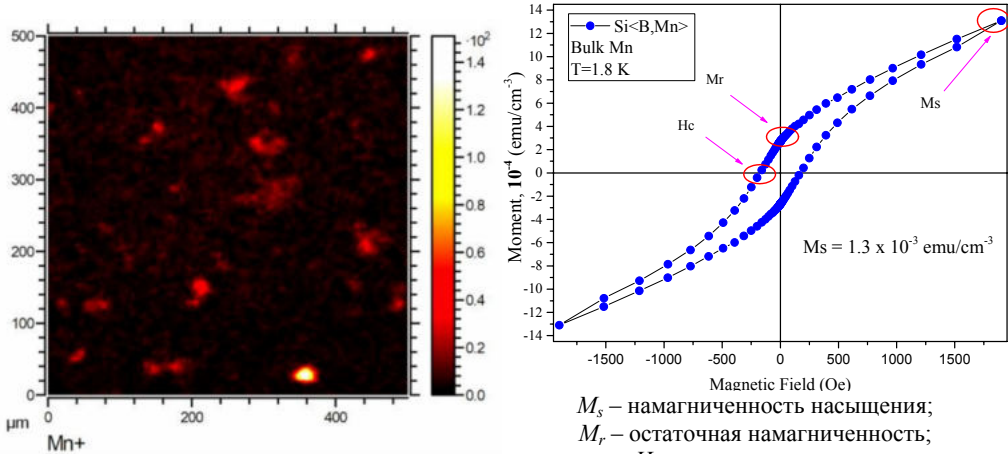


Рис. 3. Нанокластеры бора и марганца на поверхности кремния

Рис. 4. Полевая зависимость намагниченности (петля гистерезиса) образца p -Si <B, Mn>

На рис. 4 представлена зависимость намагниченности от магнитного поля в образцах кремния $\text{Si} < \text{B}, \text{Mn} > p$ -типа с нанокластерами атомов марганца больших размеров. Определены значения $H_c = 175 \text{ Ое}$ и $M_r = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ ед.и/см}^{-3}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании магнитных свойств образцов $p\text{-Si} < \text{B}, \text{Mn} >$ в области критических низких температур был обнаружен ферромагнетизм в кремнии. Эти исследования показали, что диффузия примесных атомов марганца в кремнии может привести к созданию новых магниточувствительных полупроводниковых материалов. Эти исследования показывают, что примесные атомы марганца оказывают существенное влияние на магнитные свойства кремния. Установлено, что магнитные свойства полученных образцов завышены из-за зарядового и спинового состояния атомов марганца в образующихся нанокластерах. При оптимальных условиях температуры легирования и времени диффузии концентрация образовавшихся кластеров достигает $N \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что свидетельствует о возможности получения материала с высокой магнитной чувствительностью. На основании анализа полученных результатов можно утверждать, что для получения магнитного кремния может быть использован более простой метод диффузионного легирования примесных атомов марганца в кремний, который приводит к образованию нанокластеров, состоящих из четырех атомов марганца и бора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Наноразмерная варизонная структура в кремнии с многозарядными нанокластерами / М.К. Бахадырханов [и др.] // Микроэлектроника. –2013.
2. О состоянии примесных ионов Mn в кремнии / Фистуль В.И [и др.] // ФТП. –1982.
3. О некоторых закономерностях электронного спектра примесных атомов d – элементов в кремнии / Юнусов М. С [и др.] // ФТП. –1995. –т.4. – с. 714.
4. Мирсагатов Р.М. Метасбильность центров марганца в твердых растворах кремний-германий. ФТП. –1992.
5. Функциональные возможности кремния с нанокластерами атомов марганца / М.К. Бахадырханов [и др.] // ЭОМ 2020. – т. 56. – № 2.
6. И.П. Суздалев. Физика-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / Нанотехнология. –2009.
7. Above room temperature ferromagnetism in Mn-ion implanted Si / M. Bolduc [et al.] // Physical Review B, –712005.
8. Observation of crystallite formation in ferromagnetic Mn-implanted Si / C. Awo-Affouda [et al.] // Journal of Vacuum Science and Technology, – 2006.
9. Silicon with magnetic nanoclusters of manganese atoms – a new class of photomagnetic materials / M.K. Bakhadyrkhanov [et al.] // Technical Physics, 2019.
10. Liu Xingchong. Ferromagnetism dependence on hole carriers in polycrystalline silicon films co-doped with Mn and B / Zhang Fengming. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, – 2009.
11. Ferromagnetism in Mn-doped silicon / F.M. Zhang [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, – 2004.
12. Formation mechanism of ferromagnetism in $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ diluted magnetic semiconductors / Y.H. Kwon [et al.] // – p. 216-218. –Solid State Communications, –2005.
13. Interaction between multiply charged manganese nanoclusters and sulfur atoms in silicon / Z.M. Saparniyazova [et al.] // Inorganic materials, –2012.
14. Ferromagnetic States of p-type Silicon Doped with Mn / Z. A. Yunusov [et al.] // Journal of the Korean Physical Society, 64(10), –1461, – (2014).
15. Болтакс Б.И. Диффузия, растворимость и электрические свойства марганца в кремнии / Бахадырханов М.К., Куликов Г.С. –ФТТ. –1972.

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ МАРГАНЦА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Н. Ф. Зикриллаев¹, Г. Х. Мавлонов¹, З. Т. Кенжаев¹, Т. Б. Исмаилов²

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

²⁾ *Каракалпакский государственный университет им. Бердаха, 230112, г. Нукус, Узбекистан
e-mail: temurismoilov734@gmail.com*

Изучая магнитные свойства кремния, диффузионно-легированного примесями марганца, можно определить магнитные свойства этого материала. В зависимости от технологии получения таких образцов марганец может располагаться преимущественно в узлах или междоузлиях кристаллической решетки кремния. Наблюдения за ферромагнитными свойствами кремния показали, что они связаны, главным образом, с концентрацией дырок в кремнии и обменными взаимодействиями дырок. Анализ результатов исследований показал, что возможно получение магнитных материалов с ферромагнитными свойствами на основе кремния, легированного атомами марганца, и которые могут быть широко использованы при производстве устройств спинтроники в магнитоэлектронике.

Ключевые слова: кремний; марганец; диффузия; нанокластер; примесь; гистерезис.

FERROMAGNETIC PROPERTIES OF SILICON DOPED WITH IMPURITY MANGANESE ATOMS AT ROOM TEMPERATURE

N. F. Zikrillayev¹, G. H. Mavlonov¹, Z. T. Kenjayev¹, T. B. Ismailov²

¹⁾ *Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, 100095, Tashkent, Uzbekistan*

²⁾ *Karakalpak State University named after Berdakh, 230112, Nukus, Uzbekistan
Corresponding author: T. B. Ismailov (temurismoilov734@gmail.com)*

By studying the magnetic properties of silicon diffusion-doped with manganese impurities, it is possible to determine the magnetic properties of this material. Depending on the technology of obtaining such samples, manganese can be located predominantly in the nodes or inter-nodes of the silicon crystal lattice. Observations of ferromagnetic properties of silicon have shown that they are mainly related to the concentration of holes in silicon and exchange interactions of holes. The analysis of the results of the studies showed that it is possible to obtain magnetic materials with ferromagnetic properties on the basis of silicon doped with manganese atoms, which can be widely used in the production of spintronics devices in magnetoelectronics.

Key words: silicon; manganese; impurity; diffusion; nanocluster; hysteresis loop.

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к изучению магнитных полупроводников связан с возможностью создания приборов, основанных на изменении направления спина электрона [1]. Для получения магнитных материалов на основе кремния часто используется

ионная имплантация, так М. Bolduc [2], Y. H. Kwon [3], L. Hung-Ta [4] и А. Ф. Орлов [5] исследовали магнитные свойства кремния, имплантированного атомами марганца, при низких температурах. Показано в [6, 7], что внедрением атомов марганца в кремний путем ионной имплантации может быть получен материал, в котором наблюдается ферромагнитные свойства при относительно высоких (более 200 К) температурах. Кроме того, в некоторых исследованиях [8, 9], найдены ферромагнитные свойства при комнатной температуре в кремнии, содержащем бор и около 1 % атомов марганца.

Для исследования спинового состояния атомов марганца в кремнии использовался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР, рис. 2) [10, 11]. Результаты ЭПР показывают, что в кремнии *p*-типа атомы марганца могут образовывать комплексы, состоящие из четырех атомов марганца, находящихся в ближайших эквивалентных междоузельных положениях вокруг атомов бора в решетке кремния. В кремнии *n*-типа такие комплексы методом ЭПР не выявлены.

Исследования [12, 13] кремния, легированного примесными атомами марганца методом диффузии, показали наличие в этих образцах эффекта отрицательного магнитосопротивления, в том числе при комнатной температуре [14]. Отрицательное магнитосопротивление также наблюдается только в кремнии *p*-типа.

Мы считаем весьма вероятным, что эффект ОМС в материале *p*-типа связан с наличием нанокластеров типа VMn_4 , находящихся в многозарядном состоянии. В таком материале магнитный момент ионизированного нанокластера VMn_4 может быть значительным, а обменное взаимодействие, происходящее за счет наличия дырок, увеличивает вероятность ферромагнитного упорядочения.

В статье обсуждается возможность получения ферромагнитного состояния в кремниевых образцах, полученных двухступенчатой диффузией марганца из газовой фазы, и результаты исследования магнитных свойств полученных образцов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Использовался исходный монокристаллический кремний *p*-типа, легированный бором, марки КДБ-3, выращенный методом Чохральского, с удельным электрическим сопротивлением $\rho = 3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. Все образцы кремния размером $8 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ вырезали из слитка с помощью установки проволочной резки «STX-402». После резки образцы кремния травили 3 минуты в травителе HNO_3 : HF (3:1), очищали кипячением в перекисно-аммиачном растворе (1:4:15), затем освежали в 10 % HF .

Коэффициент диффузии атомов марганца в кремний определялся по соотношению [23]:

$$D = 0.26 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad (1)$$

где: k – коэффициент Больцмана, $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$, E_a – энергия активация диффузии (эВ), $E_a = 1.3 \text{ эВ}$, T – температура (К).

Электроактивная растворимость марганца, необходимая для подбора режима диффузии зависит от температуры как:

$$N = 2.5 \cdot 10^{22} \exp\left(-\frac{2.1}{kT}\right), \text{cm}^{-3}.$$

Из результатов [15] полная растворимость атомов марганца в кремнии при температуре диффузии 1085 °С составляет $N_{Mn} \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Соответственно, электроактивная часть атомов марганца составляет около 1–2 % от полной. Это означает, что большая часть атомов марганца в кремнии находятся в электрически нейтральных состояниях. Один из вариантов такого состояния – самокомпенсация марганца – атомы марганца, находящиеся в узлах решетки – акцепторы, а атомы марганца в междоузлиях – доноры. Роль таких нейтральных состояний в магнитных свойствах пока не ясна.

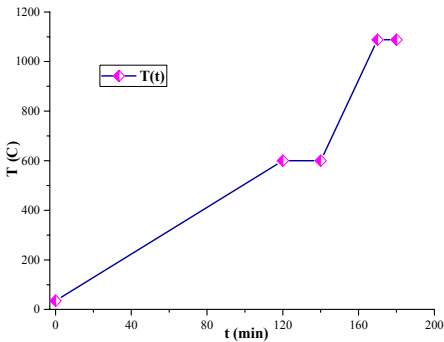


Рис. 1. Технология проведения диффузии примесных атомов марганца

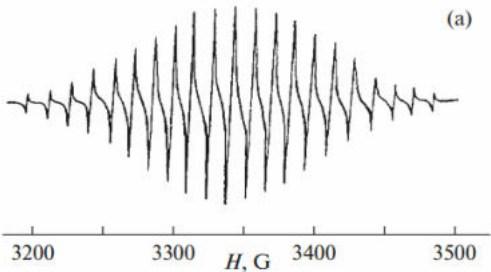


Рис. 2. ЭПР марганца в решетке кремния

После диффузии проводилась механическая шлифовка образцов карбиднокремниевым абразивом марки М-14 (по 50 мкм со всех сторон), и химическое травление ($t = 3 \text{ мин.}$ в $\text{HF}:\text{HNO}_3 \text{ (1:8)}$), чтобы снять силициды марганца с поверхности образца и устранить дефекты шлифовки.

После получения образцов с помощью установки «Есориа HMS-7000 Hall Measurements System» измерялись электрофизические параметры. Топографию поверхности образцов изучали с помощью атомно-силового микроскопа «SPM-9700HT» (Shimadzu, Япония). Измерение намагниченности производилось с помощью магнитометра “Quantum Design MPMS-3 SQUID VSM” с чувствительностью не менее 10^{-8} ед. при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрофизические параметры полученных образцов показаны в таблице, из которой видно, что, управляя температурой и временем диффузии, можно получить образцы кремния p -типа проводимости, легированные марганцем с удельными сопротивлениями в диапазоне от $\rho = 3 \cdot 10^2$ до $\rho = 4 \cdot 10^5 \text{ }\Omega \cdot \text{см}$ и n -типа проводимости с удельными сопротивлениями в диапазоне от $\rho = 2 \cdot 10^4$ до $\rho = 3 \cdot 10^5 \text{ }\Omega \cdot \text{см}$.

Электрофизические параметры образцов

Образец	Температура диффузии °С	Тип проводимости	Удельное сопротивление, $\Omega \cdot \text{см}$	Концентрация носителей заряда, $p, n \text{ см}^{-3}$	Подвижность, $\mu, \text{см}/(\text{V} \cdot \text{с})$
Исходный Si	–	p	3	$6.7 \cdot 10^{15}$	300
Si<B, Mn>	1095	n	$2.8 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{11}$	851
Si<B, Mn>	1085	p	$7.4 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^{12}$	77

Из результатов [16] следует, что полная растворимость атомов марганца в кремнии при температуре диффузии 1090 °С составляет $N_{\text{Mn}} \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Соответственно, электроактивная часть атомов марганца составляет до 1–2 % от полной. Это означает, что фактически атомы марганца в кремнии находятся в электрически нейтральных состояниях. Однако, хотя такая концентрация очень мала по сравнению с основными атомами кремния в материале, образованные кластеры имеют большой положительный заряд $Z = (\text{Mn})^{2+}$, который доходит до +Z. Такой заряд кластеров примесных атомов марганца приводит к образованию рельефа неоднородности на поверхности кремния, что снова подтверждает полученные результаты с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 3).

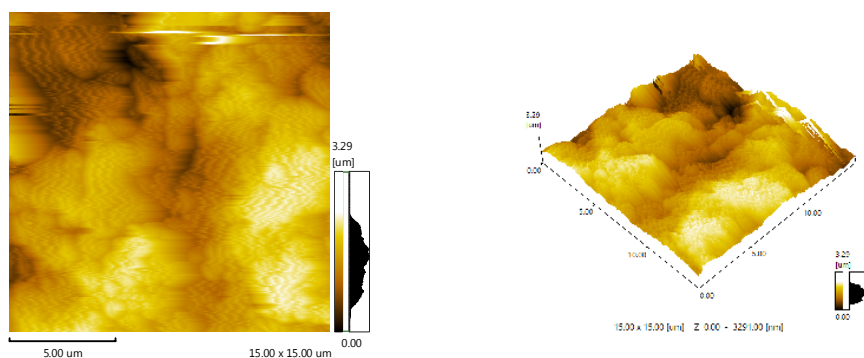


Рис. 3. АСМ изображение поверхности образца кремния, легированного примесными атомами марганца, полученного в разных точках

На рис. 4 показана зависимость магнитного момента при $T = 300 \text{ К}$ образца кремния $\text{Si} \langle \text{B}, \text{Mn} \rangle$, p -типа, с $\rho = 4 \cdot 10^4 \text{ }\Omega \cdot \text{см}$ от магнитного поля. В образцах с этим удельным сопротивлением присутствует магнитный гистерезис и наблюдается большая величина намагниченности.

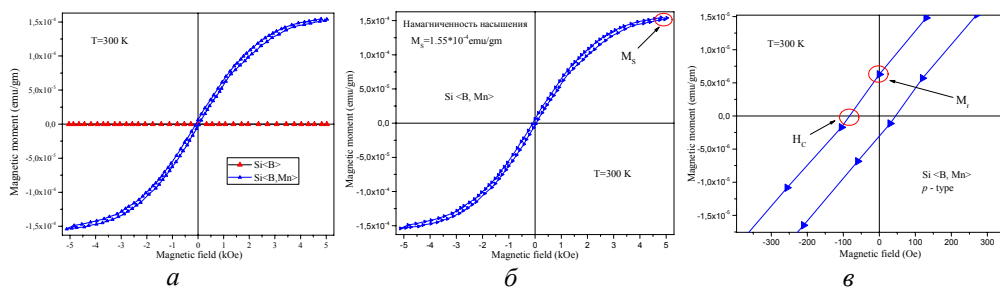


Рис. 4. Зависимость намагниченности от магнитного поля при $T = 300 \text{ К}$:

a – в образцах кремния $\text{Si} \langle \text{B}, \text{Mn} \rangle$, $\rho = 2 \cdot 10^4 \text{ }\Omega \cdot \text{см}$, p -тип (синий цвет) и исходного кремния (красный цвет); b, v – нахождение параметров M_s , M_r , H_c (намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила)

Полученные экспериментальные результаты показали, что в образцах кремния, легированного примесными атомами марганца p -типа (дырочной) проводимости, наблюдается ферромагнитное состояние при температуре $T = 300 \text{ К}$. В образцах n -типа проводимости во всем диапазоне удельных сопротивлений гистерезисных

явлений на кривой намагничивания не наблюдалось, поэтому требуются дополнительные исследования для изучения ферромагнитных свойств образцов кремния в зависимости от температуры и концентрации ионов бора в исходном кремнии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В образцах кремния *p*-типа, легированного примесными атомами марганца, получены ферромагнитные свойства при температуре $T = 300$ К.

Ферромагнетизм наблюдается только в образцах кремния *p*-типа (дырочной) проводимости легированного примесными атомами марганца и отсутствует в образцах *n*-типа. Эти результаты показывают, что ферромагнитные свойства этого материала принципиально зависят от концентрации дырок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Review on spintronics: Principles and device applications / Atsufumi, H [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials / –2020, –vol. 509, –no. 166711.
2. Above room temperature ferromagnetism in Mn-ion implanted Si / Bolduc, M. [et al.] // Physical Review B, –2005, –vol. 71, –№. 3.
3. Observation of crystallite formation in ferromagnetic Mn-implanted Si / Bolduc, M [et al.] // Journal of Vacuum Science and Technology A., –2006, –vol. 24, –no. 4, –p. 1644–1647.
4. Formation mechanism of ferromagnetism in $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ diluted magnetic semiconductors / Kwon, Y.H [et al.] // Solid State Communications / –2005, vol. 136, –p. 257–261.
5. Carrier-mediated ferromagnetism in *p*-Si (100) by sequential ion-implantation of B and Mn / Hung-Ta, L [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter / –2008 –vol. 20, –no. 9.
6. Development of Ferromagnetic Semiconductors for Applications in Spin Electronics: State and Outlook / Orlov, A. F [et al.] // Russian Microelectronics / –2012, –vol. 41, –no. 8, –p. 443–452.
7. Charge Carriers Compensation in a Ferromagnetic Mn-Implanted Si / Orlov, A.F [et al.] // The Open Applied Physics Journal / –2009, –vol. 2, –p. 20–22.
8. Local structure around Mn atoms in Si crystals implanted with Mn^+ studied using x-ray absorption spectroscopy techniques / Wolska, A [et al.] // Physical review B / –2007, –vol. 75, –113201.
9. Investigation on the magnetic and electrical properties of crystalline $\text{Mn}_{0.05}\text{Si}_{0.95}$ films, Applied physics letters / Zhang, F. M [et al.] // –2004, –vol. 85, –no. 5, –p. 786–788.
10. Magnetic properties of silicon with paramagnetic impurity atoms, East european journal of physics / Zikrillayev, N.F [et al.] // –2023 –vol. 3, –p. 380–384.
11. Formation of complexes consisting of impurity Mn atoms and group VI elements in the crystal lattice of silicon, Semiconductor Physics / Ismailov, K.A [et al.] // Quantum Electronics and Optoelectronics / –2021, –vol. 24, –no. 3, –p. 488–492.
12. Spin resonance of deep level impurities in germanium and silicon / Ludwig, G.W [et al.] // J. Phys. Chem. Solids / –1959. –Vol. 8. –p. 490–492.
13. Ferromagnetic states of *p*-type silicon doped with Mn / Yunusov, Z.A [et al.] // J. Korean Phys. Soc. / 2014, –vol. 64, –no. 10, –p. 1461.
14. Functional capabilities of silicon with nanoclusters of manganese atoms / Bakhadirkhanov, M.K [et al.] // Surf. Eng. Appl. Electrochem. / –2020, –vol. 56, –no. 6, –p. 734.
15. Anomalous photoelectric phenomena in silicon with nanoclusters of manganese atoms / Bakhadyrkhanov, M.K [et al.] // Semiconductors / –2021, –vol. 55, –no. 6, –p. 542.
16. Transport properties of silicon doped with manganese via low-temperature diffusion / Bakhadyrkhanov, M.K., [et al.] // Inorg. Mater / –2011, –vol. 47, –no. 5, –p. 479.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ В ОБЛУЧЁННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА АЛМАЗАХ

Н. М. Казючиц¹, В. Н. Казючиц¹, А. В. Колейчик¹, О. В. Королик¹,
М. С. Русецкий¹, В. А. Скуратов²

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

²⁾ Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Россия
e-mail: skuratov@jinr.ru

Распределения по глубине интенсивности, спектрального положения и ширины линий комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) были измерены в НРНТ алмазах, облученных ионами Хе с энергией 167 МэВ. Эти распределения коррелировали с рассчитанным распределением первичных вакансий углерода. Распределения как сдвига основной линии КРС, так и ширины линий ФЛ отражали распределения механических напряжений в разбухшей от радиационных повреждений решетке алмаза. Определены коэффициенты преобразования ширины бесфононных линий ФЛ в величину механических напряжений в облученных ионами ксенона алмазах.

Ключевые слова: алмаз; имплантация ионов ксенона, комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция.

STRESS DISTRIBUTION IN DIAMONDS IRRADIATED BY XENON IONS

N. M. Kazuchits¹, V. N. Kazuchits¹, A. V. Koleichik¹, O. V. Korolik¹,
M. S. Rusetsky¹, V. A. Skuratov²

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

²⁾ Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie 6, 141980 Dubna, Russia
Corresponding author: N. M. Kazuchits (kazuchits@bsu.by)

The depth distributions of intensity, spectral positions, and FWHM of Raman and PL lines were measure in HPNT diamonds irradiated with Xe ions with an energy of 167 MeV. These distributions correlated with the calculated distribution of primary carbon vacancies. Both distributions, the shift of the Raman line and the FWHM of the PL lines, reflected the distributions of mechanical stress in the diamond lattice, swollen from radiation damage. The conversion coefficients FWHM of zero-phonon PL lines into mechanical stress values in diamonds irradiated with xenon ions have been determined.

Key words: diamond; implantation with xenon ions; Raman; photoluminescence.

ВВЕДЕНИЕ

Для исследования распределения дефектов и связанных с ними механических напряжений в облученных ионами ксенона алмазах мы использовали методы КРС и ФЛ. Совмещенные со сканирующим конфокальным микроскопом, эти методы, наряду с высокой чувствительностью, имели субмикронное пространственное разрешение. Кроме этого, КРС в углеродных материалах очень чувствительно к фазовому

составу [1], а наведенные облучением излучающие центры от дефектов легко различимы в спектрах ФЛ [2], что удобно при регистрации их распределения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Имплантацию ионов ксенона с энергией 167 МэВ проводили по описанной ранее [3] методике, используя циклотрон ИЦ-100. Мишенью служили ориентированные вдоль плоскости (100) пластины монокристаллического алмаза типа Ib, выращенного НРНТ методом. Концентрация примесей азота в желтой и бесцветной частях пластин составляла около 150 ppm и несколько ppm, соответственно. Исследования были выполнены для флюенсов $6.1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и $1.0 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

Спектры КРС/ФЛ регистрировали в диапазоне рамановских сдвигов частоты $50 - 16500 \text{ см}^{-1}$ спектрометром Nanofinder HE, совмещенным с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. Регистрацию спектров выполняли пошагово вдоль траектории ионов, перемещая поперечное сечение алмазных пластин относительно возбуждающего излучения. Шаг перемещения составлял около 1 мкм. Для возбуждения КРС/ФЛ использовали лазерное излучение с длинами волн 355 нм и 532 нм. Рассчитанные поперечные размеры сфокусированного возбуждающего излучения составляли 1–2 мкм (в зависимости от использованного возбуждения и числовой апертуры объектива), а размеры вдоль оси возбуждения были в 2–4 раза больше. Объектив с апертурой 0.45 использовали при регистрации обзорных спектров ФЛ, а объектив с апертурой 0.95 – для прецизионной регистрации спектров КРС. Спектральное разрешение спектрометра составляло 2.3 см^{-1} и 0.25 см^{-1} при обзорной и прецизионной регистрации спектров, соответственно. Образцы при измерениях КРС находились при комнатной температуре, а при измерении ФЛ – при температуре жидкого азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределения сигналов КРС/ФЛ были измерены в кубических секторах роста алмазной пластины с пониженным, относительно октаэдрических секторов, содержанием примесей азота и никеля. Приведенная на рисунке 1 структура спектров ФЛ была одинаковой во всем облученном ионами слое и не зависела от глубины и флюенса. Менялась только интенсивность ФЛ. Наряду с основной линией КРС при 372 нм (1332 см^{-1}) в структуре спектров ФЛ доминировали наведенные облучением центры 389 нм, *ND1*, 453 нм, *TR12*, *3H*, 508 нм, NV^0 , NV^- , *GRI*. Атомная структура большинства из этих центров хорошо изучена [4, 5]. Бесфоновную линию (БФЛ) ФЛ при 389 нм связывают с азотсодержащим центром междоузельного типа. Центры *ND1* и *GRI* с БФЛ при 393 нм и при 741 нм образованы первичными радиационными дефектами – вакансиями в отрицательном и нейтральном зарядовом состоянии, соответственно. Центр *TR12* с БФЛ при 470 нм приписывают радиационному дефекту, содержащему междоузельные атомы углерода. Линия ФЛ при 503 нм соответствует радиационному *3H*-центру, в состав которого также входят собственные междоузлия. Линии 575 нм и 638 нм соответствуют комплексу азот-вакансия в нейтральном (NV^0 -центр) и отрицательном (NV^- -центр) зарядовом состоянии, соответственно. Атомная структура новых центров ФЛ при 453 нм и 508 нм пока не установлена. Эти центры наблюдали только в облученном ионами слое, что позволило связать их с радиационными повреждениями.

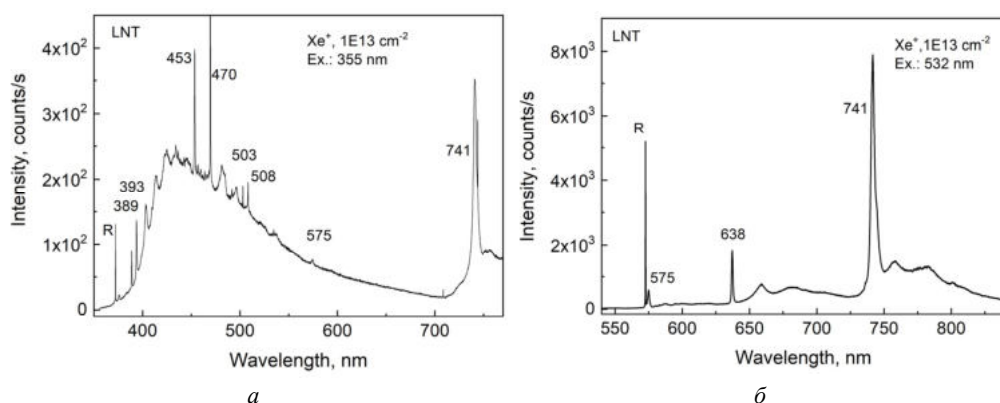


Рис. 1. Структура спектров ФЛ в облученном ионами Хе алмазе:
 а – при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 355 нм;
 б – лазерным излучением с длиной волны 532 нм

Для анализа спектральных параметров использовалась нелинейная минимизация с аппроксимацией линии КРС и ФЛ функцией Лоренца, что позволило определить положение, интенсивность и ширину на половине интенсивности (*full width at half maximum* – *FWHM*) для каждой линии. Распределения этих параметров по глубине для линий КРС и ФЛ приведены на рисунках 2 и 3, соответственно. В облученном слое интенсивность линии 1332 см^{-1} (рисунок 2) монотонно уменьшалась с глубиной до проективного пробега ионов Хе и восстанавливалась к значению до облучения за пробегом. Одновременно с убыванием интенсивности увеличивались низкочастотный сдвиг и *FWHM* этой линии. Изменения интенсивности, сдвига и *FWHM* основной линии КРС в облученном ионами слое хорошо коррелировали с рассчитанным распределением первичных вакансий углерода [3].

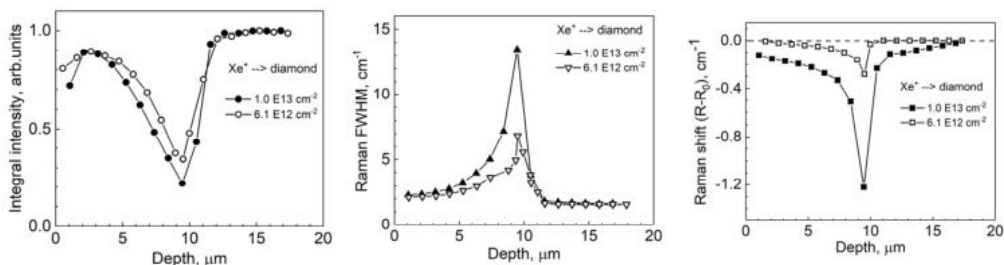


Рис. 2. Распределение по глубине спектральных параметров линии КРС

Уменьшение интенсивности основной линии КРС с глубиной было следствием уменьшения пропускания оптических сигналов и уменьшения времени жизни фоонов, вызванные радиационными повреждениями. Уширение и сдвиг линий КРС отражали неоднородное распределение радиационных повреждений и связанных с ними механических напряжений в облученном ионами слое [3]. Свидетельствующий о расширении кристаллической решетки алмаза низкочастотный сдвиг основной линии КРС линейно связан с механическими напряжениями [1, 6–9]. Используя коэффициент пропорциональности $K_R = 1.08\text{ ГПа/см}^{-1}$ из [7], мы оценили величину на-

пряжений в окрестности максимального дефектообразования, которая составила около 1.3 ГПа для флюенса $1.0 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

Распределение интенсивности БФЛ ФЛ (рисунок 3) монотонно уменьшалось с глубиной синхронно с ростом радиационных повреждений алмаза. Интенсивность ФЛ собственных междоузельных центров убывала с глубиной быстрее, чем интенсивность вакансионных центров, и достигала уровня шумов в окрестности проекционного пробега ионов Хе. Для вакансий на глубине пробега наблюдался провал в распределении интенсивности БФЛ ФЛ. Хвосты распределения вакансий регистрировали на глубине более 12–13 мкм. Подобное распределение интенсивности наблюдалось и для центра 453 нм, атомная структура которого неизвестна. Такое распределение интенсивности БФЛ от собственных междоузельных центров было неожиданным. Ведь из-за низкой энергии миграции ожидалось более глубокое распространение собственных междоузлий (относительно вакансий), что и наблюдали [10] в сверхчистом алмазе, локально облученном электронами.

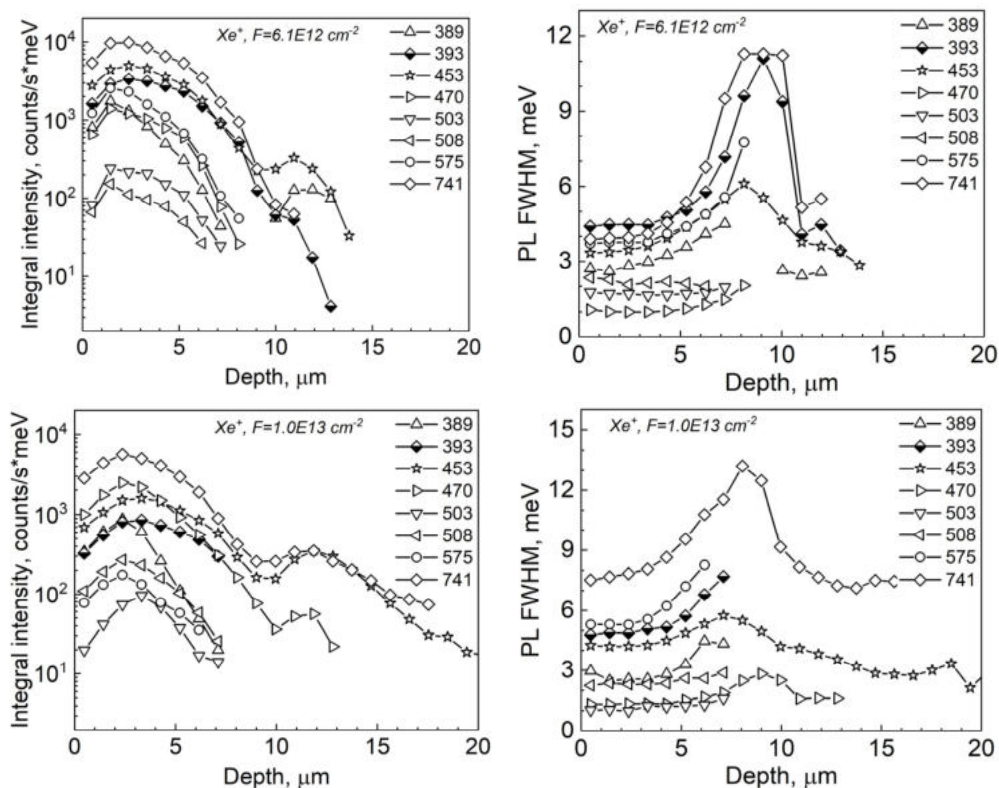


Рис. 3. Распределение по глубине интенсивности и ширины линий ФЛ

В распределениях ширины БФЛ ФЛ вдоль траектории ионов (рисунок 3) легко различимы вакансионные и междоузельные центры. В приповерхностном облученном слое $FWHM$ БФЛ ФЛ для центров междоузельного типа составляла около 2–3 мэВ, а для вакансионных центров — 4–6 мэВ. Ширина БФЛ ФЛ от «мягких» вакансионных центров синхронно увеличивалась с плотностью радиационных повреж-

дений. В частности, $FWHM$ связанных с вакансиями БФЛ ФЛ от $ND1$ - и GRI -центров увеличивалась вдоль траектории ионов до значений 11-13 мэВ в окрестности проективного пробега ионов He . Приращение $FWHM$ БФЛ ФЛ от «жестких» центров, включающих собственные междоузлия, было незначительным. Учитывая вышесказанное можно ожидать, что «новые» линии ФЛ при 453 и 508 нм относятся к центрам вакансионного и междоузельного типа, соответственно.

Уширение некоторых узких БФЛ ФЛ в охлаждённых до температуры жидкого азота алмазах пропорционально напряжениям кристаллической решетки [5]. Однако, применение соответствующих коэффициентов пропорциональности из [5] к экспериментально наблюдаемым БФЛ ФЛ привело к разным значениям напряжений. Для нахождения коэффициентов пересчета, связывающих ширину линий ФЛ с величиной механических напряжений в облученных ионами He алмазах мы построили зависимость между $FWHM$ БФЛ ФЛ и изменением сдвига основной линии КРС. Пример такой зависимости приведен на рисунке 4 для центров $TR12$ и GRI .

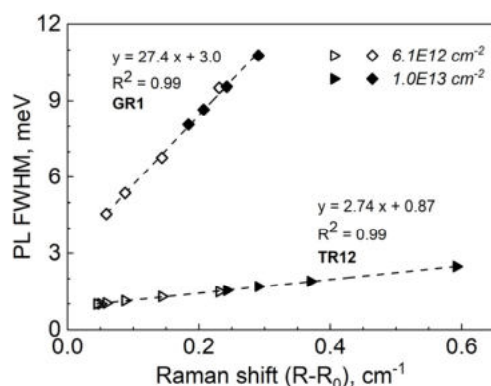


Рис. 4. Зависимость между $FWHM$ линий ФЛ для центров $TR12$ и GRI и изменением сдвига линии КРС

Коэффициенты пересчета, связывающие ширину линий ФЛ при $T = 80$ К с изменением сдвига основной линии КРС (K) и величиной механических напряжений (K_{PL}) в облученных ионами ксенона алмазах

Центр, нм	K , см ⁻¹ /мэВ	K_{PL} , ГПа/мэВ
393 ($ND1$)	0,070	0,075
453	0,12	0,12
470 ($TR12$)	0,36	0,39
503 ($3H$)	0,58	0,63
575 (NV^0)	0,12	0,13
741 (GRI)	0,036	0,039

Котангенс угла наклона линейного участка кривых на рисунке 4 соответствует коэффициенту преобразования $FWHM$ БФЛ конкретного центра ФЛ в значения сдвига спектрального положения основной линии КРС алмаза. А сдвиг основной линии КРС, в свою очередь, прямо пропорционален величине механических напряжений [1, 6–9]. Используя коэффициент пересчета сдвига линии КРС в напряжения из [7], мы рассчитали коэффициенты преобразования $FWHM$ некоторых БФЛ ФЛ в величину механических напряжений. Результаты расчётов приведены в таблице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя методы КРС и ФЛ, были получены распределения интенсивности, спектрального положения и $FWHM$ линий КРС/ФЛ вдоль поперечного сечения пластин НРНТ алмаза после их облучения ионами He с энергией 167 МэВ. Распределения по глубине спектральных параметров основной линии КРС и линий ФЛ от наведенных облучением простых первичных дефектов междоузельного типа и вакансий коррелировало с распределением потерь энергии ионов на взаимодействие с атомами решетки. Распределения сдвига и ширины основной линии КРС и распределения уширения линий ФЛ с глубиной отражали распределение механических напряжений

в разбухшей от радиационных повреждений решетке алмаза. Из зависимостей между *FWHM* линий ФЛ и изменением сдвига основной линии КРС определены коэффициенты преобразования ширины бесфоновых линий ФЛ в величину механических напряжений в облученных ионами ксенона алмазах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Prawer S., Nemanich R.J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond // *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2004. Vol. 362, № 1824. P. 2537–2565.
2. Zaitsev A.M. High energy ion implantation into diamond and cubic boron nitride // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 1991. Vol. 62, № 1. P. 81–98.
3. Kazuchits N.M. et al. Raman scattering in diamond irradiated with high-energy xenon ions // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2020. Vol. 472, № December 2019. P. 19–23.
4. Kazuchits N.M. et al. Luminescence of negatively charged single vacancies in diamond: ND1 center // *Diam. Relat. Mater.* 2022. Vol. 121, № September. P. 108741.
5. Zaitsev A.M. *Optical Properties of Diamond*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001.
6. Ahmed F. et al. In-situ tensile testing of crystalline diamond coatings using Raman spectroscopy // *Surf. Coatings Technol.* 2009. Vol. 204, № 6–7. P. 1022–1025.
7. Yoshikawa M. et al. Characterization of crystalline quality of diamond films by Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* 1989. Vol. 55, № 25. P. 2608–2610.
8. Grimsditch M.H., Anastassakis E., Cardona M. Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond // *Phys. Rev. B.* 1978. Vol. 18, № 2. P. 901–904.
9. Ager J.W., Drory M.D. Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48, № 4. P. 2601–2607.
10. Wang K. et al. Annealing and lateral migration of defects in IIa diamond created by near-threshold electron irradiation // *Appl. Phys. Lett.* 2017. Vol. 110, № 15. P. 1–6.

ФОРМИРОВАНИЕ ЦЕПОЧЕК NV-ЦЕНТРОВ ОБЛУЧЕНИЕМ АЛМАЗОВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КСЕНОНА

Н. М. Казючиц¹, В. Н. Казючиц¹, О. В. Королик¹, М. С. Русецкий¹,
В. А. Скуратов², А. М. Зайцев³

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⁾ College of Staten Island/CUNY, 2800 Victory Blvd., Staten Island, NY 10314, USA
e-mail: amzaitsev@gmail.com

Треки высокоэнергетических ионов Хе в алмазах были визуализированы с помощью изображений фотолюминесценции NV-центров облученной поверхности и поверхности поперечного сечения образцов. Активация люминесценции NV-центров достигалась отжигом облученных образцов при температуре 850 °С. Треки ионов на облученной поверхности были визуализированы в виде субмикронных точек яркой люминесценции. Поперечное сечение выявило тонкие прерывистые цепочки NV-центров, простирающиеся от облученной поверхности и постепенно трансформирующиеся в более широкие вытянутые области непрерывной люминесценции по

мере приближения к проективному пробегу ионов. Поверхностная плотность NV-центров хорошо соответствовала флюенсу ионного облучения.

Ключевые слова: алмаз; имплантация ионов ксенона; фотолюминесценция; NV-центры; треки.

CHAINS OF NV-CENTERS IN DIAMONDS FORMED BY IRRADIATION WITH HIGH-ENERGY XENON IONS

N. M. Kazuchits¹, V. N. Kazuchits¹, O. V. Korolik¹, M. S. Rusetsky¹,
V. A. Skuratov², A. M. Зайцев³

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

²⁾ Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie 6, 141980 Dubna, Russia

³⁾ College of Staten Island/CUNY, 2800 Victory Blvd., Staten Island, NY 10314, USA

Corresponding author: N. M. Kazuchits (kazuchits@bsu.by)

Tracks produced in diamond by high-energy Xe ions were visualized by NV-center photoluminescence images taken from the irradiated surface and the cross-sectional surface cut along the direction of the ion irradiation. The activation of the NV-center luminescence was achieved by post irradiation annealing at temperature 850 °C. Ion tracks were seen on the irradiated surface as submicron dots of bright luminescence. The cross-sectional view revealed thin discontinuous chains of NV-center dots extending from the irradiated surface and gradually transforming into broader elongated areas of continuous luminescence as it approached the depth of the ion penetration. The area density of the NV-center dots well corresponded to the ion irradiation fluence.

Key words: diamond; implantation with xenon ions; photoluminescence; NV-centers; tracks.

ВВЕДЕНИЕ

Цель работы – визуализация в алмазе одиночных следов (треков) от тяжелых высокоэнергетических ионов (ТВИ) Хе с энергией 156 МэВ. Для этого предполагалось получить топограмму интенсивности связанных с вакансиями углерода ND1- или GR1-центров ФЛ. Квазидномерные распределения вакансий вдоль траектории отдельных ионов могли быть обнаружены в виде протяженных цепочек интенсивного свечения на поперечном сечении образца. Следы ионов на облученной поверхности могли быть видны как отдельные светящиеся точки. При последующем отжиге облученных алмазов ожидалось поперечное диффузионное размытие вакансионного следа. Размытие ограничивалось аннигиляцией вакансий с собственными междоузлиями или захватом вакансий атомами азота с образованием NV-центров. Фиксируя поперечное расширение NV-центров после отжига, можно было исследовать диффузию вакансий. К сожалению, люминесценцию ND1- и GR1-центров после облучения одиночными ионами Хе обнаружить не удалось. Но после отжига вакансий разгорелась интенсивная ФЛ NV-центров. Путем построения ФЛ изображения NV-центров были визуализированы треки в алмазе, облученном ионами Хе-156 МэВ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве мишени для облучения использовали ориентированные вдоль плоскости (100) пластины монокристаллического алмаза типа *Ib*, выращенного предприятием AdamasInvest (Беларусь) НРНТ методом. Концентрация примеси азота в бесцветных областях пластин составляла несколько ppm, а в желтых – около 200 ppm [1]. Образцы облучали ТВИ Хе с энергией 156 МэВ в диапазоне флюенсов $1.0 \cdot 10^{10}$ – $8.15 \cdot 10^{14}$ см⁻², ускоренными циклотроном ИЦ-100 (Лаборатория ядерных реакций ОИЯИ, Дубна, Россия). Флюенс до перекрытия ионных треков контролировали подсчетом растравленных микропор в полимерной пленке, облученной вместе с алмазами.

Спектры ФЛ регистрировали спектрометром Nanofinder HE (LOTIS-TII, Япония–Беларусь), совмещенным с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. Спектральное разрешение спектрометра с дифракционной решеткой 600 штрихов/мм составляло 2.3 см⁻¹. ФЛ возбуждали лазерным излучением мощностью 3 мВт и длиной волны 355 нм или 532 нм. Рассчитанные поперечные размеры сфокусированного возбуждающего излучения составляли около 0.7 мкм (для объектива с числовой апертурой 0.95 и возбуждающего излучения 532 нм). Аксиальные размеры возбуждающего излучения были, как минимум, в 3 раза больше [2]. Спектры ФЛ регистрировали пошагово, перемещая алмазную пластину относительно возбуждающего излучения пьезосканером. Шаг перемещения составлял 0.5–1 мкм. Образцы находились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1, *а* показана эволюция спектров ФЛ с увеличением флюенса ионов Хе. Возбуждающее ФЛ излучение с длиной волны 355 нм фокусировали на облученной бесцветной области алмаза. В спектрах ФЛ алмазов, облученных флюенсом $1.0 \cdot 10^{10}$ см⁻², едва обозначились связанные с радиационными повреждениями две широкие бесструктурные полосы при 450 нм и 520 нм. Для больших флюенсов проявились узкие бесфоновые линии ФЛ от отдельных радиационных центров. Максимальная интенсивность свечения основных центров ФЛ соответствовала флюенсу $1.0 \cdot 10^{13}$ см⁻² и составляла около 100 отсчетов в секунду. Интенсивность ФЛ в алмазах, облученных большими флюенсами, уменьшалась из-за радиационного тушения.

Наряду с основной линией КРС при 372 нм (1332 см⁻¹) структуру спектров ФЛ при комнатной температуре формировали наведенные облучением центры 389 нм, *ND1*, *TR12*, *3H*, *NV⁰*, *NV⁻*, *GR1*. Атомная структура этих центров хорошо изучена [3, 4]. Бесфоновую линию (БФЛ) ФЛ при 389 нм связывают с азотсодержащим центром междоузельного типа. Центры *ND1* и *GR1* с БФЛ при 393 нм и при 741 нм связаны с вакансиями в отрицательном и нейтральном зарядовом состоянии, соответственно. Центр *TR12* с БФЛ при 470 нм приписывают радиационному дефекту, содержащему междоузельные атомы углерода. Линия ФЛ при 503 нм соответствует радиационному *3H*-центру, в состав которого также входят собственные междоузлия. Линии 575 нм и 638 нм соответствуют комплексу азот-вакансия в нейтральном (*NV⁰*) и отрицательном (*NV⁻*) зарядовом состоянии, соответственно.

Спектры ФЛ алмазов, отожженных при температуре 950 °С, (рисунок 1, *б*) содержали центр 389 нм, зарождающийся *H3*-центр при 503 нм (разделенные вакансией пара атомов азота) и *NV*-центры. Центры *NV⁰* и *NV⁻* доминировали в спектрах ФЛ

после отжига. В зависимости от длины волны возбуждения их интенсивность увеличилась на два–четыре порядка и составляла 10^5 – 10^7 отсчетов в секунду при возбуждении излучением зеленого лазера. Механизм образования NV -центров связывают с захватом вакансий замещающими атомами азота. Относительная интенсивность NV -центров обоих типов задавалась количеством азота в C -форме. В желтых областях алмаза с повышенным содержанием примеси азота интенсивность NV^- -центров была больше, чем интенсивность NV^0 -центров.

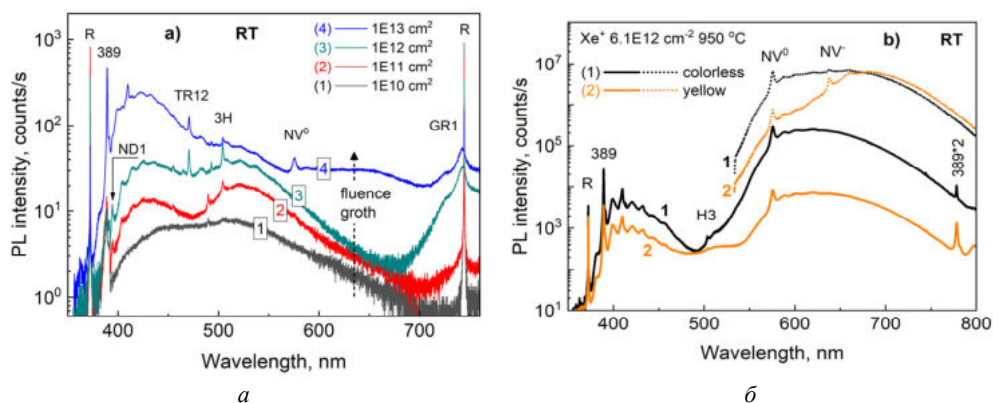


Рис. 1. Эволюция спектров ФЛ с увеличением флюенса облучения алмазов ионами Хе (*а*); структура спектров ФЛ после отжига облученных алмазов при температуре 950 °С (*б*)

Для визуализации одиночных ионных треков полированные пластины алмаза облучали ТВИ Хе флюенсом $2.70 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Траектории отдельных ионов для такого флюенса заведомо не перекрывались. Флюенс контролировали совместным с алмазами облучением тонкой полимерной пленки. Деструкция связей вдоль траектории иона обеспечивала ускоренное локальное травление ионного трека с образованием сквозных отверстий, которые подсчитывали с помощью сканирующего электронного микроскопа. Предполагалось, что следы ТВИ – треки образованы квазиодномерным распределением вакансий углерода вдоль траектории отдельного ТВИ. Используя спектрометр, совмещенный со сканирующим конфокальным микроскопом, мы надеялись получить 2D распределения интенсивности сигналов ФЛ от вакансионных $ND1$ - или $GR1$ -центров. Тогда следы ТВИ на облученной поверхности могли быть обнаружены в виде отдельных точек, а на поперечном сечении образца – в виде протяженных дорожек более интенсивного свечения $ND1$ - или $GR1$ -центров.

Возможность обнаружения ФЛ вакансий в окрестности трека ТВИ, казалось, следовала из простых оценок. Интенсивность ФЛ от вакансий в облученных МэВ-ными электронами (флюенс около 10^{17} см^{-2}) алмазах сопоставима с интенсивностью ФЛ вакансий в облученных ионами Хе (флюенс около 10^{13} см^{-2}) алмазах. Соответствующая этому флюенсу объемная плотность вакансий составляла около $5.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [5]. Рассчитанная средняя плотность вакансий в отдельном треке ТВИ иона почти на 3 порядка больше [6]. Однако, люминесценцию $ND1$ - и $GR1$ -центров после облучения одиночными ионами Хе обнаружить не удалось. Почему?

Для ответа на этот вопрос оценим объем области формирования сигналов ФЛ в Nanofinder HE и количество вакансий в этом объеме. Рассчитанный объем сфокусированного излучения для объектива с числовой апертурой 0.95 и возбуждения 532 нм

составлял около: $\pi \cdot 0.35^2 \text{ мкм}^2 \cdot 2.1 \text{ мкм} \approx 0.8 \text{ мкм}^3$. Количество вакансий в этом объеме для алмазов, облученных электронами флюенсом 10^{17} см^{-2} , составило около: $0.8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot 5.6 \cdot 10^{16} \text{ вак см}^{-3} \approx 4.5 \cdot 10^4$ вакансий. В алмазе, облученном ТВИ, вакансии локализованы в протяженном треке диаметром заведомо менее 5 нм [7]. Объем трека диаметром 5 нм и длиной 2.1 мкм равен: $\pi \cdot 0.25^2 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}^2 \cdot 2.1 \text{ мкм} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ мкм}^3$ или $4.1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3$. Средняя объемная плотность вакансий в треке такого иона составляла около $10^{19} \text{ вак см}^{-3}$ [6]. Тогда область формирования сигналов ФЛ с одиночным ионным треком содержала менее $4.1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot 10^{19} \text{ вак см}^{-3} \approx 400$ вакансий. То есть, на 2 порядка меньше, чем в алмазе, облученном электронами флюенсом 10^{17} см^{-2} . Ожидаемая интенсивность ФЛ от вакансий в окрестности трека ТВИ может быть на 2 порядка меньше наблюдаемой на рисунке 1, а. Регистрация таких сигналов может быть проблематичной.

Отжиг вакансий сопровождался образованием азот-вакансионных NV^0 - и NV^- -центров, интенсивность которых была на два-четыре порядка больше, чем интенсивность $ND1$ - или $GR1$ -центров. Высокая интенсивность ФЛ NV^0 - и NV^- -центров позволила визуализировать в алмазе (рисунок 2) треки отдельных ионов Хе с энергией 156 МэВ.

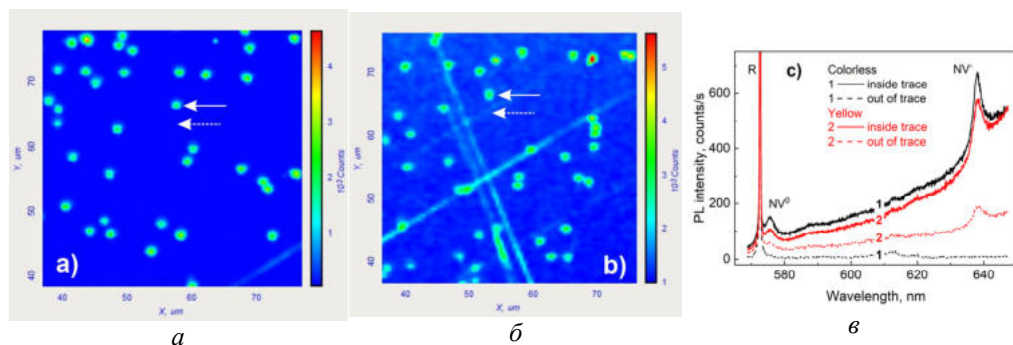


Рис. 2. Конфокальные изображения бесцветной (а) и желтой (б) областей алмазной пластины, облученной ионами Хе 156 МэВ флюенсом $2.70 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$; стрелками показаны области регистрации спектров ФЛ, которые приведены на рисунке (в).

Длина волны возбуждения 532 нм, апертура объектива $NA = 0.8$

Изображения интенсивности ФЛ NV^- -центров на рисунке 2 были построены после одночасового отжига образцов при температуре 850°C . При регистрации ФЛ использовались объектив с числовой апертурой $NA = 0.8$ и возбуждение 532 нм. Следы ионов видны как отдельные «точки» более интенсивного свечения NV^- -центров. Интенсивность их свечения кажется приблизительно одинаковой. Это может означать, что излучение сформировано однофотонными источниками света с одинаковой фиксированной интенсивностью излучения. Плотность светящихся точек на площади $40 \cdot 40 \text{ мкм}^2$ было $2.35 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ и $2.66 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ в бесцветной и желтой областях алмаза, соответственно, что близко соответствовала флюенсу $2.70 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ионов Хе.

Спектр ФЛ светящихся точек, помимо линии КРС алмаза при 572 нм (1332 см^{-1}), содержал линии излучения NV^0 - и NV^- -центров. Вне светящихся точек в бесцветных областях алмаза регистрировали только линию КРС. В желтых областях с повышенным содержанием примеси азота фоновое излучение вне светящихся точек состояло

из малоинтенсивных азот-вакансионных центров, образованных при синтезе кристалла. Вследствие суперпозиции с фоновым излучением интенсивность ФЛ в светящихся точках из желтых областей алмаза была больше, чем в бесцветных областях.

Сканирование поперечного сечения облученных образцов выявило следы ионов Хе в глубине облученного слоя. На рисунке 3 показано ФЛ изображение поперечного сечения облученной ионами бесцветной области алмаза и спектры ФЛ из светящихся и фоновых областей. Изображение построено по интенсивности NV^- -центра. Следы ионов, узкие у поверхности, расширялись с глубиной, образуя вытянуты вдоль траектории иона прерывистые цепочки NV -центров. Оценочная длина трека в алмазе, облученном ионами Хе-156 МэВ, составила около 9.5 мкм. Эта величина была хорошо согласована с рассчитанным в программе SRIM 2000 проективным пробегом ионов Хе-156 МэВ. Некоторые следы выглядели менее интенсивными, по-видимому, из-за заглубления от области возбуждения. Изображение NV -центров вдоль траектории ионов напоминало распределение смещённых атомов мишени и вакансий углерода из расчётов SRIM 2000.

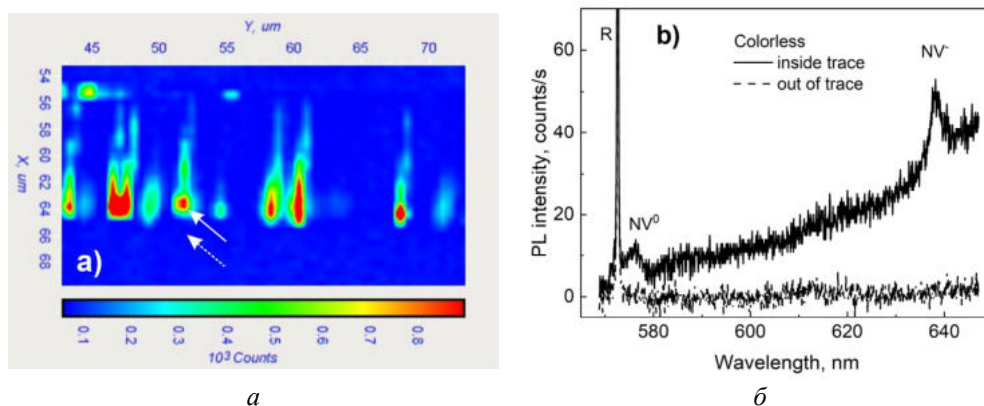


Рис. 3. а – Конфокальное изображение поперечного сечения бесцветной области пластины алмаза, облученной ионами Хе 156 МэВ флюенсом $2.70 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$; стрелками показаны области регистрации спектров ФЛ, которые приведены на рисунке (б).
Длина волны возбуждения 532 нм, апертура объектива $NA = 0.8$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Треки ТВИ Хе в алмазах были визуализированы с помощью построения ФЛ изображений облученной поверхности и поверхности поперечного сечения образцов после отжига в режиме формирования NV -центров. Следы ионов на облученной поверхности формируют «точки» более интенсивного свечения NV -центров, а на поперечном сечении – протяженные цепочки NV -центров, расширяющихся к концу пробега. Управление концентрацией азота, энергией и видом ионов позволит точно задавать среднее расстояние между NV^- -центрами вдоль траекторий ионов и получить спиновые цепочки. Облучение ТВИ – дополнительный метод формирования NV -центров, отличающийся от альтернативных выравниванием NV -центров вдоль треков ТВИ длиной в десятки микрометров. Изучение процессов формирования цепочек NV^- -центров даёт представление о взаимодействии ТВИ с мишенью, а сами цепочки могут быть использованы в высокочувствительной магнитометрии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Kazyuchits N.M. et al. Effect of synthesis conditions on the impurity composition of STM Almazot diamond single crystals // Inorg. Mater. 2014. Vol. 50, № 2. P. 130–135.
2. Smith E., Dent G. Modern Raman spectroscopy - a practical approach. John Wiley & Sons Ltd, 2005.
3. Kazuchits N.M. et al. Luminescence of negatively charged single vacancies in diamond: ND1 center // Diam. Relat. Mater. 2022. Vol. 121, № September. P. 108741.
4. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001.
5. Винс В.Г., Елисеев А.П., Сарин В.А. Физические основы современных методов облагораживания природных алмазов и бриллиантов // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. 2008. Vol. 12. P. 180.
6. Onoda S. et al. Diffusion of Vacancies Created by High - Energy Heavy Ion Strike Into Diamond // Phys. status solidi. 2017. Vol. 214, № 11.
7. Rymzhanov R.A. et al. Recrystallization as the governing mechanism of ion track formation // Sci. Rep. 2019. Vol. 9, № 1. P. 3837.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ АНТИМОНИДА ИНДИЯ, ОБЛУЧЕННЫХ ПРОТОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 1,5 МэВ

А. К. Кулешов, В. В. Углов, Д. П. Русальский

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

Установлено, что радиационная стойкость к облучению протонами с энергией 1,5 МэВ комплекса электрических свойств, изменения структуры, механических напряжений гетероэпитаксиальной пленки антимонида индия, осажденной на пластины GaAs (100) достигает суммарного флюенса $10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^{-2}$. Увеличение суммарного флюенса до $10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^{-2}$ приводит к возникновению макронапряжений, значение Холловского потенциала, постоянной Холла увеличивается более чем в 2 раза, концентрация, подвижность носителей заряда уменьшаются.

Ключевые слова: пленки; антимонид индия; облучение протонами; электрические свойства.

ELECTRICAL PROPERTIES AND MECHANICAL STRESSES IN HETEROEPITAXIAL FILMS OF INDIUM ANTIMONIDE IRRADIATED WITH 1.5 MeV PROTONS

A. K. Kuleshov, V. V. Uglov, D. P. Rusalsky

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. K. Kuleshov (kuleshak@bsu.by)*

It has been established that the radiation resistance to irradiation with protons with an energy of 1.5 MeV of the complex of electrical properties, changes in structure, mechanical stresses of the heteroepitaxial film of indium antimonide deposited on GaAs (100) wafers reaches a total fluence of $10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^{-2}$. An increase in the total fluence to $10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^{-2}$

leads to the occurrence of macrostresses, the value of the Hall potential, the Hall constant increases more than 2 times, the concentration, mobility of charge carriers decrease.

Key words: films; indium antimonide; proton irradiation; electrical properties.

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнергетические ионизирующие частицы могут приводить к структурным изменениям, генерации радиационных дефектов, изменениям электрических свойств в полупроводниковых материалах. Воздействие высокоэнергетических протонов на чувствительный элемент в виде полупроводникового преобразователя Холла из антимонида индия вызывает в нем ряд изменений: уменьшение подвижности носителей заряда, увеличению сопротивления, росту механических напряжений и т.д. [1, 2]. Отметим, что свойства гетероэпитаксиальных пленочных структур антимонида индия на подложках арсенида галлия подобны монокристаллам и стабильны при низких температурах космического пространства. Такие пленки в виде чувствительных элементов применяются в микроэлектронных датчиках для измерения магнитного поля, тока, угла поворота и других физических величин, используемых в космосе, радиационной индустрии. Известно, что в пределах радиационных поясов Земли воздействие протонного облучения составляет наибольшую долю космической радиации, энергия протонного облучения находится в интервале от 0,5 до 10 МэВ.

В связи с этим актуальной целью работы является установление закономерностей изменения электрических свойств, в том числе в магнитном поле, структурных изменений, вызываемых механическими напряжениями в гетероэпитаксиальных пленках антимонида индия, в зависимости от значительного времени облучения протонами с энергией 1,5 МэВ и суммарными флюенсами в интервале 10^{15} – 10^{16} $\text{H}^+/\text{см}^2$. При максимальном суммарном флюенсе поглощенная доза протонного облучения в пленках антимонида индия, оцененная с использованием программы SRIM достигает величин более 400 кГр.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

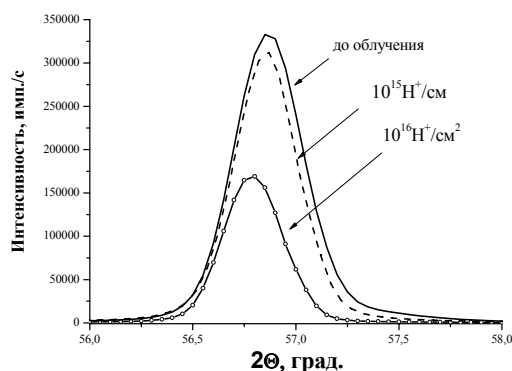
Объектом экспериментальных исследований были гетероэпитаксиальные пленки антимонида индия, осажденные на пластины GaAs (100) методом взрывного термического испарения, с толщиной 2,6–2,8 мкм. Описание метода, условий осаждения пленок, методики измерения их электрических свойств представлены в работе [3]. Облучение протонами проводилось в РГП Институт ядерной физики г. Алматы (Казахстан) при энергии 1,5 МэВ с токами пучка протонов в интервале 35–40 10^{-8} А. Измерения параметра кристаллической решетки и определение механических напряжений пленок проводились с помощью метода кривых качания на дифрактометре Rigaku Ultima IV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования изменения структуры гетероэпитаксиальных пленок InSb (100) на монокристаллических подложках GaAs (100) в зависимости от суммарного флюенса 10^{15} и 10^{16} см^{-2} воздействия протонов с использованием кривых качания показаны на рисунке. Так как, пленка имеет гетероэпитаксиальную структуру, то на рисунке показан узкий интервал дифракционных углов соответствующий угловому положению антимонида индия (100). Из представленных на рисунке данных следует, что при суммарном флюенсе 10^{15} $\text{H}^+/\text{см}^2$ угловое положение и интенсивность дифракционного пика антимонида индия не изменяется.

Для значения $10^{16} \text{ H}^+/\text{см}^2$ наблюдается снижение интенсивности дифракционного пика InSb (100) и смещение его максимума. Смещение пика определяется возникновением механических макронапряжений в пленке, рассчитанное значение которых составило 32 МПа. Уменьшение интенсивности дифракционного пика происходит, возможно, в результате искажения кристаллической решетки антимида индия за счет накопления радиационных дефектов и возникновения механических напряжений 3-го рода.

Были сделаны оценки радиационных повреждений и концентрации вакансий, созданных протонами с энергией 1,5 МэВ в антимиде индия, для значений флюенсов протонов $5 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{см}^2$ и $10^{16} \text{ H}^+/\text{см}^2$ с использованием программы SRIM и литературных данных энергий смещения атомов In и Sb в антимиде индия. Рассчитано, что в пленке антимида радиационные повреждения (сна) и концентрации вакансий постоянны по всей глубине с относительным среднеквадратичным отклонением до 20 %. Усредненные значения радиационных повреждений и концентрации вакансий в пленках InSb, в зависимости от двух значений флюенса, составили соответственно: $(0,2 \text{ и } 0,3) \cdot 10^{-2}$ сна; концентрации вакансий $(0,54 \text{ и } 0,81) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.



Кривые качания рентгеновской дифрактометрии гетероэпитаксиальных пленок InSb (100) в зависимости от суммарного флюенса 10^{15} и 10^{16} см^{-2} воздействия протонов

Результаты измерений электрических свойств гетероэпитаксиальных пленок, облученных протонами представлены в таблице.

Электрические свойства (холловское напряжение – U_x ; постоянная Холла – R_x ; концентрация – n и подвижность носителей заряда – μ) гетероэпитаксиальных пленок антимида индия, в зависимости от величины суммарного флюенса воздействия протонов с энергией 1,5 МэВ

Флюенс, $\text{H}^+/\text{см}^2$	U_x , (10^{-3} В)	R_x , ($10^{-5} \text{ м}^3 \text{ Кл}^{-1}$)	n , ($10^{17} \cdot \text{см}^{-3}$)	μ , $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
исходный	110	7,3	3,08	4,3
10^{15}	145	8,9	2,90	2,9
$5 \cdot 10^{15}$	236	16,1	1,80	0,95
10^{16}	243	15,7	1,80	0,73

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из данных таблицы следует, что при суммарном флюенсе $10^{15} \text{ H}^+/\text{см}^2$ электрические свойства облученных пленок близки к исходной пленке. С ростом суммарного флюенса от $5 \cdot 10^{15} \text{ H}^+/\text{см}^2$ до $10^{16} \text{ H}^+/\text{см}^2$ значение Холловского потенциала, постоянной Холла увеличивается более чем в 2 раза, концентрация, подвижность носителей заряда значительно уменьшаются. Отметим, что эти изменения меньше, чем увеличение постоянной Холла для монокристаллов InSb, облученных протонами с энергией 10 МэВ и подобными флюенсами [4]. Установлено, что радиационная стойкость к облучению протонами с энергией 1,5 МэВ комплекса электрических свойств, изменения структуры, механических напряжений гетероэпитаксиальной пленки антимонида индия, осажденной на пластины GaAs (100) достигает суммарного флюенса $10^{15} \text{ H}^+/\text{см}^2$.

Работа выполнена в рамках НИР БРФФИ Т23МЭ-003 «Синтез эпитаксиальных пленок антимонида индия для магниточувствительных микросенсоров, стойких к высоким дозам радиационного воздействия»

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Технология СБИС: в 2-х кн. / под ред. С. Зи. – М.: Мир, 1986. – Кн. 1. – 404 с.; Кн. 2. – 453 с.
2. Е.А. Колесникова, В.В. Углов, А.К. Кулешов, Д.П. Русальский, В.А. Гуринович, Радиационная стабильность датчиков, изготовленных на основе n-InSb-i-GaAs // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 14-ой Международной конференции / БГУ. – Минск, 2021. – с. 530–533.
3. V.V. Uglov, A.P. Drapezo, A.K. Kuleshov, D.P. Rusalsky, E.A. Kolesnikova 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) // High Temperature Material Processes (An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes), – 2021. – V. 25, – Iss. 1 – P. 1–80.
4. И.В. Каменская Электрофизические и тензoeлектрические свойства InSb и GaSb, облученных электронами, протонами и нейтронами: автореф. дис. канд. ф.-м. н. / И. В. Каменская; Сибирский физико-технический институт; Томский государственный педагогический университет – Томск, 2007. – 23 с.

ВЛИЯНИЕ ЭКРАНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ НА СКОРОСТЬ НАКОПЛЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ И КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЕВЫХ СПЛАВАХ

С. Б. Ластовский¹, Л. Ф. Макаренко²

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

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

Методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) проведено сравнительное изучение влияния энергетического спектра пучка быстрых электронов с первоначальной энергией 6 МэВ на процессы радиационного дефектообразования в кремнии и кремний-германиевых сплавах. Показано, что при толщине экранов меньше экстраполированного пробега электронов скорость образования комплексов с участием только одного первичного радиационного дефекта остается практически

постоянной. Изменение средней энергии электронов пучка после прохождения через экран проявляется в уменьшении скорости образования комплексов, включающих в свой состав два первичных радиационных дефекта.

Предлагается использовать экраны для моделирования энергетических спектров различных природных источников быстрых электронов с помощью ускорителя частиц.

Ключевые слова: радиационные дефекты; кремний; кремний-германиевые сплавы; облучение электронами.

EFFECT OF ELECTRON BEAM SHIELDING ON THE ACCUMULATION RATE OF RADIATION DEFECTS IN SILICON AND SILICON-GERMANIUM ALLOYS

S. B. Lastovskii¹, L. F. Makarenko²

¹⁾ *Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 19, P. Brovka Str., 220072*

²⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,*

Corresponding author: S. B. Lastovskii (lastov@physics.by)

A comparative study of the influence of the energy spectrum of a beam of fast electrons with an initial energy of 6 MeV on the processes of radiation defect formation in silicon and silicon-germanium alloys was carried out using the method of deep-level transient spectroscopy (DLTS). It was shown that when the screen thickness is less than the extrapolated electron range, the rate of formation of complexes involving only one primary radiation defect remains almost constant. A change in the average energy of the beam electrons after passing through the screen manifests itself in a decrease in the rate of formation of complexes that include two primary radiation defects. It is proposed to use screens to model the energy spectra of various natural sources of fast electrons using a particle accelerator.

Key words: radiation defects; silicon; silicon-germanium alloys; electron irradiation.

ВВЕДЕНИЕ

Космические аппараты играют все возрастающую роль в жизни современного общества. Они обеспечивают функционирование беспроводной связи в труднодоступных областях Земли, мониторинг окружающей среды и прогнозирование погоды, необходимы для предупреждения неблагоприятных последствий человеческой деятельности и природных катастроф.

Радиационные воздействия в космическом пространстве оказывают вредное влияние на функционирование электронных устройств космических аппаратов. Поэтому для обеспечения необходимой радиационной стойкости таких устройств и прогнозирования длительности их надежного функционирования требуется проведение наземных испытаний электронной компонентной базы. Обычно для таких испытаний используют ускорители заряженных частиц. Такие ускорители, как правило, создают пучки практически моноэнергетических частиц. В то же время в условиях космического пространства ионизирующее излучение не является моноэнергетическим, а характеризуется довольно широким спектром энергий частиц [1]. В связи с этим требуется проведение испытаний микроэлектронных приборов в условиях более приближенных к реальным условиям

околоземного космического пространства. Одним из способов модификации спектров частиц является облучение устройств через экраны различной толщины.

В данной работе рассматриваются особенности использования мониторинга дефектного состава кремниевых структур для изучения модификации пучков частиц, созданных ускорителями быстрых электронов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве экспериментальных образцов использовались диодные n^+p -структуры, изготовленные на пластинах с эпитаксиальным слоем кремния КДБ-10 и сплавах $p\text{-Si}_{0,984}\text{Ge}_{0,016}$ на УП «Завод Транзистор» НПО «Интеграл». На пластинах $p\text{-Si}_{0,986}\text{Ge}_{0,014}$ ($\rho = 11 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) p - n -переход формировался диффузией фосфора при 1000°C на глубину до 2–3 мкм. С обратной стороны пластин проводилась имплантация ионов бора для улучшения омических контактов. Пластины разрезались на кристаллы размерами $2,7 \times 2,7 \text{ мм}^2$. Толщина диодных n^+p -структур составляла порядка 350 мкм, а толщина p -базы – 300 мкм.

На пластинах с эпитаксиальным слоем $p\text{-Si}$ p - n -переход формировался в два этапа. На первом этапе проводилась диффузия (загонка) фосфора (PCl_3) при температуре $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение $t = 12$ мин. На втором этапе проводилась разгонка и активация донорной примеси при температуре $T = 1150^\circ\text{C}$ в среде азота в течение $t = 210$ мин, при этом глубина p - n -перехода составила порядка 12 мкм. Охранный переход формировался ионным легированием бора через защитный окисел толщиной $d_{\text{SiO}_2} = 0,1 \text{ мкм}$ дозой $D = 500 \text{ мКл/см}^2$ и энергией $E = 60 \text{ кэВ}$ по периферии кристалла с последующим отжигом и активацией акцепторной примеси при температуре $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение $t = 20$ мин в среде азота. Основной (базовый) окисел толщиной $d_{\text{SiO}_2} = (0,9 \pm 0,1) \text{ мкм}$ формировался при температуре $T = 1150^\circ\text{C}$ в течение $t = 100$ мин в среде кислорода и водорода. Начальная и конечная температура окисления пластин $T = 850^\circ\text{C}$.

Омические контакты в обоих случаях изготавливались напылением алюминия с последующим вжиганием при 475°C в течение 10 мин в атмосфере азота.

Облучение структур проводилось электронами с $E = 6 \text{ МэВ}$ на ускорителе У-003 при температуре $\sim 300 \text{ К}$. Плотность потока электронов составляла $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ и определялась с помощью цилиндра Фарадея. Часть образцов закрывалась экранами в виде пластин разной толщины, изготовленных из алюминия. При этом цилиндр Фарадея оставался открытым и с его помощью регистрировался флюенс электронов на поверхности экранов. Использовались экраны с толщинами $d = 5, 8$ и 10 мм .

Определение характеристик радиационных дефектов в базовой области p - n -структур осуществлялось методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) [2]. Спектры РСГУ измерялись в диапазоне температур $77\text{--}400 \text{ К}$ в режимах заполнения ловушек как основными, так и неосновными носителями заряда.

Спектры электронов и тормозного излучения определялись методом компьютерного моделирования с помощью программного комплекса Geant 4. При расчете на выходном окне ускорителя задавался моноэнергетический ($E = 6 \text{ МэВ}$) пучок электронов в количестве, равном 10^6 единиц. Площадь детектора электронов и тормозного излучения составляла 16 см^2 . Проходя алюминиевый распылитель толщиной 1 мм и слой воздуха толщиной 650 мм электроны попадали на защищенные и не защищенные экранами n^+p -структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате облучения исследуемых структур при комнатной температуре высокоэнергетическими частицами образуются различные комплексы с участием различных первичных радиационных дефектов. Для оценки эффективности экранирования важным фактором является соотношение между скоростями введения комплексов с участием одного или нескольких простейших радиационных дефектов (например, вакансий и дивакансий). На это соотношение кроме энергетического спектра быстрых электронов влияет и примесный состав облучаемого материала. Для исследования этого фактора в работе были использованы структуры на основе кремния и кремний-германиевых сплавов с различным содержанием легирующих и фоновых примесей.

Типичные спектры РСГУ диодных n^+p -структур, изготовленных на p -Si, после облучения за алюминиевыми экранами различной толщины электронами при 300 К флюенсом $\Phi = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и отжига при температуре 100 °С в течение 30 мин приведены на рис. 1. Наблюдаются пики РСГУ, принадлежащие комплексам междоузельный углерод-междоузельный кислород (C_iO_i), дивакансия (V_2) и комплекс междоузельный бор-междоузельный кислород (B_iO_i). Эта идентификация основана на результатах, полученных нами [3] и другими авторами [4]. При этом следует отметить, что спектр радиационных дефектов в сплавах $\text{Si}_{0,986}\text{Ge}_{0,014}$ не отличается существенно от спектра дефектов в нелегированных германием кристаллах кремния (рис. 2). С ростом содержания германия наблюдается лишь уширение пиков РСГУ и сдвиг их в область более низких температур, то есть изменение электронных свойств одних и тех же типов ловушек.

Уширение DLTS пиков является хорошо известным эффектом для полупроводниковых сплавов и связано с композиционными флуктуациями в составе атомов, окружающих каждый индивидуальный дефект [5, 6]. Изменение энергии активации дырок с глубоких донорных уровней связано, главным образом, с изменением постоянной решетки или длин связей между атомами в сплавах с изменением содержания германия [7].

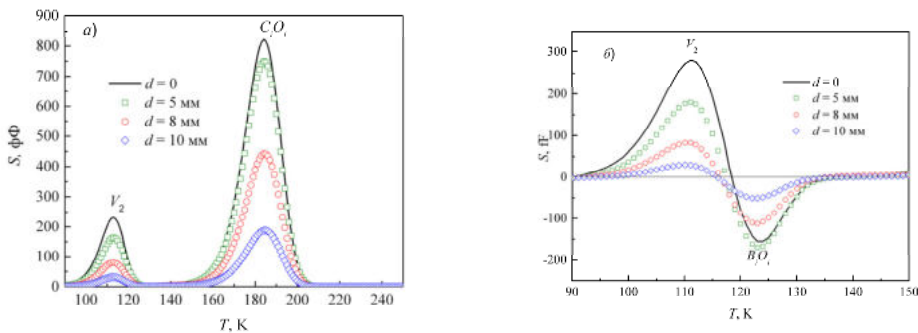


Рис. 1. Спектры РСГУ, полученные для n^+p - структур на основе p -Si, облученных электронами с начальной энергией 6 МэВ после прохождения через плоские алюминиевые экраны толщиной 5 (2), 8 (3) и 10 мм (4) и без экрана (1).

Спектры измерялись при $U_{\text{см}} = -6$ В в режимах заполнения уровней ловушек:

a – основными ($U_{\text{зап}} = -2$ В) носителями заряда; b – неосновными ($U_{\text{зап}} = +2$ В) носителями заряда.

Длительность импульса заполнения $t_{\text{зап}} = 0,01$ с, окно скоростей эмиссии $e = 19 \text{ с}^{-1}$

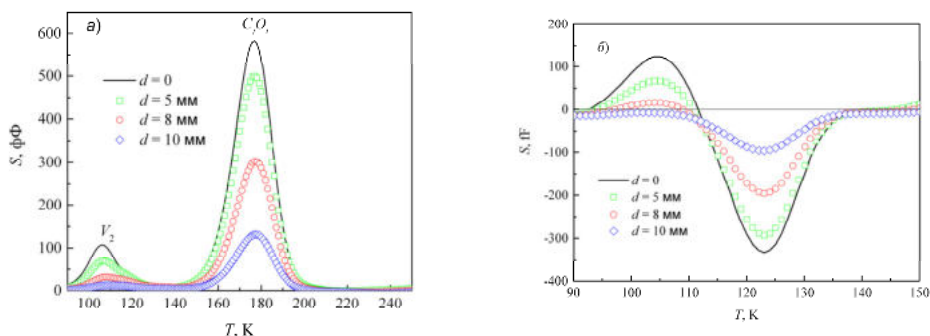


Рис. 2. Спектры РСГУ, полученные для n^+ - p -структур на основе $p\text{-Si}_{0.984}\text{Ge}_{0.014}$, облученных электронами с начальной энергией 6 МэВ после прохождения через плоские алюминиевые экраны толщиной 5, 8 и 10 мм и без экрана. Спектры измерялись при $U_{\text{см}} = -6$ В: a – в режимах заполнения уровней ловушек основными ($U_{\text{зап}} = -2$ В) носителями заряда; b – неосновными ($U_{\text{зап}} = +2$ В) носителями заряда. Длительность импульса заполнения $t_{\text{зап}} = 0,01$ с, окно скоростей эмиссии $e = 19$ с $^{-1}$

На основе данных, приведенных на рис. 1 и 2, могут быть получены зависимости скоростей образования указанных выше радиационных комплексов. Графики относительных амплитуд пиков РСГУ приведены на рис. 3. Если рассчитать скорости образования дефектов на основе экспериментальных данных работы [8] об изменении флюенса электронов после прохождения экрана, то мы получим практически постоянное значение скорости образования комплекса C_iO_i .

Обращает на себя внимание более быстрое уменьшение скорости образования дивакансии по сравнению со скоростью образования комплекса C_iO_i с ростом толщины экранов. Этот факт объясняется наличием более сильной зависимости эффективности введения дивакансии от энергии быстрых электронов.

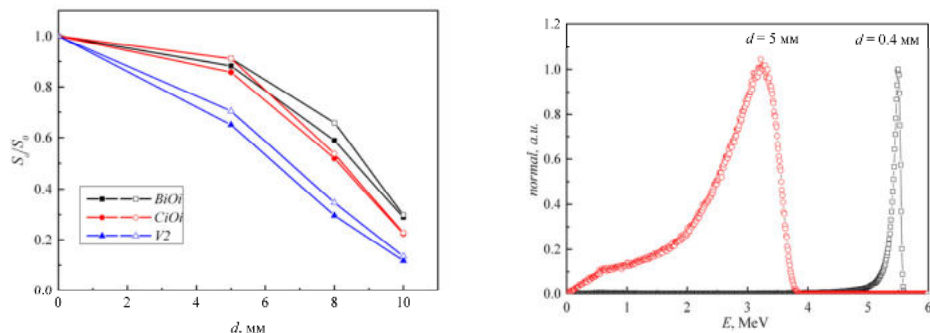


Рис. 3. Зависимость скорости образования основных РИЦ в диодах, изготовленных на $p\text{-Si}$ (светлые значки) и $p\text{-Si}_{0.984}\text{Ge}_{0.016}$ (темные значки), от толщины алюминиевых экранов. Сплошной линией показаны данные по коэффициенту пропускания через алюминиевые экраны электронов с энергией 6 МэВ

Рис. 4. Спектр быстрых электронов, создаваемых ускорителем до и после прохождения алюминиевого экрана толщиной 5 мм. Расчеты выполнены в программном комплексе Geant 4

На рис. 4 приведена зависимость спектрального распределения по энергиям пучка электронов с начальной энергией 6 МэВ.

Согласно эмпирическим данным [9] наиболее вероятная энергия электронов для широкого интервала энергий и толщин аппроксимируется линейной зависимостью:

$$E_p(z) = E_p(0) \left(1 - \frac{z}{R_p}\right),$$

где $E_p(0)$ – начальная энергия, R_p – пробег электронов. Таким образом, по отношению скоростей образования дивакансии и комплекса C_iO_i можно судить о средней энергии электронного излучения. И, наоборот, зная это отношение, можно судить о средней энергии пучка электронов с неизвестными характеристиками.

Как видно из рис. 4, используя теоретические расчеты, можно достаточно хорошо определить энергетический спектр электронов, прошедших сквозь экраны различной толщины. И, в принципе, проводя последовательное облучение через экраны различной толщины, с учетом изменения потока быстрых электронов можно промоделировать облучение пучками частиц с требуемым энергетическим спектром.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены особенности радиационного дефектообразования в структурах на основе кремния пучками быстрых электронов, прошедших алюминиевые экраны различной толщины. Получены экспериментальные данные о скоростях введения различных дефектных комплексов: междоузельный углерод-междоузельный кислород (C_iO_i), дивакансия (V_2) и комплекс междоузельный бор-междоузельный кислород (B_iO_i). Результаты можно использовать для планирования испытаний электронных приборов на их радиационную стойкость.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ионизирующие излучения космического пространства и их воздействие на бортовую аппаратуру космических аппаратов / под ред. Г.Г. Райкунова. – М.: Физматлит, 2013. – 256 с.
2. Lang, D.V. Deep level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors / D.V. Lang // J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 45, No. 7. – P. 3023-3032.
3. Makarenko, L.F. Effect of electron injection on defect reactions in irradiated silicon containing boron, carbon, and oxygen / L.F. Makarenko [et al] // J. Appl. Phys. – 2018 – Vol. 123, № 16. – 161576(1–7).
4. Kimerling, L.C. Interstitial defect reactions in silicon / L.C. Kimerling [et al] // Materials Science Forum. – 1989. – Vol. 38. – P. 141–150.
5. Omiling, P. Deep level transient spectroscopy evaluation of nonexponential transients in semiconductor alloys / P. Omiling, L. Samuelson, H.G. Grimmeiss // J. Appl. Phys. – 1983. – V. 54, N9. – P. 5117–5122.
6. Das, A. Deep-level transient spectroscopy (DLTS) analysis of defect levels in semiconductor alloys / A. Das, V.A. Singh, D.V. Lang // Semicond. Sci. Technol. – 1988. – V. 3, N12. – P. 1177-1183.
7. Balsas, A. Calculation of deep states in SiGe alloys: Interstitial carbon-oxygen complexes / A. Balsas [et al.] // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70, № 8. – P. 085201(1-7).
8. Ebert, P. J. Transmission and backscattering of 4.0-to 12.0-MeV electrons/ P.J. Ebert, A.F. Lauzon, E.M. Lent // Physical Review. – 1969. – T. 183. – №. 2. – P. 422–432.
9. International commission on radiation units and measurements, Radiation Dosimetry: Electron Beams with Energies Between 1 and 50 MeV, Rep. 35, ICRU, Bethesda, MD (1984).

БАРЬЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НРНТ АЛМАЗА: ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И ТОК, ИНДУЦИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ

А. В. Мазаник¹, Н. М. Казючиц², М. С. Русецкий², В. Н. Казючиц²

¹⁾ *Институт энергетики НАН Беларуси, Академическая 15/2, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: mazanikalexander@gmail.com*

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

Посредством полиэнергетической ионной имплантации бора были созданы барьерные структуры в легированных бором синтетических НРНТ (синтезированных при высоких давлениях и температурах) алмазах. Формирование барьерной структуры связывается со смещением уровня Ферми в разупорядоченном ионами приповерхностном слое к середине запрещенной зоны. Приготовленные барьерные структуры демонстрировали чувствительность к излучению длиной волны 405 нм и к облучению электронами с энергией 10 кэВ, работая без внешнего источника напряжения.

Ключевые слова: НРНТ алмаз; имплантация бора; фоточувствительность; ток, индуцированный электронным лучом.

BARRIER STRUCTURES BASED ON HPHT DIAMOND: PHOTOSENSITIVITY AND ELECTRON BEAM INDUCED CURRENT

A. V. Mazanik¹, N. M. Kazuchits², M. S. Rusetsky², V. N. Kazuchits²

¹⁾ *Institute of Power Engineering, National Academy of Sciences of Belarus,
Akademicheskaya st. 15/2, 220072 Minsk, Republic of Belarus*

²⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. V. Mazanik (mazanikalexander@gmail.com)*

Using multi-energy ion implantation, barrier structures based on boron-doped synthetic HPHT (synthesized at High Pressure and High Temperature) diamonds were prepared. The formation of the barrier structure is related to the shift of the Fermi level in the near surface layer damaged by ions to the middle of band gap. The prepared barrier structures exhibit sensitivity both to 405 nm illumination and 10 keV electron beam irradiation operating without the application of an external bias voltage.

Key words: HPHT diamond; boron implantation; photosensitivity; electron beam induced current.

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз известен как широкозонный полупроводник ($E_g = 5,5$ эВ), что делает его перспективным для ряда приложений, в частности, для создания детекторов высокоэнергетических частиц и квантов света УФ диапазона. На сегодняшний день достигнутое значение времени жизни неравновесных носителей заряда в кристаллах алмаза составляет единицы микросекунд [1], что сопоставимо с кремнием электронного качества. Для повышения быстродействия приборных структур на основе алмаза мо-

жет быть выполнено облучение высокоэнергетическими частицами, позволяющее контролируемым образом уменьшать время жизни носителей [1]. Широко применяется имплантация в алмаз бора [2], в результате которой могут быть сформированы акцепторные центры вплоть до концентрационного перехода «диэлектрик-металл» [3], что открывает возможности создания омических контактов.

Одним из перспективных применений алмаза является создание высокоэффективных бетавольтаических преобразователей энергии [4–6]. Этому способствуют высокая радиационная стойкость материала, а также большое значение ширины запрещенной зоны, позволяющее добиваться больших выходных напряжений.

В настоящей работе рассматривается взаимодействие с квантами света и электронами с энергией 10 кэВ барьерных структур на основе НРНТ алмаза, сформированных имплантацией ионов бора.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах использовались легированные бором монокристаллы алмаза типа IIb, синтезированные методом НРНТ. Из объемных кристаллов вырезались плоскопараллельные пластины толщиной 300–600 мкм, после чего их поверхности полировались. В одну из поверхностей пластин выполнялась полиэнергетическая имплантация ионов бора с энергиями 20, 40, 65 и 100 кэВ, что приводило к формированию квазиоднородного дефектного слоя толщиной около 200 нм. Согласно расчетам, выполненным в программе SRIM [7], флюенс ионов бора соответствовал концентрации бора в имплантированном слое порядка 10^{20} см^{-3} .

Поскольку имплантированные образцы не отжигались, имплантированный бор находился преимущественно в междоузлиях и не проявлял электрической активности. В то же время, электрофизические и оптические свойства имплантированной области изменились вследствие разупорядочения кристаллической решетки. Можно ожидать, что наличие радиационных дефектов привело к фиксации (пиннингу) уровня Ферми в имплантированной области вблизи середины запрещенной зоны. Соответствующая упрощенная зонная диаграмма приведена на рис. 1, а.

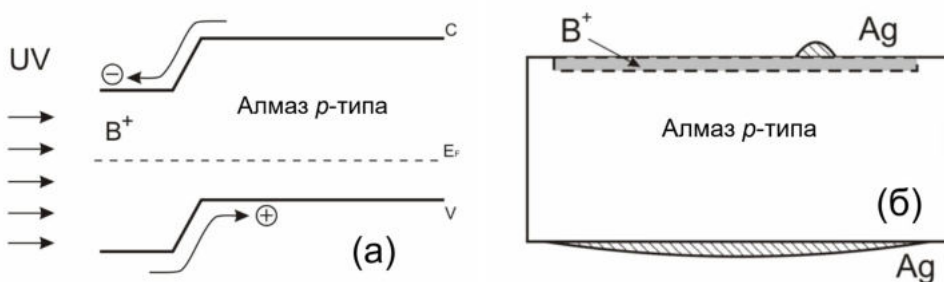


Рис. 1. Упрощенная зонная диаграмма барьерной структуры на основе алмаза *p*-типа (а); схема расположения контактов на пластине (б)

Для выполнения электрофизических измерений на тыльной и имплантированной поверхностях посредством нанесения серебряной пасты с последующим отжигом при 100 °С были сформированы контакты (рис. 1, б).

С целью моделирования работы сформированных барьерных структур в качестве бетавольтаических преобразователей выполнялось их облучение электронами с энергией 10 кэВ с одновременной регистрацией вольт-амперных характеристик. Облучению электронами подвергалась имплантированная бором поверхность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены вольт-амперные характеристики сформированных барьерных структур при различных значениях тока падающего пучка электронов, а также при освещении лазером 405 нм. На рисунке 3 представлены спектры поглощения пластины алмаза до и после имплантации бора. Исходная (неимплантированная) пластина прозрачна для излучения длиной волны свыше 225 нм, что связано с наличием только фундаментального поглощения в ней. После имплантации ионов бора вследствие формирования радиационных дефектов возникает дополнительное поглощение во всем исследованном спектральном диапазоне, причем наиболее заметные изменения происходят в области длин волн менее 500 нм. Такое поглощение обеспечило чувствительность созданной алмазной структуры к лазерному излучению с длиной волны 405 нм.

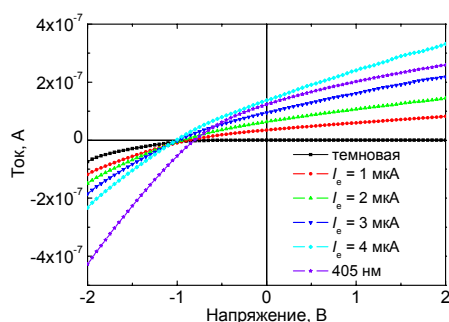


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики барьерной структуры на основе НРНТ алмаза при различных значениях тока падающего электронного пучка I_e , а также при освещении лазером 405 нм

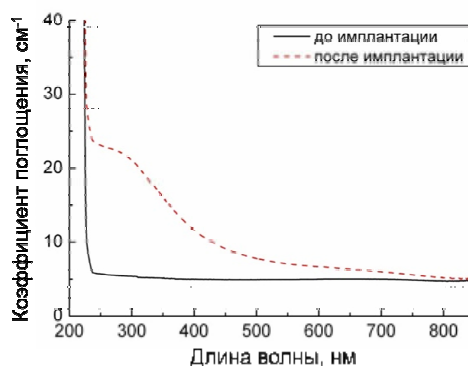


Рис. 3. Спектры поглощения пластины алмаза до и после имплантации бора

Можно видеть, что при увеличении тока падающего электронного пучка происходит монотонное, близкое к линейному, увеличение тока короткого замыкания. Также обращают на себя внимание малые значения коэффициента заполнения вольт-амперных характеристик. Последнее обстоятельство, равно как и малые значения тока короткого замыкания, обусловлены большим последовательным сопротивлением сформированных барьерных структур. Можно ожидать, что наибольший вклад в это сопротивление вносят нарушенный имплантацией слой и несовершенные контакты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показана возможность создания барьерных структур посредством имплантации ионов бора в НРНТ алмаз. Формирование барьерной структуры связывается с фиксацией уровня Ферми в нарушенном ионами слое вблизи середины запрещенной зоны, в то время как в неповрежденной части кристалла он располагается значительно ближе к потолку валентной зоны. При освещении лазером 405 нм либо облучении электронами с энергией 10 кэВ возникает выходное напряжение порядка 1 В. Для увеличения индуцированного квантами света или высокоэнергетическими электронами тока необходимо снижать рекомбинационные потери в материале, а также уменьшать последовательное сопротивление барьерных структур.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Carrier recombination and diffusion in high-purity diamond after electron irradiation and annealing / P. Grivickas // Appl. Phys. Lett. – 2020. – Vol. 117. – P. 242103 (1–7).
2. Carrier recombination parameters in diamond after surface boron implantation and annealing / P. Grivickas [et al.] // J. Appl. Phys. – 2020. – Vol. 127. – P. 245707 (1–6).
3. Ionization equilibrium at the transition from valence-band to acceptor-band migration of holes in boron-doped diamond / N. A. Poklonski [et al.] // J. Appl. Phys. – 2016. – Vol. 119. – P. 245701 (1–10).
4. Single crystal CVD diamond membranes for betavoltaic cells / C. Delfaure [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2016. – Vol. 108. – P. 252105.
5. Energy conversion efficiency in betavoltaic cells based on the diamond Schottky diode with a thin drift layer / V. Grushko [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2020. – Vol. 157. – P. 109017.
6. Ultrahigh conversion efficiency of betavoltaic cell using diamond pn junction / T. Shimaoka, H. Umezawa, K. Ichikawa, J. Pernot, S. Koizumi // Appl. Phys. Lett. – 2020. – Vol. 117. – P. 103902.
7. <http://www.srim.org/>

ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ БИПОЛЯРНЫХ ТРАНЗИСТОРНЫХ СТРУКТУР НА КРЕМНИИ В УСЛОВИЯХ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

С. А. Мискевич, Ф. Ф. Комаров, В. Н. Ювченко

*НИИППП им. А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова, 7, 220045 Минск, Беларусь
e-mail: sergei.miskevich@inbox.ru*

Разработана физико-математическая модель и представлены результаты моделирования воздействия потока электронов с энергией 2–4 МэВ и дозами до 10^{15} см^{-2} на входные и выходные вольт-амперные характеристики (ВАХ), а также коэффициент усиления p – n – p -биполярного транзистора КТЗ107А.

Ключевые слова: кремний; биполярные транзисторы; радиационное излучение; моделирование; время жизни; рекомбинация; электроны.

OPERATING OF SILICON BIPOLAR JUNCTION TRANSISTORS UNDER THE IRRADIATION

S. A. Miskiewicz, F. F. Komarov, V. N. Yuvchenko

*Institute of Applied Physics Problems of Belarusian State University, Kurchatov str. 7,
220045 Minsk, Belarus*

Corresponding author: S. A. Miskiewicz (sergei.miskevich@inbox.ru)

The model of radiation impact of the electron flux (2–4 MeV, up to 10^{15} cm^{-2}) on the bipolar junction transistors (BJT) is developed and the results of computer simulation of the input and output current-voltage characteristics and current gain are shown.

Key words: silicon; bipolar junction transistors; radiation; computer simulation; lifetime; recombination; electrons.

ВВЕДЕНИЕ

Высокая чувствительность полупроводниковых приборов к воздействию ионизирующего излучения ограничивает сферы их применения на объектах атомной энергетики и космического пространства. Поэтому актуальна задача прогнозирования и повышения радиационной стойкости устройств ещё на этапе проектирования, с использованием компьютерного моделирования.

МОДЕЛЬ

В работе рассматривался оригинальный $p-n-p$ -биполярный транзистор (БТ) КТ3107А, параметры которого были предоставлены ОАО «Интеграл».

Облучение производилось на линейном ускорителе ЭЛУ-4 с номинальной энергией электронов $E_e = 4 \text{ МэВ}$. Длительность импульсов 5 мкс, частота следования импульсов 200 Гц. Плотность потока электронов $(5-10) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, флюенс $\Phi_e = 5 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} [1]$.

Основной вклад в радиационную деградацию рабочих характеристик БТ вносит сокращение времени жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ) в базе, вызванное повышением концентрации центров рекомбинации (дефектов кристаллической структуры) при облучении [2].

Время жизни ННЗ (дырок для $p-n-p$ -БТ) входит в уравнение непрерывности ННЗ [2]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(x)}{\partial t} = & -\frac{p(x) - p_n(x)}{\tau_p(x)} + D_p(x) \frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \\ & - \mu_p(x) E(x) \frac{\partial p(x)}{\partial x} - p(x) \mu_p(x) \frac{\partial E(x)}{\partial x}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\tau_p(x)$ – время жизни ННЗ, D_p и μ_p – коэффициент диффузии и подвижность ННЗ, p – концентрация ННЗ, p_n – равновесная концентрация ННЗ. В состав данного уравнения входят диффузионная, рекомбинационная и дрейфовая составляющие. Последняя связана с наличием встроенного электрического поля $E(x)$.

Граничные условия для уравнения (1) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} p(0) &= p_n(0) e^{\frac{qU}{kT}}, \\ p(W_A) &= 0, \end{aligned} \quad (2) \quad (3)$$

где W_A – ширина активной базы, q – заряд электрона, U – напряжение на эмиттерном переходе, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Данные условия соответствуют активному режиму работы БТ.

Решение (1) с граничными условиями (2–3) представляет собой пространственно-временное распределение ННЗ по области базы БТ. Градиент концентрации ННЗ на границах эмиттерного и коллекторного переходов определяет эмиттерный и коллекторный токи. Разность эмиттерного и коллекторного токов равна току базы.

Основным параметром, определяющим решение уравнения (1) и характер распределения ННЗ по базе, является время жизни ННЗ, зависимость которого от условий облучения выражается в следующем виде [2, 3]:

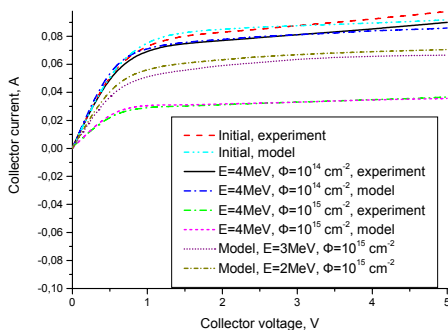
$$\frac{1}{\tau_{\Phi}} = \frac{1}{\tau_0} + k_{\tau}\Phi, \quad (4)$$

где Φ – доза облучения, k_{τ} – радиационный коэффициент изменения времени жизни ННЗ, τ_{Φ} – время жизни при облучении, τ_0 – время жизни до облучения.

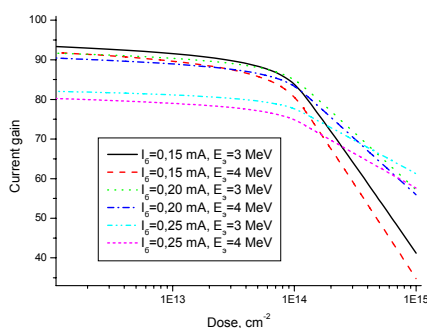
Данный коэффициент (k_{τ}) зависит от энергии и типа излучения, уровня инжекции и других факторов, а его численное значение в большинстве случаев определяется экспериментально. В некоторых частных случаях коэффициент k_{τ} может быть рассчитан численно [4].

В [1, 2] был предложен метод определения коэффициента k_{τ} на основании экспериментальных данных зависимости токов через переходы транзистора от дозы облучения электронами с энергией 4 МэВ и методики расчёта по топологии [4]. В настоящей работе модель адаптирована на более широкий диапазон энергий налетающих электронов, а также другой тип биполярных транзисторов.

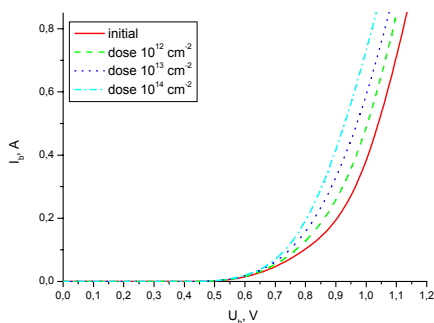
РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ



a



б



в

a – Выходные ВАХ БТ;
б – зависимость коэффициента усиления БТ от дозы облучения электронами;
в – входные характеристики БТ

На рисунке (а) представлены результаты моделирования выходных ВАХ БТ при воздействии потока электронов с энергиями 2–4 МэВ и дозами 10^{14} и 10^{15} см⁻². Для сравнения приведены экспериментальные результаты для энергии электронов 4 МэВ.

На рисунке (б) представлены результаты моделирования зависимости коэффициента усиления БТ от дозы облучения электронами с энергиями 3 и 4 МэВ для значений входного тока 0,15, 0,2 и 0,25 мА.

На рисунке (в) представлены результаты моделирования входных характеристик БТ до и после облучения потоком электронов с энергией 4 МэВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При облучении БТ потоком электронов его рабочие характеристики значительно ухудшаются. На примере коэффициента усиления видно, что при наборе дозы 10^{15} см⁻² его значение снижается почти в 2 раза и скорость падения зависит от выбора рабочей точки прибора. Результаты моделирования выходных ВАХ БТ хорошо согласуются с экспериментальными данными.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Влияние облучения электронами с энергией 4 МэВ на рабочие характеристики кремниевых биполярных транзисторов / С.А. Мискевич [и др.] // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ-2023): матер. XV Междунар. науч. конф., Минск, 26-29 сентября 2023 г. – Минск: БГУ, 2023. – С. 180–182.
2. Radiation degradation of bipolar transistor current gain / S.A. Miskiewicz [et al.] // Acta Physica Polonica A. - 2017. - №132. - P. 288–290.
3. Bertolotti M. In: Radiation effects in semiconductors. - New York: Plenum press; 1968.
4. Радиационная стойкость биполярных транзисторов / Э.Н. Вологдин, А.П. Лысенко. - М., 2000. – 101 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННО-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГРАФЕНЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ АТОМАМИ ФТОРА

В. Н. Мищенко, П. А. Матусевич, А. Д. Васютич, И. С. Сурвило, К. Д. Рахубо

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Боровки 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: mishchenko@bsuir.by*

Графен рассматривается в настоящее время как один из наиболее перспективных материалов для создания новых полупроводниковых приборов для различных диапазонов частот. Путем моделирования из первых принципов исследованы особенности электронно-фононного взаимодействия в графене модифицированном атомами фтора. Полученные характеристики и параметры графена модифицированном атомами фтора могут служить основой для создания новых гетероструктурных приборов, содержащих слои модифицированного графена и других полупроводниковых материалов.

Ключевые слова: графен; фтор; моделирование; полупроводниковая структура.

INVESTIGATION OF PECULIARITIES OF ELECTRON-PHONON INTERACTION IN GRAPHENE MODIFIED WITH FLUORINE ATOMS

V. N. Mishchanka, P. A. Matusevich, A. D. Vasyutich, I. S. Survilo, K. D. Rahubo

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Brovki str. 6, Minsk, Belarus
Corresponding author: V. N. Mishchanka (mishchenko@bsuir.by)

Graphene is currently considered as one of the most promising materials for the creation of new semiconductor devices for different frequency ranges. By means of first-principles modeling the features of electron-phonon interaction in graphene modified by fluorine atoms are investigated. The obtained characteristics and parameters of graphene modified by fluorine atoms can serve as a basis for the creation of new heterostructured devices containing layers of modified graphene and other semiconductor materials.

Key words: graphene; fluorine; modelling; semiconductor structure.

ВВЕДЕНИЕ

Графен стал объектом многочисленных исследований, благодаря своим особым механическим, электрическим и другим 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. Модификации графена при использовании атомов водорода, фтора и других атомов стали предметом исследования как возможное решение этой проблемы. С использованием атомов фтора были получены модификации графена, среди которых наибольшей стабильностью, как считается в литературе, обладает структурная группа (изомер), которая получила название chair («кресло») [2, 3]. Полученный таким образом материал представляет собой перспективную основу для фундаментальных исследований и возможных технологических приложений при создании разнообразных электронных и оптических приборов. Основной задачей в данной работе является исследование особенностей электронно-фононного взаимодействия в графене, модифицированном атомами фтора.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Моделирование из первых принципов было выполнено с помощью программного комплекса Quantum Espresso [4], используя параметризацию Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Были использованы следующие параметры моделирования: энергия отсечки волновой функции составляла величину 60 Ry (1 Ry $\approx$ 13,605 эВ), энергия отсечки плотности заряда и потенциалов – 240 Ry. Зона Бриллюэна в программном комплексе Quantum Espresso 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 добавлялся слой вакуума толщиной 20 Å (Å = $1 \cdot 10^{-10}$ м). Количество рассмотренных долин в зонной диаграмме составило 12.

С использованием программного комплекса «Quantum Espresso» были получены дисперсионные фононные зависимости для фторированного графена типа C₂F₂, который относится к структурной группе, получившей название chair («кресло»). Это соединение состоит из двумерного (вдоль координат X–Y) графена, к атомам угле-

рода которого в направлении координаты z присоединены атомы фтора. Особенности расположения атомов углерода C и фтора F в такой структуре и полученная зонная диаграмма фторированного графена типа C_2F_2 представлены в [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате моделирования получены и исследованы дисперсионные фононные зависимости в графене, модифицированном атомами фтора, которые представлены на рис. 1.

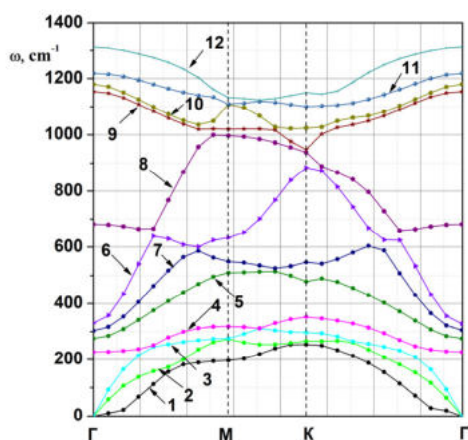


Рис. 1. Дисперсионные фононные зависимости для графена, модифицированного атомами фтора

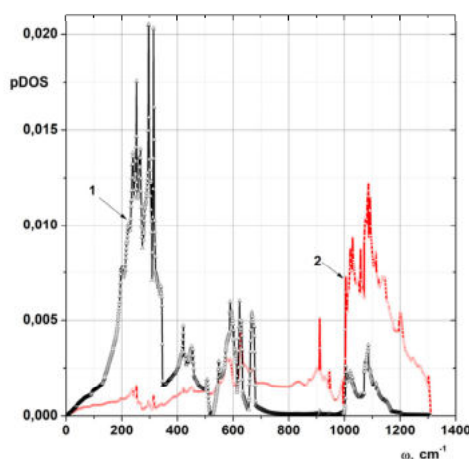


Рис. 2. Зависимости фононной плотности состояний (параметр pDOS) от значений фононной частоты

Установлено, что фторирование графена приводит к появлению дополнительных шести фононных мод к шести модам LA, TA, ZA, LO, TO и ZO, которые характерны для обычного графена. Дисперсионные фононные зависимости вида ZA, TA, LA, ZO, LO, TO представлены на рис. 1 кривыми 1–3, 8–10, соответственно, и разделяются на две группы. Первая группа обозначена как LA, TA, ZA и представляет собой рассеивание на акустических фононах вдоль условных продольной и поперечной направлений (координаты x - y), а также ортогональной к ним координате z , соответственно. Вторая группа обозначена как LO, TO и ZO и представляет собой рассеивание на оптических фононах вдоль условных продольной и поперечной направлений (координаты x - y), а также ортогональной к ним координате z , соответственно. Дополнительные моды, которые появляются при фторировании графена, связаны с процессами изгиба и растяжения первоначальной структуры графена. Так при процессах изгиба структуры появляются две симметричные моды – LB и TB, соответственно, продольная и поперечная, и две несимметричные моды LB* и TB* [6]. Дисперсионные фононные зависимости LB, TB, LB*, TB* представлены кривыми 4–7 на рис. 1, соответственно. В направлении координаты z формируются две моды, связанные с процессами растяжения. Одна из них – симметричная мода ZS, а другая - несимметричная мода ZS* (кривые 11 и 12 на рис. 1, соответственно) [6]. Анализ полученных результатов показывает, что значения фононных частот для акустических мод соответствуют неравенствам $ZA < TA < LA$, для оптических мод – неравенствам $ZO <$

TO < LO, для мод, связанных с изгибами, – неравенствам $LB < TB$ ($LB^* < TB^*$) и для мод, связанных с растяжением, – $ZS < ZS^*$. При этом поперечные моды в двухмерной плоскости структуры имеют более низкое значение фононной частоты, чем продольные, а моды, связанные с изгибом структуры, также имеют более низкое значение фононной частоты, чем моды, связанные с растяжением структуры ($B < S$).

На рис. 2 показаны зависимости фононной плотности состояний (параметр pDOS) в зависимости от значения фононной частоты для фторированного графена. При этом кривая 1 на рис. 2 соответствует вкладу атомов фтора, а кривая 2 – атомов углерода.

Анализ этих зависимостей показывает, что для фононных мод, связанных с рассеиванием на акустических фононах, преобладающий вклад обеспечивается атомами фтора, а при более высоких фононных частотах, связанных с рассеиванием на оптических фононах, преобладающий вклад обеспечивается атомами углерода. В диапазоне фононных частот, величина которых превышает значение равное приблизительно 700 см^{-3} , преобладает вклад атомов углерода (кривая 2, на рис. 2) над атомами фтора (кривая 1, на рис. 2), что оказывается существенным для формирования мод ZS (кривая 11, рис. 2) и ZS^* (кривая 12, рис. 2) и мод ZO, LO, TO, представленных на рис. 1 кривыми 8–10, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты исследования особенностей электронно-фононного взаимодействия в графене модифицированном атомами фтора. Путем моделирования из первых принципов получены и исследованы дисперсионные фононные зависимости фторированного графена типа C_2F_2 . Полученные зависимости и параметры этого материала 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 film / K. S. Novoselov, A. K. Geim [et al.] // Science. – 2004. – V. 306. – P. 666–669.
2. First-principles investigation of graphene fluoride and graphane / O. Leenaerts, H. Peelaers, A. D. Hernández-Nieves [et al.] // Phys. Rev. – 2010. – B 82. – P. 195436.
3. Graphene Fluoride: A Stable Stoichiometric Graphene Derivative and its Chemical Conversion to Graphene / Karlický F. [et al.] // Small. – 2012. – V. 6. – P. 2885–2891.
4. Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21. – P. 395502.
5. Мищенко, В.Н. Моделирование из первых принципов свойств графена модифицированного атомами фтора / В.Н. Мищенко // Доклады БГУИР. – 2023. – Т. 21. – № 4. – С. 71–75.
6. Feng Huang L. Lattice dynamics and disorder-induced contraction in functionalized graphene / Huang L. Feng, Z. Zeng // J. Appl. Phys. – 2013. – P. 113 083524.

ОБЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ НРПТ-АЛМАЗОВ ТИПА IIa

А. В. Коновалова¹, О. В. Игнатенко¹, И. И. Азарко²,
В. К. Точилин¹, Е. В. Точилин¹

¹⁾ ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: konovalovaalex@gmail.com

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

При комнатной температуре исследованы оптические и парамагнитные свойства монокристаллов алмаза, синтезированных методом НРПТ с добавлением геттеров азота в системе Fe-Al-C. Измерены спектры поглощения (в однофононной и видимой областях) и электронного парамагнитного резонанса на исходных кристаллах, после их облучения электронами (энергия 4 МэВ, дозы $1,2 \cdot 10^{17}$ эл/см² и $2,6 \cdot 10^{17}$ эл/см²) и после изохронного отжига облученных алмазов в вакууме. Показано, что при такой обработке кристаллы алмаза типа IIa существенно изменяют свою дефектно-примесную структуру, что отражается в спектрах оптического поглощения и ЭПР и позволяет получать алмазы фантазийных цветов.

Ключевые слова: НРПТ-алмаз; алмаз типа IIa; радиационные дефекты.

IRRADIATION OF HIGH-ENERGY ELECTRONS OF TYPE IIa HPHT-DIAMONDS

A. V. Konovalova¹, O. V. Ignatenko¹, I. I. Azarko²,
V. K. Tochilin¹, E. V. Tochilin¹

¹⁾ SSPA "Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science", Minsk, Petrusya Brovki St., 19, 220072 Minsk, Belarus,

²⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. V. Konovalova (konovalovaalex@gmail.com)

Optical and paramagnetic properties of diamond single crystals synthesized by the HPHT method with the addition of nitrogen getters in the Fe-Al-C system were studied at room temperature. Absorption spectra (in the single-phonon and visible regions) and electron paramagnetic resonance were measured on the initial crystals, after their irradiation with electrons (energy 4 MeV, doses $1.2 \cdot 10^{17}$ e/cm² and $2.6 \cdot 10^{17}$ e/cm²) and after isochronous annealing of the irradiated diamonds in vacuum. It was shown that such treatment significantly changes the defect-impurity structure of type IIa diamond crystals, which is reflected in the optical absorption and EPR spectra and allows obtaining diamonds of fancy colors.

Key words: HPHT-diamond; diamond IIa type; radiation defects.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение радиационных дефектов представляет большой интерес для современной физики алмаза из-за перспектив направленного изменения свойств алмазов для их практических высокотехнологичных применений [1–3]. Облучение ускоренными электронами позволяет ввести в кристалл большое количество дефектов при хорошо контролируемых условиях. Облучение высокоэнергетическими электронами не создает очагов аморфной фазы или нанопор, а приводит к образованию только точечных дефектов.

Последующий высокотемпературный отжиг приводит к перемещению первичных радиационных дефектов и существенной перестройке всего дефектно-примесного состава алмаза.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В ходе эксперимента было исследовано 10 монокристаллов алмаза, синтезированных методом НРНТ в области термодинамической стабильности алмаза путем постепенной перекристаллизации углерода, растворенного в расплавленном металле. Синтез осуществлялся в течение 100 часов в системе роста Fe-Al-C. В результате были получены практически бесцветные алмазы физического типа IIa весом около 1 карата.

Далее кристаллы облучались при комнатной температуре ускоренными электронами с энергией 4 МэВ. Образцы располагались перпендикулярно пучку электронов, набранная доза составила $1,2 \cdot 10^{17}$ эл/см² для образцов № 1–5 и $2,6 \cdot 10^{17}$ эл/см² для образцов № 6–10.

Отжиг всех алмазов осуществлялся в безвоздушной атмосфере при температуре 900 °С в течение нескольких часов.

Оптические характеристики кристаллов исследовались с использованием двулучевого спектрофотометра Cary 300 (Varian, США) и ИК-спектрометра Nicolet-740 (Nicolet, США), все спектры регистрировались при комнатной температуре.

Исследование методом электронного парамагнитного резонанса проводилось на спектрометре «RadioPAN SE/X-2543» с частотой СВЧ излучения 9.3 ГГц и при модуляции магнитного поля с частотой 100 кГц при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

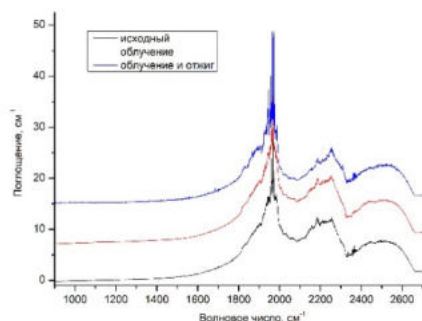
На рисунке 1, а представлена фотография одного из синтезированных кристаллов. Поскольку во всех синтезированных алмазах отсутствовало ИК-поглощение в однофононной области, а регистрировалось лишь собственное решеточное поглощение (рисунок 1, б), все кристаллы были отнесены к типу IIa.

Также для всех исходных образцов наблюдался ярко выраженный край фундаментального поглощения в УФ диапазоне вблизи 225 нм (рисунок 2) и полоса УФ поглощения при 270 нм с интенсивностью $0,6\text{--}0,7 \text{ см}^{-1}$, что соответствует поглощению алмазов с небольшой концентрацией С-дефектов (одиночные атомы азота в положении замещения).

В результате облучения ускоренными электронами кристаллы приобрели зеленовато-голубой цвет, насыщенность которого увеличивалась с увеличением дозы облучения (рисунок 3, а).

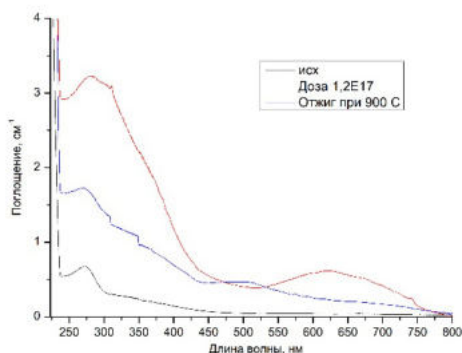


а

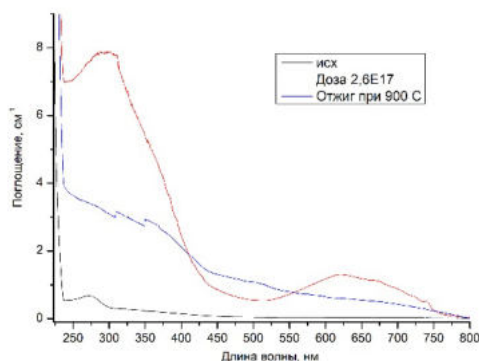


б

Рис. 1. Фотография исходного образца алмаза (*а*) и ИК-спектры образцов на различных этапах обработки (*б*)



а



б

Рис. 2. Спектры поглощения в УФ и видимом диапазонах образцов № 1–5 (*а*) и № 6–10 (*б*) на различных стадиях обработки

На ИК-спектрах облучение алмазов не отразилось. В УФ и видимом диапазонах появилась система GR1 (БФЛ при 741 нм/1,673 эВ, максимум полосы при 620–640 нм), связанная с изолированными вакансиями в нейтральном (V^0) зарядовом состоянии (рисунок 2). Интенсивность линии при 741 нм увеличивалась с повышением дозы облучения. Также произошло смещение края поглощения до 226 нм для образцов № 1–5 с дозой $1,2 \times 10^{17}$ эл/см² и до 229 нм для образцов № 6–10 с дозой $2,6 \times 10^{17}$ эл/см², что, по-видимому, связано с образованием в облученных кристаллах кроме нейтральных также и отрицательно заряженных вакансий (дефекты ND1).

После отжига кристаллы № 1–5 приобрели розовый цвет, а кристаллы № 6–10 – коричневатого-розовый (рисунок 3, *б*). При этом в однофоновой области спектров изменений не произошло. Край фундаментального поглощения сместился до 224 нм и 226 нм для образцов № 1–5 и № 6–10, соответственно. Полностью отождилась система GR1 с образованием NV-дефектов, характеризующихся широкой полосой поглощения в области 450–650 нм.

В спектрах ЭПР для всех исходных кристаллов в диапазоне магнитных полей от 328 до 338 мТл наблюдался слабый сигнал Р1-центра (С-дефект), состоящий из центральной компоненты и равноудаленных боковых компонент (рисунок 4, *а*). Для облученных образцов интенсивность сигнала центральной компоненты значительно увеличивалась и не зависела от ориентации образца в магнитном поле, также наблюдалось

усиление сигнала центральной компоненты при увеличении мощности СВЧ излучения в резонаторе (рисунок 4, б). В спектрах отожженных алмазов регистрировалось уменьшение интенсивности сигнала Р1-центра почти до исходных значений. Вероятнее всего, центральная линия в облученных образцах включает в себя не только сигнал от Р1-центра, но и от отрицательно заряженных вакансий (дефекты ND1) и других радиационных дефектов [4].

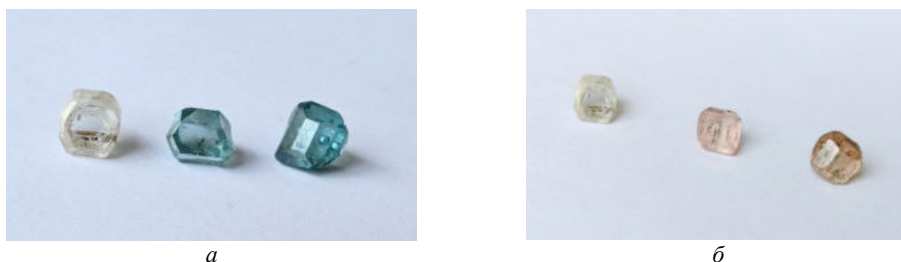


Рис. 3. Фотографии образцов: а – облученных алмазов; б – отожженных алмазов

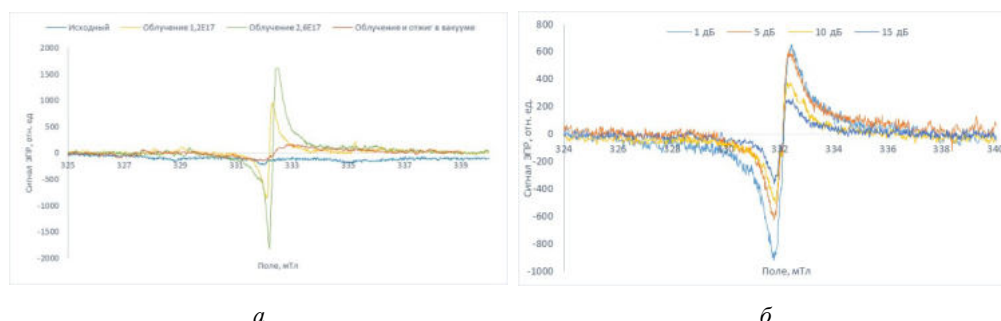


Рис. 4. Спектры ЭПР одного из образцов: а – на различных стадиях обработки; б – облученного с дозой $2,6 \times 10^{17}$ эл/см² при различной мощности СВЧ резонатора

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Доза облучения высокоэнергетическими электронами малоазотистых НРНТ-алмазов существенно влияет на интенсивность линии поглощения дефекта GR1 и наблюдаемого сдвига края собственного поглощения. В спектрах ЭПР облученных образцов регистрировался сигнал, совпадающий с положением центральной компоненты Р1-центра, однако интенсивность которого непосредственно зависела от дозы облучения. В результате отжига в вакууме при 900 °С были получены розовые алмазы, содержащие NV-дефекты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Mainwood, A. Recent developments of diamond detectors for particles and UV radiation / A. Mainwood // *Semiconductor Science and Technology*. – 2000. – Т. 15, № 9. – R55-R63.
2. Tapper, R. J. Diamond detectors in particle physics / R. J. Tapper // *Semiconductor Science and Technology*. – 2000. – Т. 63, № 8. – С. 1273–1316.
3. Wort, C. J.H. Diamond as an electronic material / C. J.H. Wort, R. S. Balmer // *Materials Today*. – 2008. – Т. 11, 1-2. – С. 22–28.
4. Twitchen, D. J. Correlation between ND1 optical absorption and the concentration of negative vacancies determined by electron paramagnetic resonance (EPR) / D. J. Twitchen [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 1999. – Т. 8, 8-9. – С. 1572–1575.

ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ СУРЬМЫ ($E = 60$ кэВ) НА ПАРАМАГНЕТИЗМ ПЛЕНОК ПЭТФ

А. Н. Олешкевич¹, В. Б. Оджаев¹, Т. М. Лапчук¹, Е. В. Телеш², Н. М. Лапчук¹,
Н. А. Никонович¹, Е. И. Клепицкая¹

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

²⁾ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: eteleash@bsuir.by

Исследовались пленки полиэтилентерефталата разной толщины, имплантированные ионами сурьмы с энергией 60 кэВ и низкими дозами 30 мкКл, 60 мкКл, 100 мкКл и 200 мкКл. Целью работы является изучение влияния ионов сурьмы, имплантированных в пленки полиэтилентерефталата с толщиной 72 мкм и 50 мкм, на их парамагнитные свойства. Проведенные исследования показывают, что с увеличением дозы имплантируемой примеси сурьмы в пленки ПЭТФ есть вероятность образования в имплантируемом слое полимера кластеров сурьмы. Основная особенность проведенных методом ЭПР исследований заключается в экспресс диагностике и простоте оценки кинетики накопления дефектов в полимерной матрице без разрушения модифицированного слоя и самого исследуемого образца.

Ключевые слова: полимеры; электронный парамагнитный резонанс; имплантация ионов; сурьма; пленки полиэтилентерефталата.

INFLUENCE OF ANTIMONY ION IMPLANTATION DOSE ($E = 60$ keV) ON PARAMAGNETISM OF PET FILMS

A. N. Oleshkevich¹, V. B. Odzhaev¹, T. M. Lapchuk¹, E. V. Telesh²,
N. M. Lapchuk¹, N. A. Nikonovich¹, E. I. Klepitskaya¹

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

²⁾ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki st. 6,
220013 Minsk, Belarus

Corresponding author: A. N. Oleshkevich (oleshkevich@bsu.by)

Polyethylene terephthalate films of different thickness implanted with antimony ions with an energy of 60 keV and low doses of 30 μC , 60 μC , 100 μC and 200 μC were studied. The aim of the work is to study the effect of antimony ions implanted in polyethylene terephthalate films with a thickness of 72 μm and 50 μm on their paramagnetic properties. The studies show that with an increase in the dose of the implanted antimony impurity in PET films, there is a probability of formation of antimony clusters in the implanted polymer layer. The main feature of the studies carried out by the EPR method is the express diagnostics and ease of evaluation of the kinetics of defect accumulation in the polymer matrix without destroying the modified layer and the sample itself.

Key words: polymers; electron paramagnetic resonance; ion implantation; antimony; polyethylene terephthalate films.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач в современных технологиях является разработка и изучение закономерностей направленного синтеза функциональных материалов с необычными и практически важными свойствами. В спектре современных функциональных материалов особое место занимают композитные материалы. Ионная имплантация представляет один из эффективных способов создания композиционных материалов на основе полимеров, позволяющая формировать проводящие слои в диэлектрической матрице [1]. После внедрения атомов примеси в полимер естественными будут процессы образования напряженных областей на границе раздела облученного слоя и исходной матрицы. Контролировать такие процессы на уровне не скомпенсированных спинов атомов в полимерных слоях возможно с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). ЭПР-спектроскопия является экспресс-диагностикой объектов, которая на несколько порядков по величине чувствительнее оптических методов исследования [2]. Поэтому любые нарушения, созданные имплантацией ионов, например, проводящих структур, будут влиять на параметры спектров ЭПР. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса позволяет избирательно контролировать содержания элементов в одной из нескольких сосуществующих форм, выявлять дефекты кристаллической решетки твердых тел, диагностировать наличие проводящей фазы в образце путем контроля интегральных омических потерь СВЧ резонатора при внесении в него различных объектов, контролировать наличие оборванных химических связей, наблюдать за локализацией электронов на проводящих структурах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами исследовались пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) разной толщины, имплантированные ионами сурьмы с энергией 60 кэВ и низкими дозами 30 мкКл, 60 мкКл, 100 мкКл и 200 мкКл. Целью работы является изучение влияния ионов сурьмы, имплантированных в пленки ПЭТФ с толщиной 72 мкм и 50 мкм, на их парамагнитные свойства. Во время регистрации сигнала ЭПР образец располагался в центре резонатора Н102 в пучности Н1 компоненты СВЧ поля. Плоскость образца ориентировалась перпендикулярно направлению поляризирующего магнитного поля. Спектры ЭПР имплантированных пленок регистрировались на спектрометре «RadioPan SE/X-2543» с резонатором Н102 в Х-диапазоне при комнатной температуре. Максимальная мощность сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного излучения в резонаторе — 200 мВт. Частота модуляции магнитного поля 100 кГц и амплитуда 0,1 мТл. Частота СВЧ излучения ~ 9,3 ГГц в резонаторе контролировалась частотомером, поляризирующее магнитное поле — датчиком ядерного магнитного резонанса. Для контроля добротности измерительного резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки магнитной компоненты СВЧ излучения использовался кристалл рубина, закрепленный на стенке резонатора. Чувствительность спектрометра составляла 3×10^{12} спин/мТл.

В исходной пленке, а также в пленке ПЭТФ, облученной ионами сурьмы с дозой 30 мкКл ($1 \text{ мкКл} = 6 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$) сигнал ЭПР не был обнаружен. Начиная с дозы 60 мкКл в спектре ЭПР облученных пленок появляется одиночная линия, параметры которой меняются в зависимости от дозы облучения. Основные параметры линии ЭПР, которые свидетельствуют о структурных перестройках в процессе модифика-

ции пленок ионным облучением, являются: амплитуда, ширина линии, фактор спектроскопического расщепления, изменение резонансной частоты. Изменение омических потерь в резонаторе при внесении в него исследуемых образцов ПЭТФ контролировалось косвенно по изменению амплитуды эталонного образца рубина, наклеенного на стенку резонатора. Считается, что проводимость пропорциональна СВЧ потерям в образце.

На рисунке 1 приведены спектры ЭПР пленок ПЭТФ, имплантированных ионами сурьмы с энергией 60 кэВ и дозами 60 мкКл/см² (а) и 100 мкКл/см² (б).

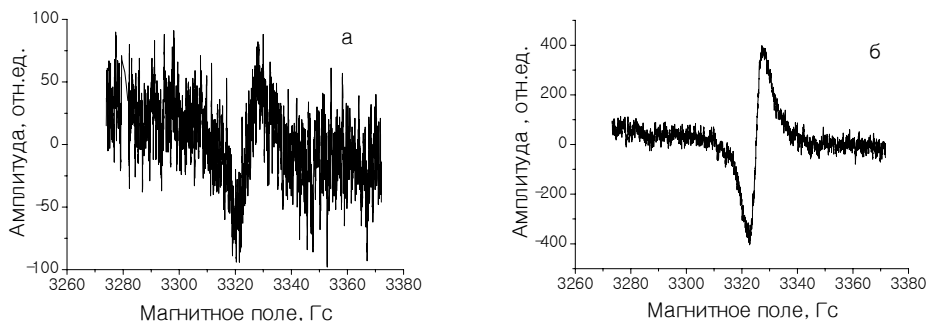


Рис. 1. Спектры ЭПР пленок ПЭТФ, имплантированных ионами сурьмы:
а – с энергией 60 кэВ, дозой 60 мкКл/см²; б – 60 кэВ, 100 мкКл/см²

На рисунке 2 представлена зависимость амплитуды и ширины линии спектра ЭПР от дозы имплантируемых ионов сурьмы с $E = 60$ кэВ в пленки ПЭТФ с толщиной 50 мкм и 72 мкм.

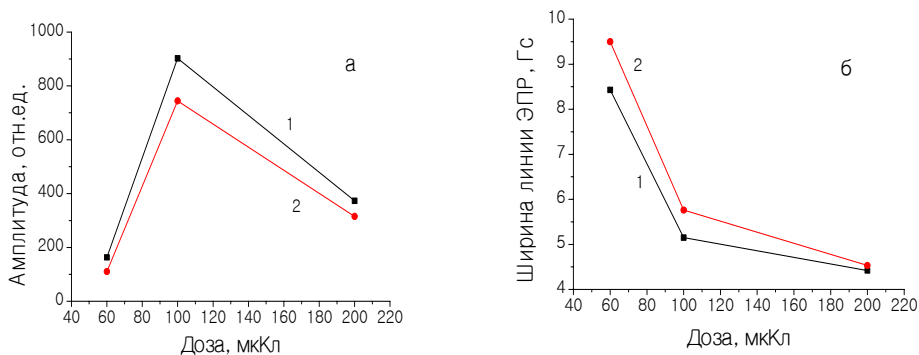


Рис. 2. Зависимость амплитуды (а) и ширины линии (б) спектра ЭПР от дозы имплантируемых ионов сурьмы с $E = 60$ кэВ в пленки ПЭТФ толщиной 72 мкм (1) и 50 мкм (2)

Из рисунка 2, а видно, что при дозе ионов сурьмы 100 мкКл наблюдается максимальная амплитуда сигнала ЭПР, что свидетельствует о том, что при данной дозе ионов в образце накопилось максимальное количество парамагнитных дефектов. При этом ширина линии ЭПР уменьшается почти в два раза. Контролируемая нами амплитуда эталона рубина, как показано на рис. 3, а, при увеличении дозы ионов с 30 мкКл

до 100 мкКл в пленках ПЭТФ увеличивается, что свидетельствует об увеличении добротности резонатора обусловленном увеличением активного сопротивления образцов.

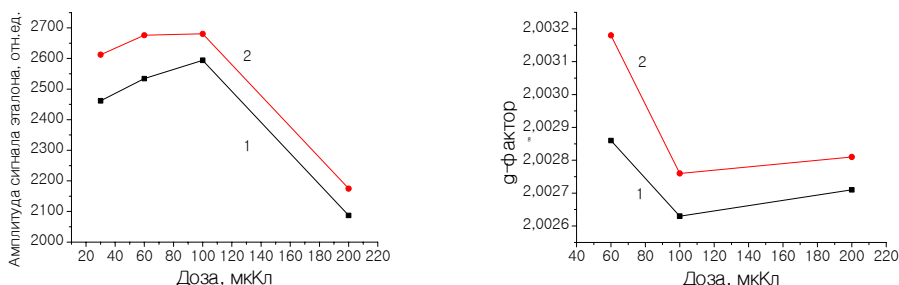


Рис. 3. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР эталонного образца рубина (а) и g-фактора (б) линии спектра ЭПР исследуемых образцов от дозы имплантируемых ионов сурьмы с $E = 60$ кэВ в пленки ПЭТФ толщиной 72 мкм (1) и 50 мкм (2)

При увеличении дозы имплантации ионов Sb^{+} до 200 мкКл амплитуда сигнала уменьшилась почти в три раза. Контролируемая нами амплитуда эталона рубина так же уменьшилась, что свидетельствует об уменьшении добротности резонатора, вызванном образованием проводящей фазы в облученном слое диэлектрика [3]. При увеличении дозы имплантации ионов сурьмы с 500 мкКл до 2000 мкКл сигналов поглощения в спектрах ЭПР не наблюдалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При исследовании пленок ПЭТФ, имплантированных ионами сурьмы показано, что сигналы ЭПР наблюдались только при дозах имплантируемых ионов – 60, 100 и 200 мкКл. Максимальная интенсивность сигнала ЭПР наблюдалась при дозе 100 мкКл.

2. При увеличении дозы имплантации ионов сурьмы с 500 мкКл до 2000 мкКл сигналов поглощения в спектрах ЭПР не наблюдалось. Обычно, при накоплении дефектов, введенных ионной имплантацией в материал, с увеличением дозы имплантации интенсивность сигнала ЭПР увеличивается. Исчезновение сигнала ЭПР в имплантированных ионами сурьмы пленках ПЭТФ с дозой выше 200 мкКл свидетельствует о том, что модифицированный слой претерпел фазовый переход от полупроводника, обладающего парамагнетизмом (при дозах 60, 100 и 200 мкКл) к диамагнитному состоянию, когда исчезают не спаренные электроны, а с ним и парамагнетизм пленок ПЭТФ.

3. Динамика накопления дефектов в пленках ПЭТФ с толщиной 50 мкм и 72 мкм, как показал сравнительный анализ результатов исследования, одинакова. Отличается только такие параметры, как g-фактор и ширина линии ЭПР, что может быть связано с упругими взаимодействиями ионов сурьмы с пленками ПЭТФ разной толщины.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров // Мн.: Белгосуниверситет. – 1998. – 197 с
2. Пул Ч., Техника ЭПР спектроскопии. Ч. Пул. – М.: Изд-во Мир, 1970.
3. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. – М.: Техносфера, 2010. – 352 с.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИМПЛАНТИРУЕМОГО ИОНА И ВИДА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА НАКОПЛЕНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОБЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦАХ

А. Н. Олешкевич¹, В. Б. Оджаев, Т. М. Лапчук¹, Munkhtsetseg Sambuu²,
Н. М. Лапчук¹, В. С. Волобуев³, О. С. Мироненко¹

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

³⁾ Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13 а,
220006 Минск, Беларусь, e-mail: vlasname@belstu.by

В работе проводился сопоставительный анализ результатов имплантации ионов фосфора и сурьмы в пленки полиэтилентерефталата и промышленного фоторезиста. Выбор ионов обусловлен стандартным применением их в промышленной микроэлектронике. Режимы имплантации ионов были идентичны для исследуемых образцов. Показано, что эффективность накопления парамагнитных центров, проявление электрофизических и структурных свойств зависят как от вида ионов, так и от свойств матрицы мишени, что позволит выбирать оптимальные режимы имплантации для полимерных материалов, применяемых в электронике.

Ключевые слова: полимеры; электронный парамагнитный резонанс; имплантация ионов; сурьма; фосфор; пленки полиэтилентерефталата; промышленный фоторезист.

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE IMPLANTATED ION AND THE TYPE OF POLYMER MATRIX ON THE ACCUMULATION OF PARAMAGNETIC DEFECTS IN IRRADIATED SAMPLES

A. N. Oleshkevich¹, V. B. Odzhaev, T. M. Lapchuk¹, Munkhtsetseg Sambuu²,
N. M. Lapchuk¹, V. S. Volobuev³, O. S. Mironenko¹

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

²⁾ National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia

³⁾ Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13a, 220006 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. N. Oleshkevich (oleshkevich@bsu.by)

The work carried out a comparative analysis of the results of implantation of phosphorus and antimony ions into polyethylene terephthalate films and industrial photoresist. The choice of ions is due to their standard use in industrial microelectronics. The ion implantation modes were identical for the studied samples. It is shown that the efficiency of accumulation of paramagnetic centers, the manifestation of electrophysical and structural properties depend on both the type of ions and the properties of the target matrix, which will allow choosing the optimal implantation modes for polymeric materials used in electronics.

Key words: polymers; electron paramagnetic resonance; ion implantation; antimony; phosphorus; polyethylene terephthalate films; industrial photoresist.

ВВЕДЕНИЕ

Внедрение ионов различной природы, в частности фосфора и сурьмы, в поверхностные слои полимера может полностью изменить исходную высокомолекулярную структуру поверхностного слоя и привести к существенному изменению функциональных свойств [1, 2]. В условиях ионно-лучевой модификации в поверхностном слое возможно протекание процессов, сопровождающихся разрывом полимерных связей, окислением поверхности и образованием новых функциональных групп [3]. Несмотря на успехи в изучении влияния радиационного облучения на структуру и свойства полимерных материалов, недостаточно изучены поверхностные модификации структурного состояния макромолекул полимеров, протекающие в условиях ионной имплантации. Отсутствуют системные и сравнительные исследования влияния имплантации ионов различной природы (металла, неметалла) проведенных в одинаковых условиях на структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства полимеров. Изучение физических процессов и изменений в надмолекулярных структурах промышленно важных материалов в условиях ионного облучения имеет высокую фундаментальную и практическую значимость. Метод ЭПР позволяет контролировать протекающие в образцах полимеров процессы их модификации при ионной имплантации [4]. Цель работы – выявление отличительных особенностей изменения структурных и физических свойств поверхности полимерных материалов (полиэтилентерефталат, промышленные фоторезистивные пленки), модифицированных пучками ионов различной природы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ЭПР исследовались пленки полиэтилентерефталата с толщиной 50 мкм, и пленки промышленного фоторезиста ФП-9120 с толщиной резистивного слоя 1,8 мкм, имплантированные ионами фосфора и сурьмы с энергией 60 кэВ и экспозиционными дозами в диапазоне от $1,8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (30 мкКл) до $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (8500 мкКл). 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 H102. Для контроля добротности резонатора на его торцевой стенке был закреплен монокристаллик рубина ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), изменение амплитуды сигнала ЭПР которого свидетельствует о вносимых исследуемыми образцами потерь в резонатор. Чувствительность спектрометра $\approx 3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл.

В исследуемых исходных пленках ПЭТФ и пленках фоторезиста сигналов ЭПР не наблюдалось. Появление сигнала в спектрах ЭПР замечено только после имплантации ионов с определенной дозой в изучаемые образцы. При этом регистрировались синглетные, изотропные линии ЭПР, основные параметры которых изменялись в зависимости от дозы облучения, вида иона и от материала облучаемого образца. В пленке ПЭТФ, облученной ионами сурьмы с энергией 60 кэВ, первичный сигнал ЭПР был обнаружен при дозе $3,6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (60 мкКл) (рис. 1, б). В случае имплантации ионов фосфора (рис. 1, а) при прочих равных условиях сигнал ЭПР был зарегистрирован при дозе $1,2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (200 мкКл). В образцах фоторезиста, имплантированных ионами сурьмы (рис. 1, в), первичный сигнал ЭПР регистрировался при дозе $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (500 мкКл).

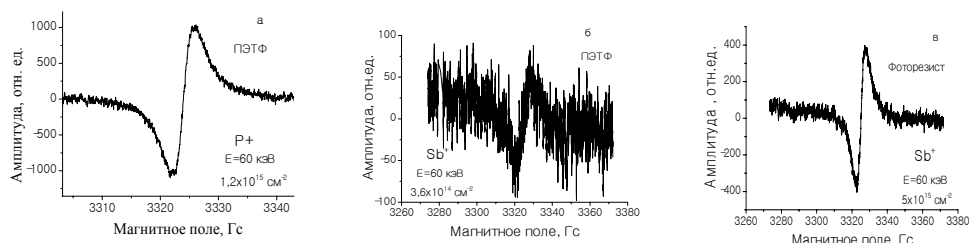


Рис. 1. Спектры ЭПР в имплантированных ионами фосфора (а) пленок ПЭТФ и ионами сурьмы пленок ПЭТФ (б) и пленок фоторезиста (в)

На рисунке 2, а приведена кинетика накопления парамагнитных центров (ПЦ) в пленках ПЭТФ в случае имплантации ионов фосфора (кривая 1) и ионов сурьмы (кривая 2). Как видно из рисунка максимальная амплитуда сигнала ЭПР при облучении пленок ПЭТФ ионами фосфора в 4 раза превышает наблюдаемую амплитуду сигнала ЭПР при имплантации пленок ПЭТФ ионами сурьмы. Кроме того максимум накопления ПЦ в облученных ионами фосфора образцах наблюдается при дозе 1000 мкКл, тогда как в облученных ионами сурьмы пленках ПЭТФ этот максимум приходится на дозу 100 мкКл. В диапазоне экспозиционных доз ионов фосфора, где в образцах наблюдаются интенсивные сигналы ЭПР, для ионов сурьмы сигналы ЭПР исчезают.

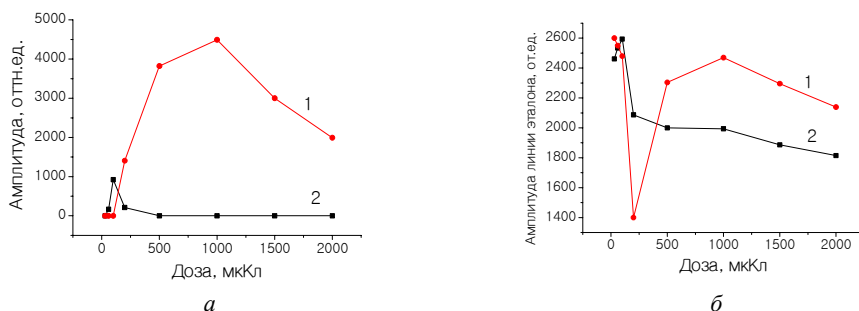


Рис. 2. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР в пленках ПЭТФ (а) и амплитуды эталонного образца, контролирующего изменение добротности резонатора, вызванное исследуемыми пленками (б), от дозы имплантируемых ионов фосфора (кривая 1) и ионов сурьмы (кривая 2)

На рис. 2, б показана зависимость амплитуды сигнала ЭПР эталонного образца, контролирующего изменение добротности резонатора, вызванное исследуемыми пленками, от дозы имплантируемых ионов фосфора (кривая 1) и ионов сурьмы (кривая 2). Представленная зависимость показывает, что минимальная амплитуда сигнала ЭПР эталонного образца наблюдается, когда в резонаторе находится пленка ПЭТФ, имплантированная ионами фосфора с дозой 200 мкКл. Эта пленка вносит значительные потери в резонатор, обусловленные ростом ее проводимости после имплантации, что и привело к уменьшению амплитуды сигнала эталонного образца. Дальнейшее увеличение дозы имплантации ионов фосфора в пленки ПЭТФ приводит к

уменьшению проводимости образцов, что и вызывает рост амплитуды сигнала ЭПР эталонного образца, контролирующего добротность резонатора. Отличительная особенность имплантации ионов сурьмы в пленки ПЭТФ проявляется в образовании стабильного проводящего поверхностного слоя в пленках [5] после режима облучения, когда сигнал ЭПР исчезает, несмотря на увеличение дозы имплантируемых ионов сурьмы. Кроме того, показано, что при максимальной дозе ионов сурьмы 2000 мкКл на поверхности ПЭТФ образуются кластеры сурьмы, чего не наблюдается при той же дозе имплантируемых в ПЭТФ ионов фосфора.

На рисунке 3 показаны отличительные особенности в изменении поверхности пленок ПЭТФ, под действием облучения их ионами фосфора (*а*) и сурьмы (*б*) с энергией 60 кэВ и дозой: 100 мкКл.

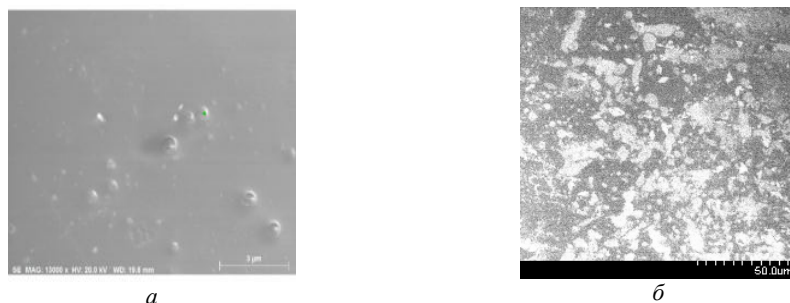


Рис. 3. Поверхности пленок ПЭТФ, облученных ионами с энергией 60 кэВ и дозой 100 мкКл: *а* – фосфора; *б* – сурьмы

Если сравнивать результаты имплантации, например, ионов сурьмы, в различные полимерные материалы, то также очевидна разница в процессах образования парамагнитных центров, в разных полимерных материалах. Так, в образцах фоторезиста, имплантированного ионами сурьмы с дозами $0,5 \times 10^{16}$, 1×10^{16} и $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ регистрировались синглетные, изотропные линии ЭПР со значениями *g*-факторов 2,00265 – 2,00273 и ширинами линий (3,42–2,2) Гс, изменяющиеся в зависимости от дозы имплантации. На рисунке 4, *а* показана кинетика накопления парамагнитных центров в имплантированных ионами сурьмы пленках фоторезиста с увеличением дозы имплантации ионов. Максимальная амплитуда сигнала ЭПР наблюдается для дозы $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

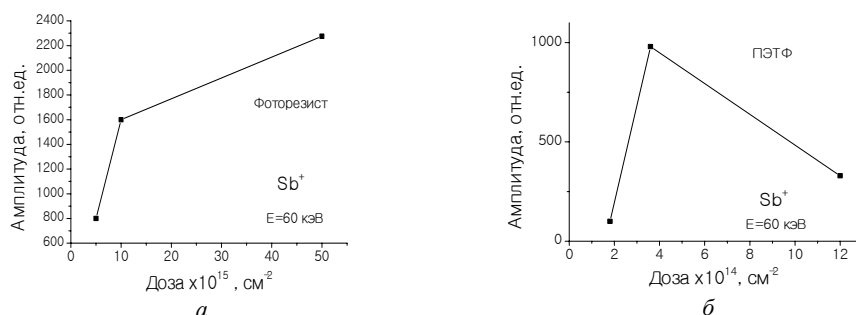


Рис. 4. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР от дозы имплантируемых ионов сурьмы: *а* – в пленках фоторезиста; *б* – в пленках ПЭТФ

В облученных ионами сурьмы пленках ПЭТФ регистрация парамагнитных центров в спектрах наблюдается при значительно меньших дозах и в очень узком диапазоне доз $(1,8-12) \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ по сравнению с пленками фоторезиста $(5-50) \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Значения g-факторов также зависели от дозы имплантации и изменялись в пределах 2,0032–2,00271; ширина регистрируемых линий в пленках ПЭТФ была почти в 2 раза больше и изменялась в пределах (9,7–4,8) Гс в зависимости от дозы. Максимальная амплитуда сигнала ЭПР в пленках ПЭТФ, имплантированных ионами сурьмы, наблюдается для дозы $6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Если в пленках фоторезиста сигнал ЭПР наблюдается вплоть до максимально использованных доз облучения (до $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$), то в пленках ПЭТФ сигнал ЭПР исчезает уже при дозе $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возможность инициирования при ионном облучении существенно различающихся радиационных и радиационно-пиролитических процессов («сшивка – деструкция» полимерных цепей при низкой дозе имплантации и карбонизация полимера при высокой дозе имплантации) позволяет управлять электропроводящими свойствами поверхности полимерного материала.

Экспериментально показана возможность формирования двух типов композитных структур «сурьма – углерод» и «фосфор – углерод» различных морфологий, состава, строения и свойств.

Выявленные физические и структурные отличия последствий ионной имплантации одного типа ионов в разных полимерных матрицах или разных ионов в одном и том же материале, происходящих в поверхностных слоях полимерных материалов в условиях ионной обработки, позволят осуществлять прогнозируемую и контролируемую модификацию поверхностных функциональных свойств промышленно важных полимерных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. A. Kondyurin, M. Bilek, Ion Beam Treatment of Polymers, Application Aspects from Medicine to Space, 2nd Edition // Elsevier Ltd., 2014. – 268 p.
2. Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров // Мн.: Белгосуниверситет. – 1998. – 197 с
3. Сравнительное исследование структуры и цитотоксичности политетрафторэтилена после ионного травления и ионной имплантации / Д.В. Штанский [и др.] // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 3. – с. 593–597.
4. Пул Ч., Техника ЭПР спектроскопии. Ч. Пул. – М.: Изд-во Мир, 1970.
5. Куликова, Т.В. Структура и свойства самоорганизованных 2D- и 3D-композитов сурьма/углерод / Т.В. Куликова, А.В. Тучин, А.А. Аверин, Д.А. Тестов, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // Журнал технической физики, 2018, том 88, вып. 7. – С. 1025–1031.
6. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер – М.: Техносфера, 2010. – 352 с

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КВАЗИОДНОМЕРНОГО КРИСТАЛЛА TlInTe_2

А. П. Одринский¹, S. Goren², Г. А. Одринский¹, М. -Н. Yu Seyidov²

¹⁾ *Институт технической акустики НАН Беларуси, пр. Людникова, 13, 210009 Витебск, Беларусь,
e-mail: a.odrinsky@gmail.com*

²⁾ *Department of Physics, Gebze Technical University, 41400 Gebze, Kocaeli, Turkey,
e-mail: serdargoren@gtu.edu.tr*

Методом фотоэлектрической релаксационной спектроскопии (PICTS) исследованы процессы делокализации заряда в квазиодномерном кристалле TlInTe_2 . Этот кристалл имеет большие перспективы для применения в термоэлектронике вследствие его чрезвычайно низкой теплопроводности. Четыре центра локализации заряда с энергией активации термоэмиссии в диапазоне 0.1–0.47 eV впервые наблюдались в этом эксперименте. Их природа предположительно связана с собственными структурными дефектами кристалла, либо характерными технологическими примесями.

Ключевые слова: центры локализации заряда; PICTS; термоэлектрические материалы; 1-D кристаллы.

PHOTO-INDUCED CURRENT TRANSIENT SPECTROSCOPY OF QUASI-ONE-DIMENSIONAL CRYSTAL OF TlInTe_2

A. P. Odrinsky¹, S. Goren², H. A. Odrzynski¹, M. -H. Yu Seyidov²

¹⁾ *Institute of Technical Acoustics, NAS Belarus, Lyudnikov Ave. 13, Vitebsk BY-210009, Belarus*

²⁾ *Department of Physics, Gebze Technical University, 41400 Gebze, Kocaeli, Turkey
Corresponding author: A. P. Odrinsky (a.odrinsky@gmail.com)*

Photoinduced current transient spectroscopy (PICTS) was used to study the processes of charge delocalization in quasi-one-dimensional crystal of TlInTe_2 . The crystal have a great potential for thermoelectric applications due to its very low thermal conductivity. Four centres of charge localization with activation energies ranging between 0.1–0.47 eV was observed for the first time in this experiment. We attribute this centres to native structural defects or characteristic impurity contaminations.

Key words: charge localization centers; PICTS; thermoelectric materials; 1-D crystals.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении ряда лет наблюдается устойчивый рост интереса исследователей к низкоразмерным системам, в которых в силу ограничений в движении свободных носителей заряда квантово-механические явления проявляются при повышенных температурах, вплоть до комнатной температуры и выше. К таким материалам относятся и квазиодномерные или 1D-кристаллы TlInTe_2 . При значительной анизотропии, обусловленной цепочечной структурой решетки, TlInTe_2 обладает рядом весьма необычных свойств. Например, в работе [1] обнаружено положительное значение коэффициента изменения с температурой краевого поглощения света в кристалле, интерпретированный авторами, как увеличение ширины запрещенной зоны с ростом

температуры. Сообщалось также об отрицательном дифференциальном сопротивлении кристалла [1] и самопроизвольно возникающих осцилляциях тока, наблюдавшихся в широком диапазоне температуры от температуры жидкого азота до комнатной [1, 2]. В работе [3] на TlInTe_2 наблюдали акустوفотовольтаический эффект – возникновение фотовольтаической эдс при совместном возбуждении кристалла акустическими колебаниями 15–50 КHz и освещении с $h\nu \sim 0.6\text{--}1\text{ eV}$ [4]. В последние годы значительный интерес вызвала чрезвычайно низкая теплопроводность кристалла [5], составляющая $\sim 0.5\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$. Объясняется это значительной анизотропией кристаллической структуры – относительно жестких цепочек тетраэдров InTe_4 , соединенных общими узлами, построенных на связи ковалентного типа, связанных между собой относительно слабо ионами TI^{+1} [6]. В результате возникает значительный ангармонизм фонон-фононного рассеивания – смешение акустических и низкоэнергетических оптических фононов [7]. Теплопроводность кристалла, которая втрое ниже, чем у широко используемого в коммерчески доступных устройствах Bi_2Te_3 ($1.4\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$), открывает перспективу эффективного использования TlInTe_2 в термоэлектронике [6–8]. Вместе с тем электронная подсистема TlInTe_2 исследована недостаточно [9]. Мы использовали фотоэлектрическую релаксационную спектроскопию [10] для изучения процессов делокализации заряда с дефектов кристаллической структуры (центров локализации носителей заряда (ЦЛЗ)).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Кристалл TlInTe_2 обладал проводимостью p -типа с концентрацией носителей заряда $\sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ при 300 К. Образец имел форму вытянутого параллелепипеда размерами $1.0 \times 0.15 \times 6\text{ mm}$. Омические контакты формировались заливкой торцов образца карбоновой пастой. Таким образом, отслеживалось протекание тока вдоль оси максимальной спайности, кристаллографической оси c . Расстояние между контактами составляло 4.5 mm. Световое возбуждение падало перпендикулярно фронтальной поверхности кристалла. Измерительная установка и методика измерений не отличались от описанных в [10]. Регистрация кинетики релаксации фотоотклика проводилась в процессе нагрева образца со скоростью $\sim 2\text{ K/min}$ в диапазоне температур 78–330 К с шагом 1 К. Использовалось поточечное накопление и усреднение кинетики сигнала (64 реализации), содержащей 2000 отсчетов, расположенных через фиксированный интервал времени $\Delta t = 7.5 \cdot 10^{-5}\text{ s}$. При регистрации кинетики сигнала использовали типовую в измерениях фототока первичную измерительную цепь, составленную из последовательного соединения образца с сопротивлением нагрузки и источником напряжения – 1.5 V.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было проведено пять циклов измерений с регистрацией данных по методикам фотоэлектрической релаксационной спектроскопии. Изменения с температурой амплитуды фотоотклика кристалла приведены на рис. 1. Кривые пронумерованы в соответствии с последовательностью проведения испытаний, включавших, соответственно, регистрацию наборов данных об изменении с температурой кинетики фотоотклика кристалла. Для кривой 2, полученной с возбуждением фотонами с энергией $h\nu = 0.905\text{ eV}$, плотность потока фотонов на поверхности образца составляла $\sim 10^{14}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$. Остальные кривые нормированы относительно кривой 2 к постоянной плотности потока фотонов с учетом спектральной характеристики источника света.

Можно отметить, что температурная зависимость фотоотклика для всех кривых носит повторяющийся характер. Кривые 4 и 5, полученные с использованием возбуждения поляризованным светом с ориентацией $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и соответственно $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, также практически совпадают. Относительно небольшие изменения наблюдаются для них и кривой 2, полученной с возбуждением неполяризованным светом и той же энергии фотонов.

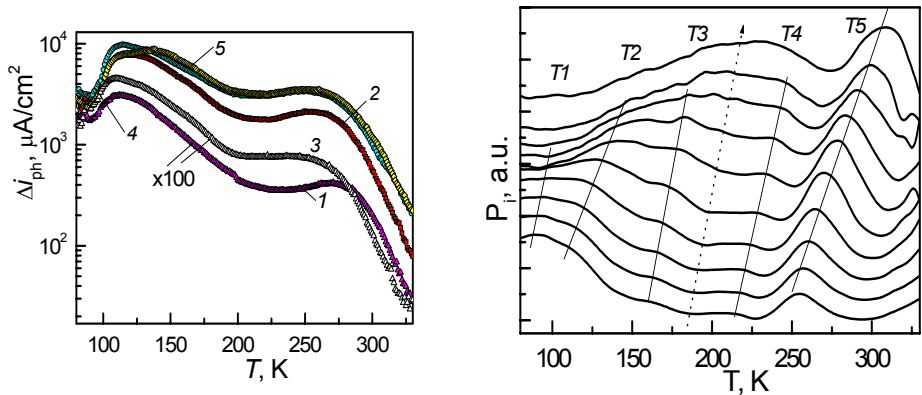


Рис. 1. Температурная зависимость фототока. Кривая 1 получена при возбуждении с $h\nu = 1.09$ eV; 2 – 0.91 eV; 3 – 1.20 eV; 4, 5 – 0.91 eV. Кривые пронумерованы в последовательности проведения регистраций, скорректированы на постоянный поток фотонов с учетом спектра ДКСШ-500

Рис. 2. Наборы PICTS-спектров, полученных на кристалле TlInTe₂ при возбуждении с $h\nu = 1.09$ eV. Стрелкой указана последовательность характеристического времени релаксации спектра: 45.3 ms, 35.0 ms, 26.8 ms, 18.6 ms, 10.4 ms, 4.99 ms, 2.80 ms, 1.57 ms, 0.95 ms, 0.54 ms. Спектры нормированы по высоте доминирующего максимума и последовательно смещены по оси ординат

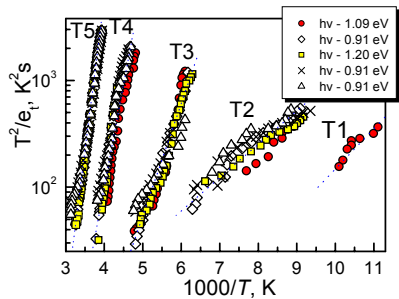


Рис. 3. Зависимость от температуры активации процессов делокализации заряда с ЦЛЗ кристалла TlInTe₂

Параметры ЦЛЗ					
	$\Delta_0 T, K$	E_t, eV	σ_t, cm^2	$\sigma_{ }, cm^2$	$\sigma_{\perp}, cm^2$
T1	90–103	0.10	$3.7 \cdot 10^{-16}$	$3.0 \cdot 10^{-17}$	$1.3 \cdot 10^{-15}$
T2	110–158	0.05	$1.3 \cdot 10^{-21}$	$1.1 \cdot 10^{-22}$	$4.4 \cdot 10^{-21}$
T3	164–208	0.15	$3.4 \cdot 10^{-19}$	$2.8 \cdot 10^{-20}$	$1.2 \cdot 10^{-18}$
T4	214–260	0.37	$5.6 \cdot 10^{-16}$	$4.6 \cdot 10^{-17}$	$1.9 \cdot 10^{-15}$
T5	254–307	0.47	$2.6 \cdot 10^{-15}$	$2.1 \cdot 10^{-16}$	$8.8 \cdot 10^{-15}$

На рис. 2 представлен набор PICTS-спектров, полученных при возбуждении кристалла TlInTe_2 фотонами с энергией $h\nu = 1.09 \text{ eV}$. Прямыми линиями отмечено смещение температурной позиции максимума в спектрах, соответствующих различным характеристическим временам релаксации. Это смещение обнаруживает изменение характеристического времени релаксации с ростом температуры, типичные для DLTS регистрации термоэмиссии неравновесного заполнения дефектов, которое следует сопоставить активации процесса делокализации заряда с ЦЛЗ. В спектрах можно различить пять процессов, обозначенных как T1–T5, отмеченных на рисунке пунктирными прямыми. Подобный вид спектров наблюдался на всех наборах данных, тогда как перекрывающиеся пики T1 и T2 уверено различимы лишь в спектрах с $h\nu = 1.09 \text{ eV}$. Зависимость от температуры скорости делокализации заряда при активации процессов в кристалле TlInTe_2 показана на рис. 3. В Таблице приведены диапазоны температуры регистрации делокализации – $\Delta_0 T$, а также полученные по стандартной методике DLTS-анализа параметры центров: E_t – энергия термоактивации и σ_t – эффективное сечение захвата для ЦЛЗ, ответственных за обнаруженные процессы делокализации заряда. При анализе предполагалась акцепторная природа ЦЛЗ. Для расчета σ_t использовали оцененное экспериментально значение эффективной массы дырки в TlInTe_2 $m_h = 0.79 m_e$ [11], где m_e – масса свободного электрона. Также в Таблице даны оценки σ_t для полученной расчетом из первых принципов эффективной массы движения дырки вдоль тетрагональной оси c и перпендикулярно – $4.2 m_e$ и $0.35 m_e$, соответственно [12].

На рис. 1 доминирующее положение в спектрах занимают пики T2 и T5. Высокая интенсивность этих процессов свидетельствует о значительной концентрации соответствующих ЦЛЗ и предполагает их существенное влияние на параметры кристалла в целом. Действительно, область $\Delta_0 T$ для T5 хорошо сопоставима области температуры активации проводимости кристалла [13]. $\Delta_0 T$ – область регистрации T2 хорошо сопоставима изменению механизма проводимости – от прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка до проводимости, обусловленной изменением зарядового состояния дефекта [14]. Также, в области $\Delta_0 T$ для T2 изменяется анизотропия проводимости кристалла, от различия на два порядка при низкой температуре практически до отсутствия анизотропии при более высокой температуре [14]. Однако, по данным [13], в этой высокотемпературной области анизотропия проводимости легированного TlInTe_2 составляет два порядка. Таким образом можно заключить, что дефектно-примесный состав кристалла способен существенно менять анизотропию проводимости кристалла. В пользу этого свидетельствует и усиление анизотропии TlInTe_2 до трех порядков величины, с усилением проводимости вдоль оси c при легировании кристалла висмутом [13].

Пик T2 имеет размытую структуру и, по-видимому, обусловлен наложением нескольких процессов делокализации. Это может вести к некоторому смещению оценки E_t , тем не менее энергия термоактивации T2 близка энергии активации проводимости в этом диапазоне температуры – 0.04 eV [15].

Обособленное положение пика T5 в спектрах позволило провести анализ формы пика на основе модели «single trap», отслеживая разницу температурных положений максимума и полувысоты пика. Уширение на высокотемпературном крыле пика составляло от 15 % при малых темпах термоэмиссии, а при больших темпах термоэмиссии – до 40–80 %. Уширение может быть связано как с погрешностью экспери-

мента регистрации статистического процесса делокализации заряда (локальной электрической неоднородностью и т.д.), так и с анизотропией кристалла (уменьшение эффективной плотности состояний в 1D кристалле). Отметим, что мы исследовали номинально нелегированный TlInTe_2 и обнаруженные ЦЛЗ следует сопоставить собственным дефектам кристалла, либо характерным технологическим примесям. Можно предположить, что интенсивный процесс делокализации Т5 связан с характерным для кристалла дефектом - вакансией таллия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом PICTS впервые исследованы центры локализации заряда – собственные дефекты либо характерные технологические примеси 1D-кристалла TlInTe_2 . Из данных литературы следует способность центров локализации заряда влиять на анизотропию проводимости кристалла, важная для эффективного применения TlInTe_2 в термоэлектронике. Сделано предположение о связи интенсивного процесса делокализации, протекающего в области температуры 250–300 К со структурным дефектом – вакансией таллия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Hnias, M. On the non-linear properties of TlInX , ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ternary compjunds / M. Hnias [et al.] // *Physica B* – 1989. – Vol. 160, – P. 154-160.
2. Hnias, M. Quasiperiodic and chaotic self-excited voltage oscillations in TlInTe_2 / M. Hnias [et al.] // *Phys.Rev. B* – 1994. Vol. 49, № 24. – P. 16994.
3. Gojaev, E.M. Acoustophotovoltaic Effect in TlInSe_2 , TlInTe_2 , and TlGaTe_2 Single Crystals / E.M. Gojaev [et al.] // *Inorganic Materials* – 2007. – Vol. 43, № 10. – P. 1059–10.
4. Abdullaev, G.B. A New Acoustovoltaic Effect / G.B. Abdullaev, , G.D. Guseinovand V.D. Rustamov // *Dokl. Akad. Nauk Az. SSR*, – 1976. –Vol. 32, № 1. – P. 20–21.
5. Matsumoto, H. Systematic investigation of the thermoelectric properties of the TIMTe_2 ($M = \text{Ga}, \text{In}$, or Tl) / H. Matsumoto [et al.] // *J.Appl.Phys.* – 2008. – Vol. 104 – P. 073705.
6. Guangqian, Ding Low lattice thermal conductivity and promising thermoelectric figure of merit of Zintl type TlInTe_2 / Guangqian Ding // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6 – P. 13269.
7. Manoj, K. Intrinsic Rattler-Induced Low Thermal Conductivity in Zintl Type TlInTe_2 J. / K. Manoj [et al.] // *Am. Chem. Soc.* – 2017, – Vol. 139, № 12 – P. 4350–4353.
8. Dresselhaus, M.S. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials / M.S. Dresselhaus [et al.] // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19, - P. 1043–1053.
9. Panich, A.M. Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors / A.M. Panich // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – Vol. 20. – 293202 (42pp).
10. Одринский А.П., Фотоэлектрическая активность структурных дефектов монокристалла сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{TlInS}_2\text{:La}$. / А.П. Одринский [и др.] // *ФТТ*. – 2014. – Т. 56, №8. – С. 1554–1558.
11. Guseinov, G.D. On Some Properties of TlInS_2 (Se_2 , Te_2) Single Krystals. / G.D. Guseinov [et al.] // *Phys.Stat.Sol.(b)*. – 1969. – Vol. 34, №.1. – P. 33-44.
12. Оруджев, Г.С. Зонная структура и оптические свойства цепочечного соединения TlInTe_2 . / Г.С. Оруджев [и др.] // *ФТТ*. – 2006. - Т. 48, № 1. – С. 40–43.
13. Наджафов, А.И. Точечные дефекты висмута в кристаллах TlInTe_2 , электрофизические и диэлектрические свойства твердых растворов / А.И. Наджафов [и др.] // *ФТТ*. – 2022. - Т. 64, № 7. – С. 816–822.
14. Абдуллаев, Ф.Н. Анизотропия проводимости и локализации носителей заряда в монокристаллах TlInTe_2 . / Ф.Н. Абдуллаев, Т.Г. Керимова, Н.А. Абдуллаев // *ФТТ*. – 2005. – Т. 47, № 7. – С. 1180–1183.
15. Al-Ghamdi, A.A. Growth and electrical characterization of TlInTe_2 single crystal / A.A. Al-Ghamdi [et al.] // *J. King Abdulaziz Univ.Sci.* – 2008. – Vol. 20, – P. 27–38.

ДОМЕННЫЕ ГРАНИЦЫ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ДЕФЕКТЫ В 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, И. Е. Сипаков³

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. Машиерова, Витебск, Беларусь,
e-mail: kashevich@tut.by*

Исследовано влияние периодического синусоидального распределения неизоморфной примеси ионов хрома в слоистых кристаллах TGS-TGS+Cr, выращиваемых из раствора, на формирование доменной структуры и характер доменных границ. Выявлена корреляция образования доменных границ в областях кристалла TGS-TGS+Cr при изменении градиента концентрации примеси. Проведено сравнение с аналогичными результатами исследований для высокотемпературных кристаллов ниобата лития с регулярной доменной структурой. Обсуждается механизм критического градиента примеси при формировании доменных стенок с различной топологией.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические кристаллы; доменная структура; доменные границы; триглицинсульфат; ниобат лития; регулярная ламинарная доменная структура; градиент концентрации примеси.

DOMAIN BOUNDARIES AND TOPOLOGICAL DEFECTS IN LAYERED FERROELECTRIC TGS CRYSTALS

A. L. Tolstikhina¹, R. V. Gainutdinov¹, A. K. Lashkova¹, D. A. Zolotov¹,
B. S. Roschin¹, V. N. Shut², S. E. Mozzharov², I. F. Kashevich³, I. E. Sipakov³

¹⁾ *Institute of Crystallography A.V. Shubnikov Federal Research Center
“Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, e-mail: admir@crys.ras.ru*

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)

The influence of the periodic sinusoidal distribution of a non-isomorphic impurity of chromium ions in layered TGS-TGS+Cr crystals grown from solution on the formation of a domain structure and the nature of domain boundaries has been studied. A correlation has been revealed for the formation of domain boundaries in regions of the TGS-TGS+Cr crystal with changes in the gradient of impurity concentration. A comparison is made with similar research results for high-temperature lithium niobate crystals with a regular domain structure. The mechanism of the critical gradient of impurity concentration during the formation of domain walls with different topologies is discussed.

Key words: ferroelectric crystals, domain structure, domain boundaries, triglycine sulfate, lithium niobate, regular laminar domain structure, impurity concentration gradient

ВВЕДЕНИЕ

Изучение исследовательского и прикладного аспекта развития физики кристаллов активных диэлектриков, которые широко используются для хранения, обработки и передачи электрических и оптических сигналов, показывает, что основные пути получения новых материалов для функциональной электроники связаны с созданием статических и динамических неоднородностей в кристаллических средах. Такие специально созданные неоднородности, как правило, формируются в результате технологических процессов и/или путем воздействия различных внешних физических полей. Создание пространственно неоднородных структур лежат в основе прогресса получения наукоемких интегрированных и композитных материалов. Поэтому, с точки зрения физики конденсированного состояния и практического материаловедения, актуальными являются вопросы, связанные с разработкой методов создания таких специально созданных неоднородностей в кристаллических средах, а также изучением эффектов взаимодействия статических и динамических неоднородностей с внешними полями. Особенно важно изучение таких эффектов в полярных кристаллах, претерпевающих структурные фазовые переходы, обладающих доменной структурой, и которые являются аномально чувствительными ко всякого рода неоднородностям и внешним воздействиям [1, 2]. Один из наиболее эффективных методов управления доменной структурой, а, следовательно, и свойствами кристаллов активных диэлектриков связан с введением в решетку оптически либо электрически активных центров примеси. Примером таких исследований по выращиванию, характеристике и физическим свойствам являются сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития LiNbO_3 и танталата лития LiTaO_3 с периодическими ламинарными доменами, полученными в системе роста по методу Чохральского [3]. Расплав был легирован растворенными веществами, такими как иттрий, индий или хром. Для создания полос роста в растущих кристаллах использовались либо эксцентрические вращения, либо подача импульсов электрического тока с обратной полярностью.

Создание регулярной доменной ламинарной структуры со 180 - градусными доменами в сегнетоэлектрических кристаллах, выращиваемых из растворов, проводилось на примере кристаллов триглицинсульфата с периодическим распределением примеси ионов хрома по объему (TGS-TGS+Cr)[4].

Целью работы явилось исследование влияния особенностей профильного распределения примесей хрома по объему кристаллов слоистых сегнетоэлектрических монокристаллов триглицинсульфата, легированных хромом, на формирование и характер доменных границ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом исследования явились сегнетоэлектрические кристаллы, выращиваемые из растворов, послойно легированные неизоформной примесью ионов хрома (TGS-TGS+Cr). Методика выращивания и подготовка образцов для исследования подробно описана в работе [4]. Методика определения профильного распределения примеси по объему слоистого кристалла, а также данные о ширине полос, концентрации примеси и характере профильного распределения примеси в слоистых кристаллах TGS-TGS+Cr, впервые были получены в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и зондовой микроскопии [5]. Проведено сопоставле-

ние полученных данных с характером доменной структуры, исследованной с помощью метода нематических жидких кристаллов (НЖК).

Для проведения сравнения полученных результатов по корреляции распределения примеси и формирования доменных границ в TGS-TGS+Cr с аналогичными процессами создания регулярной доменной структуры (РДС) в высокотемпературных кристаллах ниобата лития (LN) путем модулированного введения примесей иттрия использовались данные публикации [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании доменной структуры слоистых кристаллов было установлено, что регулярная 180- градусная доменная структура наблюдалась не по всему кристаллу, а только для отдельных граней.

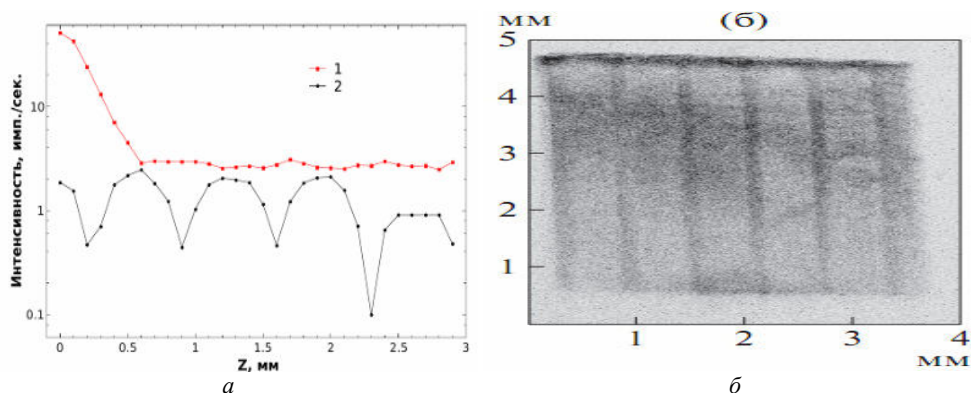


Рис. 1. Результаты исследований: *а* – профильного распределения примеси ионов хрома в кристаллах TGS-TGS+Cr, РФА метод; *б* – изображение полосчатых кристаллов TGS-TGS+Cr, рентгенотопографический анализ

Для такой области кристалла с РДС методами рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской топографии была проведена оценка степени равномерности вхождения примеси в объеме неоднородных кристаллов TGS-TGS + Cr, а также исследована ширина легированной и чистой полосы. Изучены доменные границы методами оптической и атомной силовой микроскопии

Установлено, что примесь в кристалле распределена по синусоидальному закону (рисунок 1, *а*), при этом кривая распределения ионов хрома имеет широкие максимумы и резкие минимумы. В областях, где градиент концентрации примеси меняет знак, образуются доменные стенки. Причем характер доменных стенок был разный, а именно, наблюдались как гладкие доменные стенки, так и имеющие изрезанный неровный контур (рисунок 2, *а*). Эти результаты во многом совпадали с исследованиями доменов кристаллов LN, выращиваемых из растворов, РДС у которых также модулировалась специально введенными примесями иттрия [6].

Согласно [6] было также установлено, что в местах где градиент концентрации меняет знак образуются доменные стенки, причем там, где градиент начинает возрастать, образуются отрицательные домены, при отрицательном градиенте – положительные домены. Кроме того, структура доменных стенок является разной – происходит чередование гладких стенок и с изрезанной структурой. Резкий минимум концентрации примеси соответствовал гладкой стенке, а растянутый максимум –

изрезанной, рыхлой границе. Для объяснения этого явления в работе предлагается механизм, основанный на критическом градиенте примеси (рисунок 2, б), согласно которому формирование РДС происходит лишь только тогда, когда градиент концентрации примеси в слоях роста достигает определенной величины, доменные стенки всегда расположены в местах, где градиент концентраций растворенного вещества Y меняет знак с плюса на минус или наоборот (рисунок 2, б). Однако, причины этого эффекта до конца не были выяснены.

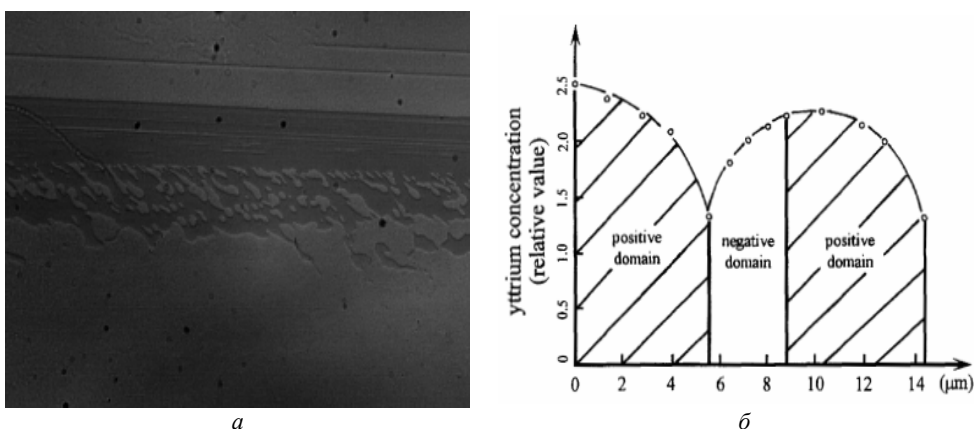


Рис. 2. Фрагмент доменной структуры кристалла TGS-TGS+Cr с различным типом доменных стенок (оптическая микроскопия НЖК метод) (а) и распределение концентрации иттрия и структуры сегнетоэлектрических доменов во вращательных стратах [по 6] (б)

В отличие от работы [6], исследование доменной структуры TGS-TGS+Cr во взаимосвязи со сформированной периодической примесной структурой показало, что на формирование РДС и конфигурацию доменов влияло много факторов - режим выращивания (сегнето-или парафаза), период примесной структуры, индекс пирамиды роста, расстояния скола от затравки. Кроме того, на отдельных участках неоднородных кристаллов наблюдалась квазирегулярная примесная структура, которая была результатом разной скорости роста кристалла при наличии и отсутствии примеси в ростовом растворе. На грани $\langle 110 \rangle$, например, размеры ростовых полос отличались более чем в 3 раза по сравнению с быстрорастущей гранью $\langle 101 \rangle$ (рисунок 3, а).

Вблизи затравки расположение доменов повторяло, в основном, рисунок пирамиды роста затравки. В случае пирамиды роста, когда направление вектора поляризации было нормально вектору градиента концентрации примеси, доменная структура представляла типичную для кристаллов TGS картину (рисунок 3, б). Домены вторичной компоненты «не задерживались» на границах примесных слоев. Методом НЖК периодическую ростовую структуру на полярных сколах образца (рисунок 3, а) можно было наблюдать только на некоторых пирамидах роста, в основном, когда вектор поляризации имел ненулевую составляющую на направление нормали к поверхности (например, для $\langle 110 \rangle$ пирамиды). Так в пирамиде роста $\langle 110 \rangle$ с периодической примесной структурой с величиной периода менее 250 мкм домены вторичной компоненты не были выявлены, т.е. эта область была полностью монодоменной.

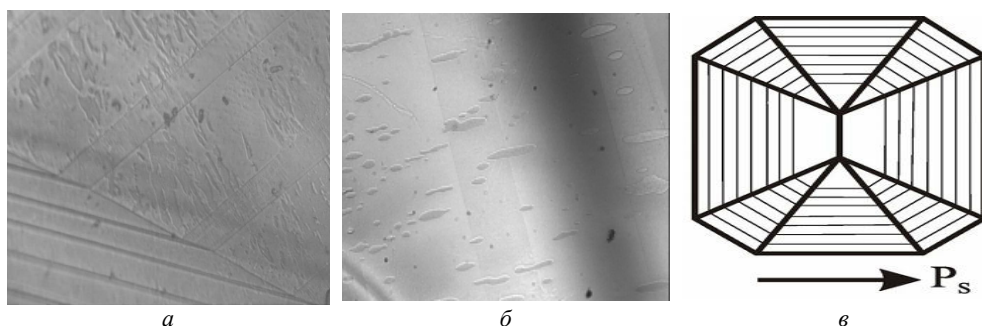


Рис. 3. а, б – Доменная структура кристаллов TGS-TGS+Cr для разных пирамид роста с послойным периодическим распределением примеси (оптическая микроскопия, метод НЖК);
в – схематическое изображение полос роста и направления вектора спонтанной поляризации P_s

По-видимому, большие монодоменные области здесь возникали в результате явления монодоменизации относительно тонких номинально чистых слоев, смежных с монодоменными слоями с примесью. Подобное явление обнаружено в кристаллах TGS, содержащих аланированные слои (т.е. легированные изоморфной полярной примесью L-α аланина) [7]. Эти исследования подтверждают богатую природу примесных дефектных структур и ее сложную корреляцию с характером доменной структуры в слоистых сегнетоэлектрических кристаллах TGS-TGS+Cr, ее влияние на формирование РДС и получение материалов с заданными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлена корреляция образования регулярной доменной структуры и характера распределения примеси для слоистых кристаллов TGS-TGS+Cr. Установлено, что конкретная реализации доменного состояния в кристаллах зависит от многих причин, основными из которых являются индекс пирамиды роста, размеры примесного слоя и скорость роста (пересыщение раствора). Показано, что селективное неоднородное распределение примеси приводит к формированию различного типа доменной структуры, в том числе, ламинарной 180 градусной регулярной структуры. Доменная структура будет иметь периодический слоистый характер в случае, если вектор градиента концентрации примеси имеет не нулевую составляющую на направление вектора спонтанной поляризации. При размерах периода свыше 500 мкм и в пирамидах роста, где вектора спонтанной поляризации P_s и градиента концентрации примеси $\text{grad } \delta_c$ были строго перпендикулярны, формируется типичная, в основном, полидоменная структура независимо от полосчатого распределения примеси. При периодах слоев менее 200 мкм причина модификации свойств кристалла TGS-TGS+Cr заключается в фиксации доменной структуры за счет пиннинга доменных границ на дефектах, возникающих при внедрении ионов хрома в кристаллическую решетку, и снижении в результате этого подвижности доменных стенок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ferroelectric Superlattice: Materials and Applications. Review/ Shi-Ning Zhu [et al.] // Phase Transitions. – 2000. – Vol.72. – P. 239–298.
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 $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$, 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 др.] // Кристаллография. – 2015. – Т. 60, № 4. – С. 609–615.
5. Scanning Capacitance Microscopy of Triglycine Sulfate Crystals with the Profile Chromium Distribution/ R. V. Gainutdinov [et al.] // Crystallography Reports. -September 2018, Volume 63, Issue 5, pp 784–790.
6. Ming N.-B. The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown LiNbO_3 single crystals / N.-B. Ming, J.-F. Hong, D. Feng// J. Mat. Sci. – 1982. – Vol. 17:6. – P. 1663–1670.
7. Доменная структура и свойства кристаллов TGS, послойно легированных примесью $D,L-\alpha$ – и $L-\alpha$ – аланина / Толстихина А.Л. [и др.] // Кристаллография. – 2016. – Т. 61, № 4. – С. 975–981.

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ВЫСОКОЙ ДОЗОЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА

А. В. Ющик¹, Даи Синьи¹, М. Г. Лукашевич¹,
В. Б. Оджаев¹, В. Ф. Валеев², Р. И. Хайбуллин²

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: yuschick111alex@gmail.com

²⁾Казанский физико-технический институт, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия,
e-mail: rik@kfti.knc.ru

В диапазоне длин волн 200–3000 нм исследовано пропускание и отражение исходных и имплантированных высокой дозой ($D_1 = 5 \cdot 10^{16}$ и $D_2 = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) ионов железа тонких (40 мкм) пленок полиимиды. Интегральный коэффициент пропускания при имплантации уменьшается более чем в три раза, а интегральный коэффициент отражения имеет немонотонную зависимость, показывая увеличение в 2,4 и 1,5 раза при дозе $D_1 = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и падении света на имплантированную и не имплантированную стороны соответственно, и уменьшение до величины отражения исходной пленки независимо от стороны падения при дозе $D_2 = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, обусловленное карбонизацией приповерхностного слоя пленки и формированием в нем включений железа и его оксидов.

Ключевые слова: пленка; полиимид; имплантация; ион; железо; шероховатость; пропускание; отражение.

OPTICAL PROPERTIES OF POLYIMIDE FILMS IMPLANTED WITH HIGH DOSE OF IRON IONS

A. V. Yuschik¹, Dai XinYi¹, M. G. Lukashevich¹,
V. B. Odzhaev¹, V. F. Valeev², R. I. Khaibullin²

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

²⁾ *Kazan Physical-Technical Institute of RAS, Sibirsky tract 10/7, 420029 Kazan, Russia*
Corresponding author: A. V. Yuschik (yuschick111alex@gmail.com)

In the wavelength range 200–3000 nm the transmittance and reflection of initial and implanted with high dose ($D_1 = 5 \cdot 10^{16}$ and $D_2 = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) of iron ions thin (40 μm) films of polyimide were investigated. The integral transmittance decreases by more than a factor of three upon implantation, and the integral reflectance has a non-monotonic dependence, showing an increase of 2.4 and 1.5 times at dose $D_1 = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and light incident on the implanted and non-implanted sides, respectively, and decrease to the reflection value of the original film irrespective of the incident side at the dose $D_2 = 1.25 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, caused by carbonisation of the film surface layer and formation of iron inclusions and its oxides in it.

Key words: film; polyimide; implantation; ion; iron; transmission; reflection.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез наночастиц различных металлов в прозрачных диэлектрических матрицах и изучение оптических свойств таких нанокомпозитов представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения [1, 2], позволяя создавать как не магнитные, так и магнитные с разной величиной проводимости прозрачные композиционные материалы. Одним из перспективных методов синтеза таких материалов является имплантация ионов металла в полимерные пленки. Использование полимерных материалов в качестве диэлектрической основы для получения наноструктурированных композиционных материалов вызывает дополнительный интерес благодаря возможности относительно легкой и эффективной модификации их оптических свойств методами ионно-лучевой или иной радиационно-термической обработки. Известно, что высокодозная имплантация ионов металлов в полимерные пленки приводит не только к карбонизации приповерхностного слоя полимера [3], но и к формированию в нем металлических включений [4], в которых возможно проявление поверхностного плазмонного резонанса. Особый интерес представляет наночастицы магнитных металлов в прозрачной полимерной матрице. Такие нанокомпозиционные материалы могут использоваться не только в магнитноэлектронике или спинтронике, но и в магнитооптических устройствах с широким спектром применений.

Ранее нами исследованы оптические характеристики пленок полиимида имплантированных как не магнитными [5], так и магнитными [6] ионами металлов и, в частности, высокой дозой близких по массе ионов марганца [7]. В данной работе изучены спектральные зависимости пропускания и отражения при падении света на имплантированную и не имплантированную стороны пленок полиимида (ПИ), имплантированных высокой дозой ионов железа, с целью изучения влияния карбонизации приповерхностного слоя и формирования в нем включений на их оптические свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Однозарядные ионы Fe^+ , ускоренные до энергии 40 кэВ, были имплантированы высокой дозой $D_1 = 5 \cdot 10^{16}$ и $D_2 = 1,25 \cdot 10^{17}$ ион/см⁻² в пленки ПИ – $(\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2)_n$ толщиной 40 нм при плотности ионного тока в пучке $j = 4$ мкА/см². Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Проведенное ранее изучение распределения имплантированной примеси методом обратного резерфордского рассеяния и его моделирование программами SRIM и TRIDUNP показало [8], что толщина модифицированного слоя достигает 100 нм.

Спектры отражения и пропускания регистрировались при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200–3000 нм на однолучевом спектрофотометре PHOTON-RT. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания изучались при нормальном падении света, а отражения – при угле падения 8° . Измерения проводились при падении света как на имплантированную, так и на обратную (не имплантированную) поверхность полимерной пленки. Спектральное разрешение было не хуже 0.5 нм, а погрешность измерения амплитуды не превышала 0.5 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны спектральные зависимости пропускания исходной (кривая 1) и имплантированных ионами Fe^+ с энергией 40 кэВ дозами $D_1 = 5 \cdot 10^{16}$ и $D_2 = 1,25 \cdot 10^{17}$ см⁻² (кривые 2 и 3 соответственно) при плотности ионного тока в пучке 4 мкА/см². Так же как и при имплантированных ионами серебра, никеля и марганца [5–7] коэффициент пропускания имплантированных ионами железа пленок практически не зависит от геометрии измерения, т. е. от прохождении света с имплантированной или с не имплантированной стороны, оставаясь одинаковым по величине в пределах погрешности измерения. Резкий край пропускания, обусловленный поглощением света из-за возбуждения π -электронной системы полимера, наблюдается при $\lambda \approx 500$ нм.

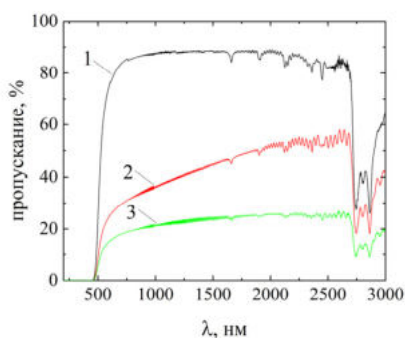


Рис. 1. Спектральная зависимость пропускания исходной (1) и имплантированной ионами железа (2, 3) пленок полиимида при падении света на имплантированную сторону.
 D , см⁻²: 2 – $5 \cdot 10^{16}$; 3 – $1,25 \cdot 10^{17}$

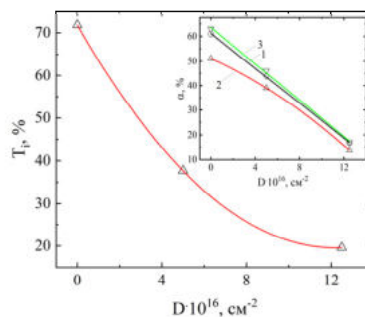


Рис. 2. Зависимость интегрального коэффициента пропускания T_i пленок полиимида от дозы имплантации ионов железа.

На вставке приведена зависимость амплитуды полос поглощения при $\lambda = 2743$ нм (1), $\lambda = 2803$ нм (2), $\lambda = 2864$ нм (3) от дозы имплантации

В исходной пленке в области прозрачности величина коэффициента пропускания близка к 90 % и он практически не зависит от длины волны до $\lambda \approx 2000$ нм, т.е. до ближней инфракрасной (ИК) области и начала поглощения межзатомными связями полимера. В этой области наблюдается ряд слабых полос поглощения при $\lambda = 1661$; 1907; 2124; 2361 и 2450 нм, и три резких и достаточно интенсивные полосы поглощения при $\lambda = 2743$; 2803 и 2864 нм.

Дозовая зависимость интегрального коэффициента пропускания показана на рис. 2. Как видно, имплантация приводит к уменьшению интегрального коэффициента пропускания более чем на 30 % и, кроме того, к его монотонному увеличению вплоть до $\lambda \approx 2500$ нм, которое особенно отчетливо проявляется при первой дозе имплантации. Уменьшение пропускания имплантированных пленок в первую очередь обусловлено формированием в приповерхностном слое на длине пробега имплантированных ионов углеродных включений и увеличением концентрации имплантированного металла в этой области и, как следствие, формированием его включений в виде кластеров железа, его оксидов, а также включений по типу металлическое ядро-углеродная оболочка.

На рис. 3, *a* и *б* показаны спектральные зависимости коэффициента отражения исходной и имплантированных пленок при падении света на имплантированную и не имплантированную стороны соответственно. Увеличение отражения более чем в два раза в исходной пленке при длинах волн, больших чем $\lambda > 500$ нм, (кривая 1) вызывается дополнительным вкладом в отражение от обратной стороны пленки, т.е. от границы раздела полимер-воздух, так как при этих длинах волн пленка ПИ становится прозрачной. Имплантация ионов железа приводит к изменению величины коэффициента отражения и его спектральной зависимости как от имплантированной, так и не имплантированной сторон пленки, которые характеризуются широкой полосой отражения с максимумом при $\lambda \approx 1000$ нм, а также отсутствием и изменением характерных для исходной пленки полос отражения при $\lambda_1 = 247$ и $\lambda_2 = 307$ нм при падении света на имплантированную и не имплантированную стороны.

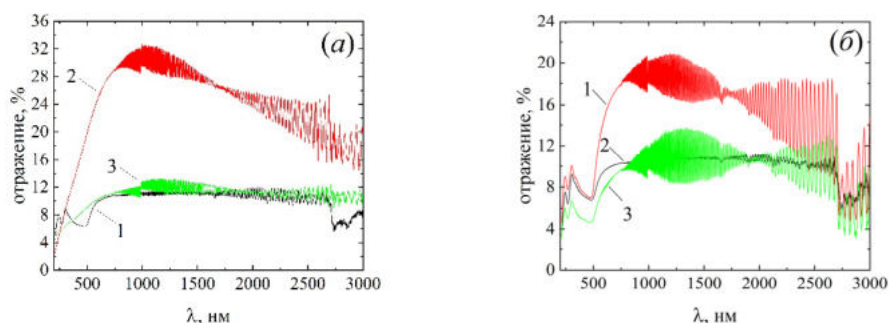


Рис. 3. Спектральная зависимость отражения исходной (1) и имплантированных ионами железа (2, 3) пленок полиимида при падении света: *a* – на имплантированную сторону; *б* – на не имплантированную сторону.
 $D, \text{см}^{-2}$: 2 – $5 \cdot 10^{16}$; 3 – $1,25 \cdot 10^{17}$

Как можно видеть, коэффициент отражения имплантированной стороной (рис. 3, а, кривая 1) резко увеличивается уже в области непрозрачности пленки ($\lambda < 500$ нм), достигает максимальной величины при $\lambda \approx 1000$ нм и уменьшается при больших длинах волн, что может вызываться дополнительным вкладом отражения от формирующихся кластеров углерода и включений железа и его оксидов, в то время как в исходной пленке в области прозрачности он практически не зависит от длины волны.

Отметим также, что резкое увеличение коэффициента отражения не имплантированной стороной наблюдается только в области прозрачности полимера, а также несколько меньшую его величину по сравнению с имплантированной стороной и близкие величины коэффициента отражения как имплантированной, так и не имплантированной сторонами в области прозрачности при максимальной дозе имплантации к коэффициенту отражения исходной пленки. Это свидетельствует о завершении процесса карбонизации и полной реструктуризации приповерхностного слоя имплантированной пленки при максимальной дозе имплантации.

Первые полосы поглощения в диапазоне $\lambda = 1600\text{--}2600$ нм практически не проявляются в спектрах отражения, в то время как провал в спектральном диапазоне $\lambda \approx 2700\text{--}2900$ нм при падении света на не имплантированную сторону может свидетельствовать об уменьшении отражения из-за поглощения полимером в этом спектральном диапазоне при отражении от границы раздела не модифицированная часть пленки - модифицированный приповерхностный слой.

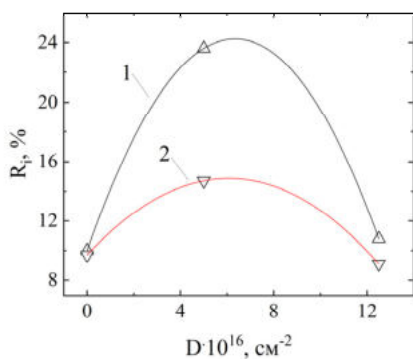


Рис. 4. Зависимость интегрального коэффициента отражения пленок полиимида, имплантированных ионами железа, при падении света на имплантированную (1) и не имплантированную (2) стороны пленки

Дозовая зависимость интегрального коэффициента отражения от имплантированной (кривая 1) и не имплантированной (кривая 2) сторон пленки показана на рис. 4. Резкое увеличение отражения наблюдается при первой дозе имплантации. Дальнейшее увеличение дозы приводит к уменьшению коэффициента отражения и его близости к отражению исходной пленки. Это может свидетельствовать о завершении процессов карбонизации приповерхностного слоя и формирования включений по типу металлическое ядро-углеродная оболочка и завершенной реструктуризации модифицированного слоя после имплантации первой дозой.

Уменьшение коэффициента отражения в имплантированных пленках при $\lambda > 1000$ нм и первой дозе имплантации может вызываться увеличением рассеяния света при сравнении размера формирующихся при имплантации включений с длиной волны падающего света. Так согласно данным просвечивающей электронной микроскопии [9] имплантация пленок полиэтилентерефталата малой дозой ионов магнитных металлов приводит к формированию не сферических, а вытянутых включений, а

при дозах больше $D > 10^{17} \text{ см}^{-2}$ формируется лабиринтоподобная структура с размерами включений до 1 мкм и более.

Для исходной пленки (рис. 3а и б кривые 1) в ультрафиолетовой области спектра независимо от стороны на которую падает свет наблюдается две слабо выраженные полосы отражения при $\lambda_1 = 247 \text{ нм}$ и $\lambda_2 = 307 \text{ нм}$, обусловленные особенностями исходной молекулярной структуры полимера. Деструкция приповерхностного слоя полимера при имплантации приводит к отсутствию этих полос в отражении имплантированной стороной (рис. 3), в то время как на спектральной зависимости отражения не имплантированной стороной эти полосы наблюдаются с несколько меньшей величиной коэффициента отражения. Релаксация напряжений в приповерхностной области пленки с неимплантированной стороны при имплантации приводит к сдвигу положения этих полос в коротковолновую область. Так при максимальной дозе имплантации положение полос смещается на $\Delta\lambda_1 = 2$ и $\Delta\lambda_2 = 3 \text{ нм}$. Отметим, что положение этих полос в разных пленках полиимида имплантированных разными ионами несколько отличается [5, 6], что может быть связано с разным структурным совершенством приповерхностного слоя пленки свормировавшегося в процессе синтеза. Кроме того, имплантация полиимида высокой дозой близких по массе ионов марганца [7] и радиационно-термическая обработка [10] приводят к увеличению величины коэффициента отражения при этих длинах волн, что свидетельствует о перестройке сформированной при синтезе метастабильной дефектной структуры приповерхностного слоя полимерной пленки и изменению величины и спектрального положения этих полос отражения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокодозная имплантация ионов Fe^+ в пленки полиимида приводит к уменьшению и трансформации спектральной зависимости пропускания, а также изменению величины и спектральных зависимостей отражения при падении света на имплантированную и не имплантированную поверхности пленки, что обусловлено появлением в приповерхностном модифицированном слое со стороны имплантации углеродных и железосодержащих включений. Интегральный коэффициент пропускания при имплантации уменьшается более чем в три раза, а интегральный коэффициент отражения имеет немонотонную зависимость показывая увеличение в 2,4 и 1,5 раза при дозе $D_1 = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и падении света на имплантированную и не имплантированную стороны соответственно и уменьшение до величины отражения исходной пленки независимо от стороны падения света при дозе $D_2 = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Обнаружено отсутствие характерных для исходной пленки полос отражения в ультрафиолетовой области при $\lambda_1 = 247 \text{ нм}$ и $\lambda_2 = 307 \text{ нм}$ и падении света на имплантированную поверхность и их присутствие и смещение в коротковолновую область на $\Delta\lambda_1 = 2$ и $\Delta\lambda_2 = 3 \text{ нм}$ при отражении не имплантированной стороной соответственно, обусловленное перестройкой надмолекулярной структуры полимера далеко за пределами пробега ионов вследствие релаксации приповерхностных напряжений в пленке при имплантации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Maier, S.A. Plasmonics: fundamentals and applications / S.A. Maier. – Berlin: Springer, 2007. – 223 p.
2. S.V.Gaponenko, S.V. Introduction to nanophotonics/ S.V. Gaponenko // Cambridge; New York: CambriFge University Press, 2010. 484 p.

3. В.Б. Оджаев, И.П.Козлов, В.Н. Попок, Д.В.Свиридов. Ионная имплантация полимеров Минск, 1998.
4. Optics of metal nanoparticles fabricated inorganic matrix by ion implantation / A.L. Stepanov, R.I. Khaibullin // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2004. – Vol. 7, № 2. – P. 108–125.
5. Оптические свойства плёнок полиимида имплантированных ионами серебра / Ю.А. Бумай, В.Ф. Валеев, Н.И. Долгих, М.Г. Лукашевич, Ф.А. Нажим, В.И. Нуждин, В.Б. Оджаев // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2010. – Т. 15, №4. – С.54–58.
6. Оптические характеристики пленок полиимида, имплантированных ионами никеля / Ю.А. Бумай, Н.И. Долгих, А.А. Харченко, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, Р.И. Хайбуллин, Ф.А. Нажим, М.Г. Лукашевич, В.Б. Оджаев // *ЖПС*. – 2014. – № 2. – С. 192–196.
7. Оптические свойства плёнок полиимида имплантированных высокой дозой ионов марганца. /А.С. Сорока, Ю.А. Бумай, В.И. Головчук, М.Г. Лукашевич, В.Б. Оджаев, Р.И. Хайбуллин // *Полимерные материалы и технологии*. – 2021. – № 3. – С. 48-54.
8. A. Mackova, P. Malinsky, R.Miksova, H.Pupikova, R.I. Khaibullin, P. Slepicka, A.Combitova, L.Kovacik, V. Svorcik, J. Matousek / *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 325 (2014) 89–96.
9. Lucashevich, M. G. Magnetoresistive Effect in PET Films with Iron Nanoparticles Synthesized by Ion Implantation / M. G. Lucashevich, V. N. Popok, V. S. Volobuev, A. A. Melnikov, R. I. Khaibullin, V. V. Bazarov, A. Wieck, V. B. Odzhaev // *The Open Applied Physics Journal*. – 2009. – Vol. 2. – P. 1–5.
10. Модификация оптических характеристик пленок полиимида радиационно-термической обработкой / Ю.А. Бумай, Д.И. Бринкевич, Н.И. Долгих, И.А. Карпович, А.А. Харченко, М.Г. Лукашевич, В.Б. Оджаев // *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. Фіз-мат. навук*. – 2013. – № 1. – С. 92–96.

НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОСТРУКТУРЫ, КВАНТОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ. НАНОЭЛЕКТРОНИКА. ПРИБОРЫ НА КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТАХ

ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ МОЗГА – ОБЪЕКТА ЭЛЕКТРОНИКИ

И. И. Абрамов
(Пленарный доклад)

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

В докладе проведен обзор работ автора, связанных с мозгом как объектом электроники. Рассмотрены вопросы: предложенная полная электронная интерпретация функционирования мозга и комплексный иерархический подход его исследования; сознание человека; перспективы и проблемы создания сверхразума; возможность искусственной реализации сознания; возможно ли понять психику животных; перспективы использования нанoeлектроники, наноматериалов и нанотехнологий в исследованиях и медицине мозга человека.

Key words: мозг; полная электронная интерпретация; комплексный подход; сознание человека; нанoeлектроника.

THEORY OF BRAIN FUNCTIONING AS AN OBJECT OF ELECTRONICS

I. I. Abramov
(Plenary Report)

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki str., 6,
220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: I. I. Abramov (nanodev@bsuir.edu.by)*

The report provides an overview of the author's works related to the brain as an object of electronics. The following issues are considered: the proposed full electronic interpretation of brain operation and a complex hierarchical approach to its research; human consciousness; prospects and problems of creating a superintelligence; the possibility of artificial realization of consciousness; is it possible to understand the psychology of animals was considered; prospects of nanoelectronics, nanomaterials and nanotechnologies in research and medicine of the human brain.

Key words: brain; full electronic interpretation; integrated approach; human consciousness; nanoelectronics.

ВВЕДЕНИЕ

Интерпретация мозга как объекта органической гибридной нанoeлектроники впервые прозвучала в ответе автора на вопрос о достижениях в области нанoeлек-

троники на 11-й Международной конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии», КрыМиКо'2001, Севастополь, 10–14 сентября 2001 г. Впоследствии в пленарных докладах на трех международных конференциях, монографиях [1, 2] и цикле статей [3–6] были описаны полная электронная интерпретация функционирования мозга и комплексный иерархический подход его исследования

В дальнейшем рассмотрены и другие важные вопросы связанные с отмеченными выше, а именно: сознание человека и «квалиа»; перспективы и проблемы создания сверхума; возможность искусственной реализации сознания и понимания психики животных, а также перспективы использования нанoeлектроники, наноматериалов и нанотехнологий в исследовании и медицине мозга человека.

ТЕОРИЯ

Рассмотрим сначала суть полной электронной интерпретации. В ее основе лежит гипотеза 1: считается, что доминирующее влияние на функционирование мозга оказывают электрические процессы. Предполагается, что обработка информации в мозге идет в основном на уровне электрических процессов. Химические процессы обеспечивают питание нейронных цепей мозга и их модификацию. Было показано, что *вся* нейронную цепь мозга можно рассматривать в качестве нелинейной электрической цепи первого типа. Следовательно, речь идет об органической гибридной электронике. Интегральная схема (ИС) – электрическая цепь второго типа – самый близкий аналог. В результате сравнительного анализа цепей I и II типов были установлены наиболее важные различия: 1) нейронная цепь I типа реализована на органических материалах, ИС – на неорганических; 2) в цепях I типа основной является ионная проводимость, в ИС – электронная и дырочная; 3) ключевыми активными элементами в нейронных цепях являются каналы (ионные каналы, ионные насосы и др.) с характеристическими размерами в нанометровом диапазоне. Поэтому речь идет об органической гибридной нанoeлектронике. В ИС основными активными элементами являются диоды и транзисторы. Подчеркну, что видов и разновидностей каналов существенно больше, чем диодов и транзисторов; 4) нейронная цепь характеризуется очень сложной топологией и вариацией свойств даже однотипных элементов (тела клеток, аксоны, дендриты, синапсы и др.). Самым существенным, однако, является то, что нейронные (электрические) цепи могут модифицироваться, т.е. обладают пластичностью.

Предложенная полная электронная интерпретация позволила рассмотреть, как приблизительно функционирует мозг [1–6]. Было выделено три типа режима работы мозга как набора электрических цепей первого типа: 1) при внешнем воздействии; 2) без внешнего воздействия (внутренний); 3) смешанный. При этом все конкретные режимы функционирования мозга, а именно: восприятие, воспоминание, мышление и другие психические функции, относятся к одному из выделенных типов. Любой специфический режим работы мозга является результатом прохождения сигналов по соответствующему набору нейронных цепей. Более того, интерпретация послужила основой для создания теории сознания человека [7–9] и квалиа [9]. Здесь акцентирую внимание лишь на ключевых моментах.

Суть теории удобно рассматривать на примере достаточно сложного режима функционирования мозга – осознанной обработки сенсорной информации. Согласно полной электронной интерпретации – это смешанный (третий тип) режим работы мозга. Строго говоря, при его анализе необходимо рассматривать всю систему: мозг – другие составляющие нервной системы – тело – окружающая среда. К сожалению, детальный

анализ явлений в такой системе невозможен, поэтому было проведено рассмотрение, в целом, на каждом из основных этапов процесса обработки информации.

Преобразования поступающей информации (сигналов) начинается сразу после попадания на рецепторы систем человека. После первичной обработки стимул (механический, оптический, тепловой, химический, электрический и другой), как правило, конвертируется в электрические сигналы. В дальнейшем они распространяются по нервной системе с постоянными преобразованиями из электрических в химические (например, в химических синапсах) сигналы, и наоборот. После поступления разобранной информации в мозг необходима ее реконструкция в нем же.

В статье [9] в качестве примера был детально рассмотрен случай, когда человек идет по улице. Обычно все происходит на подсознательном уровне (работает автоматическая система). Сигналы, проходящие по объединенной коалиции нейронов прогнозирования [9], и есть планирование. Далее происходит инициация действия и передача сигналов из мозга соответствующим системам для исполнения. Самое интересное происходит в другом случае. Предположим, что коалиция нейронов, хотя бы одной из сенсорных систем, сигнализирует об опасности. В данной ситуации происходит повышение активации и превышение порога осознания. При этом энергетический поток, проходящий по выделенной объединенной коалиции нейронов, автор считает осознанием [7, 9]. Отмечалось [9], что так как сознание является системным свойством прежде всего мозга человека, на процесс сознания в рассматриваемом случае может влиять не только ствол, кора, но и структуры, ответственные за эмоции, речь и др. Важно также то, что коалиция нейронов осознания может не совпадать с коалицией прогнозирования, так как происходит при измененной активации. Таким образом, был сделан вывод [9]: осознание человека – главный доминирующий процесс энергетической реконструкции в соответствующей коалиции нейронов в оптимальном диапазоне активации бодрствующего состояния человека.

Несмотря на большое разнообразие возможных вариантов, при обработке информации в мозге общей и главной закономерностью являются преобразования сигналов и энергетические реконструкции [9]. На этой методологической основе проанализирована связанная с сознанием проблема «квалиа», т.е. чувственных переживаний человека [9]. С этой целью был в деталях рассмотрен ставший классическим пример ощущения «красного».

Созданная теория функционирования мозга может быть отнесена к монистической материалистической теории сознания эмерджентного типа [7, 9, 10].

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД

Принципиально важным является вопрос об уровне интеграции М мозга человека как объекта электроники. Традиционно в микро- и нанoeлектронике оценка проводится по числу активных элементов. Такими в мозге человека являются каналы (ионные каналы, ионные наносы и др.), которых гораздо больше, чем нейронов. По грубой оценке автора М лежит в диапазоне $10^{17} \dots 10^{21}$. Потребляемая мозгом с отмеченным уровнем интеграции мощность всего около 20 Вт дополнительно свидетельствует в пользу того, что мы имеем дело именно с нанoeлектроникой. В статье [9] было показано, что характер обработки информации в мозге и природы жизни общий – аналого-цифровой. Как анализировать мозг, как устройство аналого-цифровой электроники, такого фантастического уровня интеграции?

Полная электронная интерпретация функционирования мозга послужила базой предложенного комплексного иерархического подхода его исследования. Подход основан на многоуровневом моделировании в сочетании с экспериментальными методами [1, 2, 5, 10–12], и подобен используемому в твердотельной микро- и нано-электронике [13]. Для его разработки потребовалось принять еще две гипотезы: о достаточности квантовой механики (гипотеза 2) и о том, что описание с ее помощью относится к труднорешаемым задачам класса NP (гипотеза 3). Поэтому для реализации подхода необходимы приближения, причем серьезные. Основные идеи подхода в следующем: 1) Согласно полной электронной интерпретации мозг можно рассматривать как набор нелинейных электрических цепей, а, следовательно, для его исследования могут использоваться, как и для ИС, принципы многоуровневого моделирования; 2) Анализ проблемы показывает, что моделирование мозга должно быть иерархическим в целом, и, в частности, т.е. в рамках одного уровня целесообразно применять иерархию моделей. При этом необходимо использовать самые различные методы и оборудование. Так как разбиение на уровни не может быть однозначным вследствие гипотезы 3, в работах [1, 2, 5] была описана одна из возможных схем реализации подхода. Для этих целей предложено использовать хорошо известное в нейробиологии разбиение на уровни организации нервной системы.

Осторожная оценка, проведенная в [1, 2, 5], показывает, что разработанный комплексный иерархический подход исследования мозга, в частности предложенная схема реализации подхода, даст положительные результаты при моделировании различных психических функций, включая мыслительную деятельность.

ДРУГИЕ ВОПРОСЫ

На предложенной методологической основе был рассмотрен ряд важных вопросов. Рассмотрим их.

Перспективы и проблемы создания сверхразума были проанализированы в статьях [11, 12, 14, 15]. Было выделено три направления создания сверхразума: 1) материалистическое; 2) идеалистическое и 3) гибридное. Было показано, что если и будут созданы компактные системы сверхразума, то, скорее всего, это произойдет в рамках гибридного направления.

Детально пессимистические и оптимистические прогнозы развития событий были рассмотрены в [15]. Основные выводы приведены в [11, 12], а именно: 1) так как практически невозможно предсказать поведение сверхразума, особое внимание необходимо уделить методам контроля над ним. К сожалению, уничтожение человечества сверхразумом не является невероятным сценарием развития событий. В связи с этим, перспективу, по-видимому, представит использование целого комплекса, иерархии методов контроля сверхразума, вплоть до его уничтожения; 2) особое беспокойство вызывает использование искусственного интеллекта в различных системах вооружений; 3) наивно полагать, что сверхразум, если он будет создан, не будет допускать ошибок. Это может происходить вследствие отсутствия у него, хотя бы иногда, полных исходных данных. И тем не менее, создание сверхразума будет величайшим достижением человечества, так как поможет решить ряд серьезных проблем, в частности, освоения Вселенной, разработки методов лечения некоторых пока непобежденных болезней человека и др.

Возможности искусственной реализации сознания и понимания психики животных были проанализированы в статьях [16, 17]. В результате были сформированы еще две

гипотезы о возможностях искусственной реализации сознания (гипотеза 4) и понимания психики животных (гипотеза 5), но приближенно, т.е. не в полном объеме.

Учитывая описанные интерпретации мозга как объекта органической гибридной наноэлектроники и комплексный иерархический подход его исследования, особую перспективу представляет масштабное применение достижений наноэлектроники, наноматериалов и нанотехнологий (нанонаук в целом) для исследования и лечения мозга человека. Этот вопрос подробно рассматривался в пленарном докладе автора на 25-й Международной конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии», КрыМиКо'2015, Севастополь, 6–12 сентября 2015г. в дальнейшем опубликованном в статье [10]. Выделю лишь основные моменты.

Предложенная интерпретация позволила связать психические заболевания с отклонением функционирования электрических (нейронных) цепей мозга от нормальных режимов работы. Отклонения могут быть вызваны следующими основными факторами и их совместным влиянием [10]: 1) связанные с разрушением цепей; 2) вызванные неправильными связями функционирующих цепей; 3) определенные изменением конструктивно-технологических и электрофизических параметров цепей, включая биохимические процессы в них. Отмечу, что индивидуальность нейронных цепей фактически и является предопределяющей материальной основой субъективности [10], а следовательно, и психических заболеваний.

Показано, что важным направлением при лечении психических заболеваний и исследовании мозга может стать использование различных достижений в области наноэлектроники, наноматериалов, нанотехнологий (нанонаук в целом).

Были выделены основные задачи, которые могут решаться с применением этих достижений, а именно [10]: 1) исследование; 2) лечение; 3) диагностика; 4) мониторинг; 5) контроль нейронных цепей и других составляющих мозга. Следовательно, стратегическим направлениями должны стать разработки новых инструментария и методов лечения, так как для них в настоящее время характерен общий недостаток – грубость [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В докладе приведен обзор работ автора, связанных с мозгом человека как объектом электроники, в частности органической гибридной наноэлектроники. На этой основе предложена достаточно адекватная теория сознания человека и квалиа. Был выделен главный принцип функционирования мозга – преобразований сигналов и энергетических реконструкций. Описан комплексный иерархический подход в сочетании с экспериментальными методами исследования мозга. На разработанной методологической основе рассмотрены также следующие важные вопросы: перспективы и проблемы созданий сверхразума; возможность искусственной реализации сознания и понимания психики животных; перспективы использования наноэлектроники, наноматериалов и нанотехнологий в исследовании и медицине мозга человека.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю признательность моей ученице Н. В. Коломейцевой за подготовку рукописи работы к печати.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Абрамов, И. И. Мозг как объект электроники / И.И. Абрамов – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 80 с.
2. Abramov, I. I. Brain as an Object of Electronics / I. I. Abramov – LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany, 2013. – 76 p.
3. Абрамов, И. И. Мозг – объект органической гибридной наноэлектроники, или взгляд со стороны. Часть I / И.И. Абрамов // Нано- и микросистемная техника. – 2013. № 1. – С. 52–54.
4. Абрамов, И. И. Мозг – объект органической гибридной наноэлектроники, или взгляд со стороны. Часть II / И.И. Абрамов // Нано- и микросистемная техника. – 2013. – № 3. – С. 45–53.
5. Абрамов, И. И. Мозг – объект органической гибридной наноэлектроники, или взгляд со стороны. Часть III / И.И. Абрамов // Нано- и микросистемная техника. – 2013. – № 5. – С. 45–54.
6. Абрамов, И. И. Мозг – объект органической гибридной наноэлектроники, или взгляд со стороны. Часть IV / И.И. Абрамов // Нано- и микросистемная техника. – 2013. – № 6. – С. 49–53.
7. Абрамов, И. И. Сознание человека, или возможности электроники. Часть I / И.И. Абрамов // Нано- и микросистемная техника. – 2018. – Т. 20, № 5. – С. 308–320.
8. Абрамов, И. И. Сознание человека, или возможности электроники. Часть II / И.И. Абрамов // Нано- и микросистемная техника. – 2018. – Т. 20, № 6. – С. 368–384.
9. Абрамов, И. И. Сознание человека, или возможности электроники. Часть III / И.И. Абрамов // Нано- и микросистемная техника. – 2019. – Т. 21, № 9. – С. 555–574.
10. Абрамов, И. И. Перспективы использования наноэлектроники, наноматериалов и нанотехнологий в исследовании и медицине мозга человека / И.И. Абрамов // Нано- и микросистемная техника. – 2016. – Т. 18, № 1. – С. 49–64.
11. Abramov, I. I. Artificial intelligence will never completely replace humans / I. I. Abramov // Russian Microelectronics. – 2022. – V. 51, N 6. – P. 376–386.
12. Абрамов, И. И. Искусственный интеллект никогда не заменит полностью человека / И.И. Абрамов // Микроэлектроника. – 2023. – Т. 52, № 1. – С. 20–31.
13. Абрамов, И.И. Основы моделирования элементов микро- и наноэлектроники / И.И. Абрамов – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016. – 444 с.
14. Абрамов И. И. Перспективы и проблемы создания сверхума. Часть I / И.И. Абрамов // Нано- и микросистемная техника. – 2020. – Т. 22, № 1. – С. 46–56.
15. Абрамов И. И. Перспективы и проблемы создания сверхума. Часть II / И.И. Абрамов // Нано- и микросистемная техника. – 2020. – Т. 22, № 2. – С. 112–120.
16. Абрамов, И. И. Возможна ли искусственная реализация сознания? / И.И. Абрамов // Нано- и микросистемная техника. – 2023. – Т. 25, № 1. – С. 42–48.
17. Абрамов, И. И. Проблемы аналогий и нейровизуализации в исследовании психики животных / И.И. Абрамов // Нано- и микросистемная техника. – 2024. – Т. 26, № 1. – С. 52–56.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, ЛЕГИРОВАНИЯ И ОЧИСТКИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ, КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ НАНО- И СПИНЭЛЕКТРОНИКИ

В. Ю. Долматов¹

Н. М. Лапчук², Д. В. Руденко¹, А. Н. Олешкевич², М. А. Блинова^{1,3}

(Пленарный доклад)

¹⁾ ФГУП «СКТБ «Технолог», Советский пр., 33а, 192076 Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: diamondcentre@mail.ru

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

³⁾ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 24-26/49 лит. А, 190013 Санкт-Петербург, Россия

О возможности применения детонационных наноалмазов (ДНА) в электронике. Перспективы формирования на основе наноалмаза полупроводниковых приборов и их конкурентоспособность по ряду энергетических и частотных параметров определяют-ся возможностью получения легированного материала *n*- и *p*-типов проводимости.

Key words: детонационные наноалмазы; легирование; азот; бор; фосфор; нано-электроника; спинэлектроника.

SYNTHESIS, DOPING AND PURIFICATION OF DETONATION NANODIAMONDS AS A PROMISING MATERIAL FOR NANO- AND SPIN-ELECTRONICS

V. Yu. Dolmatov¹,

N. M. Lapchuk², D. V. Rudenko¹, A. N. Oleshkevich², M. A. Blinova^{1,3}

(Plenary Report)

¹⁾ FSUE «SCTB «Technolog», Sovetsky pr., 33a, 192076 Saint-Petersburg, Russia

²⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

³⁾ SPSIT, Saint-Petersburg State Institute of Technology, Moskovskiy pr., 24-26/49 lit. A,
190013 Saint-Petersburg, Russia

Corresponding author: V. Yu. Dolmatov (diamondcentre@mail.ru)

On the possibility of using detonation nanodiamonds (DND) in electronics. Prospects for the formation of semiconductor devices based on nanodiamond and their competitive-ness in a number of energy and frequency parameters are determined by the possibility of obtaining doped material of *n*- and *p*-type conductivity.

Key words: detonation nanodiamonds; alloying; nitrogen; boron; phosphorus; nanoelectron-ics; spin electronics.

ВВЕДЕНИЕ

ДНА образуются при взрыве мощных полинитроароматических взрывчатых ве-ществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде в ка-мере сохранения [1]. При введении в состав ВВ гетероатомов в виде I элементов (бор, кремний) или солей (органических или неорганических) происходит их внедре-

ние в узлы кристаллической решетки наноалмазов. При этом электрофизические, оптические, магнитные и теплофизические свойства ДНА значительно меняются, появляется возможность получения легированного наноалмаза *n*- и *p*-типов проводимости.

Введение атомов и гетероатомов наноалмаза в (НА) является важной задачей с точки зрения и фундаментального изучения, и практического применения. Оптически активные центры, такие как NV, SiV имеют большой потенциал в разных сферах применений, например, в квантовой информатике, спинтронике, био-изображении. С уменьшением размера кристалла до наноразмера влияние разных структурных дефектов, таких как поверхность, двойникование, примесные центры, проявляется сильнее и до определенной степени невозможно осуществить их контроль в нанокристалле [2].

Базовый набор легирующих гетероатомов для алмаза ограничен бором (0,37 эВ) в качестве акцептора, фосфором (0,58 эВ) и азотом (1,7 эВ) в качестве доноров. При комнатной температуре данные глубокие примеси имеют достаточно низкую степень ионизации, что определяет ограничение количества свободных носителей заряда. Единственно возможный технологический способ увеличить их количество – создание сильнолегированного материала, что обеспечивает уменьшение энергетического зазора между зоной залегания примеси и потолком валентной зоны (материал *p*-типа) или дном зоны проводимости (материал *n*-типа). Если для типичного уровня легирования бором (менее 10^{17} см^{-3}) энергия активации составляет 370 мэВ (степень ионизации 0,2%), то при концентрации примеси 10^{20} см^{-3} энергия активации имеет фактически нулевое значение, но при этом катастрофически падает подвижность носителей заряда. Резкое снижение подвижности дырок с $3800 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ($N \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$) до $100 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ происходит уже при концентрации примеси более 10^{19} см^{-3} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Азот является самой интересующей исследователей примесью в НА, и, естественно, в ДНА за счет его потенциальных применений [3]. Много исследований проведены с целью осуществления контролируемого легирования азотом именно кристаллита НА. Оказывается, что изменением состава среды синтеза можно изменять содержание азота в ДНА. Так, в работе [4] доказываемая возможность увеличить содержание азота внутри ДНА с использованием исходных материалов-предшественников с большим содержанием азота.

В работе [5] показано, что содержание азота в частицах ДНА можно изменить через правильный выбор углеродных материалов, взрывчатых предшественников и условий синтеза (сухого или мокрого). Установлено, что азот может существовать в ДНА в sp^3 или sp^3/sp^2 -конфигурациях в зависимости от метода охлаждения детонационных продуктов. Сухой синтез приводит к включению азота в оболочку графитоподобную за счет диффузии азота на поверхность и большего времени охлаждения.

Прямой синтез частиц НА, легированных бором, на основе обработки при высоких давлениях и температуре органоборсодержащего соединения $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{B}_2$, приведен в работе [6]. При давлении 8–9 ГПа, начиная с температуры 1550 К, наблюдается формирование кристаллита алмаза, размер которого, оцененный по формуле Селякова-Шеррера, увеличивается с ростом температуры обработки: от 6 нм при температуре 1550 К до 200–300 нм при температуре 1950 К. Спектры КРС исследуемых НА показали существование атомов бора, замещающих углерод в узлах кристаллической ре-

шетки алмаза, с высокой однородностью. Авторы утверждают, что ключевым вопросом для прямого синтеза легированного НА является использование однокомпонентного органического соединения, содержащего sp^3 -углерод и легирующие примеси.

На рисунке 1 показаны СЭМ-изображения нелегированного и легированных порошков ДНА, полученные при одинаковых условиях в ФГУП «СКТБ «Технолог»».

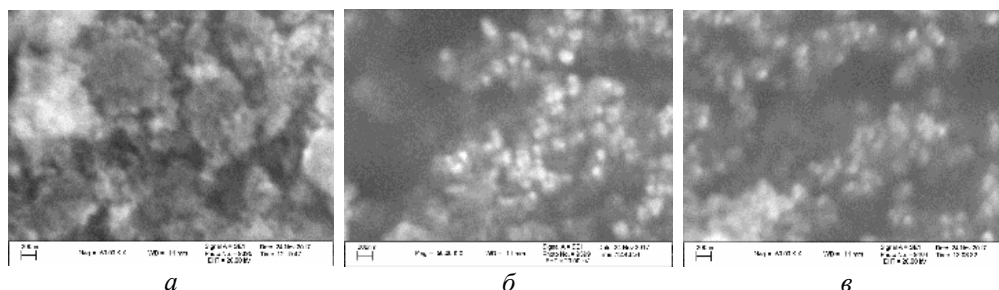


Рис. 1. СЭМ изображения агрегированной структуры порошков ДНА:
а, б, в – различия в структуре образцов, объяснение происхождения которых
указано в тексте статьи

Из рисунка 1 видно различие в агрегированной структуре этих образцов. Частицы агломератов в нелегированных порошках ДНА (а) являются более крупными и неоднородными по сравнению с легированными фосфором (б) и бором (в) порошками ДНА.

О ВОЗМОЖНОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ

На рисунке 2 показано, что в спектрах ЭПР легированных бором (а) и фосфором (б) порошков ДНА появляются новые, по сравнению с нелегированным образцом линии, природа которых обусловлена введением в нанокристалл соответствующей примеси, и требуют дальнейших исследований. Поскольку новые линии представляют собой сверхтонкую структуру, различающуюся по типу введенной в наноалмаз примеси, можно предположить разный механизм вхождения атомов бора и фосфора в матрицу ДНА [7].

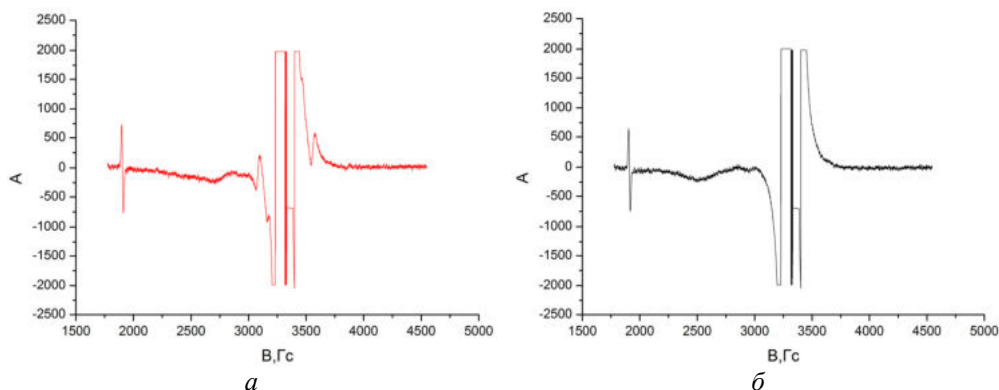


Рис. 2. Спектры ЭПР ДНА, легированных атомами: а – бора; б – фосфора

Исследовались зависимости основных параметров спектров ЭПР от концентрации элементоорганических примесей бора (*а*) и фосфора (*б*) в заряде ВВ. Так на рисунке. 3 показана зависимость нормированной на амплитуду эталонного образца (рубина) амплитуды сигнала ЭПР легированных примесями ДНА от концентрации элементоорганических примесей бора (*а*) и фосфора (*б*) в заряде ВВ. Обнаружено, что легирование гетероатомами приводит к сужению ширины линии ЭПР в образцах ДНА по сравнению с шириной линии сигнала ЭПР в нелегированном образце, равной $0,89 \pm 0,005$ мТл. Так в легированных бором образцах ширина линии менялась в пределах $(0,66-0,75) \pm 0,005$ мТл; в легированных фосфором образцах – $(0,7-0,80) \pm 0,005$ мТл.

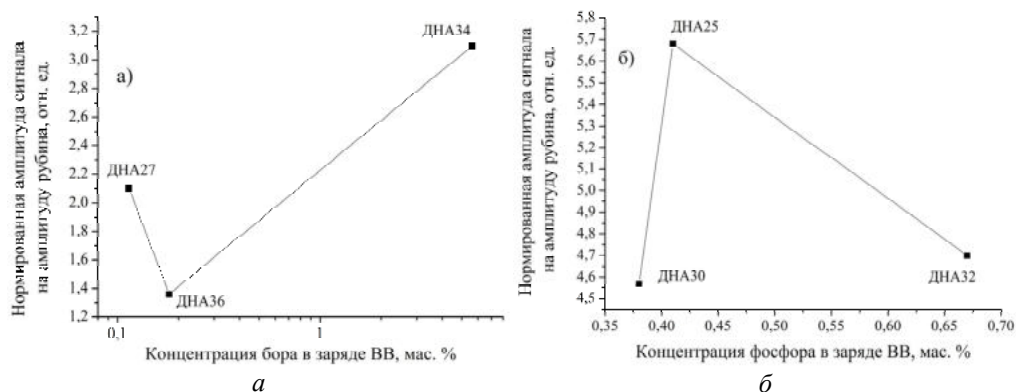


Рис. 3. Зависимость нормированной на амплитуду эталонного образца (рубина) амплитуды сигнала ЭПР легированных примесями ДНА от концентрации в заряде ВВ элементоорганических примесей: *а* – бора; *б* – фосфора

Проведенные эксперименты показали возможность легирования атомами бора и фосфора кристаллитов алмаза в процессе синтеза ударно-волновым методом. При этом спектроскопия ЭПР может быть использована для диагностики эффективности изменения числа не скомпенсированных спинов электронов после введения легирующей примеси в ДНА и установления оптимальных режимов их легирования.

Важно отметить, что, несмотря на наличие в литературе несколько достаточных верных результатов по легированию примесей в наноалмаз, остается совокупность вопросов, нуждающихся в подробных исследованиях. Неясность механизмов вхождения гетероатомов в кристаллит наноалмаза не позволяет управлять конечным результатом и испытывать другие примеси. Вопрос о легировании обоснованных в электронике примесей, таких как бор, фосфор в кристаллит ДНА в процессе его синтеза остается пока открытым.

О ВОЗМОЖНОМ УПРАВЛЕНИИ СПИНОВОЙ СИСТЕМОЙ ДНА И СОЗДАНИИ ПРОВОДЯЩИХ СТРУКТУР

Недавно появилась новая отрасль физики и нанотехнологий, называемая магнитоэлектроникой, спинтроникой или спиновой электроникой, которая стремится одновременно использовать как заряд, так и спин электронов в одном и том же устройстве. Одна из ее задач – объединить обработку и хранение данных в одних и тех же базовых строительных блоках интегральных схем, но более широкой целью является

разработка новой функциональности, которая не существует отдельно в полупроводнике.

Для ДНА характерна высокая концентрация не скомпенсированных спинов электронов (до 10^{20} спинов/г), которые хаотически расположены в порошке. Чтобы сделать максимально возможной одномерно направленную ориентацию спиновой системы ДНА вдоль магнитного поляризирующего поля, используя ЭПР условия, образец многократно сканировался в резонансных условиях с последующим оставлением вне резонансных условий. На рисунке 4 показаны изменения амплитуды сигнала эталона рубина (*а*) и частоты резонанса (*б*) в процессе многократных сканирований в резонансных условиях и соответствующие спектры ЭПР и дисперсия магнитной восприимчивости для начальной (*в*) и конечной (*г*) точек эксперимента с образцом ДНА [8].

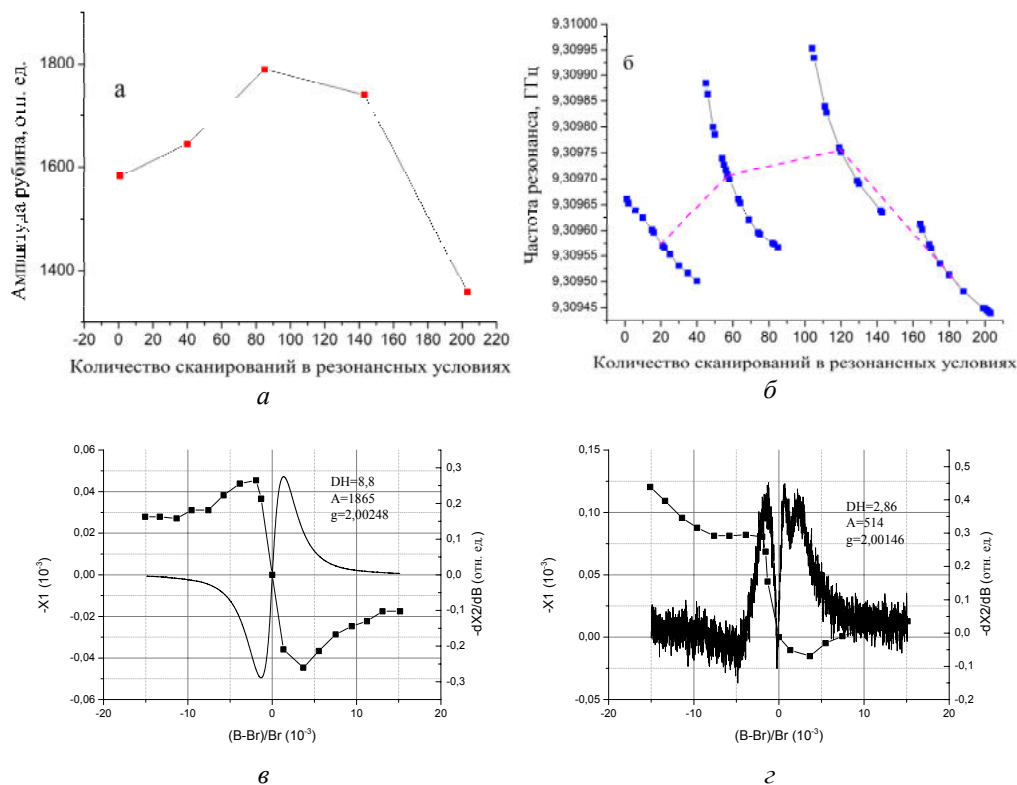


Рис. 4. Изменение амплитуды сигнала эталона рубина (*а*) и частоты резонанса (*б*) в процессе многократных сканирований в резонансных условиях и спектры ЭПР в начальной (*в*) и конечной (*г*) точках эксперимента

В результате такой процедуры измерения, при наблюдении необычного уменьшения амплитуды сигнала рубина и частоты резонанса (на рисунке отмечена корреляция в изменении двух этих величин с процессом измерения), регистрируется другой сигнал, отличающийся от исходного сигнала. Форма нового сигнала свидетельствует о возможном формировании высокопроводящих структур в ДНА под воздействием СВЧ и поляризирующего магнитного поля. Упорядоченные в резонансных условиях

такие структуры разрушаются при изменении ориентации образца в магнитном поле и восстанавливается исходный сигнал ЭПР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты работы могут быть использованы при разработке приборов спинтроники на основе детонационных наноалмазов, не скомпенсированные электронные спины в которых упорядочены в магнитном поляризующем и СВЧ полях, что приводит к резкому увеличению электропроводности в порошках ДНА.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Долматов В. Ю. Озерин А. Н., Кулакова И. И., Бочечка А. А., Лапчук Н. М., Мюллымаки В., Веханен А. Новые аспекты теории и практики синтеза, свойств и применения детонационных наноалмазов // Успехи химии. – 2020. – Т. 89, № 1. – С. 1428–1462.
2. A Study of Defects and Impurities in Doped Detonation Nanodiamonds by EPR, Raman Scattering, and XRD Methods / V. Yu. Dolmatov, N. M. Lapchuk, T. M. Lapchuk, B. T. T. Nguyen, V. Myllymaki, A. Vehanen, and R. Yu. Yakovlev // Journal of Supperhard Materials. – 2016. – Vol. 38, № 4. – P. 3–16.
3. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond / M. W. Doherty [et al.] // Physics Reports. – 2013. – Vol. 528, № 1. – P. 1–45.
4. Долматов В.Ю., Мюллымаки В., Веханен А., Дорозов А.О., Киселев М.Н. Зависимость выхода детонационных наноалмазов от параметров детонационного процесса // Сверхтвердые материалы. 2019. № 5. С. 84–89.
5. Shenderova, O. A. Nitrogen Control in Nanodiamond Produced by Detonation Shock-Wave-Assisted Synthesis/ Shenderova, O. A.; Vlasov, I. I.; Turner, S.; Tendeloo, G. V.; Orlinskii, S. B.; Shiryayev, A. A.; Khomich, A. A.; Sulyanov, S. N.; Jelezko, F.; Wrachtrup, J.// J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115, № 29. – P. 14014–14024.
6. High Pressure Synthesis of Boron-Doped Ultrasmall Diamonds from an Organic Compound / E. Ekimov [et al.] // Adv. Mater. – 2015. – Vol. 27, № 37. – P. 5518–5522.
7. Нгуен, Т. Т. Б. Электронный парамагнитный резонанс и рентгеновская дифракция легированных примесными атомами бора и фосфора наноалмазов / Т. Т. Б. Нгуен, В. Ю. Долматов, Н. М. Лапчук, В. И. Шиманский // ЖПС. – 2017. – Т. 84, № 5. – С. 720–725.
8. Нгуен, Т. Т. Б. Особенности свойств порошков детонационного наноалмаза в условиях электронного парамагнитного резонанса / Т. Т. Б. Нгуен, В. Ю. Долматов, Н. М. Лапчук // ЖПС. – 2017. – Т. 84, № 6. – С. 920–926.

TEMPERATURE DEPENDENT PARAMETERS OF SINGLE WALLED CARBON NANOTUBES/Si HETEROJUNCTIONS

L. A. Dronina¹, N. G. Kovalchuk¹, E. V. Lutsenko²,
A. V. Danilchuk², S. L. Prischepa¹

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

²⁾ Stepanov Institute of Physics of NAS Belarus, Independence Avenue 68, 220072 Minsk, Belarus
Corresponding author: L. A. Dronina (lizadronina@yandex.by)

In this study, the forward bias I - V characteristics of SWCNT/ n -Si heterojunctions were studied in the wide temperature range of 20–315 K in order to get detailed information on the barrier heights distribution (ϕ_B). Schottky barrier height (SBH) and η , values and their dependencies on temperature were obtained by using Cheung-Cheung method, considering the presence of the interface native oxide layer. In order to explain the origin of anomalous temperature behavior of SBH and η , the temperature dependent barrier inhomogeneities were evaluated assuming the Gaussian distributions of the SBH.

Key words: single wall carbon nanotube thin film; floating catalyst chemical vapor deposition; Schottky barrier height; barrier inhomogeneity; photodetector.

INTRODUCTION

Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) are the subject of intense research activities due to their outstanding physical and chemical properties, such as ultrahigh carrier mobility, diameter-dependent bandgaps, ultrabroad spectral absorption, large specific surface area, and good chemical stability [1]. In addition, SWCNT arrays and films are of great interest for applications such as a transparent conductive contact in photodetectors due to the facile process, controlled optical absorption and good device reliability [2–3].

At the same time, the efficiency of such a photodetector depends largely on the quality of the contact between SWNTs and the substrate material. I - V measurements are an efficient way for evaluating the quality of contacts and for the extraction of fundamental parameters such as the Schottky barrier height (SBH), ideality factor η and the series resistance R_s . Also, it is well known that the electrical measurements performed only at room temperature does not give detailed information about the nature of barrier at metal/semiconductor interface. In this regard, it becomes important to carry out measurements over a wide range of temperatures T , down to cryogenic ones.

To date, most research activity has been dealing with SWNT/Si junctions at room temperature, while few detailed studies have been focused on the transport properties of the SWNT-based SB diodes under wide range of temperatures. Because of this, there is a lack of data describing the behavior of the SBH and η as a function of temperature for SWCT/Si SB.

MATERIALS AND METHODS

The SWCNT films were deposited *directly* on the Si substrate by floating catalyst chemical vapor deposition (FCCVD) using argon (99.99 % purity) as a carrier gas and ferrocene ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, 98 % purity) and ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.8 % purity) as the hydrocarbon and catalytic sources at 1050 °C [3]. After the deposition was completed, a drop of ethanol was dropped on the samples and the photodetector was thermally annealed in vac-

uum (10^{-3} Pa) at 400 °C for 3 h to form a good contact between the SWCNT film and Si. The area of the heterojunction A formed was $A = 0.087 \text{ cm}^2$. More details about samples fabrication and characterization can be found elsewhere [3].

The micro-morphology of SWCNT film was characterized at room temperature under ambient conditions using a scanning laser confocal micro-Raman spectrometer, Confotec NR 500 equipped with 473 nm excitation wavelength and diffraction grating 600 lines/mm. Several maps at various positions were collected in a point-by-point mode with a scanning area of $48 \mu\text{m} \times 48 \mu\text{m}$ with $1.6 \mu\text{m}$ steps, including about 900 spectra for each map on the sample (Figure 1a,b). Subsequently, each spectrum in the maps was fitted by a set of Lorentzian line shapes and the information on the main Raman peaks position, intensity, and widths (full width at half maximum) were collected for subsequent statistical analysis.

Figure 1, *a* shows statistical evolution of the full width at half maxima (FWHM_{G^+}) of the G^+ mode as a function of the G^+ position. The deviation from the mean G^+ frequencies values and its FWHM (see figure 1, *a*, *b*) vary significantly within the same region, indicating the presence of inhomogeneity in the film properties, such as built-in strain or nonzero initial doping due to the ambient atmosphere. The variations in all of these parameters across the surface of the film samples lead to the formation of clusters, as shown in the FWHM_{G^+} vs G^+ frequency plots (Figure 1a, where each point represents a single measurement). Within each cluster, the standard deviations from the mean values of the G^+ mode frequency and FWHM_{G^+} constitute on average 2.5 and 6.2 cm^{-1} , respectively.

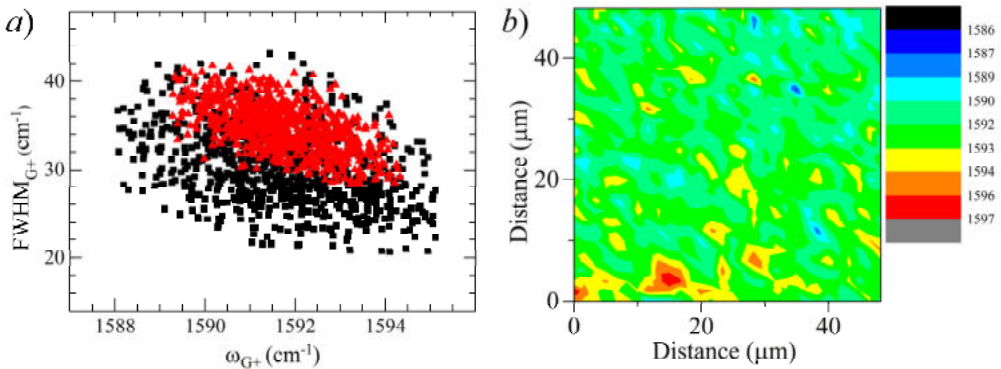


Fig. 1. *a* – Correlation between the FWHM of the G^+ and its position obtained from Raman mapping measured at various positions of SWCNT film; *b* – a point-by-point Raman map displaying the variation of the G^+ peak position as a function of coordinates on the surface of the SWCNT film sample

The I - V measurements in the wide range of temperature 20–315 K and voltage range of $-3 \text{ V} \dots +3 \text{ V}$ (10 mV steps) were performed using a Keithley 2602A source-meter and a temperature-controlled cryogenic probe station at the pressure under the dark. Semilogarithmic plot of the forward biased J - V characteristics of the SWCNT/Si heterojunction measured from 20 to 315 K are shown in Figure 2, *a*. The experimental forward biased J - V - T curves at low voltages were analyzed at each temperature within the Cheung-Cheung method, considering the presence of the interface native oxide layer [4] to determine the Schottky diode parameters. In this case, the forward biased J - V characteristic can be expressed according to the following expression,

$$J = A^* T^2 e^{-\sqrt{\chi}\delta} e^{\frac{\phi_B}{kT}} \left[e^{\frac{q(V-IR_S)}{\eta kT}} - 1 \right], \quad (1)$$

where A^* is the Richardson constant ($\approx 112 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$ for n -Si), k is the Boltzmann constant, q is an elementary charge, χ (in eV) is the mean tunneling barrier height and δ (in Å) is the interface oxide thickness which was assumed to be 2–3 nm. For $V - IR_S \gg \eta kT / q$ Eq. (1) provides

$$\frac{dV}{d(\ln J)} = R_S A J + \frac{\eta kT}{q}. \quad (2)$$

From Eq.(2) it follows that the derivative $dV / d(\ln J)$ should be directly proportional to the current density J . From the fitting procedure the R_S and the η values are obtained. Employing the estimated from Eq. (2) the η values, the SBH (ϕ_B) and again the R_S can be deduced by an additional Cheung's equation, defined as [4]:

$$H(J) \equiv V - \frac{\eta kT}{q} \ln \left(\frac{J}{A^* T^2 e^{-\sqrt{\chi}\delta}} \right) = R_S A J + \eta \phi_B. \quad (3)$$

Obviously, plot $H(J)$ also obeys a straight linear relationship.

RESULTS AND DISCUSSION

The Schottky diode parameters (ϕ_B, η) were calculated for the region where the change of $\frac{dV}{d(\ln J)}$ is linear, using equations (2, 3) for the different temperatures and the results are graphically shown in Figure 2, *b*.

The analysis of the measured temperature-dependent J - V - T characteristics of the heterojunctions by using the thermionic emission theory reveals a decrease in the zero-bias SBH and an increase in the η with the decrease of the temperature (insert in Fig. 2, *b* where η_0 and T_0 was calculated as 0.49 and 500 K respectively). Such temperature dependencies of both η and SBH have already been reported in several studies, in which the aforementioned unusual temperature dependence in the heterojunction characteristics indicate that spatial inhomogeneities are effective at the heterojunction interface [5, 6].

The most complete explanation for spatial inhomogeneity of the barrier height in Schottky contacts was proposed by Werner and Güttler [5] by assuming the Gaussian distribution of the barrier amplitude with a mean value ϕ_{Bm} and standard deviation from the mean σ_B . As per this method, the Gaussian distribution expression of the barrier heights with a mean value of ϕ_{Bm} and standard deviation σ_B has the form

$$P(\phi_B) = \frac{1}{\sigma_B \sqrt{2\pi}} e^{-\left[\frac{(\phi_B - \phi_{Bm})^2}{2\sigma_B^2} \right]}, \quad (4)$$

where ϕ_{Bm} and σ_B , can be used to model the inhomogeneities and, for thermionic current, leads to an apparent barrier height being lower than the mean barrier height [7].

$$\varphi_{ap} = \varphi_{Bm} - \frac{q\sigma_B^2}{2kT} + kT \ln \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\varphi_{Bm}}{\sqrt{2}\sigma_B} \right) \right] - kT \ln \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\varphi_{Bm} - \frac{\sigma_B^2}{kT}}{\sqrt{2}\sigma_B} \right) \right]. \quad (5)$$

The plot of φ_B versus $q/2kT$ of studied heterojunction is shown in Figure 3, *a*. From figure 3, *a*, the presence of three different linear fits indicates that there are effective three-fold Gaussian distribution barrier heights. From the fitting procedure, the φ_{Bm} values and their corresponding σ_B were obtained for each temperature region.

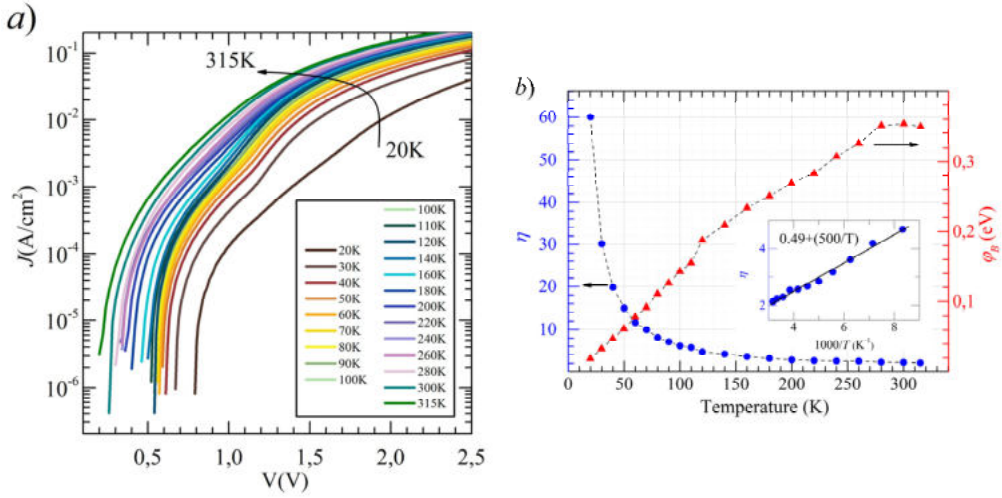


Fig. 2. *a* – Forward biased J - V characteristics of the SWCNT/Si junction under dark conditions measured in the T range of 20–315 K; *b* – Ideality factor (circles, left Y-axis) and SBH (triangles, right Y-axis) as a function of T obtained using Cheung's method. Insert demonstrate η as a function of $1000/T$ characteristics of SWCNT/Si junction

To obtain more accurate values, the conventional activation energy equation can be modified under the assumption of Gaussian distribution of barrier heights, as follows:

$$\ln \left(\frac{J_0}{T^2} \right) - \left(\frac{q^2 \sigma_B^2}{2k^2 T^2} \right) = \ln (A_{\text{eff}}^*) - \frac{q\varphi_B}{kT}. \quad (6)$$

The linear fitting procedure of the forward J - V characteristics was applied to extrapolate the current density J_0 .

The modified Richardson plot of $\ln \left(\frac{J_0}{T^2} \right) - \left(\frac{q^2 \sigma_s^2}{2k^2 T^2} \right)$ versus q/kT for the SWCNT SBD is shown in Figure 3b. From the fitting procedure the values of φ_{Bm} and effective Richardson constant (A_{eff}^*) were extracted. It should be noted that in the calculations of the effective Richardson constant (A_{eff}^*) the full contact area between SWCNT and Si was taken as a constant ($A = 0.087 \text{ cm}^2$).

The variations in the values of effective Richardson constants (A_{eff}^*) for three temperature regions are lower than the known value for n -Si, that is assumed to be $\approx 112 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$.

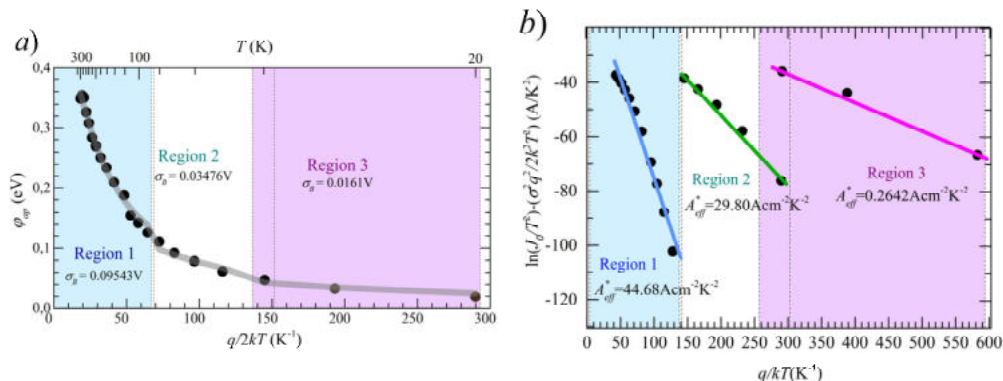


Fig. 3. *a* – Apparent SBH as a function of temperature of the SWCNT/Si heterojunction;
b – Modified Richardson's plots for SWCNT/Si heterojunction.
The solid lines represents the best fit to the experimental data in each region

CONCLUSIONS

The parameters of SWCNT/Si heterojunction, such as ideality factor (η), Schottky barrier height (ϕ_B) and effective Richardson constant values (A_{eff}^*) over a wide temperature range of 20–315 K are presented. The differences in the A_{eff}^* values can be caused by spatially inhomogeneous SBHs and potential fluctuations at the interface that consist of low and high barrier areas. The inhomogeneities of SBH, in turn, can be caused by poor interface quality, inhomogeneity of surface states and dislocations, as well as inhomogeneous thickness of the dielectric interfacial layer. Besides, inhomogeneities and/or residual contamination in the interfacial region may be introduced during the deposition process of the SWCNT film. It also should be noted that A_{eff}^* is possibly underestimated because the actual effective contact area ($A = 0.087 \text{ cm}^2$), between the mesh of nanotubes making up the porous SWCNT film and the Si substrate, used in A_{eff}^* calculations is usually much smaller than the nominal area due to incomplete surface coverage, consistent with the rough morphology of the films.

REFERENCES

1. Peng L. M. Carbon nanotube electronics: recent advances/ L. M. Peng, Z. Zhang, S. Wang //Materials today. – 2014. – Vol. 17, №. 9. – P. 433–442.
2. Peng L. M. Carbon nanotube digital electronics/ L. M. Peng, Z. Zhang, C. Qiu //Nature Electronics. – 2019. – Vol. 2, №. 11. – P. 499–505.
3. Structural and magnetic investigation of single wall carbon nanotube films with iron based nanoparticles inclusions synthesized by CVD technique from ferrocene/ethanol solution / Komissarov I. [et al.] // Physica Status Solidi C. – 2013. – Vol. 10, №. 7 - 8. – P. 1176–1179.

4. Forward-bias diode parameters, electronic noise, and photoresponse of graphene/silicon Schottky junctions with an interfacial native oxide layer/ An Y. [et al.] //Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 118, №. 11. – P. 114307 (1–6).
5. Werner J. H. Barrier inhomogeneities at Schottky contacts / J. H. Werner, H. H. Güttler //Journal of applied physics. – 1991. – Vol. 69, №. 3. – P. 1522–1533.
6. Tung R. T. The physics and chemistry of the Schottky barrier height/ R. T. Tung //Applied Physics Reviews. – 2014. – Т. 1. – №. 1. – P. 011304 (1–20).
7. Numerical modeling of Schottky barrier diode characteristics / Splith D. [et al.] //Physica Status Solidi A. – 2021. – Vol. 218, №. 12. – P. 2100121 (1–5).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИБОРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ 2D-МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

И. И. Абрамов, В. А. Лабунов, Н. В. Коломейцева, В. О. Ермак

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

В докладе проведено теоретическое исследование приборных гетероструктур на основе 2D-материалов, а именно: полевых транзисторов (ПТ) на двухслойном графене (ДГ), а также многобарьерных гетероструктур на основе $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ и GaN/SiC /графен с вертикальным транспортом с помощью разработанных физико-математических моделей, входящих в состав системы моделирования нанoeлектронных приборов NANODEV.

Ключевые слова: двухслойный графен; 2D-материалы; моделирование; полевой графеновый транзистор; гетероструктура с вертикальным транспортом.

THEORETICAL INVESTIGATION OF DEVICE HETEROSTRUCTURES BASED ON 2D-MATERIALS WITH THE USING OF PHYSICO-MATHEMATICAL MODELS

I. I. Abramov, V. A. Labunov, N. V. Kalameitsava, V. O. Ermak

*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 theoretical investigation of device heterostructures based on 2D-materials, namely field-effect transistors based on bilayer graphene and heterostructures based on $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ and GaN/SiC /graphene with vertical transport has been carried out with the using of developed models included in simulation system of nanoelectronic devices NANODEV.

Key words: bilayer grapheme; 2D-materials; simulation; modeling; graphene field-effect transistor; heterostructures with vertical transport.

ВВЕДЕНИЕ

2D-материалы, в том числе графен, а также MoS_2 , WSe_2 толщиной в один или несколько одноатомных слоев считаются перспективными при создании новых приборов на основе гетероструктур, включающих слои данных материалов. Применение графена и других 2D-материалов предложено многими исследователями в нанoeлектронике, в частности, в радиочастотных полевых транзисторах, сенсорах, резонансно-туннельных диодах и других нанoeлектронных приборах [1–3].

МОДЕЛИ

Рассмотрим квантовую диффузионно-дрейфовую модель ПТ на ДГ, представляющую собой комбинацию физико-топологической и электрической моделей. Ранее была разработана модель ПТ на основе однослойного графена. Детально описание модели приведено в [4]. Выделим особенности модели ПТ на ДГ. Исследуемый прибор имеет два затвора. Верхний затвор отделен от канала тонким слоем диэлектрика, а нижний затвор расположен на подложке, отделенной от канала диэлектриком нижнего затвора. Причем толщина верхнего диэлектрика примерно в 10–30 раз превышает толщину диэлектрика нижнего затвора. Поверх канала также расположены сток и исток. Одной из основных проблем в ПТ на однослойном графене было наличие токов утечки в закрытом состоянии ПТ. Для устранения этого недостатка было предложено вместо однослойного графена использовать двухслойный графен в качестве проводящего канала ПТ. Исследования показали, что при приложении напряжения между верхним и нижним затворами в ДГ происходит открытие запрещенной зоны, а следовательно, возможно управление проводимостью канала. Т.е. применяя в качестве канала ДГ вместо однослойного графена возможно получить улучшенные характеристики ПТ, добиваясь получения тока насыщения в ПТ на ДГ. В предложенной квантовой диффузионно-дрейфовой модели ПТ на ДГ [1, 5] производится предварительный расчет открытия запрещенной зоны в ДГ. Затем происходит самосогласованный расчет электростатического потенциала с учетом коэффициента квантовой емкости α , принимая во внимание тип проводимости канала. Далее находятся: общая плотность листа ДГ, скорость насыщения, эффективная подвижность носителей заряда. На завершающем этапе находится плотность тока в зависимости от напряжения на стоке с учетом сопротивлений на стоке и истоке. Более подробное описание модели приведено в [1, 5].

Рассмотрим физико-математическую модель резонансно-туннельных гетероструктур, предназначенную для моделирования характеристик двух- и многобарьерных гетероструктур на основе различных 2D-материалов [1, 6]. Модель относится к классу комбинированных и адаптирована для приборных структур с вертикальным транспортом. В модели исследуемая приборная структура состоит из трех видов областей: контактов, приконтактных областей и активной области. Алгоритм модели включает самосогласованное решение уравнений Шредингера и Пуассона с целью нахождения электростатического потенциала. На следующем этапе с учетом найденного на предыдущем этапе потенциала решается только уравнение Шредингера для структуры с произвольным числом барьеров. В результате находятся волновые функции в зоне проводимости и на их основе вычисляется коэффициент прохождения исследуемой гетероструктуры. На завершающем этапе рассчитывается плотность тока. Более подробно модель рассмотрена в [6]. С ее помощью проведены рас-

четы электрических характеристик четырехбарьерной гетероструктуры $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ с вертикальным транспортом.

Для расчетов характеристик резонансно-туннельных диодов предназначена модель, подробное описание которой приведено в [7]. Модель является модификацией комбинированной модели [8]. С ее помощью в данной работе проведены расчеты трехбарьерной гетероструктуры $\text{GaN}/\text{SiC}/\text{графен}/\text{SiC}/\text{графен}/\text{SiC}/\text{GaN}$ с вертикальным транспортом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретические исследования проведены с помощью квантовых диффузионно-дрейфовых моделей полевых транзисторов, предназначенных для моделирования данных устройств с каналами представляющими собой однослойный и двухслойных графен [5]. Проведено сравнение выходных характеристик для графеновых двухзатворных полевых транзисторов с каналами из одно- и двухслойного графена. ПТ на кремниевой подложке имеет 2 подзатворных диэлектрика SiO_2 толщиной 8 и 90 нм соответственно.

Выходные характеристики получены при постоянном напряжении на верхнем затворе равном -1 В (рис. 1). На рис. 1 кривая 1 соответствует ПТ с каналом ДГ, кривая 2 – ПТ с каналом представляющим собой однослойный графен со следующими параметрами подвижности носителей заряда ($\hbar = 0,1$; $m = 0,05$), кривая 3 – ПТ с каналом, представляющим собой однослойный графен с параметрами, входящими в расчет эффективной подвижности носителей заряда ($\hbar = 0,1$; $m = 1,0$). Рис. 1 показывает, что на выходных характеристиках при равных приложенных напряжениях, температуре окружающей среды и геометрических параметрах прибора на характеристике ПТ на ДГ наблюдается область насыщения (кривая 1, рис. 1). Это объясняется открытием запрещенной зоны в двухслойном графене, в результате чего он работает как полупроводник. Вследствие чего, преимущество ПТ на ДГ перед ПТ на однослойном графене становится очевидным. На графиках приведены результаты моделирования для плотности тока стока.

Далее проведены исследования четырехбарьерных гетероструктур на основе $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ с вертикальным транспортом с использованием комбинированной модели [6]. Гетероструктура обладает следующими параметрами. Потенциальные барьеры WSe_2 высотой в 0,67 эВ и шириной в 3 атомных слоя расположены с чередованием между квантовыми ямами MoS_2 шириной в 6 слоев. Приконтактные области MoS_2 протяженностью 20 нм легированы донорной примесью $2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$. Диэлектрическая проницаемость материалов задается в зависимости от количества слоев. Потенциальные барьеры WSe_2 имеют значение диэлектрической проницаемости равное 7,9, а квантовые ямы MoS_2 – 7,3 [9].

На рис. 2 показаны вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследуемой гетероструктуры с вертикальным транспортом при различных температурах окружающей среды. Кривая 1 соответствует температуре 77 К, кривая 2 – температуре 300 К. Расчеты показали, что характеристики обладают следующими соотношениями пикового тока к току долины: 1) 18 при 77 К; 2) 2,88 при 300 К.

Адекватность предложенной модели подтверждена полученными результатами моделирования гетероструктуры $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$.

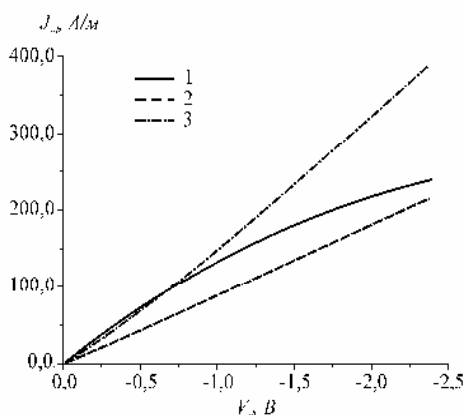


Рис. 1. Сравнение выходных характеристик ПТ с каналами из двухслойного (кривая 1) и однослойного графена (кривая 2 (параметры подвижности $\mu = 0,1$; $m = 0,05$), кривая 3 (параметры подвижности $\mu = 0,1$; $m = 1,0$))

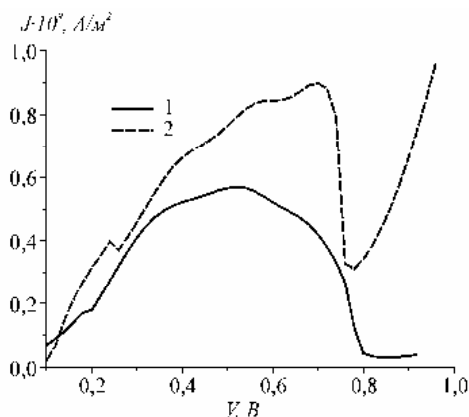


Рис. 2. ВАХ четырехбарьерной гетероструктуры $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ с вертикальным транспортом при различных температурах окружающей среды: 1 – $T = 77$ К; 2 – $T = 300$ К

Дальнейшие результаты получены с использованием комбинированной модели резонансно-туннельных структур [7, 8], модифицированной на случай вертикального транспорта. Исследуемая трехбарьерная гетероструктура $\text{GaN}/\text{SiC}/\text{графен}/\text{SiC}/\text{графен}/\text{SiC}/\text{GaN}$ состоит из следующих областей: 1) эмиттера и коллектора GaN шириной по 20 нм; 2) спейсерных областей GaN шириной по 5 нм; 3) областей барьеров SiC и квантовых ям, состоящих из нескольких слоев графена. Потенциальные барьеры SiC высотой 0,92 эВ имеют протяженность по 1,0 нм. Приконтактные области легированы донорной примесью $1 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Диэлектрическая проницаемость и эффективная масса графена зависят от количества слоев, что было учтено при дальнейших расчетах. В работе было проведено моделирование электрических характеристик исследуемой гетероструктуры с различным числом слоев графена. ВАХ обладают ярко выраженной областью отрицательной дифференциальной проводимости. На рис. 3 кривая 1 соответствует 2 слоям графена, кривая 2 – 3 слоям. Показано, что с увеличением количества слоев графена, пиковый ток снижается, а пиковое напряжение смещается в область более низких значений.

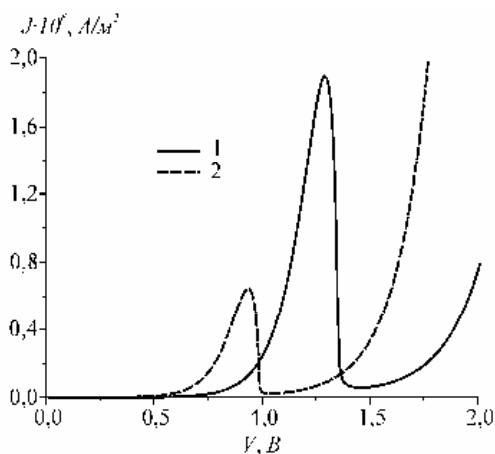


Рис. 3. ВАХ трехбарьерной гетероструктуры $\text{GaN}/\text{SiC}/\text{graphene}$ с вертикальным транспортом при различных ширинах квантовых ям: 1 – двухслойный графен; 2 – трехслойный графен

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью программ, входящих в систему моделирования нанoeлектронных устройств NANODEV [10, 11] и реализующих модели различных приборных гетероструктур на основе двумерных материалов, проведено моделирование полевых транзисторов на двухслойном графене, многобарьерных гетероструктур на основе $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ и GaN/SiC /графен с вертикальным транспортом. Проведенные исследования показали перспективность рассчитанных гетероструктур для дальнейшей разработки новой базы приборов микро- и нанoeлектроники на различных 2D-материалах.

Работа подготовлена по результатам исследований, проведенных в рамках Государственных программ научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция», «Материаловедение, новые материалы и технологии», «Фотоника и электроника для инноваций».

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 нанoeлектроники. / 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.).

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ ЭНТРОПИЙНО-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ОКСИДОВ (MgNiCoCuZn)O ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ

О. А. Алексеева¹, С. Б. Вахрушев¹, А. А. Набережнов¹, С. В. Сумников²,
М. А. Яговкина¹, V. Nallathambi³, L. K. Bhaskar^{3,4}, R. Kumar^{3,4}

¹⁾ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, 194021, С.-Петербург, Россия
alex.naberezhnov@mail.ioffe.ru

²⁾ ОИЯИ, ЛНФ им. И.М. Франка, ул. Жолио-Кюри 6, 141980, Дубна, Россия
sumnikovsv@gmail.com

³⁾ Laboratory for High Performance Ceramics, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Indian Institute of Technology Madras (IIT Madras), Chennai, 600036, India
Lalith.2k6@gmail.com

⁴⁾ Ceramic Technologies Group, Centre of Excellence in Materials and Manufacturing for Futuristic Mo-bility, Indian Institute of Technology, Madras (IIT Madras), Chennai 600036, India
nvrk@iitm.ac.in

С использованием метода дифракции нейтронов и рентгеновского излучения изучено влияние режима управляемого охлаждения на кристаллическую структуру энтропийно-стабилизированных оксидов (ESO) на основе соединения (MgCoNiCuZn)O. Показано, что помимо фазового расслоения ESO происходит его наноструктурирование, сопровождаемое появлением микродеформаций и текстурирования образцов. Определены характерные размеры наночастиц ESO и выделяющегося при охлаждении оксида меди (тенорита). Установлена форма наночастиц ESO и распределение плотности амплитуд рассеяния в них.

Ключевые слова: энтропийно-стабилизированные оксиды; дифракция; кристаллическая структура; наноструктурирование; текстура.

PECULIARITIES OF NANOSTRUCTURING IN ENTROPY-STABILIZED OXIDES ON COOLING

O. A. Alekseeva¹, S. B. Vakhrushev¹, A. A. Naberezhnov¹, S. V. Sumnikov²,
M. A. Yagovkina¹, V. Nallathambi³, L. K. Bhaskar^{3,4}, R. Kumar^{3,4}

¹⁾ Ioffe Institute, 26 Polytechnicheskaya, 194021, St.-Petersburg, Russia

²⁾ JINR, LNP, 6 Joliot-Curie, 141980, Dubna, Russia

³⁾ Laboratory for High Performance Ceramics, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Indian Institute of Technology Madras (IIT Madras), Chennai, 600036, India.

⁴⁾ Ceramic Technologies Group, Centre of Excellence in Materials and Manufacturing for Futuristic Mo-bility, Indian Institute of Technology, Madras (IIT Madras), Chennai 600036, India
Corresponding author: A. A. Naberezhnov (alex.naberezhnov@mail.ioffe.ru)

Using neutron and X-ray diffraction, the effect of controlled cooling on the crystal structure of entropy-stabilized oxides (ESO) based on the compound (MgCoNiCuZn)O has been studied. It is shown that in addition to phase separation of ESO, its nanostructuring occurs, accompanied by the appearance of microdeformations and texturing of the samples.

The characteristic sizes of ESO nanoparticles and copper oxide (tenorite) released during cooling have been determined. The shape of ESO nanoparticles and the density distribution of scattering amplitudes in them have been determined.

Key words: entropy-stabilized oxides; diffraction; crystal structure; nanostructuring; texture.

ВВЕДЕНИЕ

Создание энтропийно-стабилизированных оксидов (entropy-stabilized oxides – ESO) является развитием концепции разработки принципиально новых функциональных материалов, впоследствии названных высоко-энтропийными сплавами (high-entropy alloys – HEA), предпринятой в начале 21 века в работах [1, 2] и изначально примененной к многокомпонентным металлическим сплавам, содержащим 5 и более основных металлов, содержание которых в сплаве было в пределах от 5 до 35 %. Материалы типа ESO на основе смеси оксидов MgO, CoO, NiO, CuO и ZnO [3] стали дальнейшим развитием концепции HEA. Было установлено, что только при эквимольном (или близком к нему) составе данной смеси (MgCoNiCuZn)O формируется однофазный твердый раствор со структурой каменной соли и со случайным распределением катионов. В то же время необходимо отметить, что никаких твердых растворов между любыми двумя исходными оксидами в данной смеси не существует. Авторы предположили, что именно конфигурационный беспорядок приводит к стабилизации фазового состояния этого твердого раствора. Эти материалы уже находят широкое практическое применение: так, например, установлено [4], что в них диэлектрическая проницаемость ϵ имеет значение порядка 1000 (и более) в интервале частот от 100 Гц до 2.3 МГц, при этом ϵ остается практически частотно-независимой, а диэлектрические потери не превышают 0.01. Была показана большая эффективность использования этих материалов при высоких температурах в качестве катализатора для окисления CO [5]. Керамики из ESO могут иметь (например, при допировании литием) высокую суперионную проводимость [6], обладают способностью к термохимическому разложению воды [7] и перспективны для использования в качестве термоэлектрических материалов [8]. В работе [9] было показано, что использование различных режимов термической обработки после синтеза приводит к существенной модификации механических и тепловых характеристик данного твердого раствора. Проведенные предварительные исследования эволюции структуры методом дифракции нейтронов [10] показали, что при медленном охлаждении ESO происходит процесс наноструктурирования как в самом ESO, так и сегрегированного тенорита. Целью данной работы было проведение более детального анализа эволюции структуры и пространственной организации этих образцов при разных режимах охлаждения с привлечением дополнительных методов исследования таких, как рентгеновская дифракция и малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (SAXS).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы были изготовлены в Indian Institute of Technology (Мадрас, Индия) [9], их характеристики представлены в таблице.

Измерения проводились при комнатной температуре (RT) на порошковых образцах на времяпролетном нейтронном фурье-дифрактометре высокого разрешения HRFD (ОИЯИ, ЛНФ), на рентгеновских дифрактометрах высокого разрешения PANalytical Empyrean (ОИЯИ, ЛНФ) и D2 Phaser (ФТИ) и на установке SAXS Xeuss

3.0 (ОИЯИ ЛНФ) на длине волны Cu K α . Был проведен полнопрофильный анализ всех дифрактограмм. Инструментальная форма линии для нейтронного дифрактометра HRFD определялась из анализа дифрактограмм рассеяния на порошковом стандарте Al₂O₃, а для рентгеновских дифрактометров – на порошковом стандарте LaB₆.

Характеристики образцов

Номер	Обозначение	Описание образца	Примечание
S1	ESO 5C	Однофазный стабилизированный (MgNiCoCuZn)O, естественное охлаждение («закалка») на воздухе	
S2	ESO SC-5	Получен при охлаждении до комнатной температуры в печи со скоростью 5 °C/min	Содержит 5.4 мас. % CuO
S3	ESO SC-2	Получен при охлаждении до комнатной температуры в печи со скоростью 2 °C/min	Содержит 8.2 мас. % CuO
S4	ESO SC-1	Получен при охлаждении до комнатной температуры в печи со скоростью 1 °C/min	Содержит 12.3 мас. % CuO
S5	ESO 4C	Однофазный (MgNiCoZn)O	Без CuO

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На нейтрон-дифракционных спектрах всех образцов наблюдаются только упругие пики, соответствующие структуре каменной соли (пр. группа *Fm-3m*). Для ESO 4C их ширина практически соответствует инструментальному разрешению прибора, во всех остальных образцах эти пики значительно более широкие. В спектрах от образцов ESO SC-5, ESO SC-2 и ESO SC-1 упругие пики от структуры тенорита (CuO) практически не наблюдаемы из-за размерного эффекта [10] и малого структурного фактора. Уменьшение содержания оксида меди из-за его сегрегации при охлаждении в структуре ESO приводит не только к увеличению ширин, но и к уменьшению размеров элементарной ячейки. Анализ рентгеновских дифрактограмм подтверждает и наличие уширения упругих пиков и наноструктурирование фазы тенорита, которая при дифракции рентгеновских лучей становится наблюдаемой. Характерный размер наночастиц CuO составляет около 16–18 нм.

К увеличению ширины упругих пиков могут приводить несколько причин: 1 – наличие тетрагональных, соответствующих пр. группе *I4/mmm*, или ромбоэдрических искажений (пр. группа *R-3m*) структуры из-за эффекта Яна-Теллера на ядрах Cu²⁺ [11, 12], что будет приводить к расщеплению упругих отражений разных семейств: например, кубические отражения типа (200) и (220) должны расщепиться при переходе в тетрагональную фазу, а кубические типа (111) и (220) при переходе в ромбоэдрическую фазу; т.е. должно наблюдаться искажение формы линии этих пиков по сравнению с инструментальной; 2 – размерный эффект, иначе говоря наноструктурирование образцов при охлаждении; 3 – появление значительного вклада упругих искажений, так как при охлаждении из-за сегрегации тенорита структура образцов ESO SC-5, ESO SC-2 и ESO SC-1 становится сильно дефектной. Первая причина оказывается несостоятельной, так как анализ обоих типов дифрактограмм не показал присутствия какого-либо типа искажений, в первую очередь появления

асимметрии, формы линии брэгговских пиков в пределах инструментального разрешения.

Что касается вклада остальных причин, то в общем случае для зависимости ширины дифракционных пиков от межплоскостного расстояния имеем следующее соотношение:

$$(\Delta d^2) = C_1 + C_2 d^2 + \langle \varepsilon^2 \rangle d^2 + d^4 / \langle D \rangle^2 \quad (1)$$

здесь d – межплоскостное расстояние, Δd – экспериментально наблюдаемая ширина дифракционного пика, C_1 и C_2 – константы, описывающие функцию инструментального разрешения дифрактометра (их определяют из измерений на стандартных образцах, как уже было указано ранее это были порошок Al_2O_3 (для нейтронов) и LaB_6 (рентген)), $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle} = (\Delta a/a)$ – дисперсия параметра a элементарной ячейки (микрореформация), $\langle D \rangle$ – средний размер когерентно-рассеивающих областей (КРО) – размер наночастиц.

На рис. 1, *a* и *б* приведены построенные зависимости $(\Delta d)^2$ vs. $(d)^2$ для нейтронов (*a*) и рентгена (*б*).

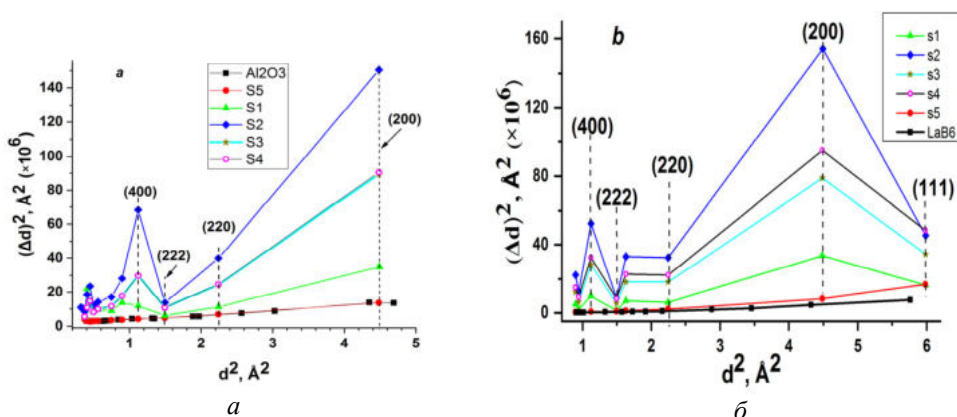


Рис. 1. Зависимости экспериментально наблюдаемых ширин $(\Delta d)^2$ vs. $(d)^2$: *a* – для упругих отражений при дифракции нейтронов; *б* – рентгеновских лучей

Из рис. 1 видно, что для однофазного образца S5 (ESO 4C) нет никакого значимого уширения пиков ни за счет размерного эффекта, ни за счет упругих напряжений – зависимости $(\Delta d)^2$ vs. $(d)^2$ практически совпадают с инструментальным разрешением. Для всех остальных присутствуют оба вклада в общую ширину, но для ESO SC-5 (S2), ESO SC-2 (S3) и ESO SC-1 (S4) при больших d преобладающим является именно размерный эффект. Отметим, что экспериментальные ширины пиков для S3 и S4 совпадают и для нейтронов, и для рентгена. Из совместного анализа данных по рассеянию нейтронов и рентгена были получены следующие величины КРО: S2–36(3) нм, S3 – 48(3) нм, S4 – 46(4) нм. Кроме того, необходимо отметить, что при охлаждении в образцах S2–S4 появляется преимущественная ориентация кристаллитов вдоль направления $[111]$, что приводит к значительному уменьшению ширины отражений этого типа: это следует не только из результатов обработки рентген-дифракционных спектров, но и хорошо видно из рис. 1. К сожалению наличие тек-

стуры усложняет задачу определения концентрации дислокаций в образцах S2-S4, но в настоящее время такая работа ведется. Из обработки рентгеновских дифрактограмм с учетом текстурирования получено распределение плотности в наночастицах образцов S2-S4, пример (3 проекции) приведен на рис. 2 для образца S2 (ESO SC-5). Увеличению плотности соответствует переход от синего цвета (минимум) к светло-желтому (максимум). Из рис. 2 видно, что наночастицы имеют достаточно сложную внутреннюю пространственную организацию. Таким образом анализ дифракционных спектров и уширения упругих пиков, а также наличие существенной связи эволюции структуры и пространственной организации с режимом охлаждения, позволяет утверждать, что в модификации [9] механических, упругих и термических свойств 5-компонентных ESO, одну из ведущих ролей играют 2 процесса: первый – это образование и выделение в виде отдельной фазы наночастиц оксида меди, сопровождаемое появлением дефектов в структуре самой матрицы ESO; второй – это происходящее при этом наноструктурирование матрицы ESO как таковой. Учитывая все эти факторы, можно предположить, что выделяющаяся при охлаждении наноструктурированная фаза оксида меди играет своего рода роль «смазки» (или «клея»), реализуясь на границах между более крупных наноагломератов матрицы ESO. В таком случае следует ожидать значительного изменения пространственной организации этой двухфазной системы (ESO+CuO) на масштабе порядка размеров наночастиц. Подобные эффекты можно обнаружить при проведении исследований с использованием метода малоуглового рассеяния нейтронов (SANS) или рентгеновского излучения (SAXS).

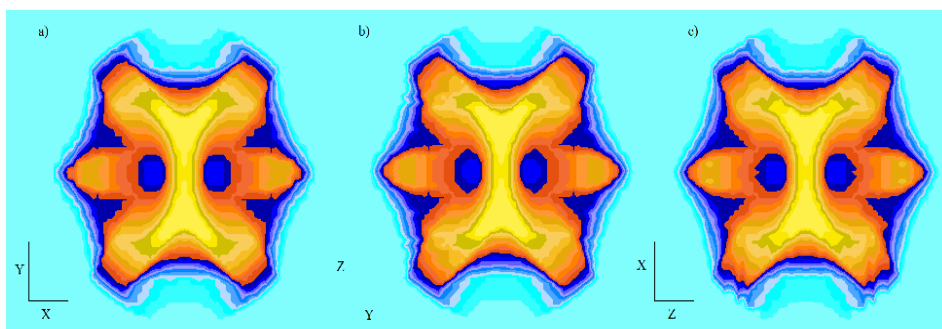


Рис. 2. Форма наночастицы в образце ESO SC-5 и распределение плотности амплитуды рассеяния в ней

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием рентгеновских и нейтронных дифрактометров высокого разрешения проведены комплексные исследования влияния режимов охлаждения на эволюцию структуры энтропийно-стабилизированных оксидов типа (MgCoNiCuZn)O.

Основные результаты могут быть представлены следующим образом.

1. Показано, что при охлаждении (MgCoNiCuZn)O происходит не только выделение разного количества оксида меди (в зависимости от темпа изменения температуры), но и наноструктурирование самого материала.

2. Наблюдаемое уширение упругих пиков связано и с размерным эффектом, и с появлением упругих микродеформаций.

3. В пределах инструментального разрешения использованных дифрактометров изменения формы линий брэгговских пиков из-за возможных тетрагональных или ромбоэдрических искажений решетки вследствие присутствия ян-теллеровских ионов Cu^{2+} не обнаружено.

4. Определены размеры наночастиц ESO и тенорита. Установлено появление преимущественной ориентации наночастиц ESO вдоль направления [111]. Из анализа рентгеновских дифрактограмм восстановлена форма образующихся наночастиц и распределение плотности амплитуд рассеяния в них.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 22-12-00328.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principle Elements: Novel Alloy Design Concept and Outcomes / J. W. Yeh [et al.] // *Adv. Eng. Mater.* – 2004. – Vol. 6. – P. 299–303.
2. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation / Jien-Wei Yeh [et al.] // *Materials Science Forum.* – 2007. – Vol. 560. – P. 1–9.
3. Entropy-stabilized oxides / C. M. Rost [et al.] // *Nature communications.* – 2015. – V. 6. – art. #8485.
4. Colossal dielectric constant in high entropy oxides / D. Bérardan [et al.] // *Phys. Status Solidi RRL* – 2016. – Vol. 10, № 4. – P. 328–333
5. Entropy-stabilized metal oxide solid solutions as CO oxidation catalysts with high-temperature stability / H. Chen [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2018 – Vol. 6. – P. 11129–11133.
6. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides / D. Bérardan [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – Vol. 4 – P. 9536–9541.
7. The use of poly-cation oxides to lower the temperature of two-step thermochemical water Splitting / S. Zhai [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2018. – Vol. 11. – P. 2172–2178.
8. Entropy as a Gene-Like Performance Indicator Promoting Thermoelectric Materials / R. Liu [et al.] // *Adv. Mater.* – 2017. – Vol. 29. – P. 1702712 (7 pp.)
9. Tuning the mechanical and thermal properties of (MgNiCoCuZn)O by intelligent control of cooling rates / V. Nallathambi [et al.] // *J. Eur. Cer. Society.* – 2023. – Vol. 43, № 10. – P. 4517–4529.
10. Влияние режима охлаждения на структуру энтропийно-стабилизированных оксидов (MgNiCoCuZn)O / С.Б. Вахрушев [и др.] // *ФТТ.* – 2023. – Т. 65, № 8. – С. 1342–1347.
11. Controlled Jahn-Teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high entropy oxides / D. Bérardan [et al.] // *Jour. Alloys and Compounds.* – 2017. – Vol. 704. – P. 693–700
12. Evidence for Jahn-Teller compression in the (Mg,Co,Ni,Cu, Zn)O entropy-stabilized oxide: a DFT study / Zs. Rák [et al.] // *Materials Letters.* – 2018 – Vol. 217. – P. 300–303.

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НАНОЧАСТИЦ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, АБЛИРОВАННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

С. С. Ануфрик, С. Н. Анучин, И. Г. Сергиенко

*Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, ул. Ожешко, 22,
230023 г. Гродно, e-mail: anufrick@grsu.by*

Исследованы низкоразмерные параметры наночастиц редкоземельных металлов (Nd, Ce, Y), полученных методом лазерной абляции Nd^{3+} :YAG-лазером в различных растворителях (10% р-р глицерина в воде, ацетонитрил, диметилсульфоксид (ДМСО), тетрахлорметан). Установлено, что электронные спектры поглощения коллоидных растворов исследуемых наночастиц преимущественно имеют максимумы в УФ области. Методом атомно-силовой микроскопии исследованы размеры наночастиц редкоземельных металлов и микроморфология осажденных покрытий в различных растворителях. Показано, что осажденные наноструктуры исследуемых металлов имеют различную морфологию, различаются формой и размерами наночастиц, которые зависят от среды осаждения.

Ключевые слова: редкоземельные металлы; морфология поверхности; наночастицы; энергия абляции; атомно-силовая микроскопия.

STUDY OF LOW-DIMENSIONAL PARAMETERS OF NANOPARTICLES OF RARE EARTH ELEMENTS ABLATED IN VARIOUS ENVIRONMENTS

S. S. Anufrick, S. N. Anuchin, I. G. Sergienko

*Yanka Kupala State University of Grodno, Ozheshko str. 22, 230023, Grodno, Belarus
Corresponding author: S. S. Anufrick (anufrick@grsu.by)*

The low-dimensional parameters of nanoparticles of rare earth metals (Nd, Ce, Y) obtained by laser ablation with an Nd^{3+} :YAG laser in various solvents (10% glycerol solution in water, acetonitrile, DMSO, carbon tetrachloride) were studied. It has been established that the electronic absorption spectra of colloidal solutions of the nanoparticles under study predominantly have maxima in the UV region. The sizes of nanoparticles of rare earth metals and the micromorphology of deposited coatings in various solvents were studied using atomic force microscopy. It is shown that the deposited nanostructures of the metals under study have different morphologies and differ in the shape and size of nanoparticles, which depend on the deposition environment.

Key words: rare earth metals; surface morphology; nanoparticles; ablation energy; atomic force microscopy.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время доля наноструктурированных материалов растёт во всех отраслях промышленности, особенно широко в оптоэлектронике, фотонике, машиностроении и др. Наличие наночастиц (НЧ) в этих материалах изменяет их физико-химические свойства. Среди способов получения НЧ наиболее перспективен метод

лазерной абляции, позволяющий без использования промежуточных соединений получать чистые наноразмерные продукты практически из любых материалов. В последнее время большое внимание уделяется получению и применению НЧ редкоземельных металлов (РЗМ). РЗМ обладают уникальными электронными свойствами, что делает наноматериалы на их основе перспективными в области преобразования энергии, электроники, биомедицины, отображения и обработки информации. Однако, несмотря на большое количество работ, механизм формирования НЧ РЗМ в различных средах изучен не в полной мере [1–3].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования являлись образцы редкоземельных металлов (РЗМ): неодим (Nd), церий (Ce), иттрий (Y).

Схема и параметры экспериментальной установки по получению наночастиц описана в работе [2]. В ходе синтеза цвет коллоидных растворов РЗМ приобретал опалесцирующий белесый цвет, что косвенно подтверждает формирование наночастиц металлов. Размерные параметры наночастиц, осажденных из коллоидных растворов, исследовались на сканирующем зондовом микроскопе NT-206 (ОДО «Микротест-машины», Беларусь) на диэлектрических (стеклянных) подложках.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения полученных коллоидных растворов наночастиц редкоземельных металлов в различных растворителях измерялись на спектрометре Jasco V-650 (рис. 1, а–в).

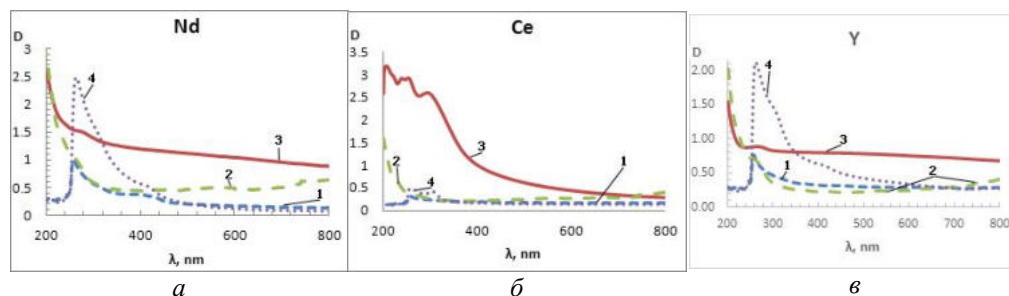


Рис. 1. Спектры поглощения: а – неодима; б – церия; в – иттрия в растворителях – 1 – CCl_4 ; 2 – ацетонитрил; 3 – 10% р-р глицерина в воде; 4 – ДМСО

На рисунках 2–7 представлены АСМ-изображения покрытий исследуемых НЧ РЗМ, осаждённые в разных растворителях и их размерное распределение.

На рисунке 2, а–г представлены АСМ снимки наночастиц неодима осаждённые в различных растворителях.

В ацетонитриле (рис. 2, а), в большинстве своем частицы неодима на образце неправильной призматической и пирамидальной формы, размерностью до 150 нм. Однако присутствуют и большие по размеру частицы ~250–300 нм. На изображении (в правой его части) имеются незначительные срывы, частицы меньшей размерности объединены в конгломерат (левая нижняя четверть). В тетрахлорметане (рис. 2, б) частицы неодима обособлены, стремятся к правильной сферической форме, размерность 350–450 нм. В водо-глицериновом растворе (рис. 2, в) большинство частиц Nd на образце неправильной формы, объединены в конгломераты, размерностью

450–600 нм. В диметилсульфоксиде (рис. 2, *г*) обособленных частиц Nd практически нет. На изображении видны конгломераты (нижняя половина). Явных срывов на изображении нет, размерность ~300–500 нм.

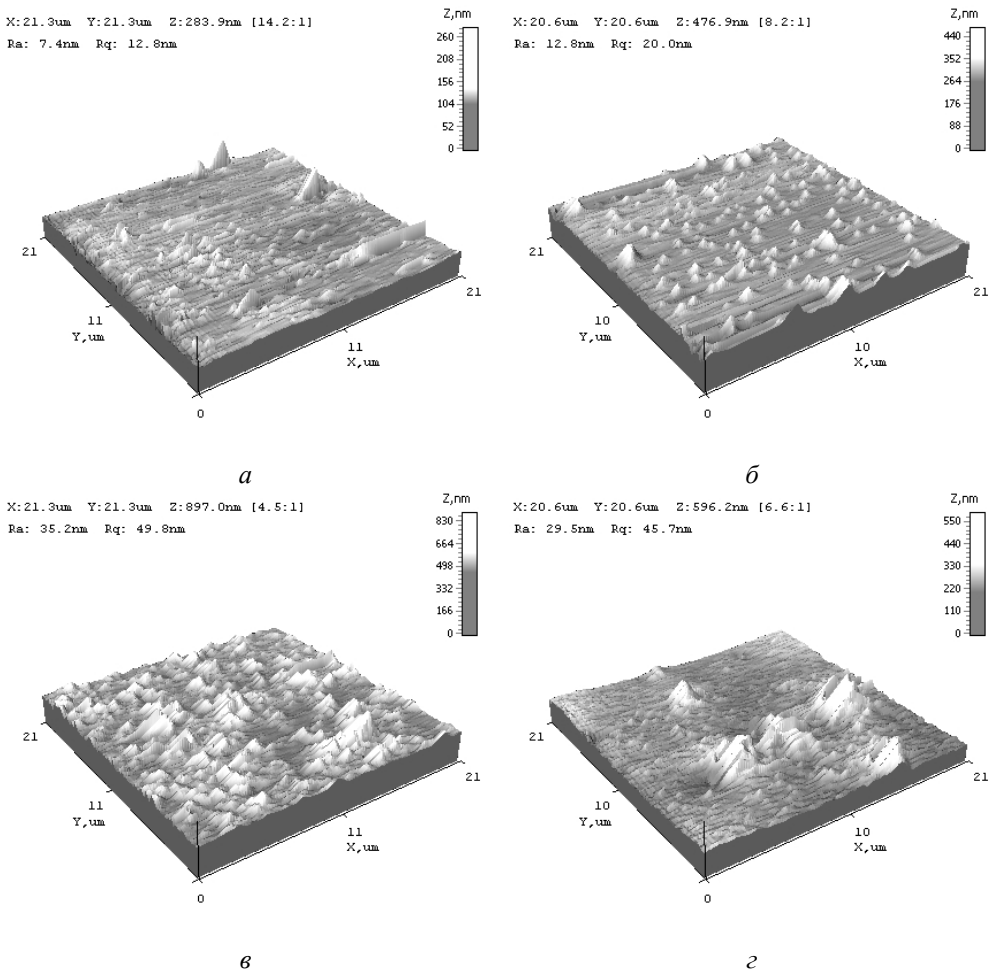


Рис. 2. АСМ-изображения осажденных НЧ, полученных при абляции неодима в: *а* – ацетонитриле; *б* – тетрахлорметане; *в* – 10 % водно-глицериновом р-ре; *г* – ДМСО

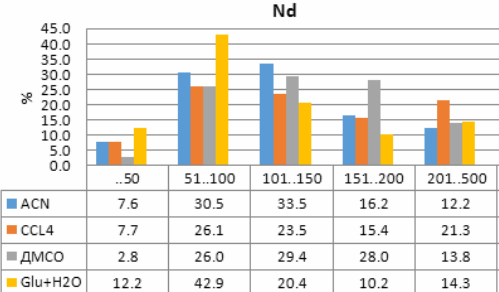


Рис. 3. Распределение размерных характеристик (в %) аблированных НЧ Nd

Распределение размерных характеристик представлено на гистограмме (рис. 3), где основная масса (~2/3 от общего количества) имеет размерность в диапазоне 50–150 нм.

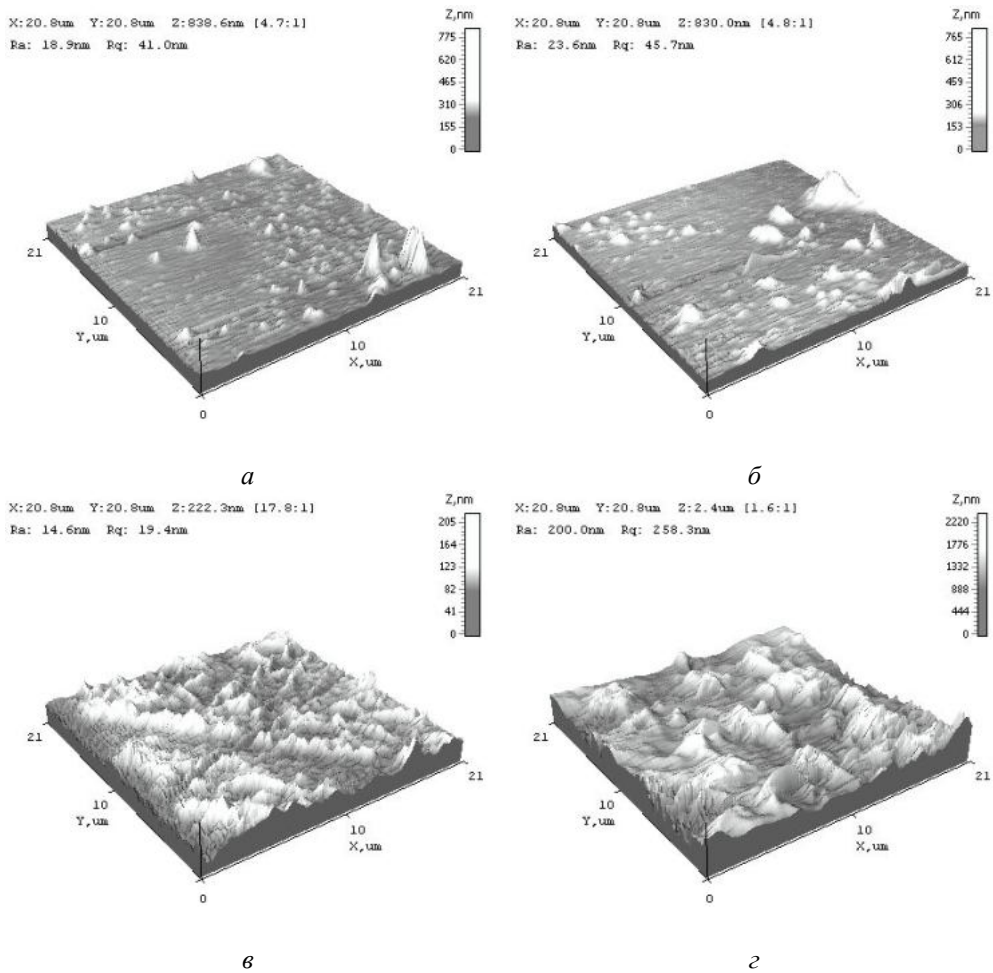


Рис. 4. АСМ-изображения осажденных НЧ, полученных при абляции черия в: *a* – ДМСО; *б* – ацетонитриле; *в* – тетрахлорметане; *г* – 10 % водно-глицериновом р-ре

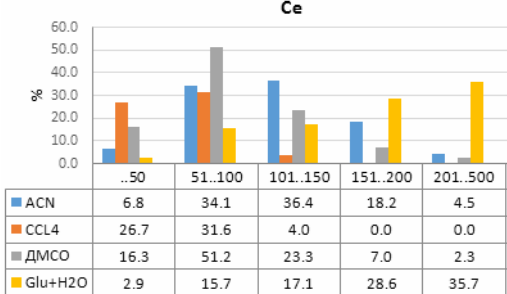


Рис. 5. Распределение размерных характеристик (в %) аблированных НЧ Се

Частицы церия в ДМСО (рис. 4, *а*) на образце неправильной формы, обособленные. Размерность преимущественно 50–120 нм. В ацетонитриле (рис. 4, *б*) крупные частицы на образце обособлены, неправильной формы. Частицы размерностью ~70–120 нм расположены ближе друг к другу. Обособленных частиц церия в CCl_4 практически нет (рис. 4, *в*). На изображении видны конгломераты в форме цепочек без каких-либо закономерностей. Явных срывов на изображении нет. Размерность частиц преимущественно 60–80 нм. В 10% растворе глицерина в воде (рис. 4, *г*) обособленных частиц практически нет. На изображении видны скопления конгломератов, без явных срывов на изображении. Размерность отдельных конгломератов ~600–800 нм. Распределение размерных характеристик представлено на гистограмме (рис. 5).

Основная масса полученных наночастиц церия имеет размерность в диапазоне 50–100 нм.

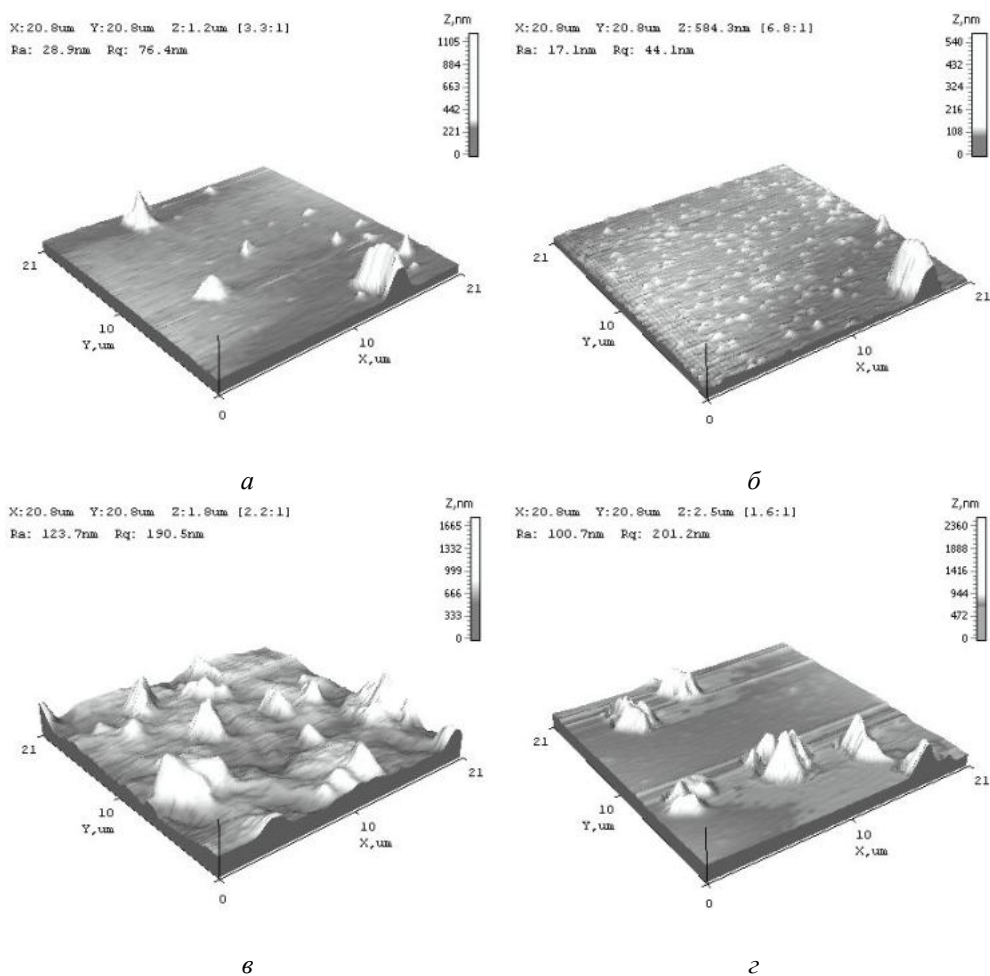


Рис. 6. АСМ-изображения осажденных НЧ, полученных при абляции иттрия в:
а – ацетонитриле; *б* – тетрачлорметане; *в* – 10% водно-глицериновом р-ре; *г* – ДМСО

Частицы иттрия в ацетонитриле обособлены (рис. 6, а), стремятся к правильной сферической форме, представлены размерностью как 30-60 нм, так и свыше 350 нм. НЧ Y в CCl₄ (рис. 6, б), в основном, малой размерности (до 50 нм) преимущественно равномерно распределены по площади, присутствует достаточно крупная одиночная частица (~540 нм). В водо-глицериновом растворе (рис. 6, в) наноструктуры иттрия представлены обособленными крупными частицами неправильной формы (от 450 до 900 нм). В диметилсульфоксиде (рис. 6, г) наночастицы иттрия представлены обособленными крупными частицами неправильной формы (от 500 до 1000 нм).

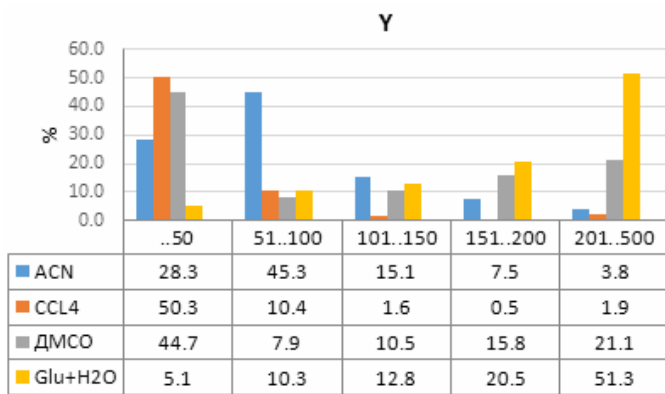


Рис. 7. Распределение размерных характеристик (в %) аблированных НЧ Y

Распределение размерных характеристик представлено на гистограмме (рис. 7). Размеры основной массы наночастиц Y лежат в пределах до 50 нм, и в пределах 200–500 нм для водно-глицеринового раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Максимумы поглощения получаемых наночастиц РЗМ лежат, преимущественно, в среднем УФ диапазоне ($\lambda = 200\text{--}300$ нм).

Наиболее подходящим растворителем для получения коллоидных растворов разноразмерных наночастиц РЗМ (уширенные максимумы поглощения, оптическая плотность ~0,7–3 D) является 10 % р-р глицерина в воде, за счёт большей кинематической вязкости и плотности по сравнению с другими растворителями и водой.

Применение ДМСО в качестве основы коллоидных растворов позволяет получать насыщенные растворы относительно малых (узкие максимумы поглощения с оптической плотностью 0,6–2 D) наночастиц Y, Nd.

При использовании ацетонитрила наблюдаются сильно уширенные пики поглощения в областях 530–680 нм для Се; 430–500 нм, 530–600 нм и 690–780 нм для Nd; 715–800+ нм для Y, соответствующие, вероятно, поглощению крупных агрегатов наночастиц.

По данным АСМ, преимущественные размеры наночастиц РЗМ полученные методом лазерной абляции в органических растворителях лежат в следующих диапазонах: Nd – 50–150 нм, Се – 50–100 нм, Y – до 50 нм (200–500 нм для водно-глицеринового раствора).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Морфология и структура покрытий, полученных при лазерной абляции редкоземельных металлов / С.С. Ануфрик [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2023. – Т. 90, № 6. – С. 870–876.
2. Антибактериальные свойства наночастиц никеля и алюминия / Р.И. Довнар [и др.] // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 1. – С. 61–71
3. Исследование низкоразмерных параметров наночастиц редкоземельных элементов, аблированных в различных средах / С.Н. Анучин [и др.] // Развитие современных технологий: теоретические и практические аспекты : сб. ст. IV Междунар. науч.-практ. конф., Петрозаводск, 13 июня 2024 г. – Петрозаводск : МЦНП «Новая наука», 2024. – С. 163–176

ФАЗОВО-ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИ ОКСИДИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ТИТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ И НИОБАТА ЛИТИЯ

**А. И. Бобров, А. В. Нежданов, Д. Е. Николичев, К. В. Сидоренко,
А. В. Здоровейщев, А. Н. Шушунов, Л. М. Виноградова**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23,
603022 Нижний Новгород, Россия,
e-mail: nikolitchev@phys.unn.ru*

При термическом отжиге на воздухе титановые полосы толщиной ~ 200 нм, сформированные на подложках кремния или ниобата лития, полностью окисдируются, начиная с температур 500°C и выше. Окисление титановой пленки на подложке кремния приводит к формированию слоистой структуры с разными показателями преломления: слой рутила, слой рутила с высоким показателем преломления 2,7 или соединения $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}$ и слой нестехиометричного оксида кремния SiO_x с широким диапазоном значений x . Бомбардировка ионами аргона слоя диоксида титана в процессе послойного анализа химического состава методами электронной спектроскопии приводит к уменьшению валентности титана. Оксидные пленки титана, сформированные при равной температуре отжига 500°C на разных подложках кремния или ниобата лития, имеют одинаковый фазовый состав.

Ключевые слова: оксид титана; волновод; радиофотоника; термическое окисление; состав; показатель преломления; комбинационное рассеяние света; эллипсометрия; электронная спектроскопия

PHASE-CHEMICAL COMPOSITION OF THERMALLY OXIDIZED TITANIUM LAYERS ON SILICON SURFACE

A. I. Bobrov, A. V. Nezhdanov, D. E. Nikolichev, K. V. Sidorenko,
A. V. Zdoroveyshchev, A. N. Shushunov, L. M. Vinogradova

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Gagarin av.23, 603022 Nizhny Novgorod, Russia
Corresponding author: D. E. Nikolichev (nikolitchev@phys.unn.ru)

During thermal annealing in air, titanium strips of a ~ 200 nm thickness formed on silicon or lithium niobate substrates are completely oxidized starting at temperatures of 500°C and higher. Oxidation of titanium film on silicon substrate leads to the formation of a layered structure with different refractive indices: a layer of rutile, a layer of rutile with high refractive index of 2.7 or $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}$ compound and a layer of non-stoichiometric silicon oxide SiO_x with wide range of x . Bombardment of titanium dioxide layer by argon ions in the process of layer-by-layer analysis of chemical composition by electron spectroscopy methods leads to a decrease in the valence of titanium. Titanium oxide films formed at equal annealing temperature 500°C on different silicon or lithium niobate substrates have the same phase composition.

Key words: titanium oxide, waveguide, radiophotonics, thermal oxidation, composition, refractive index, Raman spectroscopy, ellipsometry, electron spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Модуляторы лазерного излучения, выполненные по схеме планарного интерферометра Маха-Цендера, являются основой современных радиофотонных и телекоммуникационных систем. Принцип работы соответствующих приборов основан на изменении показателя преломления планарных оптических волноводов, выполненных из оптически нелинейного материала, под действием электрической компоненты бегущей радиочастотной волны [1]. Частным случаем реализации соответствующего прибора являются фотонные интегральные схемы на основе тонкоплёночного ниобата лития (LN) [2].

Одним из способов получения планарных оптических волноводов на тонкоплёночном ниобате лития является формирование на его поверхности диэлектрических полосков, характеризующихся повышенным показателем преломления относительно LN [3]. Диоксид титана является одним из наиболее удобных материалов для осуществления указанной технологии, что обусловлено возможностью его получения путём окисления металлического титана. При этом в рамках единого технологического процесса объединяются такие преимущества, как высокое разрешение фотолитографии по металлу, а также сглаживание шероховатости краёв полосков после фотолитографии за счёт расширения титана при окислении [4].

В работе решалась задача поиска оптимальной температуры окислирования титана, при которой не возникает отрицательных явлений интердиффузии материалов слоя и подложки, а также минимизируется влияния напряжений на гетерогранице на качество пленки TiO_2 и ее границы с подложкой. Для решения этой задачи на первом этапе производились опыты со структурами TiO_x/Si , затем технология переносилась на подложку LN.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Тонкие слои титана толщиной ~ 200 нм осаждались на подложки кремния или ниобата лития методом электронного испарения в вакууме в автотигельном режиме на установке EB-4P (TORR International LLC, США). Давление остаточных газов при нанесении не превышало $8 \cdot 10^{-7}$ Торр. Затем методом контактной фотолитографии совместно с плазмохимическим травлением в атмосфере CF_4 на части поверхности формировалась пара полосков длиной 4 мм, шириной 20 мкм и расстоянием между ними 10 мкм. Полученная структура отмывалась в ДФМА и проходила термический отжиг на воздухе в течение 24 часов при температурах от 500 до 800 °C в муфельной электропечи Nabertherm LE 6/11 (Nabertherm, Германия).

Топография полосковых структур изучалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием зондовой нанолaborатории NTEGRA SPECTRA (НТ-МДТ, Россия). Помимо шероховатости поверхности регистрировались данные о высоте титановых полосков и полученных после оксидирования волноводов TiO_2 . На этом же приборе исследовался фазовый состав полученных оксидных пленок методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с применением лазера на длине волны 473 нм. Исследование спектров КРС образцов проводилось в схеме на отражение в диапазоне 100–800 см^{-1} , с разрешением 0,9 см^{-1} при комнатной температуре.

Толщина слоев и их показатель преломления определялись методом спектроскопической эллипсометрии на эллипсометре PhE-102 (Angstrom Advanced Inc., США) в диапазоне длин волн 400–1200 нм с шагом 1 нм при угле падения излучения на образец 65°. Для описания оптических характеристик и толщин слоев были использованы 2 модели: Коши-Урбаха, применяемая для описания прозрачных в диапазоне измерения материалов, и Лоренца, применяемая для описания полупроводников или диэлектриков вблизи их края поглощения.

Химический состав исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при послойном распылении образца ионами Ar^+ с использованием сверхвысоковакуумного комплекса Multiprobe RM (Omicron Nanotechnology GmbH, Германия). Давление остаточных газов в камере составляло 10^{-9} Торр. Для возбуждения фотоэлектронов использовалось немонахроматизированное излучение $\text{Mg K}\alpha$ с энергией 1253,6 эВ. Энергия ионов Ar^+ при послойном анализе составляла 1 кэВ, плотность ионного тока – 0,7 мкА/см², угол отклонения относительно нормали к образцу – 45°. Значения факторов относительной чувствительности, использованных для количественного анализа, составляли: $S_{\text{Ti } 2p_{3/2}} = 3,9$; $S_{\text{O } 1s} = 2,9$; $S_{\text{C } 1s} = 1$; $S_{\text{Si } 2s} = 0,8$. Аппроксимация ФЭ-спектров проводилась согласно методике [5]. Для проведения экспрессного послойного элементного анализа и сопоставления данных о концентрации с методом РФЭС дополнительно использовался метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом атомно-силовой микроскопии был проведен контроль толщин получаемых слоев (рис. 1, б, в, г). Средняя толщина исходной плёнки Ti/Si составила $196,5 \pm 6,8$ нм. Для определения толщины оксидной пленки дополнительно исследовалась толщина пленки титана до окисления. Вводилась необходимая поправка, связанная с тем, что при плазмохимическом травлении могла удалиться часть подложки

кремния после травли слоя TiO_2 . Изменение толщины плёнки после термического отжига при температуре 500°C составляет примерно 60 % и не изменяется при дальнейшем ее увеличении, что говорит о наличии критической температуры, когда происходит полное окисление титана

Контроль шероховатости поверхности плёнок Ti/Si проведенный методом АСМ до и после отжига показал, что начальное значение шероховатости поверхности не превышает 10 нм, а после окисливания значение шероховатости может как увеличиваться, так и уменьшаться в пределах 5 нм, что говорит об отсутствии влияния термоотжига на шероховатость, а различия обусловлены лишь выбором места сканирования.

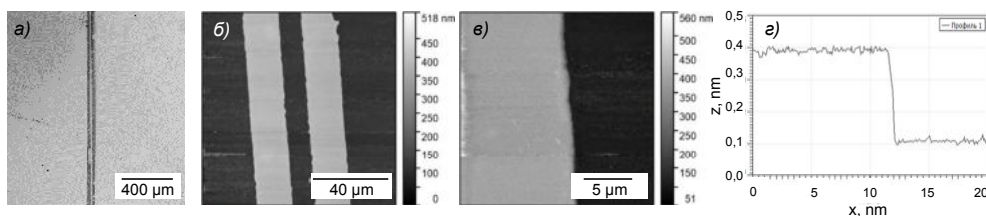


Рис. 1. Изображение поверхности: а – в оптическом микроскопе; б, в – атомно-силовом микроскопе; г – профиль ступеньки на АСМ-изображении

Известно [6], что аморфный TiO_2 формируется при температуре ниже 280°C . Фазовый переход анатаза в рутил начинается с 400°C и заканчивается при температуре $800 - 1000^\circ\text{C}$. Основной целью проведения отжига плёнки с волноводной топологией Ti/Si или Ti/LN является их полное окисление с образованием однородной кристаллической фазы по всей глубине, для обеспечения необходимых характеристик прохождения лазерного излучения в волноводах.

На рисунке 2, а представлены спектры КРС образцов Ti/Si до и после термического отжига при различных температурах.

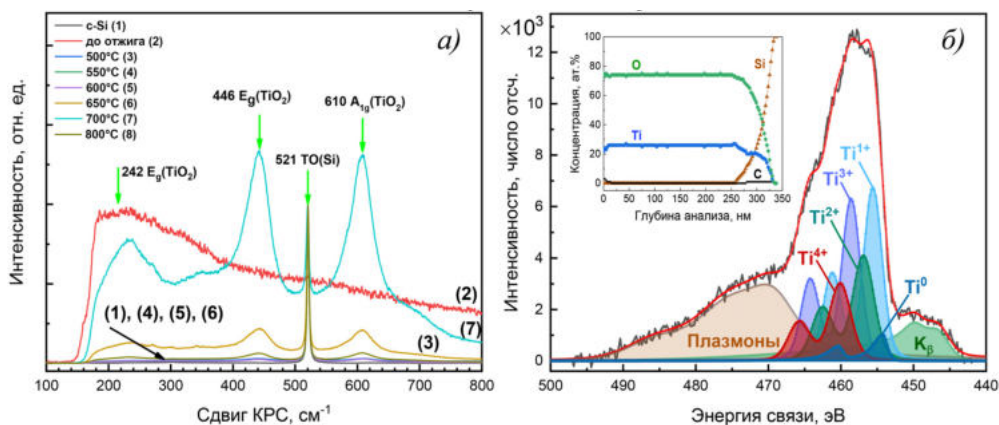


Рис. 2. Спектр КРС образца TiO_x/Si до и после отжига (а) и спектральное разложение фотоэлектронной линии $\text{Ti } 2p$, записанной на глубине 52,5 нм образца, отожженного при 500°C (б). На вставке – профиль распределения концентрации элементов, полученный методом ЭОС

По спектральным данным определено, что при температурах отжига начиная с 500 °С формируется кристаллическая фаза рутила (пики на 242, 446 и 610 см⁻¹) [6]. Это свидетельствует о том, что в плёнке содержится только одна кристаллическая фаза, и согласуется с данными АСМ, показывающими, что после 500 °С не происходило увеличения объема материала при окислении. С точки зрения использования пленок оксида титана для формирования нагруженных планарных волноводов наличие единственной фазы, несомненно, будет приводить к уменьшению оптических потерь на рассеяние.

Анализ полученных на эллипсометре спектров показал, что тонкие слои Ti/Si, термически отожженные на воздухе при различных температурах в диапазоне 500 – 800 °С, представляют собой трехслойную пленку. Нижний слой, граничащий с подложкой, толщиной 39 – 100 нм и показателем преломления 1,38 – 1,66 соответствует SiO_x с различным значением x [7]. Слишком низкие относительно SiO₂ значения показателя преломления связаны с формированием пористого оксида кремния или другой сложной структуры SiO_x. Верхний слой представляет собой толстую пленку, толщиной 200–270 нм, с показателем преломления в диапазоне 2,40 – 2,77, на длине волны 1,55 мкм, который соответствует фазе рутила. Оптические свойства среднего слоя сильно варьируются от образца к образцу. Для части образцов он представляет собой слой рутила с высоким показателем преломления 2,7. При этом его толщина достаточно мала и составляет 20 – 30 нм. Для других образцов средний слой определяется, предположительно, как Ti_xSi_{1-x}O с показателем преломления 1,8 – 2,25, и имеет достаточно большую толщину до 90 нм. При этом закономерности появления фазы рутила либо Ti_xSi_{1-x}O в среднем слое в зависимости от режима термического окисления не выявлена.

Основной проблемой диагностики состава пленок диоксида титана с профилированием содержания элементов по глубине ионным распылением являлось изменение количества химических связей Ti-O при реактивном распылении ионами аргона поверхности образца. На рисунке 2 б видна сложная система химических связей титана и кислорода в линии Ti 2p.

Как показано в [8], эффект восстановления титана при реактивном ионном травлении проявляется уже при энергиях ионов Ag⁺ равных 500 эВ. При этом интенсивность линий с меньшей степенью окисления (3+, 2+ и 1+) растет с увеличением энергии ионов, а также регистрируется наличие элементного титана Ti⁰. Для пленки, отожженной при температурах ниже 500 °С, как и следовало ожидать, ФЭ-линия отвечает металлическому титану, т.к. таких значений температур недостаточно для оксидирования пленки на всю глубину. Исходя из профилей распределения концентрации титана, кислорода и кремния, полученных при послойном анализе структур TiO_x/Si методом электронной оже-спектроскопии (на вставке рис. 2 б), все пленки, подвергнутые высокотемпературному отжигу при температуре 500 °С и выше, полностью состоят из диоксида титана.

Таким образом, первый этап работы, связанный с формированием оксидных пленок TiO₂ на поверхности подложки кремния, показал, что нижний предел диапазона оптимальных значений температуры термического отжига близок к 500 °С.

Проблемы с изучением волноводов TiO₂/LN возникли и при применении метода спектроскопии КРС и при эллипсометрических исследованиях. В первом случае сигнал КРС от подложки ввиду сложности его формы накладывался на сигнал комбина-

ционного рассеяния на частотах 242, 446 и 660 см^{-1} . Для нивелирования сигнала от LN-подложки, образец был размещен в поперечной геометрии с наклоном 30 градусов относительно плоскости пленки в сторону противоположную от подложки ниобата лития. При такой геометрии возбуждающее лазерное излучение минимально взаимодействует с подложкой, и все еще остается достаточный объем TiO_2 , чтобы сформировать интенсивный сигнал КРС. Для образца, прошедшего термический отжиг при $500\text{ }^\circ\text{C}$, методом конфокальной микроскопии КРС, при поперечном сканировании, продемонстрировано, что плёнка TiO_2 имеет однородный фазовый состав. При этом состав оказался идентичным для аналогичной пленки, сформированной на подложке кремния.

При измерении на эллипсометре образцов с подложкой LN выполнялось матирование обратной стороны подложки для того, чтобы снизить интенсивность отраженного от ее нижнего края сигнала. После обработки шлифовальной пастой спектр упрощался для последующего математического анализа. Эллипсометрические измерения для образцов Ti/LN , отжигавшихся в температурном диапазоне $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ показывают, что получившиеся в результате структуры представляют собой однослойные пленки толщиной $245\text{--}285\text{ нм}$ с показателем преломления в диапазоне $2,37\text{--}2,75$ на длине волны $1,55\text{ мкм}$, что соответствует фазе рутила.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексные исследования фазово-химического состава и оптических свойств тонких пленок оксида титана показали, что титановый слой толщиной $\sim 200\text{ нм}$, осажденный на различных подложках кремния и ниобата лития, полностью оксидируется, начиная с температуры термического отжига на воздухе, составляющей $500\text{ }^\circ\text{C}$. При такой температуре оксидные пленки имеют одинаковый фазовый состав и показатель преломления независимо от используемой подложки. Таким образом, найдено минимально необходимое значение температуры термического окисления пленок для формирования топологических элементов на подложке тонкопленочного LiNbO_3 .

В работе решены несколько методических вопросов измерения фазового состава и оптических свойств тонких пленок TiO_2 с использованием методов спектроскопии КРС и эллипсометрии. Задача получения достоверной информации о содержании химических связей титана с кислородом методом РФЭС осталась не решенной. Изменение химического состава под воздействием бомбардировки ионами Ag^+ в процессе распыления при послойном анализе может быть учтено путем нахождения градуировочной характеристики с использованием эталонной системы TiO_x с варьированным технологически и измеренным альтернативными методами значением x .

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FSWR-2022-0007.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. A Review of Lithium Niobate Modulators for Fiber-Optic Communications Systems / E.L. Wooten [et al.] // IEEE journal of selected topics in quantum electronics. – 2010. – Vol. 6, № 1. – P. 69–82.
2. Thin-film lithium niobate dual-polarization IQ modulator on a silicon substrate for single-carrier 1.6 Tb/s transmission / W. Xuanhao [et al.] // APL Photon. – 2022 – Vol. 7. –P. 076101 (1–5).
3. Phase modulation using a titanium dioxide strip / Zh. Xiaofeng [et al.] // Opt. Mat. E. – 2022. – Vol. 12. – № 8. – P. 3296–3302.
4. Waveguides consisting of single-crystal lithium niobate thin film and oxidized titanium stripe/ Li Shuang [et al.] // Optics express. – 2015. – Vol. 23, № 19. – P. 24212–24219.

5. Spectral fit refinement in XPS analysis technique and its practical applications / A.V. Boryakov [et al] // J. El. Spec. Rel. Phen. – 2018. – Vol. 229. – P. 132–140
6. Гришечкин, С. К. Обзор возможных способов формирования диффузионных газовых покрытий, повышающих термическую стойкость гидрида титана / С. К. Гришечкин, В. Г. Киселёв, В. А. Сясин, А. С. Хапов // Гидриды и гидридные превращения // – 2023. – Москва. – С. 248–264.
7. Hidetoshi, M. Refractive index and dielectric constant of SiO_x films deposited by reactive sputtering / M. Hidetoshi // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. – 2010. – Vol. 51, № 2. – P.136–137.
8. Keisoku, K.K / Alteration of Ti 2p XPS spectrum for titanium oxide by low-energy Ar ion bombardment / K.K. Keisoku // Surf. Interface Anal. – 2002. –Vol. 34. 262–265.

НАГРЕВ СФЕРОИДАЛЬНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Л. С. Гайда, Е. В. Матук, А. Ч. Свистун, Е. В. Овчинников, А. Е. Овчинников

*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, ул. Ожешко, 22, 230023
г. Гродно, Беларусь, e-mail: Matuk_EV@grsu.by*

В работе приведены результаты теоретических исследований по нагреву сфероидальных металлических наночастиц, находящихся в жидкости под воздействием лазерного излучения. Рассмотрены уравнения, описывающие зависимость приращения температуры кластеров серебряных наночастиц от времени воздействия лазерного излучения. Полученные в настоящей работе результаты могут быть использованы при проведении экспериментов по транспортировке серебряных наночастиц в жидкости с помощью лазерного излучения.

Ключевые слова: металлические наночастицы; температура; поглощение излучения; рассеяние света.

HEATING OF SPHEROIDAL METAL NANOPARTICLES IN A LIQUID MEDIUM BY LASER RADIATION

L. S. Gaida, E. V. Matuk, A. Ch. Svistun, E. V. Ovchinnikov, A. E. Ovchinnikov

*Yanka Kupala State University of Grodno, Ozheshko str., 22, 230023 Grodno, Belarus
Corresponding author: E. B. Matuk (Matuk_EV@grsu.by)*

The paper presents the results of theoretical studies on the heating of spheroidal metal nanoparticles in a liquid under the influence of laser radiation. Equations describing the dependence of the temperature increment of clusters of silver nanoparticles on the time of exposure to laser radiation are considered. The results obtained in this work can be used when conducting experiments on the transport of silver nanoparticles in liquids using laser radiation.

Key words: metal nanoparticles; temperature; radiation absorption; light scattering.

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие оптического излучения на наночастицы – это многогранная и динамично развивающаяся область исследований. Понимание взаимодействия света с наночастицами и средой, в которой они находятся, открывает новые возможности для разработки инновационных технологий и методов в науке, медицине и промышленности [1; 2].

1. Манипуляция наночастицами. Лазерные пинцеты используются для захвата и перемещения наночастиц, что позволяет проводить точные эксперименты на уровне отдельных молекул и клеток. Оптические вихри (лазерные пучки с орбитальным угловым моментом) могут использоваться для вращения наночастиц, что открывает новые возможности для изучения их механических свойств.

2. Фототермическая терапия. Нагрев наночастиц лазерным излучением используется для уничтожения раковых клеток. Этот метод позволяет локально нагревать опухоль, минимизируя повреждение окружающих здоровых тканей. Исследования показывают, что эффективность фототермической терапии зависит от размера, формы и материала наночастиц, а также от длины волны и мощности лазерного излучения [3].

3. Сенсоры и диагностика. Наночастицы могут использоваться в качестве сенсоров для детекции различных химических и биологических веществ. Оптические свойства наночастиц изменяются при взаимодействии с целевыми молекулами, что позволяет проводить высокочувствительные измерения. В медицине наночастицы могут использоваться для улучшения визуализации в методах, таких как оптическая когерентная томография (ОКТ) и флуоресцентная микроскопия.

Одними из важных факторов, влияющих на результат взаимодействия оптического излучения с частицами вещества, являются физические свойства наночастиц [4; 5], а также физические свойства среды, в которой расположены наночастицы.

Размер, форма и материал наночастиц играют ключевую роль в их взаимодействии с оптическим излучением [6–10]. Например, металлические наночастицы, такие как золото и серебро, обладают сильным поверхностным плазмонным резонансом, что делает их особенно чувствительными к свету определенных длин волн. Диэлектрические наночастицы, такие как кремний или титан, также могут взаимодействовать с оптическим излучением, но их механизмы взаимодействия отличаются от металлических наночастиц.

Вязкость, плотность и оптические свойства среды также могут существенно влиять на поведение наночастиц под воздействием оптического излучения [11–20]. В жидких средах, таких как вода или физиологический раствор, наночастицы могут испытывать гидродинамическое сопротивление, что влияет на их движение и нагрев. В газовых или вакуумных средах световое давление может приводить к более свободному движению наночастиц [21].

Нагрев сфероидальных металлических наночастиц в жидкой среде лазерным излучением – это интересная и актуальная тема, особенно в контексте биомедицинских приложений, таких как фототермическая терапия рака, а также в области нанотехнологий и материаловедения. Так, например, нагретые наночастицы могут использоваться для уничтожения раковых клеток. Наночастицы вводятся в опухоль и облучаются лазером, что приводит к локальному нагреву и гибели раковых клеток (фототермическая терапия). Наночастицы также могут использоваться в качестве контра-

стных агентов для улучшения визуализации в различных методах диагностики, таких как оптическая когерентная томография (ОКТ). В материаловедении нагрев наночастиц может использоваться для инициирования химических реакций или модификации поверхности материалов (синтез новых материалов), для детекции молекулярных взаимодействий, для управления химическими реакциями, для улучшения теплопроводности жидкости, для обработки материалов, а также нагретые наночастицы могут выступать в роли катализаторов в различных химических реакциях.

Металлические наночастицы, такие как золото или серебро, обладают уникальными оптическими свойствами, которые позволяют им эффективно поглощать и рассеивать свет. При облучении лазером наночастицы поглощают энергию света и преобразуют её в тепло. Этот процесс основан на явлении поверхностного плазмонного резонанса, который возникает, когда частота падающего света совпадает с собственной частотой колебаний свободных электронов на поверхности наночастиц. Сфероидальные наночастицы имеют форму, близкую к сферической, но могут быть слегка вытянутыми или сплюснутыми. Форма и размер наночастиц сильно влияют на их оптические свойства и эффективность нагрева. Для оптимального нагрева важно подобрать наночастицы с подходящими размерами и формой, чтобы их поверхностный плазмонный резонанс совпадал с длиной волны используемого лазерного излучения.

Наночастицы обычно диспергируются в жидкой среде, которая может быть водой, физиологическим раствором или другой биосовместимой жидкостью. Жидкая среда играет роль в передаче тепла от нагретых наночастиц к окружающей среде, что важно для контроля температуры и предотвращения перегрева. Лазеры с различными длинами волн могут использоваться для нагрева наночастиц. Наиболее часто применяются лазеры в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне. Мощность и длительность лазерного импульса также являются важными параметрами, которые необходимо контролировать для достижения желаемого эффекта.

Нагрев сфероидальных металлических наночастиц в жидкой среде лазерным излучением представляет собой мощный инструмент с широким спектром применений. Исследования в этой области продолжаются, и новые открытия могут привести к еще более эффективным и безопасным методам использования наночастиц в науке и технике.

Основной целью данной работы является теоретическое исследование нагрева металлических сфероидальных наночастиц, которые находятся в жидкости под воздействием лазерного излучения.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Степень нагрева металлических наночастиц зависит от их сечения поглощения σ^{abs} , которое для сфероидальной наночастицы определяется по формуле [22]:

$$\sigma^{abs} = \frac{4}{3} \pi k_m \text{Im}(\alpha(x, y, z)) \quad (1)$$

где k_m – волновое число, соответствующее излучению, распространяющемуся в среде.

Значения компонентов поляризуемости для сфероида зависят от положения частицы относительно осей координат. Будем рассматривать вытянутый сфероид для которого компоненты поляризуемости в направлении осей x и y одинаковы, а вдоль оси z отличаются от них [22]:

$$\alpha(x) = \alpha(y) = \frac{ab^2}{3} \frac{\varepsilon_p(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_{\perp}(\varepsilon_p(\omega) - \varepsilon_m)}, \quad \alpha(z) = \frac{ab^2}{3} \frac{\varepsilon_p(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_{II}(\varepsilon_p(\omega) - \varepsilon_m)}, \quad (2)$$

где a – большая полуось сфероид, b – малая полуось, $L_{\perp}$ и L_{II} – геометрические факторы деполяризации, которые удовлетворяют соотношению: $L_{II} + 2L_{\perp} = 1$, и для сфер $L = 1/3$ [23], $\varepsilon_p(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость металлической наночастицы, зависящая от частоты падающего излучения ω , ε_m – диэлектрическая проницаемость среды, в которой расположен сфероид.

Геометрический фактор деполяризации вытянутого ($b < a$) сфероид L_{II} определяется по формуле [22]:

$$L_{II} = (e_s^2 - 1) \left(\frac{e_s}{2} \ln \frac{1 + e_s}{e_s - 1} - 1 \right), \quad (3)$$

где $e_s = \sqrt{1 - a/b}$ – эксцентриситет сфероид.

Зависимость приращения температуры наночастицы от времени воздействия лазерного излучения согласно работам [2; 24; 25] можно записать в виде:

$$\Delta T_p \approx \frac{3\sigma^{abs} I_0}{4\alpha_m \pi} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \frac{\sqrt{\rho_m c_m}}{\sqrt[3]{ab^2} \sqrt{\alpha_m \rho_p c_p}} \right], \quad (4)$$

где I_0 – интенсивность излучения на оси падающего пучка в плоскости $z = 0$, t – длительность лазерного импульса, ρ_m , c_m – соответственно плотность и удельная теплоемкость при постоянной температуре и давлении жидкой среды, ρ_p , c_p – плотность и удельная теплоемкость при постоянном давлении наночастицы соответственно, α_m – коэффициент теплопроводности среды.

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

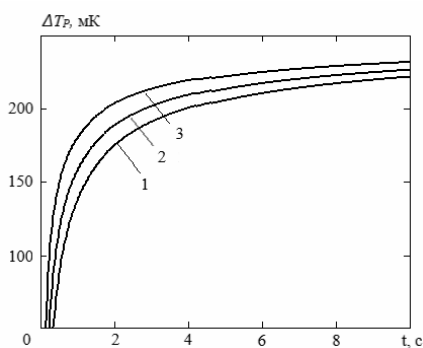
При расчете приращения температуры наночастицы в результате нагрева лазерным излучением (длина волны 532 нм) учтём следующие значения параметров серебра и воды: $\rho_p = 1,05 \cdot 10^4$ кг/м³, $c_p = 2,5 \cdot 10^2$ Дж/(кг·К), $\rho_m = 1,0 \cdot 10^3$ кг/м³, $c_m = 4,2 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К), $\alpha_m = 0,603$ Вт/(м·К), показатель преломления материала окружающей среды (воды) $\varepsilon_m = 1,769$; показатель преломления материала наночастицы (серебра по отношению к излучению с длиной волны 532 нм) $\varepsilon_p = -12,856 + i0,43$ [26].

Результаты вычислений, произведенных по формуле (4) с учетом (1), иллюстрированы на рисунке 1, где изображена зависимость приращения температуры наночастицы ΔT_p от времени t для следующих значениях длин полуосей сфероид: $b = 50$ нм и $a = 120$ нм ($e_s = 0,76$), 150 нм ($e_s = 0,82$), 180 нм ($e_s = 0,85$).

Анализируя рисунок представленный рисунок, видим, что приращение температуры (и, следовательно, значение температуры) сфероидальной наночастицы из серебра стабилизируется за время меньшее десяти секунд. При увеличении размеров частицы время нагрева до стабильного («рабочего») значения температуры увеличивается.

При увеличении длительности лазерного импульса изменение температуры наночастицы не происходит вследствие остывания эффективного объема воды в результате теплоотдачи в оставшуюся ее часть, что возможно вследствие малого объема наночастицы [2].

Соответственно при неизменной температуре наночастицы, скорость их перемещения не должна изменяться, что можно наблюдать в эксперименте.



Рассчитанная по формуле (4) зависимость приращения температуры сфероидальной наночастицы из серебра ΔT_p , локализованной в воде, от времени воздействия лазерного излучения t . Интенсивность лазерного излучения $I_0 = 5,1 \cdot 10^6$ Вт/м²; $b = 50$ нм; длина полуоси a и эксцентриситет сфероида (e_s):
 кривая 1 – 120 нм ($e_s = 0,76$);
 2 – 150 нм ($e_s = 0,82$);
 3 – 180 нм ($e_s = 0,85$)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Произведены расчеты приращений температуры наночастицы при ее нагреве в результате воздействия лазерного излучения. Показано, что в гауссовом световом пучке температура наночастицы из серебра изменяется на ~ 200 мК за менее чем четыре секунды. При последующем длительном воздействии лазерного излучения скорость нагрева наночастицы существенно уменьшается.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Хлебцов, Н.Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом / Н.Г. Хлебцов // Квантовая электроника. – 2008. – № 38 (6). – С. 504–509.
2. Гузатов, Д.В. Транспортировка металлических наночастиц в вязкой среде с помощью лазерного излучения / Д.В. Гузатов, Л.С. Гайда // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка. Вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2012. – № 1 (126). – С. 109–119.
3. Гайда, Л.С. Движение металлической наночастицы в кровезамещающей жидкости под действием лазерного излучения / Л.С. Гайда, Е.В. Матук, А.Ч. Свистун // Вестник Гродненского государственного университета имени Янки Купалы. Серия 2. Математика. Физика. Информатика, вычислительная техника и управление. – 2022. – Т. 12, № 2. – С. 104–112.
4. Aberration correction in holographic optical tweezers / K.D. Wulff [et al.] // Opt. Express. – 2006. – Vol. 14. – P. 4169–4174.
5. Wang, L.G. Dynamic radiation force of a pulsed Gaussian beam acting on Rayleigh dielectric sphere / L.G. Wang, C.L. Zhao // Opt. Express. – 2007. – Vol. 15, № 17. – P. 10615–10621.
6. Концентрационная нелинейность суспензии прозрачных микросфер под действием градиентной силы в поле периодически модулированного лазерного излучения / А.А. Афанасьев [и др.] // Квантовая электроника. – 2016. – Т. 46, № 10. – С. 891–894.

7. Afanas'ev, A.A. Effect of focusing the laser beam on the radiation Gaussian forces acting on the transparent nanoparticle / A.A. Afanas'ev, L.S. Gaida, A.Ch. Svistun // *Zurnal Prikladnoj Spektroskopii*. – 2016. – Vol. 83, No. 6–16. – P. 77–78.
8. 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.
9. Локализация диэлектрической сферической наночастицы под действием градиентной силы в интерференционном поле, формируемом при наложении встречных пучков лазерного излучения / А.Ч. Свистун [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2023. – Т. 90, № 4. – С. 599–605.
10. Иванов, В.И. Сепарация частиц в полидисперсной наносuspension в поле лазерного излучения / В.И. Иванов, С.А. Пячин // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – № 13. – С. 146–155.
11. Савельев, М.В. Пространственно-временные характеристики четырёхволнового преобразователя излучения с учётом поля тяжести Земли, действующего на растворённые в прозрачной жидкости наночастицы / М.В. Савельев, А.Д. Ремзов // *Компьютерная оптика*. – 2022. – Т. 46, № 4. – С. 547–554.
12. Гайда, Л.С. Взаимодействие электромагнитного излучения с сфероидальными металлическими наночастицами в жидкости / Л.С. Гайда, Е.В. Матук, А.Ч. Свистун // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2018. – № 1 (34). – С. 24–28.
13. Свистун, А.Ч. Анализ светового давления эванесцентной электромагнитной волны на диэлектрическую сферическую наночастицу / А.Ч. Свистун, Э.В. Мусафиров, Д.В. Гузатов // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2024. – Т. 91, № 4. – С. 532–539.
14. Влияние оптических параметров лазерного излучения и металлической наночастицы на ее транспортировку силами светового давления / Л.С. Гайда [и др.] // *Вестник Гродненского государственного университета имени Янки Купалы. Серия 2. Математика. Физика. Информатика, вычислительная техника и управление*. – 2018. – Т. 8, № 3. – С. 93–101.
15. Исследование локализации углеродных нанотрубок, взвешенных в жидкости, под действием градиентной силы в интерференционном поле лазерного излучения / Л.С. Гайда [и др.] // *Вестник Гродненского государственного университета имени Янки Купалы. Серия 2. Математика. Физика. Информатика, вычислительная техника и управление*. – 2009. – № 1 (77). – С. 121–127.
16. Матук, Е.В. Вращение наночастиц в эллиптически поляризованном электромагнитном поле / Е.В. Матук, Л.С. Гайда, А.Ч. Свистун // *Вестник Гродненского государственного университета имени Янки Купалы. Серия 2. Математика. Физика. Информатика, вычислительная техника и управление*. – 2023. – Т. 13, № 3. – С. 109–117.
17. О радиационных силах, действующих на прозрачную наночастицу в поле сфокусированного лазерного пучка / А.А. Афанасьев [и др.] // *Квантовая электроника*. – 2015. – Т. 45, № 10. – С. 904–907.
18. Свистун, А.Ч. Локализация диэлектрической сферической наночастицы под действием двух радиационных сил в поле сфокусированного лазерного пучка гауссовой формы / А.Ч. Свистун, Л.С. Гайда, Е.В. Матук // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2019. – Т. 86, № 2. – С. 298–303.
19. Гузатов, Д.В. Плазмонные осцилляции дипольной мультипольности в трехосном наноэллипсоиде / Д.В. Гузатов, А.Ч. Свистун // *Вестник Гродненского государственного университета имени Янки Купалы. Серия 2. Математика. Физика. Информатика, вычислительная техника и управление*. – 2009. – № 3 (87). – С. 104–109.
20. Матук, Е.В. Движение металлической наночастицы вблизи поверхности пузырька воздуха в жидкости под действием силы светового давления / Е.В. Матук, Л.С. Гайда, Д.В. Гузатов // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2015. – № 3 (24). – С. 17–20.
21. Перемещение и локализация наночастиц в идеальной жидкости под действием градиентной силы светового давления / А.Ч. Свистун [и др.] // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2024. – № 1(58). – С. 44–49.
22. Климов, В.В. Наноплазмоника / В.В. Климов. – М. : Физмалит, 2009. – С. 136–176.
23. A hybridization model for the Plasmon response of complex nanostructures / E. Prodan [et al.] // *Science*. – 2003. – Vol. 302. – P. 419–422.
24. Tribelsky, M.I. Laser heating of dielectric particles for medical and biological applications / M.I. Tribelsky, Y. Fukumoto // *Biomedical Optics Express*. – 2016. Vol. 7, No. 7 – P.2781–2788.
25. Acoustic signals generated by laser – irradiated metal nanoparticles / S. Egerev [et al.] // *Appl. Opt.* – 2009. – Vol. 48, № 7. – P. 38–45.
26. Таблицы физических величин / под ред. И.К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976. – С. 56–281.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА ИОННОГО ПОТОКА НА ПОДЛОЖКЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НАНОПЛЕНОК С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННОГО ИСТОЧНИКА ПРИ ПОНИЖЕННЫХ УСКОРЯЮЩИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

В. К. Гончаров, М. В. Пузырев

*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*

Эксперименты показали, что происходит искажение временной формы импульса ионного тока при малых (вплоть до нуля) ускоряющих потенциалах электрического поля в промежутке сетка- подложка в лазерно-плазменном источнике для нанесения нанопокровов. Найден механизм искажения временной формы импульса ионного тока и предложен способ его устранения. КПД процесса нанесения нанопленок повышается при устранении искажения формы первоначального импульса ионного тока. Это позволяет с помощью лазерно-плазменного источника ионов получать на поверхности подложки тонкие равномерные нанопленки.

Ключевые слова: лазерная плазма; ионные потоки; наноструктуры.

OPTIMIZATION OF THE REGIME OF A ION FLOW TO THE SUBSTRATE AT LOW ACCELERATING POTENTIALS IN A LASER-PLASMA SOURCE FOR THE FORMATION OF NANOFILMS

V. K. Goncharov, M. V. Puzyrev

*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)*

Experiments have shown that the time shape of the ion current pulse is distorted at low (up to zero) accelerating potentials of the electric field in the grid-substrate interval in the laser-plasma source for depositing nanocoatings. The mechanism of distortion of the time shape of the ion current pulse is found and a method for its elimination is proposed. The efficiency of the nanofilms deposition process increases when the distortion of the shape of the initial ion current pulse is eliminated. This makes it possible to obtain thin uniform nanofilms on the substrate surface using a laser-plasma ion source.

Key words: laser plasma; ion beams; nanostructures.

ВВЕДЕНИЕ

В [1] было предложено для формирования наноструктур использовать лазерно-плазменный источник ионов. Этот источник при различных величинах управляющих электрических полей в большом динамическом диапазоне позволяет без разгерметизации вакуумной камеры последовательно производить очистку поверхности подложки, создание в ней псевдодиффузного слоя материала лазерной мишени и его нанесения на подготовленную поверхность. Процесс напыления нанопокровов как

правило происходит при пониженных управляющих потенциалах электрических полей. В [2] было замечено, что при малых электрических полях, ускоряющих ионы, на подложке происходит ограничение длительности импульса первоначального ионного тока, что существенно снижает КПД процесса формирования наноструктур на поверхности подложки. Для выяснения этого вопроса и для оптимизации процесса формирования наноструктур при малых значениях управляющих электрических полей был поставлен эксперимент.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

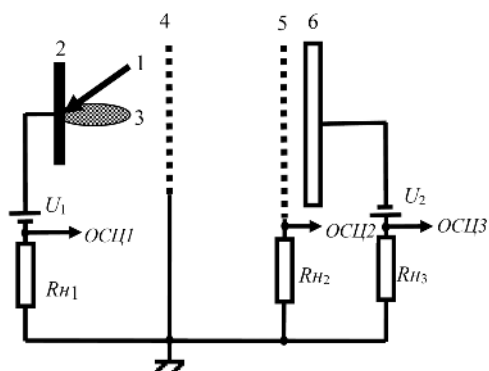


Рис. 1. Электрическая схема эксперимента:
1 – лазерное излучение; 2 – лазерная мишень;
3 – эрозионный плазменный факел; 4 – сетка;
5 – зонд; 6 – подложка;
ОСЦ1, ОСЦ2, ОСЦ3 – сигналы, снимаемые
на каналы осциллографа;
 U_1 и U_2 – независимые источники питания

Воздействие на мишень из алюминия марки А7 производилось излучением лазера YAG: Nd^{3+} LS-2137 фирмы Lotis – ТП. Измерения производились с помощью осциллографа Tektronix TDS 2022B.

Электрическая схема эксперимента изображена на рис.1.

В обычную схему лазерно-плазменного источника для формирования наноструктур с использованием ионных потоков [1] внесен дополнительный зонд, расположенный перед подложкой на расстоянии 1 см. Зонд представляет собой сетку площадью равной площади подложки.

В эксперименте расстояние между лазерной мишенью и подложкой составляло 12 см, управляющая сетка располагалась посередине. Плотность мощности воздействующего лазерного излучения на мишень составляла $q = 4,5 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$. Для

формирования потока ионов после управляющей сетки на нее подавался отрицательный потенциал по отношению к мишени 30 В. В качестве подложки использовалась пластина из меди. В [2] сопротивления нагрузки во всех цепях были 390 Ом. В настоящей работе сопротивление нагрузки в цепи управляющей сетки составляло 390 Ом. В цепи зонда и подложки – 50 Ом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ионный ток в лазерно-плазменном источнике для нанесения нанопокровов, электрическая схема которого представлена на рис. 1, в промежутке сетка-подложка определяется скоростью ионов и плотностью ионного потока. Вблизи поверхности подложки в зависимости от условий эксперимента происходит не только столкновение ионов с подложкой, но и их нанесение на ее поверхность. За счет этого происходит накопление заряда на поверхности и замедление последующих ионов, и может даже происходить их отражение от заряда на поверхности подложки.

Результаты экспериментов при отсутствии ускоряющего электрического поля в промежутке сетка-подложка изображены на рис. 2. Как видно из рис. 2, а первоначально ток на нагрузке подложки и зонда растет и через 5–7 мкс достигает максимума. После этого ток начинает уменьшаться вплоть до нуля, а после этого формируется отрицательный импульс тока.

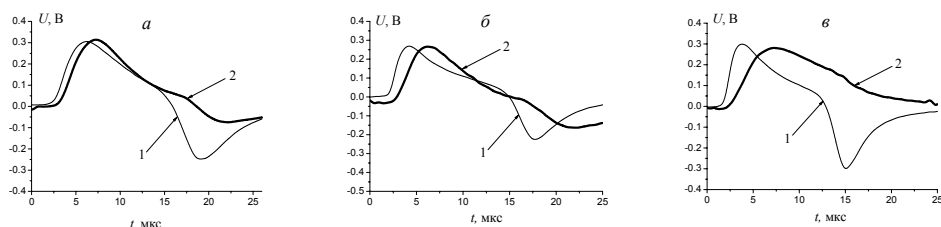


Рис. 2. Потенциалы на зонде (1) и подложке (2) в зависимости от времени при различных емкостях дополнительного конденсатора между сеткой и подложкой ($C_{\text{доп}}$) на подложке: а – без емкости; б – 0,05 мкФ; в – 0,1 мкФ

С точки зрения основ импульсной техники [3] это можно объяснить прохождением импульса тока через дифференцирующую цепочку RC. Где в нашем случае R – сопротивление нагрузки, а C – это конструкционная (паразитная емкость) лазерно-плазменного источника ионов (его конструкция и взаимное расположение мишени, сетки, подложки по отношению к друг другу и по отношению к системе вакуумной камеры). В этом случае потенциал на нагрузке U_n определяется соотношением:

$$U_n = U_0 - U_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right),$$

где U_0 – максимальный потенциал между сеткой и подложкой, определяемый кинетической и потенциальной энергией ионов, t – текущее время, $\tau = R_n C_n$; C_n – паразитная емкость конструкции. Исходя из этого соотношения видно, что если увеличить паразитную емкость, то можно устранить дифференцирующий эффект. С этой целью между сеткой и подложкой подсоединяется дополнительный конденсатор ($C_{\text{доп}}$) различной емкости. На рис. 2, б представлены результаты эксперимента когда $C_{\text{доп}} = 0,05$ мкФ. Как видно из этого рисунка дифференцирующий эффект уменьшается, но еще заметен. При $C_{\text{доп}} = 0,1$ мкФ (см. рис. 2, в) дифференцирующий эффект исчезает и на нагрузке подложки регистрируется ток исходной формы (в виде асимметричного колокола). Как видно из рис. 2, в с помощью дополнительного конденсатора в промежутке сетка-подложка можно восстановить на поверхности подложки первоначальную форму ионного тока. При этом увеличиться КПД процесса формирования нанопокровов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных экспериментов найдена причина искажения формы импульса ионного потока, поступающего на подложку в лазерно-плазменном источнике для нанесения нанопокровов при малых ускоряющих потенциалах.

Показано, что при подсоединении к промежутку сетка-подложка дополнительного конденсатора можно устранить искажение формы импульса ионного потока, по-

ступающего на подложку. При этом появляется возможность более равномерно во времени поступать на подложку потока ионов, увеличивая КПД процесса. Более равномерный поток ионов позволит наносить на подложки тонкие равномерные пленки, используя лазерно-плазменный источник.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Устройство управления параметрами эрозионного лазерного факела в вакууме для осаждения наноструктурированных покрытий на различные материалы : пат. 12575 Респ. Беларусь МПК С 23С 14/00 (2006.01), С 23С 28/00 (2006.01) / Гончаров В. К., Пузырев М. В., Ступакевич В. Ю., заявитель Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета заявл. 16.01.2020; опубл. 30.04.2021 // Афіцыйны бюлетэнь. Вынаходствы. Карысныя мадэлі. Прамысловыя ўзоры. Тапалогіі інтэгральных мікрасхем / Нацыянальны цэнтр інтэлектуальнай уласнасці. – 2021. – № 2. – С. 72.
2. Гончаров В.К., Пузырев М.В., Ступакевич В.Ю. Физические процессы в лазерном источнике ионов алюминия с управляемой энергией для нанесения нанопенок // Журнал Белорусского государственного университета. Физика. – 2017, №3. – С.79–87.
3. Иццоки Я.С. Импульсные устройства. – М.: Советское радио, 1959. – 727 с.

ФОРМИРОВАНИЕ СПЛАВОВ КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЙ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ

Н. Л. Гревцов

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

Разработана методика формирования пленок сплавов кремний-германий на основе массивов кремниевых нитей, получаемых металл-стимулированным химическим травлением, путем заполнения пространства между нитями кристаллическим германием с последующей термообработкой, обеспечивающей сплавление материалов. Полученные пленки сплавов охарактеризованы с точки зрения структуры, а также оптических и электрофизических свойств. Показано, что пленки сплавов кремний-германий, формируемые предлагаемым методом, демонстрируют термоэлектрические характеристики, соответствующие лучшим представителям материалов такого типа.

Ключевые слова: кремниевые нанонити; кремний-германий; электрохимическое осаждение.

FABRICATION OF SILICON-GERMANIUM ALLOYS BASED ON ARRAYS OF SILICON NANOWIRES

N. L. Grevtsov

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,

P. Brovki Str. 6, 220013, Minsk, Belarus

Corresponding author: N. L. Grevtsov (hraitsou@gmail.com)

A method of forming silicon-germanium alloy films is developed, entailing forming silicon nanowire arrays by metal-stimulated chemical etching, filling the gaps in-between the wires with crystalline germanium and subjecting the structure to rapid heat treatment. The resulting alloy films are characterized in terms of their structure as well as optical and electrophysical properties. It is concluded, that the silicon-germanium alloy films formed by the proposed method exhibit thermoelectric characteristics corresponding to the best representatives of materials of this type.

Key words: silicon nanowires; silicon-germanium; electrodeposition.

ВВЕДЕНИЕ

Массивы вертикальных кремниевых нитей (КН) являются структурной разновидностью пористого кремния (ПК) и могут эффективно применяться в качестве матрицы для заполнения другими материалами и формирования композитов [1]. Одним из наиболее распространенных методов получения КН является металл-стимулированное химическое травление (МСХТ), в ходе которого тонкий островковый слой благородного металла, нанесенный на поверхность кремниевой пластины, за счет своих каталитических свойств значительно ускоряет окисление кремния и растворение формируемого оксида в растворе, содержащем окислитель (H_2O_2) и травитель (HF). Таким образом, металлические частицы выступают в качестве своеобразной маски, обеспечивая формирование каналов пор строго под ними [2].

Целью данной работы является оценка применимости подхода к формированию сплавов кремний-германий на основе пористых матриц, ранее успешно примененного в отношении ПК, формируемого электрохимическим анодированием, к массивам КН, получаемым МСХТ. Сплавы кремний-германий известны как эффективный высокотемпературный термоэлектрический материал, а предлагаемый метод их синтеза, заключающийся в заполнении германием матрицы на основе ПК с последующей термообработкой для сплавления двух полупроводников, является простым в реализации и не требует сложного и дорогостоящего оборудования [3]. Основным преимуществом МСХТ над электрохимическим анодированием является возможность получения мезопористых слоев на слаболегированных кремниевых пластинах, что, в связи с наследованием синтезируемым сплавом типа и уровня легирования кремниевой подложки, является эффективным методом контроля электрофизических свойств получаемых сплавов [2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Массивы КН формировались использованием двухстадийной методики МСХТ на монокристаллических кремниевых пластинах марки КДБ-12 (100). Первая стадия обработки (осаждение островков серебра) включала воздействие на поверхность раствора, содержащего 0,03 М $AgNO_3$, 2,64 М HF и 1,28 М C_2H_5OH в течение

60 с. На второй стадии (травление) образец обрабатывался в водном растворе, содержащем 4,365 М HF и 0,279 М H₂O₂, в течение 8 мин для получения слоя КН толщиной около 2 мкм.

В готовые слои КН выполнялось электрохимическое осаждение индия из водного раствора, содержащего 20 г/л соли индия. Далее в слой с осажденным индием проводилось осаждение германия из водного раствора, содержащего 0,05 М GeO₂, 0,5 М K₂SO₄ и 0,1 М C₄H₅O₄ (рН, отрегулирован до 6,5 с помощью NH₄OH), в течение 30 мин при 2 мА/см² и температуре раствора 85 °С. Рост германия осуществлялся в предварительно осажденных частицах индия по электрохимическому механизму жидкость-жидкость-твердое тело (ес-LLS).

Морфология и элементный состав образцов изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi-S4800. Для анализа состава поверхности и установления количественного соотношения кремния и германия в сплавах Si_{1-x}Ge_x применялся 3D сканирующий лазерный конфокальный Рамановский микроскоп Confotec NR500, оснащенный 25 мВт синим лазером Cobolt Blues с длиной волны 473 нм. Быстрый термический отжиг (БТО) образцов для формирования сплава кремний-германий выполнялся при 950 °С в течение 30 с в потоке аргона (800 sccm) с помощью установки Annealsys As-One 100. Рентгенофазовый анализ проведен с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 с использованием CuK α -излучения (длина волны $\lambda = 0,15406$ нм) при комнатной температуре, с временем экспозиции 4 с и шагом 0,02°. Исследование электропроводности и коэффициента Зеебека полученных пленок сплава SiGe проводилось с помощью системы Cryotel в диапазоне температур 300–900 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с предложенной методикой подготовлены образцы сплава кремний-германий на базе массивов КН, сформированных при различном времени осаждения серебра. Электронные изображения одного из образцов на различных этапах его обработки приведены на рисунке 1.

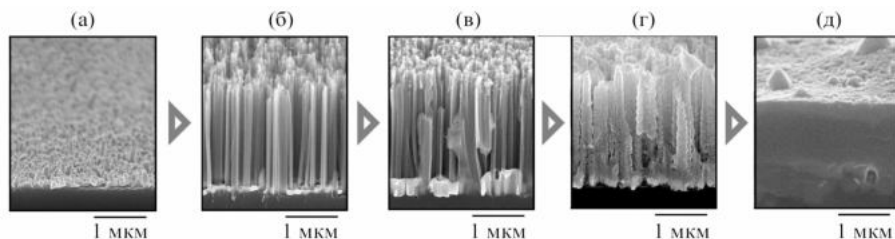


Рис. 1. Электронные изображения бокового склоа образцов, приготовленных МСХТ с временем осаждения серебра 30 с:

a – исходная серебряная маска, *б* – КН, полученные в результате МСХТ;
в – КН, заполненные индием; *г* – КН, заполненные индием и германием;
д – образцы сплава после БТО

Для определения фазового состава образцов проведен рентгенофазовый анализ. Полученные спектры представлены на рисунке 2 в диапазоне 2θ от 20° до 64°, поскольку единственным максимумом, наблюдаемым за пределами этого диапазона, является пик монокристаллического кремния (400) при $2\theta = 70^\circ$. Максимум при

$2\theta = 33,0^\circ$ присутствует на всех образцах на основе КН и может быть отнесен либо к слою КН, либо к подложке с ориентацией (100). После осаждения германия характерные для него пики, наблюдаются при $27,2^\circ$ (Ge (111)), $45,3^\circ$ (Ge (200)) и $53,7^\circ$ (Ge (131)). После отжига в спектре появляются пики, связанные с дополнительными кристаллическими конфигурациями германия, включая Ge (111), (102), (131) и (112) (34°). Кроме того, появляются пики, характерные для $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, а именно SiGe (100) ($27,3^\circ$), SiGe (111) ($27,8^\circ$), SiGe (112) ($38,6^\circ$), SiGe (004) ($39,3^\circ$), SiGe (200) или (220) ($46,2^\circ$) и SiGe (131) (55°) [4].

Спектры комбинационного рассеяния образцов, также приведенные на рисунке 2, демонстрируют наличие трех характерных максимумов. Полоса при волновом числе 521 см^{-1} соответствует трехкратно вырожденной оптической колебательной моде монокристаллического кремния Si (LO) в центре зоны Бриллюэна. Вторая полоса, расположенная на 300 см^{-1} , появляется после осаждения германия и соответствует аналогичной колебательной моде кристаллического германия Ge (LO). После термообработки в спектре появляется третья полоса, соответствующая сплаву $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Кроме того, остальные полосы становятся более асимметричными, что указывает на возможное проявление размерных эффектов, дефектов, поверхностных состояний или нестехиометрического состава. Примечательно, что термическая обработка также приводит к значительному смещению полосы, связанной с кремнием (489 см^{-1}). Подобные сдвиги Рамановских пиков могут происходить по разным причинам, начиная от изменения уровня легирования и заканчивая механическим напряжением, и обычно указывают на изменение кристалличности или плотности дефектов в рассматриваемом материале. В нашем случае можно ожидать, что сдвиг вызван механической деформацией из-за несоответствия решеток кремния и германия [5]

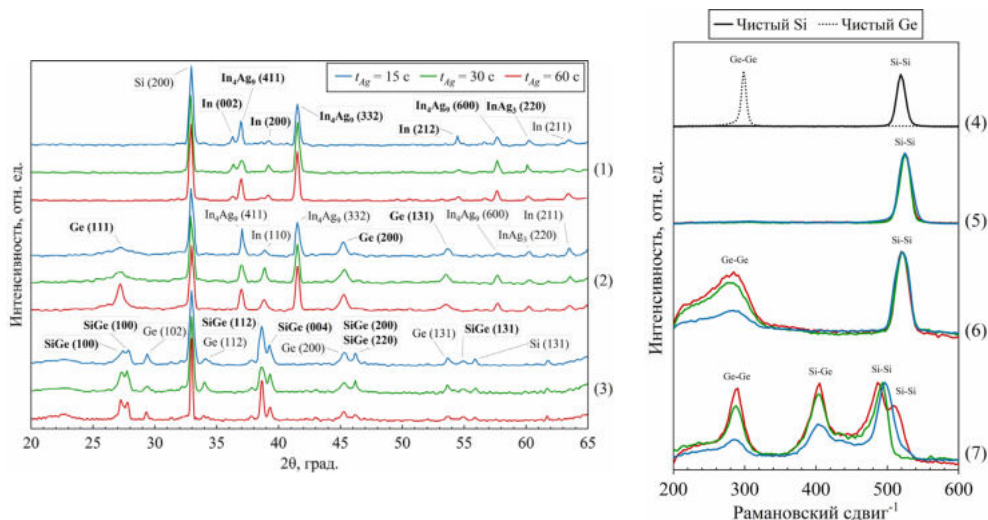


Рис. 2. Рентгеновские спектры образцов, полученных при различном времени осаждения серебра t_{Ag} : 1 – исходные КН с индиевым осадком; 2 – КН, заполненные германием; 3 – образцы сплава кремний-германий после термообработки. Спектры комбинационного рассеяния образцов: 4 – монокристаллические подложки Si (100) и Ge (100) для сравнения; 5 – исходные КН с индиевым осадком; 6 – КН, заполненные германием; 7 – те же образцы, подвергнутые БТО

Состав сплава оценивался по соотношению интенсивности полос. Следует отметить, что Рамановское рассеяние от $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ вносит вклад во все три пика, и их интенсивности не соответствуют непосредственно долям кремния и германия, а используются для их косвенных расчетов. Предполагая случайное распределение атомов кремния и германия в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, можно считать, что вероятность образования связей Ge-Ge, Si-Ge и Si-Si близка к x^2 , $2x(1-x)$ и $(1-x)^2$, соответственно. Интенсивность полосы I (отн. ед.) пропорциональна числу соответствующих химических связей. Соотношения интенсивностей полос, связанных с этими связями, можно записать следующим образом [5]:

$$I_{\text{Ge-Ge}} / I_{\text{Si-Ge}} = Bx / 2(1-x), \quad (1)$$

$$I_{\text{Si-Si}} / I_{\text{Si-Ge}} = A(1-x) / 2x. \quad (2)$$

Коэффициенты A и B введены для учета резонансных эффектов, приводящих к зависимости интенсивности полос от длины волны возбуждения. По соотношению интенсивностей полос можно оценить концентрацию германия в сплаве независимо от механических напряжений. Предполагается, что в полученном материале присутствует избыток германия, и соответствующая связь Ge-Ge в Рамановском спектре включает в себя сигнал как чистого германия, так и сплава. В то же время полосы Si-Ge и Si-Si могут соответствовать только сплаву.

Используя коэффициенты A и B из литературных данных [5] и выражение (3), получены значения x для долей германия в готовых сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, указывающие на составы $\text{Si}_{0.68}\text{Ge}_{0.32}$, $\text{Si}_{0.44}\text{Ge}_{0.56}$ и $\text{Si}_{0.29}\text{Ge}_{0.71}$ для сплавов, полученных при временах осаждения серебра 15, 30 и 60 с, соответственно.

Полученные данные позволили составить феноменологическую модель роста германия, учитывающую наблюдаемые закономерности. Рост германиевых кристаллитов осуществляется как на индиевых частицах, преимущественно расположенных в донной части пор, так и на вершинах КН, хотя и в заметно меньших количествах. При этом точек зарождения на боковых стенках нитей не наблюдается, что, вероятно, связано с бездефектной поверхностью, а также применением слаболегированных подложек. Стоит ожидать, что рост германия на частицах индия подчиняется стандартной кинетике процесса электрохимического роста по механизму жидкость-жидкость-твердое тело (ес-LLS), с поправкой на возникающие в порах диффузионные ограничения, способные приводить к замедленному росту кристаллитов в нижней части каналов пор.

В методе ес-LLS жидкий металл выступает в качестве катода (источника электронов), на котором окисленный прекурсор (Ge) электрохимически восстанавливается до нульвалентного состояния и среды для зарождения и роста полупроводниковых кристаллов материала-прекурсора (Ge) [6]. Прикладываемый потенциал восстанавливает ионный прекурсор до нульвалентного металла, который впоследствии адсорбируется на поверхность жидкого металла и растворяется в нем. Накопление материала приводит к перенасыщению, предоставляющему движущую силу для зарождения и роста кристалла материала-прекурсора на поверхности подложки. Скорость процесса зависит от скорости массопереноса GeO_2 к границе раздела жидкий металл/электролит и не ограничена скоростью восстановления GeO_2 и зарождения/кристаллизации Ge [6].

Анализ СЭМ изображений показал, что термообработка приводит к формированию слоя сплава, толщина которого меньше толщины исходного слоя КН (0,6–0,9 мкм против 3 мкм),

что связано с присутствием в исходном слое не заполненных германием пустот. Примечательно, что EDX-сигналы металлов практически отсутствуют после отжига, что может указывать на их перераспределение по всему слою. Согласно данным EDX, концентрация германия снижается у поверхности, а также начинает уменьшаться в нижней части слоя, что может быть вызвано постепенным ростом сигнала от нижележащего объемного кремния. Это также указывает на некоторые поперечные отклонения в составе сплава, вызванные неравномерным заполнением пор.

В случае КН зарождение германия на боковых стенках нитей подавляется отсутствием как дефектов (поскольку поверхность нитей равномерная), так и легирующих атомов (поскольку используются слабо легированные подложки), что приводит к уменьшению количества зародышей. В результате зарождение германия происходит в основном на поверхности или в объеме частиц индия, присутствующих в самых нижних частях пор, в соответствии с механизмом ес-LLS. В процессе ес-LLS частицы индия одновременно выступают в роли микроскопических катодов (источников электронов), на которых окисленный прекурсор (GeO_2) электрохимически восстанавливается до нульвалентного состояния, и в роли точек зарождения. В результате рост германиевых кристаллов происходит под каждой металлической частицей, выталкивая последнюю вверх по ходу процесса и формируя германиевую проволоку непосредственно под ней. Будучи ограниченной боковыми стенками пор, германиевая нить заполняет канал поры снизу-вверх. Поскольку этот механизм роста сильно направлен и не зависит от диффузионных ограничений, ожидается присутствие незаполненных пустот, уменьшающих толщину слоя сплава после отжига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы закономерности формирования сплавов при термической обработке кремний-германиевых композитов, получаемых осаждением германия в массивы КН на основе МСХТ. Показано, что предложенный метод позволяет изготавливать слои сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, толщина которых зависит от толщины исходного пористого слоя, а состав — от его пористости. Изменение пористости исходных матриц путем изменения времени осаждения серебряной маски позволяет контролировать доли кремния и германия в получаемом сплаве, о чем свидетельствует изменение x в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ от 0,32 до 0,71 при изменении времени осаждения серебра от 15 до 60 с.

Для объяснения полученных данных предложена феноменологическая модель роста германиевых кристаллитов в каналах наноструктурированного кремния, получаемого МСХТ, учитывающая как процесс роста кристаллов по электрохимическому механизму «жидкость-жидкость-твердое тело», так и зарождение и рост германия непосредственно на поверхности стенок пор, обусловленные развитым характером последних и значительным числом потенциальных центров зарождения.

Исследования, представленные в настоящем докладе, выполнены в рамках НИР «Формирование сплавов кремний-германий термообработкой композитов наноструктурированного кремния и германия для термоэлектрических преобразователей», выполняемой по гранту Белорусского научного фонда фундаментальных исследований (договор № Т23М-040)

Автор выражает благодарность Е.Б. Чубенко, Г.С. Римскому и Д.В. Жигулину за помощь в проведении измерений Рамановской спектроскопии, XRD и растровой электронной микроскопии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Chubenko, E. Porous Silicon as Host and Template Material for Fabricating Composites and Hybrid Materials / E. Chubenko [et al.] // Porous Silicon: From Formation to Applications: Optoelectronics, Microelectronics, and Energy Technology Applications, Volume Three. – Ed. G. Korotcenkov. – CRC Press. – 2016.
2. Leng, X. Progress in metal-assisted chemical etching of silicon nanostructures / X. Leng, C. Wang, Z. Yuan // Procedia ICRP. – 2020. – Vol. 89. – P. 26–32.
3. Gavrilin, I.M. A new approach for producing of film structures based on $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ / I.M. Gavrilin [et al.] // Mater. Lett. – 2022. – Vol. 313, № 131802.
4. Aggarwal, V. Fabrication of Germanium-on-insulator in a Ge wafer with a crystalline Ge top layer and buried GeO_2 layer by oxygen ion implantation / V. Aggarwal [et al.] // Mat. Sci. Eng. B. – 2020. – Vol. 260.
5. Mala, S. Raman scattering in Si/SiGe nanostructures: Revealing chemical composition, strain, intermixing, and heat dissipation / S. Mala [et al.] // J. Appl. Phys. – 2024. – Vol. 116, № 014305.
6. Grevtsov, N. Selective electrochemical deposition of indium in-between silicon nanowire arrays fabricated by metal-assisted chemical etching / N. Grevtsov [et al.] // Materialia. – 2022. – Vol. 21.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ РЕНИЯ В ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Н. Л. Гревцов, В. А. Петрович, В. П. Бондаренко

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

Разработана методика электрохимического осаждения рения на подложки пористого кремния из сернокислых водных растворов на основе перрената аммония. На базе анализа значений выхода по току в различных условиях обработки установлено, что импульсные режимы позволяют в значительной мере повысить выход по току. Показано, что сернокислые растворы в меньшей мере применимы к пористым кремниевым подложкам, а введение в состав раствора фтористого аммония и использование в качестве регулятора pH фтористоводородной кислоты позволяет резко повысить буферные свойства раствора и минимизировать подщелачивание прикатодного пространства, создав более благоприятные условия для покрытий данных типов подложек.

Ключевые слова: рений; электрохимическое осаждение; пористый кремний.

ELECTRODEPOSITION OF RHENIUM INTO POROUS SILICON

N. L. Grevtsov, V. A. Petrovich, V. P. Bondarenko

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
P. Brovki Str. 6, 220013, Minsk, Belarus
Corresponding author: N. L. Grevtsov (hrautsou@gmail.com)*

A basic methodology of rhenium electrodeposition on porous silicon substrates from sulfuric acid aqueous solutions containing ammonium perrhenate has been developed. Based on the analysis of current efficiency values under different processing conditions, it

has been found that employing pulsed regimes significantly increases the efficiency of the process. It is concluded that sulfuric acid solutions are less applicable to porous silicon substrates while the introduction of ammonium fluoride into the solution and the use of hydrofluoric acid as a pH regulator allow to greatly increase the buffering properties of the solution and minimize the alkalization of the near-cathode space, creating more favorable conditions for coating this type of substrate with rhenium.

Key words: rhenium; electrodeposition; porous silicon.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы, связанные с катодным электрохимическим осаждением тугоплавких металлов из водных растворов на основе их солей в пористый кремний (ПК), в настоящее время не разработаны [1]. Имеющиеся в научно-технической и патентной документации сведения относятся к электроосаждению металлов исключительно на другие проводящие материалы, такие как медь, графит, никель, железо и др. [2]. Как и в случае с монокристаллическим кремнием, разработка соответствующего технологического подхода существенно затруднена тем, что для электрохимического восстановления ионов некоторых тугоплавких металлов требуется большое число электронов и ионов водорода [3]. Проблемой является также необходимость восстановления металлов из их анионных форм. В общем случае осаждение протекает в течение нескольких стадий, ассоциируемых с окисленными формами металлов, и сопровождается интенсивным выделением водорода, приводящим к наводороживанию формируемого осадка и, как следствие, значительному снижению выхода по току [4].

На основании литературных данных, а также результатов предыдущих экспериментов предполагается, что электрохимическое осаждение тугоплавких металлов в ПК будет подчиняться закономерностям, зарегистрированным в случае применения в качестве подложек пластин монокристаллического кремния, с поправкой на особенности поверхности пористого слоя. В частности, принципиально важным отличием ПК от монокристалла является большая эффективная площадь поверхности, имеющая особенно важное значение при использовании гальваностатических режимов обработки, требующих определения точного значения площади для корректного задания плотности тока обработки.

Применение импульсных режимов электролиза является известным способом повышения выхода по току за счет минимизации неблагоприятных условий, таких как локальное обеднение раствора и подщелачивание прикатодного пространства. Стоит ожидать, что их использование позволит добиться более благоприятных результатов в случае применения в качестве подложек слоев ПК, в том числе — за счет минимизации диффузионных ограничений, возникающих при транспорте реагентов и продуктов электрохимических реакций внутри пор. Это является известной в литературе закономерностью, позволяющей повысить фактор заполнения пор другими материалами [5].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ПК был получен путем электрохимического анодирования кремниевых пластин марки КЭС 0,01 (100) в растворе, содержащем HF (46 об.%), H₂O и C₃H₈O в объемном соотношении 1:3:1. Анодирование производилось в течение 30 с в гальваностатическом режиме при плотности тока 70 мА/см², что обеспечивало получение слоев

ПК толщиной 1.7–1.8 мкм и пористостью 70 %, со средним диаметром пор 80 нм и плотностью $7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Ширина элементов кремниевого скелета составляла 6–12 нм.

Экспериментальные исследования по осаждению рения проводились при комнатной температуре с использованием водных растворов, содержащих 10 г/л NH_4ReO_4 . Кислотность растворов была отрегулирована до значения $\text{pH} = 2$ путем добавления серной или фтористоводородной кислоты. В роли контрэлектрода выступала пластина нержавеющей стали. Во время электролиза раствор не перемешивался. В качестве источника тока для реализации электрохимических процессов осаждения использовался потенциостат Metrohm Autolab PGSTAT302N. В случае стационарного электролиза поддерживалась постоянная плотность тока 100 мА/см^2 . Для импульсного 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.

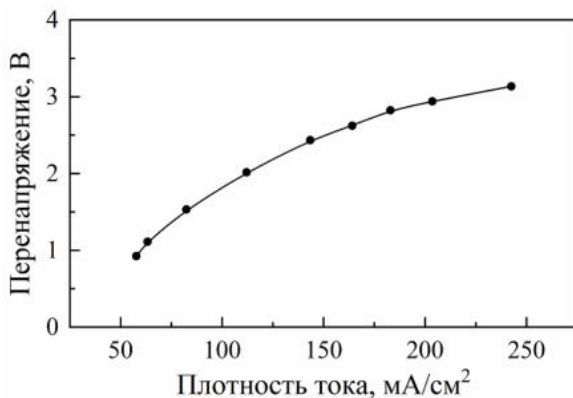
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено исследование общих закономерностей формирования осадков рения на ПК. Установлено, что электролиз в водном растворе стандартного состава, ранее применяемом для осаждения на монокристаллические кремниевые подложки, не дает удовлетворительного результата, а для решения поставленной задачи требуется устранение недостатков известных растворов ренирования. Введение фтористого аммония в качестве основной буферирующей добавки в количестве, близком к пределу растворимости, а также применение в качестве компонента, регулирующего pH , слабо диссоциирующей кислоты – плавиковой – позволяет резко повысить буферные свойства раствора. Как результат, подщелачивания прикатодного пространства практически не наблюдается, а выход рения по току и потенциал катодного восстановления перестают зависеть от pH . С другой стороны, вследствие низких степеней диссоциации плавиковой кислоты и фтористого аммония и их относительно большой концентрации в растворе достигается достаточная скорость химической генерации электронно-дырочных пар на поверхности кремния и удаление следов естественного окисла кремния. В сочетании с относительно низкой плотностью тока электролиза становится возможным осаждать рений на поверхность монокристаллического кремния в виде беспористых плотных пленок с достаточно высокой адгезией.

Используя зарегистрированную зависимость величины перенапряжения кристаллизации, представленную на рисунке, а также учитывая выход рения по току, была рассчитана энергия зародышеобразования для различных плотностей катодного тока. Для указанных расчетов использовалась не абсолютная величина плотности тока, а только та его часть, которая шла непосредственно на процесс кристаллизации рения (т.е. произведение плотности тока и выхода по току).

Установлено, что величина межфазной поверхностной энергии монотонно возрастает в пределах от 1 до 3 Н/м при увеличении плотности катодного тока от 50 до 200 мА/см^2 . Столь высокие значения энергии свидетельствуют, прежде всего, о крайне малой смачиваемости кремния кристаллизующимся рением, так что форма зародышей на поверхности кремния должна быть близкой к сферической. При меньших плотностях тока смачиваемость кремния рением возрастает, о чем свидетельствует меньшая величина энергии. С этой точки зрения процесс катодного осаж-

дения рения как на монокристаллическом, так и на наноструктурированном кремнии целесообразно производить при небольших плотностях тока, до $70\text{--}80\text{ мА/см}^2$ — при этом величина адгезии с поверхностью будет максимальной. При увеличении плотности тока образование зародышей будет затруднено вследствие увеличения энергии зародышеобразования — при этом уменьшится сцепление рения с кремнием вследствие увеличения межфазной энергии, что может привести к отслоению пленки в отдельных областях.



Зависимость перенапряжения кристаллизации рения от величины катодной плотности тока при осаждении на подложку пористого кремния

Установлено, что при использовании гальваностатического режима невозможно совместить требование высокого сцепления пленки рения с требованием ее минимальной пористости и максимальной плотности. Применение гальвано-динамического режима осаждения, при котором в начальный момент осаждения при относительно небольшой плотности тока формируется пленка с повышенной адгезией, а после образования первых атомных слоев плотность осадка увеличивается за счет повышения

плотности тока электролиза, что позволило сформировать на поверхности пористого кремния покрытие, не имеющее сквозных пор уже при толщинах около $0,02\text{ мкм}$. В связи с диффузионными ограничениями и применением фтористого электролита формирования осадка внутри пор достичь не удалось и рений присутствует преимущественно на поверхности или в приповерхностном слое ПК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Произведено исследование процесса электрохимического осаждения рения на ПК, формируемый электрохимическим анодированием сильнолегированных монокристаллических кремниевых пластин электронного типа проводимости. Охарактеризованы осадки, получаемые на данных подложках в различных режимах электрохимической обработки в сернокислом растворе на основе перрената аммония. Как следует из полученных результатов, использование импульсного режима имеет явные преимущества перед стационарным осаждением и позволяет увеличить выход по току более чем в два раза при соблюдении правильного соотношения параметров импульсов. При этом следует отметить, что для максимизации выхода по току 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. 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.
5. 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

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТЕКТОРОВ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ ОКСИДА ЦИНКА

И. А. Греков, Е. Б. Чубенко, В. П. Бондаренко

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

Комбинированием методов atomic layer deposition и гидротермального осаждения на кремниевых подложках были получены тонкопленочные покрытия из ZnO с примесью Ni. Исследования структуры и состава пленок методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии показали, что они состоят из частиц ZnO, легированных примесным атомами никеля, с гексагональной кристаллической решеткой. На основе полученных пленок изготовлены фотоприемники резистивного типа. Показано, что при облучении светом УФ-диапазона с длиной волны 400 нм, время отклика пленок составило 0,1–0,2 мс.

Ключевые слова: фотодетектор; УФ-излучение; оксид цинка.

PHOTOELECTRIC CHARACTERISTICS OF ULTRAVIOLET RADIATION DETECTORS BASED ON NICKEL-DOPED ZINC OXIDE

I. A. Grekov, E. B. Chubenko, V. P. Bondarenko

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
P. Brovki Str. 6, 220013, Minsk, Belarus
Corresponding author: I. A. Grekov (igrekovscience@gmail.com)*

Thin-film coatings of ZnO with Ni impurity were obtained by combining the methods of atomic layer deposition and hydrothermal deposition on silicon substrates. Studies of the structure and composition of films using energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffractometry showed that they consist of ZnO particles doped with impurity nickel atoms with a hexagonal crystal lattice. Resistive-type photodetectors were manufactured based on

the obtained films. It was shown that when irradiated with UV light with a wavelength of 400 nm, the response time of the films was 0.1–0.2 ms.

Key words: photodetector; UV-light; zinc oxide.

ВВЕДЕНИЕ

Детекторы ультрафиолетового (УФ) излучения (УФ-фотодетекторы) находят широкое применение в различных областях, включая экологический мониторинг, биомедицину, астрономию и системы безопасности. Традиционные материалы для УФ-фотодетекторов, такие как кремний и арсенид галлия, имеют ограничения, связанные с их чувствительностью и стабильностью в жестких условиях. В последние годы оксид цинка (ZnO) привлек значительное внимание как перспективный материал для создания УФ-фотодетекторов благодаря своим уникальным свойствам, таким как большая ширина запрещенной зоны (~3,37 эВ), высокая химическая и термическая стабильность, а также низкая стоимость и экологическая безопасность [1, 2].

Легирование оксида цинка различными элементами позволяет существенно улучшить его оптические и электрические свойства. В частности, легирование никелем (Ni) представляет особый интерес, так как оно может привести к улучшению чувствительности и быстродействия фотодетекторов. Никель, будучи переходным металлом, способен создавать дополнительные энергетические уровни в запрещенной зоне ZnO, что способствует увеличению поглощения УФ-излучения и улучшению характеристик фотопроводимости [2].

В данной работе были изготовлены УФ-фотодетекторы на основе пленок ZnO, легированных никелем, полученных комбинацией методов послойного атомного осаждения (atomic layer deposition – ALD) и гидротермального осаждения. ALD метод позволил сформировать затравочный тонкий слой нелегированного оксида цинка для последующего формирования более толстой структуры из легированного никелем оксида цинка гидротермальным методом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Процесс получения пленок ZnO, легированных никелем, осуществлялся в два этапа. На первом этапе на подложку монокристаллического кремния марки КДБ-12 (100), покрытую тонким изолирующим слоем оксида кремния толщиной около 100 нм, методом ALD был нанесен затравочный слой оксида цинка толщиной 30 нм.

На втором этапе на поверхности затравочного слоя гидротермальным методом формировалась пленка ZnO, легированная никелем. Для этого использовался автоклав, заполненный водным эквимоларным 0,025 М раствором дигидрата ацетата цинка и уротропина с добавлением 0,0025 М нитрата никеля, нагретым до 100 °С. Процесс гидротермального осаждения проводился при заданной температуре в течение 6 часов. После извлечения образца из раствора, он промывался дистиллированной водой и сушился на воздухе.

Для измерения фотоэлектрических характеристик полученных УФ-фотодетекторов на основе легированного ZnO на поверхность полупроводниковой пленки через контактную маску наносились алюминиевые контакты толщиной 0,1 мкм.

Электрические характеристики фотодетекторов измерялись с помощью источника-измерителя Keithley 2450 по двухпроводной схеме. Источником УФ-излучения выступал широкополосный фотодиод, максимум излучения которого находился на длине волны 400 нм, излучение которого охватывало диапазон энергий, превышаю-

ших ширину запрещенной зоны ZnO (то есть, $> 3,37$ эВ). Все измерения проводились при комнатной температуре

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена фотография полученного образца структуры, с нанесенными на ее поверхность алюминиевыми контактами. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии сформированная на поверхности подложки пленка является поликристаллической и состоит из частиц ZnO с гексагональной кристаллической решеткой.

На рис. 2 представлена схема измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) полученного фотодетектора резистивного типа на основе легированного никелем ZnO, а также его темновая вольтамперная характеристика, полученная без доступа света к образцу. Полученные результаты показывают, что ВАХ структуры симметричная и нелинейная. В качестве рабочих точек, в которых проводились измерения чувствительности структуры к воздействию УФ-излучения, выбраны значения напряжения 1, 5 и 10 В.

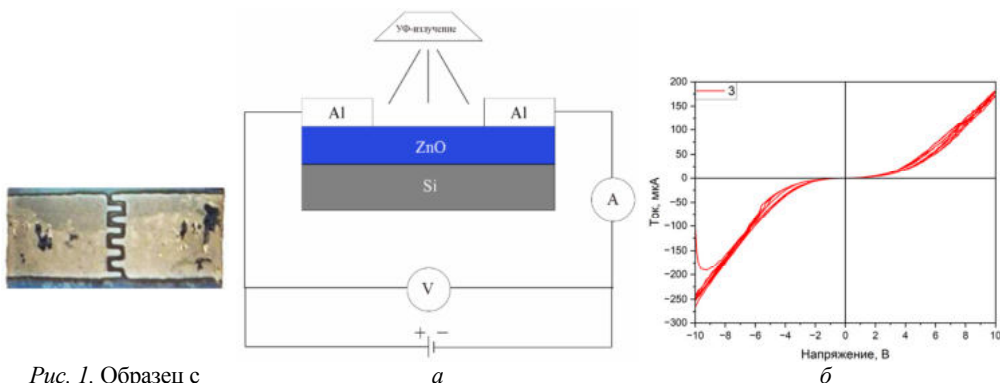


Рис. 1. Образец с пленкой оксида цинка и алюминиевыми контактами

Рис. 2. Схема измерения фотоэлектрических характеристик (а) и темновая ВАХ (б) полученного фотодетектора на основе оксида цинка, легированного никелем

На рисунке 3 представлены характеристики изменения тока во времени, протекающего при заданном напряжении через фотодетектор, при воздействии импульса УФ-излучения.

Полученные временные зависимости показывают, что с увеличением напряжения наблюдается уменьшение соотношения значений тока при воздействии УФ-излучения и темнового тока. Время отклика образцов при подаче и выключении оптического сигнала составило 0,1–0,2 мс. Эта величина меньше, чем полученная другими исследователями в схожих структурах [3].

Небольшие значения времени нарастания и спада фототока указывают на то, что в полученных структурах процессы десорбции и адсорбции ионов кислорода на поверхности пленки, обычно определяющие большую продолжительность переходных процессов (до десятков секунд) при воздействии излучения на пленку оксида цинка [4], играют небольшую роль.

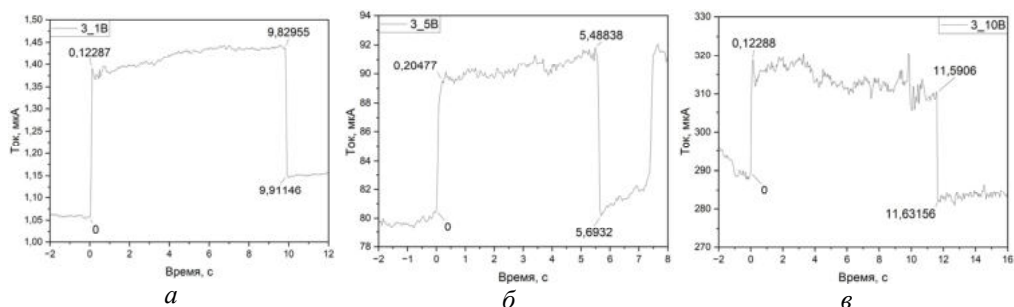


Рис. 3. Изменение тока во времени при воздействии импульса УФ-излучения на полученный фотодетектор на основе оксида цинка, легированного никелем, при различной величине напряжения, приложенного к структуре: а – 1 В; б – 5 В; в – 10 В

Уменьшение сопротивления структуры при воздействии УФ-излучения в данном случае обусловлено фотогенерацией носителей заряда в полупроводнике, которые не захватываются кислородными ловушками, остаются свободными и эффективно участвуют в процессе токопереноса, обеспечивая высокие характеристики быстродействия полученных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленки ZnO, легированные никелем, были получены комбинированием двух методов – ALD и гидротермального осаждения. Исследование фотодетектора на основе данных пленок показало, что время отклика образцов составило 0,1–0,2 мс. Фотопроводимость данных структур определяется адсорбцией и десорбцией атомов кислорода из воздуха на поверхности.

Результаты показывают, что легированные никелем пленки ZnO, полученные с помощью комбинирования ALD метода и гидротермального осаждения, могут применяться для создания датчиков УФ-излучения.

Данная работа выполнена в рамках задания 3.8 ГПНИ Республики Беларусь «Фонитика и электроника для инноваций».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Preparation of intrinsic and Al-doped ZnO thin layers by Spray pyrolysis / M. Sahal [et al.] // International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), Morocco, November 14-17, 2016 / University Ibn-Zohr. – Morocco. – P. 252–256.
2. Optoelectronic characteristics of UV photodetector based on ZnO nanowire thin films / K. J. Chen [et al.] // J. of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 479. – P. 674–677.
3. Abbasi, F. Fabricating and investigating high photoresponse UV photodetector based on Ni-doped ZnO nanostructures / F. Abbasi, F. Zahedi and M.h. Yousef // Optics Communications. – 2020. – P. 126565.
4. Hassan, Z. Comparative study of ultraviolet detectors based on ZnO nanostructures grown on different substrates / Z. Hassan, N. M. Ahmed, F. K. Yam // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112(7). – P. 074510.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛАЗМОННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СТЕКОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНИДА

В. С. Гурин

*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
ул. Ленинградская, 14, 220006 Минск, Беларусь,
e-mail: gurin@bsu.by*

Для оптических золь-гель стекол, содержащих наночастицы селенида меди, выполняется моделирование плазмонного оптического поглощения на основе теории Друде. Исследуется зависимость резонансного поглощения от плазмонной частоты, определяемой концентрацией носителей заряда в наночастицах, и фактора затухания. Изменение положения максимума плазмонно-резонансного поглощения в видимой и ближней ИК-области соответствует экспериментальным спектрам стекол с наночастицами Cu_{2-x}Se .

Ключевые слова: наночастицы; селенид меди; плазмонный резонанс; теория Друде.

SIMULATION OF THE OPTICAL ABSORPTION OF THE PLASMONIC SOL-GEL GLASSES WITH COPPER SELENIDE NANOPARTICLES

V. S. Gurin

*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
Leningradskaya, 14, 220006 Minsk, Belarus
Corresponding author: V. S. Gurin (gurin@bsu.by)*

A simulation of the plasmonic optical absorption on the basis of Drude theory is performed for the optical sol-gel glasses containing copper selenide nanoparticles. The dependence of the resonance absorption is studied in dependence on plasmonic frequency determined through the charge carrier concentration in the nanoparticles and the damping factor. A variation of the plasmon resonance position in the visible and near-IR ranges corresponds to the experimental absorption spectra of the glasses with Cu_{2-x}Se nanoparticles.

Key words: nanoparticles; copper selenide; plasmon resonance; Drude theory.

ВВЕДЕНИЕ

Плазмоника в последние десятилетия стала одной из перспективных и быстроразвивающихся областей оптики конденсированных сред [1, 2]. При широко известной глубокой истории при интенсивном исследовании плазмонных оптических материалов продолжают открываться новые физические эффекты, как углубляющие понимание физической сущности новых явлений, так и открывающие важные приложения в разных областях техники, фотонике, наноэлектронике, медицине. Например, значительный интерес представляют новые материалы, в которых появляется плазмонный резонанс, эффекты сильного взаимодействия плазмонов с другими активными состояниями вещества, прямое влияние плазмонов на протекание химических реакций, фотокатализа и др. [3]. В оптике наноразмерных полупроводниковых материалов, главные свойства которых обусловлены присутствием квантоворазмерных

частиц разной размерности - квантовых точек (0D), квантовых проводников (1D), нанопластин (2D) и более сложных в пространственной организации, плазмонные эффекты имеют место при увеличении эффективной концентрации носителей заряда до величин, характерных для типичных металлов. Пионерские работы по плазмонике в полупроводниках пришлось на халькогениды меди в начале 2000-х годов [4–6], хотя соответствующие наночастицы были синтезированы и ранее. Размерный фактор способствует более выраженному проявлению собственной дефектности, переменной стехиометрии, поверхностным эффектам. Сульфиды и селениды меди в наноразмерном состоянии с выраженным плазмонным резонансом были получены как в коллоидной форме, стабилизированные лигандами на поверхности, в тонких пленках, в виде частиц в стеклянной или полимерной матрицах [4–10]. Для них свойственна достаточно широкая нестехиометрия, собственная дефектность кристаллической решетки и существенное влияние внешней среды на свойства полученных наноструктур, что обуславливает изменение концентрации носителей заряда. Полупроводники более широкой химической природы – оксиды, нитриды, элементарные полупроводники (Si, Ge) аналогичным образом (за счет преимущественно анионной дефектности) могут иметь повышенную концентрацию носителей, в результате явление плазмонного резонанса для полупроводников стало достаточно общим и уже нашло многочисленные приложения [11, 12].

В настоящем сообщении рассматриваются плазмонные оптические материалы в виде SiO_2 -стекол с инкорпорированными наночастицами селенида меди [9,10] с целью моделирования их характерного поглощения света за счет плазмонного резонанса. Эти стекла представляют собой вариант наноконпозиционной системы «частицы-матрица», в которой матрица – это аморфное SiO_2 -стекло, синтезированное по золь-гель технологии, а наночастицы – полупроводник селенид меди, стабилизированный в матрице при достаточно низкой концентрации, чтобы было допустимо анализировать взаимодействие света с отдельными частицами. Размер частиц находится в интервале 5–100 нм и может регулироваться условиями формирования материала и концентрацией наночастиц. Химический состав наночастиц может быть описан общей формулой Cu_{2-x}Se , $0 < x < 0,3$, кристаллическая структура близка к кубической низкотемпературной фазе селенида меди (берцелианит) [14, 15]. Оптика стекол с наночастицами селенида меди интересна тем, что в них возможно совместное проявление размерных эффектов полупроводниковых частиц и плазмонного резонанса, а стекла, в отличие от коллоидных наночастиц, стабилизированных лигандами на поверхности, более приемлемы в качестве оптических сред для нелинейной оптики и лазерной техники вследствие высокой механической и оптической прочности. Моделирование оптики плазмонов в них ранее не проводилось, хотя качественно природа плазмонного поглощения понятна и аналогична таковой для частиц халькогенидов меди, синтезированных в коллоидах. Принципиальным является повышенная концентрация носителей заряда, что и является предметом моделирования в настоящей работе.

Для расчета спектров поглощения плазмонных наночастиц используем выражение для коэффициента поглощения, полученное из теории рассеяния Ми для частиц размером меньше длины волны, $R \ll \lambda$ [15]:

$$\alpha = \left(\frac{18\pi C \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \right) \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (1)$$

где ε_1 и ε_2 – действительная и мнимая части диэлектрической функции наночастиц, ε_m – диэлектрическая проницаемость среды, в которой частицы локализованы. ω_p – плазменная частота, определяемая в данной модели концентрацией свободных носителей заряда N ,

$$\omega_p = (Ne^2/\varepsilon_0 m_{ef})^{1/2}, \quad (2)$$

где e – элементарный заряд, ε_0 – диэлектрическая постоянная, m_{ef} – эффективная масса носителей.

В формуле (1) C – объемная концентрация частиц в среде, причем полагается, что она низка, и взаимодействие света происходит с индивидуальными частицами. Последнее условие типично для исследуемых оптических материалов. В рамках теории Друде для плазмонов в наночастицах ε_1 и ε_2 выражаются в следующем виде в зависимости от частоты ($\omega = 2\pi c/\lambda$) с учетом фактора затухания плазмонного резонанса γ :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}; \quad \varepsilon_2 = \frac{\gamma}{\omega} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}. \quad (3)$$

В области оптических частот (UV-vis-NIR, $\lambda < 2 \mu\text{м}$) фактор затухания мал, и выражения упрощаются:

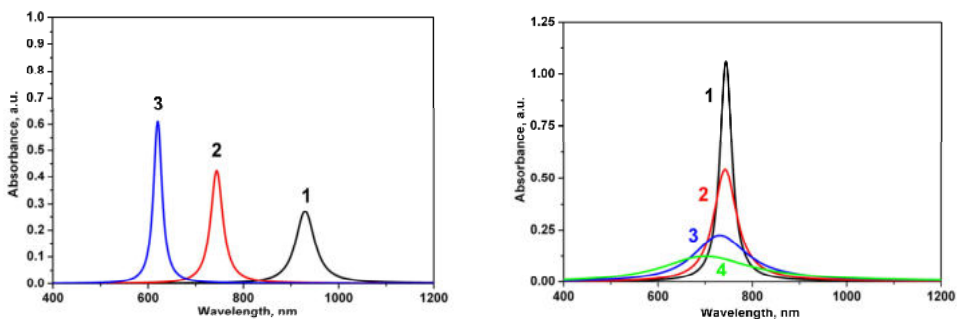
$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}; \quad \varepsilon_2 = \frac{\gamma \omega_p^2}{\omega^3}. \quad (4)$$

Величина ε_∞ в этих формулах представляет собой диэлектрическую проницаемость «неплазмонной» природы данного материала, за которую ответственны межзонное поглощение и взаимодействие света с ионами кристаллической решетки и экспериментально определяется в пределе высоких частот. Для селенида меди ε_∞ имеет значение 11,6 (естественно, имеется зависимость от стехиометрии Cu_xSe , состояния поверхности, методики синтеза и др.; в данной работе будет использовано постоянное значение из источника с обобщенными данными [14]). В дальнейшем можно проследить вклад ε_∞ в конечный результат спектров плазмонного резонанса. Следует заметить, что размерный фактор для спектров поглощения в явном виде не рассматривается в рамках этой модели. В одном из простейших вариантов он может быть учтен модификацией фактора затухания [15]:

$$\gamma = \gamma_{\text{bulk}} + V_f/L, \quad (5)$$

где γ_{bulk} – фактор затухания для массивного вещества, V_f – скорость электронов на поверхности Ферми, L – геометрический фактор, для сферических частиц связан с их радиусом R соотношением $L = 4R/3$.

Таким образом, моделирование спектров поглощения выполняется расчетом по формулам (1, 4), заданием величин плазмонной частоты, связанной с концентрацией носителей заряда и фактора затухания. На рисунке представлена серия рассчитанных спектров поглощения в относительных единицах при разных значениях указанных параметров.



Рассчитанные спектры поглощения для разных величин плазмонной частоты ω_p (слева): (1) $0,8 \cdot 10^{16}$, (2) $1 \cdot 10^{16}$ и (3) $1,2 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ при значении фактора затухания $1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ и для разных величин фактора затухания γ (справа): (1) $1 \cdot 10^{14}$, (2) $2 \cdot 10^{14}$, (3) $5 \cdot 10^{14}$ и (4) $1 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ при $\omega_p = 1 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$

Спектры на рис. 1 показывают, что максимум плазмонного резонанса закономерно смещается в область меньших длин волн при довольно незначительных изменениях ω_p , и при этом заметно увеличивается интенсивность поглощения. Спектр (1) соответствует положению плазмонного резонанса в исследуемых стеклах с наночастицами селенида меди [9, 10]. В то же время эффект фактора затухания также оказывается весьма значительным, несмотря на то, что используемый интервал изменения γ соответствует его относительной малости по сравнению с интервалом частот и ω_p , что оправдывает упрощения, ведущие к формулам (4). Увеличение фактора затухания от 10^{14} до 10^{15} с^{-1} приблизительно на порядок подавляет интенсивность поглощения, приводит к его уширению в несколько раз и небольшому смещению в область меньших длин волн. Типичные экспериментальные спектры стекол с плазмонными наночастицами селенида меди ближе к теоретическому (3) в этой серии. Таким образом, ключевые закономерности в изменении спектров плазмонного резонанса, моделируемые в рамках настоящего подхода по теории Друде, могут служить для интерпретации экспериментальных спектров поглощения плазмонных наночастиц. Исходя из значений плазмонной частоты можно оценить концентрацию носителей заряда, ответственных за генерацию плазмонного резонанса в этих наночастицах по формуле (2), которая оказывается равной $5,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для спектра (1) на рисунке (слева). Для этого расчета использована эффективная масса носителей (дырок) $0,23 m_e$ [14] (вариация в зависимости от стехиометрии Cu_xSe и условий его получения имеет место в разных источниках). Для наночастиц селенида меди, синтезированных в коллоидах, концентрация носителей заряда также получается порядка $10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Явление плазмонного резонанса, характерное для наночастиц полупроводников с повышенной концентрацией носителей заряда, моделируется по теории Друде на примере золь-гель стекол с наночастицами селенида меди. Исследовано изменение максимумов плазмонного поглощения в области длин волн 400–1200 нм, которым отвечает изменение основных параметров модели – плазмонной частоты ω_p и факто-

ра затухания γ . Из соответствия с экспериментальными спектрами поглощения указанных стекол концентрация носителей заряда оценивается около $2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, простая модель Друде может описывать принципиальные характеристики оптики плазмонных материалов с наночастицами селенида меди.

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. Климов, В.В. Наноплазмоника / В.В. Климов. – Физматлит, Москва, 2010. – 480с.
2. Навотный, Л. Основы нанооптики / Л. Навотный, Б. Хехт Б. - Физматлит, Москва, 2009. – 484 с.
3. Bozhevolnyi, S.I. Quantum Nanoplasmonics / S.I. Bozhevolnyi, L. Martin-Moreno, F. Garcia-Vidal – Springer Int. Publ., Switzerland, 2017. – 330p.
4. 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.
5. Fauchaux, J.A. Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: physical principles and new opportunities / J.A.Fauchaux, A. L. D. Stanton, P. K. Jain // J. Phys. Chem. Lett. – 2014. – V.5, N6. – P. 976–985.
6. Shedding light on vacancy-doped copper chalcogenides: shape-controlled synthesis, optical properties, and modeling of copper telluride nanocrystals with near-infrared plasmon resonances / I. Krieger [et al.] // ACS Nano. – 2013.- V.7. P. 4367–4377.
7. Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals / C.Coughlan [et al.] // Chem. Rev. - 2017. – V.117, N9. –P. 5865–6109.
8. Chen, X. Nanostructured Binary Copper Chalcogenides: Synthesis Strategies and Common Applications / X. Chen [et al.] // Nanoscale. – 2018. – V.10. – P. 15130.
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. Comin, A. and Manna, L. New materials for tunable plasmonic colloidal nanocrystals / A. Comin, L. Manna // Chem. Soc. Rev. 2014. – V. 43. P. 3957–3975.
12. Impact of surface depletion on the plasmonic properties of doped semiconductor nanocrystals / O. Zandi [et al.] // Nature Mater. – 2018. – V.17. – P.707–717.
13. Glazov, V. M.; Pashinkin, A. S.; Fedorov, V. A. Phase Equilibria in the Cu-Se System. / V.M. Glazov, A.S. Pashinkin, V.A. Fedorov // Inorg. Mater. 2000. – V.36. P. 641–652.
14. Горбачев, В.В. Полупроводниковые соединения $\text{A}_2\text{B}^{\text{VI}}$ / В.В. Горбачев. – Москва: Металлургия, 1980. – 132 с.
15. Петров, Ю.И. Кластеры и малые частицы / В.И. Петров. – Москва: Наука, 1986. – 368с.
16. Correlating carrier density and emergent plasmonic features in Cu_{2-x}Se nanoparticles /L.E. Marbella [et al.] // Nanolett. 2017. – V. 17. - P.2414–2119.

ГРАФИТИЗАЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МОЩНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Г. А. Гусаков¹, Г. В. Шаронов¹, М. В. Пузырев¹,
Е. А. Еременко², О. В. Королик²

¹⁾ *Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова, 7,
220145 Минск, Беларусь, e-mail: gga68@rambler.ru*

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: egor.eremenko.03@mail.ru*

Исследована графитизация монокристаллов синтетического алмаза, выращенных методом температурного градиента (НРПТ-метод), под воздействием наносекундных лазерных импульсов. Установлено, что технологические примеси и структурные дефекты оказывают определяющее влияние на порог графитизации НРПТ-алмаза под воздействием лазерного излучения. Также обнаружена зависимость структуры графитизированного слоя на поверхности алмаза от значений пороговой плотности энергии лазерного излучения. При низких пороговых плотностях энергий в структуре графитизированного слоя преобладает аморфный углерод и кумуленовые фрагменты. С ростом пороговой плотности энергии лазерного излучения наблюдается увеличение доли нанокристаллического графита.

Ключевые слова: синтетический алмаз; графитизация; импульсное лазерное излучение.

GRAPHITIZATION OF SYNTHETIC DIAMOND SINGLE CRYSTALS UNDER THE INFLUENCE OF POWERFUL LASER PULSES

G. A. Gusakov¹, G. V. Sharonov¹, M. V. Puzyrev¹, E. A. Eremenko², O. V. Korolik²

¹⁾ *A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Kurchatov str., 7, 220145 Minsk, Belarus*

²⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti ave., 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: G. A. Gusakov (gga68@rambler.ru)*

Graphitization of synthetic diamond single crystals grown by the temperature gradient method (HPHT method) under the influence of nanosecond laser pulses was studied. It has been established that technological impurities and structural defects have a decisive effect on the graphitization threshold of HPHT diamond under the influence of laser radiation. The dependence of the structure of the graphitized layer on the diamond surface on the values of the threshold energy density of laser radiation has also been found. At low threshold energy densities, amorphous carbon and cumulene fragments predominate in the structure of the graphitized layer. With an increase in the threshold energy density of laser radiation, an increase in the content of nanocrystalline graphite is observed.

Key words: synthetic diamond; graphitization; pulsed laser radiation.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие значительно возрос интерес к использованию кристаллов алмаза в оптике, фотонике и электронике [1–3]. Этот интерес обусловлен уникальной комбинацией механических, теплофизических, оптических и электрических свойств этого материала, а также существенным прогрессом в области разработки технологии синтеза монокристаллов алмаза с заданными характеристиками [4]. Расширение областей использования алмаза в оптоэлектронике требует разработки новых методов обработки его поверхности на микро- и наноуровне. Одним из наиболее эффективных методов обработки алмаза считается лазерная абляция, которая основана на локальном импульсном нагреве и испарении поверхностного слоя мишени. Особенностью абляции алмаза является обязательная промежуточная графитизация [5]. Эта способность алмаза локально перестраивать структуру под воздействием лазерного излучения очень важна, поскольку позволяет конструировать поверхность с заданными свойствами (кристаллической структурой, фазовым составом, электропроводностью). На данный момент лазерное воздействие уже используется для создания различных оптоэлектронных устройств [6]. Однако, дальнейшее совершенствование методов лазерной обработки требует накопления информации о механизмах передачи лазерной энергии в алмаз, механизмах и скоростях ее диссипации, зависимостях скорости абляции/графитизации от параметров импульсного излучения и характеристик обрабатываемых кристаллов, и других факторах, влияющих на точность абляционного воздействия и возможности его контроля. Таким образом, исследование графитизации монокристаллов синтетического алмаза, выращенных методом температурного градиента (НРНТ-метод), под воздействием мощных наносекундных лазерных импульсов представляет интерес с точки зрения развития приборостроения на алмазе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Алмазные подложки изготавливались из монокристаллов синтетического, выращенных методом температурного градиента (НРНТ-метод) в системах металл-катализатора Ni-Fe-C [7], путем скалывания одной из граней (111). Характерный размер подложек составлял $3 \times 2 \times 0,6$ мм. Примесный состав образцов НРНТ-алмаза исследовались методами поглощения света в спектральной области 0,2–25 мкм. Регистрация спектров поглощения в спектральной области от 0,2 до 0,9 мкм проводилась на двулучевом спектрофотометре Cary 300 UV-VIS-NIR (Varian, США). Спектры ИК поглощения в диапазоне от 2 до 25 мкм регистрировались при помощи Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия). Для обработки алмазных подложек использовалось излучение импульсного твердотельного лазера на иттрий-алюминиевом гранате $\text{Nd}^3\text{:YAG}$ модели LS2147-N-FF (Lotis ТП, Беларусь-Япония) с длинами волн 1064 и 532 нм (первая и вторая гармоники, соответственно) и длительностью лазерного импульса по полувысоте ~ 20 нс. Обработка НРНТ-алмазов производилась на воздухе при нормальных условиях. Состояние и структура поверхности образцов после воздействия лазерного излучения контролировалось при помощи оптической микроскопии и метода комбинационного рассеяния света (КР). Спектры КР регистрировались на микро-Рамановском спектрометре Nanofinder (Lotis ТП, Беларусь-Япония) при возбуждении излучением полупроводникового лазера с длиной волны 532 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ примесного состава образцов НРНТ-алмаза показывает, что они содержат большое количество примеси азота (от 80 до 210 ppm) преимущественно в форме одиночных атомов в положении замещения (С-дефект). Из-за высокой концентрации С-дефектов в видимой области в диапазоне 450...500 нм наблюдается край примесного поглощения, из-за чего образцы окрашиваются в желтый цвет. Для некоторых образцов наблюдались также дополнительные полосы поглощения в диапазоне 600...800 нм, связанные с примесью никеля. При анализе поглощения света алмазными подложками учитывался коэффициент отражения на границах раздела алмаз-воздух, который составляет 0,13 [8]. Для исследованных образцов коэффициенты поглощения, связанного с примесями и другими дефектами решетки, на рабочих длинах волн находятся в интервале $\alpha_{1064} = 1,9\text{--}8,3 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha_{532} = 4,7\text{--}10,9 \text{ см}^{-1}$.

Порог графитизации НРНТ-алмазов определялся путем последовательного увеличения плотности энергии лазерного излучения на поверхности образца с шагом $\sim 1 \text{ Дж/см}^2$. После каждого импульса поверхность образца исследовалась при помощи оптического микроскопа с увеличением $\times 80$. После обнаружения на поверхности графитовых включений эксперимент прекращался. Характерные результаты приведены на рисунке 1. На рис. 1, б видно, что графитизация развивается локально, причем распределение графитовых включений по поверхности образца отличается от гауссова распределения энергии в пучке. Таким образом, можно предположить, что для НРНТ-алмазов графитизация начинается на структурных дефектах и/или в областях сегрегации примесей, где происходит дополнительное поглощение энергии лазерного излучения. Это предположение подтверждается наличием в области графитизации треугольных ямок (рис. 1, в), внешне напоминающих ямки травления в местах выхода дислокаций на поверхность алмаза



Рис. 1. Оптические изображения поверхности НРНТ-алмаза: а – исходный образец; б – образец после воздействия лазерного импульса со средней плотностью энергии $7,6 \text{ Дж/см}^2$; в – локальная область, в которой наблюдается образование графита

Из рисунка 2 следует, что критическая плотность энергии лазерного излучения E_d , при которой начинается графитизация поверхности НРНТ-алмаза, снижается с ростом коэффициента поглощения образца на длине волны лазерного излучения. При этом наблюдаются заметное различие между внешней стороной алмазных пластин и стороной скола. При равных коэффициентах поглощения для внешней стороны значения E_d существенно меньше, чем для внутренней стороны. Наблюдаемые различия, на наш взгляд, связаны с тем, что вследствие технологических особенностей

НРНТ-синтеза на внешней стороне алмазных пластин приповерхностный слой формировался на стадии остывания реакционной зоны (т.е. в сильно неравновесных условиях) и поэтому содержит большее количество примесей, чем внутренние области кристалла.

Следует, также, отметить что данным эксперименте не было обнаружено явной зависимости порога графитизации НРНТ-алмазов от длины волны лазерного излучения. Этот результат отличается от результатов [9, 10], полученных для CVD-алмазов и природных алмазов типа IIa. Данные различия, по-видимому, связаны с тем, что для НРНТ-алмазов поглощение лазерного излучения происходит преимущественно не примесях, CVD-алмазов и природных алмазов типа IIa – за счет межзонных переходов носителей заряда. С учетом того, что край собственного поглощения алмаза находится вблизи 225 нм, межзонные переходы носителей заряда при облучении светом с меньшими длинами волн возможны только за счет многофотонных процессов. Вероятность возникновения таких процессов существенно зависит от длины волны лазерного излучения.

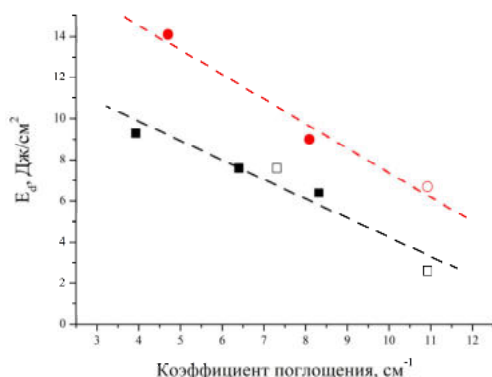


Рис. 2. Зависимости критической плотности энергии лазерного излучения E_d от коэффициента поглощения на длине волны лазерного излучения для внешней и внутренней поверхностей пластин из НРНТ-алмаза. Длина волны лазерного излучения: 1064 нм; 532 нм

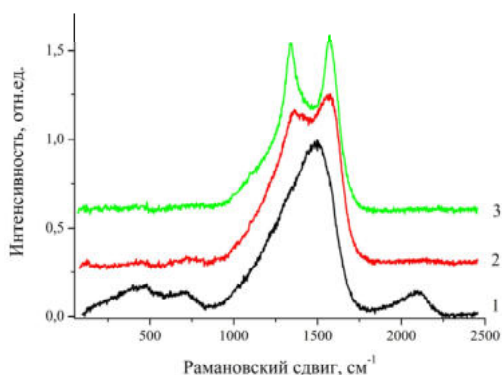


Рис. 3. Спектры КР графитовых включений на поверхности НРНТ-алмаза, образовавшихся после облучения лазерными импульсами с различной плотностью энергии: 1 – 2,1 Дж/см²; 2 – 7,6 Дж/см²; 3 – 14,1 Дж/см²

Интересно отметить, что для кристаллов НРНТ-алмаза с различным порогом графитизации заметно отличается структура графитовых включений, образовавшихся при облучении одиночным лазерным импульсом с критической плотностью энергии (рисунок 3). При низких значениях E_d спектр КР графитовых включений содержит интенсивную широкую асимметричную полосу с максимумом в диапазоне 1520–1530 см^{-1} , которая характерна для аморфного углерода (G-пик) [11]. Кроме того, наблюдаются еще 3 относительно слабых широких полосы с максимумами 430, 713 и 2090 см^{-1} . Первые 2 полосы соответствуют максимумам плотности колебаний в графите. Проявление этих полос в спектрах КР об экстремально малом размере графитовых кластеров (~ 1 нм) [12]. Полоса 2090 см^{-1} соответствует колебаниям связей С-С в карбине [12]. С ростом пороговой плотности энергии лазерного излучения полосы с максимумами 430, 713 и 2090 см^{-1} полностью исчезают. Максимум G-пика

смещается в высокочастотную область до $\sim 1570 \text{ см}^{-1}$. Более четко проявляется вторая компонента спектра КР аморфного углерода с максимумом в интервале частот $1350\text{--}1370 \text{ см}^{-1}$ (D-пик). Кроме того, на фоне широких полос аморфного углерода проявляются узкие полосы с максимумами 1350 и 1580 см^{-1} , принадлежащие нанокристаллическому графиту [10]. Дальнейший рост пороговой плотности энергии лазерного излучения приводит к снижению интенсивности полос аморфного углерода и увеличению интенсивности полос нанокристаллического графита. Таким образом, при низких пороговых плотностях энергий в структуре графитизированного слоя преобладает аморфный углерод и кумуленовые фрагменты. С ростом E_d наблюдается увеличение доли нанокристаллического графита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что технологические примеси и структурные дефекты оказывают определяющее влияние на порог графитизации НРНТ-алмаза под воздействием мощных лазерных импульсов. Также интерес представляет установленная в работе зависимость структуры графитизированного слоя на поверхности алмаза от значений пороговой плотности энергии лазерного излучения. При низких пороговых плотностях энергий в структуре графитизированного слоя преобладает аморфный углерод и кумуленовые фрагменты. С ростом пороговой плотности энергии лазерного излучения наблюдается увеличение доли нанокристаллического графита. Полученные результаты имеют важное значение для разработки технологии лазерной обработки поверхности синтетических алмазов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Umezawa, H. Recent advances in diamond power semiconductor devices / H. Umezawa // *Materials Science in Semiconductor Processing*. - 2018. - Vol. 78. - P. 147–156.
2. Integrated photonic devices in single crystal diamond / S. Mi et. al. // *J. Phys. Photonics*. - 2020. - Vol.2. - P.042001 (1–26).
3. Хмельницкий, Р.А. Синтетический алмаз для электроники и оптики / Р.А. Хмельницкий, Н.Х. Талипов, Г.В. Чучева – М.: Издательство ИКАР, 2017. 228 стр.
4. Large-area high-quality single crystal diamond / M. Schreck et. al. // *MRS Bull.* – 2014. - Vol.39. - P. 504–510.
5. Bradley, D.J. Laser-induced Damage in Diamond / D.J. Bradley, M. Engwell, H. Komatsu // *Nature*. - 1965. - Vol. 208, № 5015. – P. 1081–1082.
6. Diamond photonics platform enabled by femtosecond laser writing / B. Sotillo et. al. // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6, № 1. – P. 052330 (1–10).
7. Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа «разрезная сфера»/ Ю.Н. Пальянов и др. // *ДАН СССР*. - 1990. - Т. 315. - С. 1221–1224.
8. Zaitsev, A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook / A.M. Zaitsev – Berlin: Springer, 2001 – 502 p.
9. Laser damage testing of CVD-grown diamond windows / R. S. Sussmann et. al. // *Diam. Rel. Mater.* - 1994. - Vol. 3. - P. 1173–1177.
10. Ablation of CVD diamond with nanosecond laser pulses of UV–IR range / T.V. Kononenko et. al. // *Diam. Rel. Mater.* - 1998. - Vol. 7, № 11/12. - P. 1623–1627.
11. Ferrari, A.C. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond / A.C. Ferrari, J. Robertson // *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* – 2004. – Vol. 362. – P. 2477–2512.
12. Raman studies of amorphous nanocarbon obtained by laser sputtering / I.A. Elisayev et. al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – Vol. 2103. – P. 012093 (1–6).

ПРОГНОЗНАЯ ОЦЕНКА ВЫХОДА ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ (ДНА)

В. Ю. Долматов¹, Д. В. Руденко¹, А. Н. Олешкевич², М. А. Блинова^{1,3}

¹⁾ ФГУП «СКТБ «Технолог», Советский пр., 33а, 192076 Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: diamondcentre@mail.ru

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

³⁾ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 24-26/49 лит. А, 190013 Санкт-Петербург, Россия

Дефицитность, высокая стоимость и сложность работы с взрывчатыми веществами (ВВ) вынуждает разработать достоверную прогнозную оценку выхода наноалмазов, связанную с характеристиками исходных ВВ. Параллельно разработано прогнозное определение характеристик ВВ без проведения взрывных работ.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы; выход; взрывчатые вещества; прогнозная оценка.

PREDICTIVE ESTIMATION OF DETONATION NANODIAMOND YIELDS

V. Yu. Dolmatov¹, D. V. Rudenko¹, A. N. Oleshkevich², M. A. Blinova^{1,3}

¹⁾ FSUE «SCTB «Technolog», Sovetsky pr., 33a, 192076 Saint-Petersburg, Russia

²⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

³⁾ SPSIT, Saint-Petersburg State Institute of Technology,
Moskovskiy pr., 24-26/49 lit. A, 190013 Saint-Petersburg, Russia
Corresponding author: V. Yu. Dolmatov (diamondcentre@mail.ru)

The scarcity, high cost and complexity of work with explosives makes it necessary to develop a reliable predictive estimation of nanodiamond yield related to the characteristics of the initial explosives. In parallel, a predictive characterization of explosives without blasting has been developed.

Key words: detonation nanodiamonds; yield; explosives; predictive evaluation.

ВВЕДЕНИЕ

Детонационные наноалмазы (ДНА) являются в настоящее время одной из самых востребованных аллотропий углерода, причем внимание уделяется разработке технологий получения различных видов ДНА, подборке исходных взрывчатых веществ (ВВ) для их получения, исследованию свойств и главное – применению в различных областях промышленности, электроники, медицины, сельского хозяйства [1]. Поскольку любое использование ВВ является опасным процессом и не все потенциально подходящие вещества для получения ДНА легкодоступны, целесообразно теоретически определить возможность использования того или иного ВВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время известны только два способа получения ДНА – из смеси тротила с гексогеном и из тетрила, но из-за роста стоимости сырья (ВВ) и его дефицитности возникла необходимость поиска новых, более доступных видов ВВ. Наиболее известными характеристиками ВВ являются скорость детонации и кислородный баланс (КБ). В работе [2] установлено, что для некоторых ароматических нитросоединений (ВВ) оптимальный КБ для получения ДНА с выходом $\geq 5\%$ от массы ВВ составляет -35 — -60% . Эти данные, в качестве первого приближения со значительной долей вероятности, можно использовать, связав эту величину со скоростью детонации ВВ, так как в работе [3] показана зависимость выхода ДНА от скорости детонации ряда ароматических нитросоединений (в основном, смесей тротила с гексогеном) с оптимумом 7250 – 8000 м/сек (выход ДНА $\geq 5\%$ от массы ВВ). На рисунке 1, в координатах скорость детонации – кислородный баланс выделена область, ограниченная $\text{КБ} = -35$ — -60% и оптимальной скоростью детонации 7250 – 8000 м/сек. Все входящие в эту область (а также лежащие сразу за ней) ВВ с большой вероятностью могут обеспечить приемлемый выход ДНА ($\geq 5\%$ мас.). К этим новым исходным ВВ можно отнести: гексил (гексанитродифениламин), гексанитродифенил, тетранитроанилин, тетранитробензолы, тринитроанилин, тринитроанизол, 1,3-диамино-2,4,6-тринитробензол, тринитробензол и их смеси.

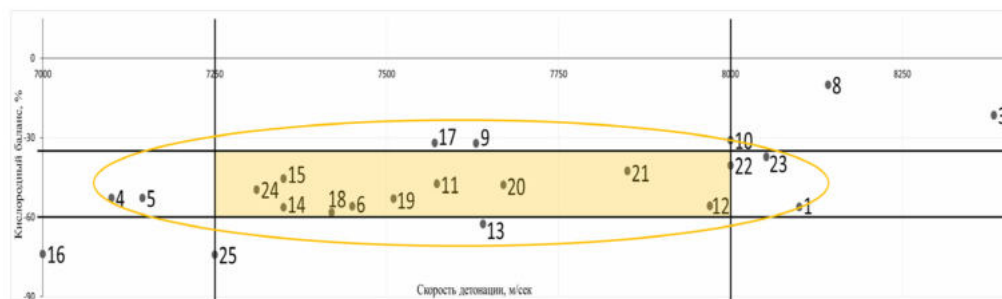


Рис. 1. Скорость детонации и кислородный баланс ВВ, оптимальные для получения ДНА с выходом $\geq 5\%$ от массы ВВ

На следующем этапе целесообразно использовать определенную авторами зависимость выхода ДНА от содержания элементов (углерод, водород, азот и кислород) в молекулах ВВ (рисунок 2).

Выраженная куполообразная зависимость выхода детонационных наноалмазов от массового содержания углерода в молекуле ВВ (рис. 2, верх зависимостей отсечен прямой, параллельной оси абсцисс, от 5%) определяет необходимое количество углерода для получения наноалмазов с технологически приемлемым выходом. Содержание водорода, необходимое и достаточное для получения выхода наноалмазов не менее 5% , составляет $1,5$ – $3,0\%$. Азот считается инертным элементом для взрывных процессов, однако отчетливо выраженная куполообразная зависимость выхода наноалмазов от массового содержания азота в молекуле ВВ (23 – 31%) опровергает такое утверждение. Количество кислорода в молекуле ВВ, необходимое для обеспечения нужного количества энергии процесса взрыва, но недостаточное для полного окисления углерода до газообразных продуктов, составляет 42 – 46% .

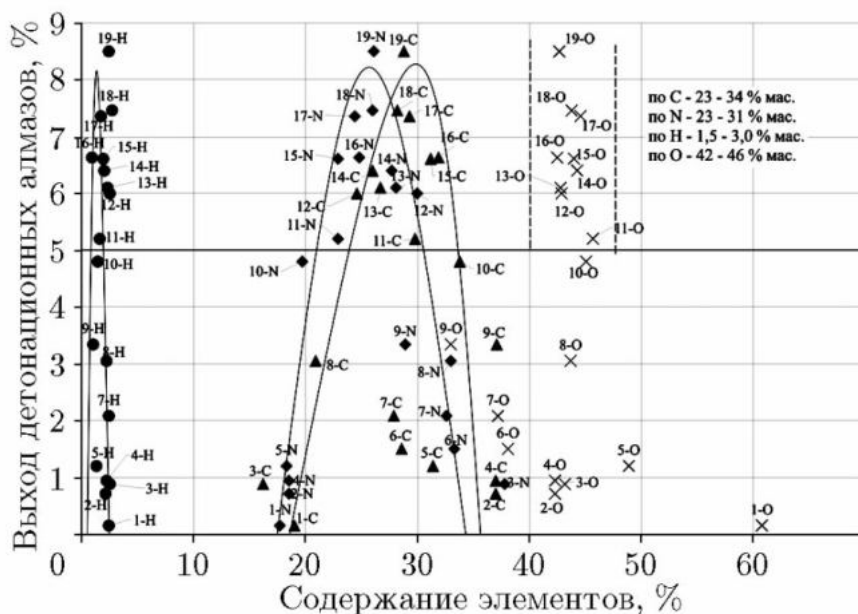


Рис. 2. Зависимости выхода детонационных наноалмазов от содержания углерода, водорода, азота и кислорода в молекулах ВВ

Таким образом, для достижения технологически приемлемого выхода наноалмазов необходимо, чтобы одновременно были соблюдены следующие условия: массовое содержание водорода в молекуле ВВ 1,5–3,0 %, углерода – 23–34 %, азота – 23–31 % и кислорода – 42–46 %.

В результате аппроксимации получено следующее.

1. Линия, соответствующая азоту. Линия аппроксимируется параболой, соответствующей выходу наноалмазов (%):

$$y(N) = -0,18(x_N)^2 + 9,5x_N - 110.$$

2. Линия, соответствующая углероду. Линия аппроксимируется параболой, соответствующей выходу наноалмаза (%):

$$y(C) = -0,10(x_C)^2 + 5,4x_C - 64.$$

3. Линия, соответствующая водороду. Линия аппроксимируется функцией:

$$x_H = 1,3 \pm 0,1 \%,$$

при $0 < y(H) < y_{\max}(H) = 8,55 \%$ – максимальное значение выхода наноалмаза.

4. Линия, соответствующая кислороду. Линия аппроксимируется функцией:

$$x_O = 42,7 \pm 0,1 \% \text{ и } y_O \text{ от } y_{\min}(O) = 5 \% \text{ до } y_{\max}(O) = 8,55 \%.$$

Оптимальное содержание наноалмазов в алмазной шихте – от 45 до 71 % – достигается при наличии в молекулах ВВ от 26 до 31 % углерода.

Кроме того, зная скорость детонации или давление в плоскости Чепмена-Жуге можно определить выход ДНА по зависимостям, отраженным в работе [4].

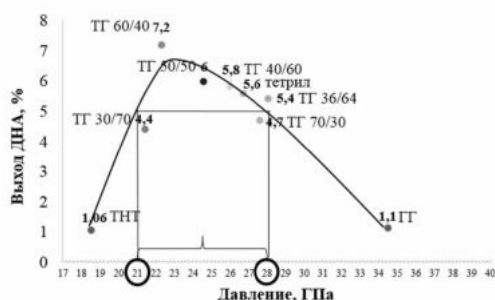


Рис. 3. Зависимость выхода ДНА от давления в плоскости Чепмена-Жуге при подрыве ВВ

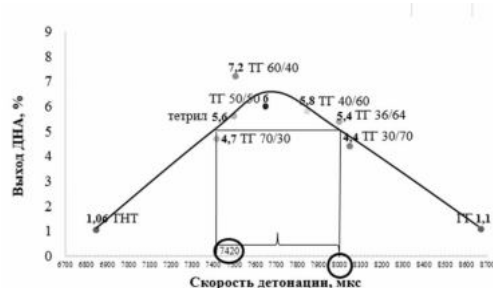


Рис. 4. Зависимость выхода ДНА от скорости детонации ВВ

Более глубокие знания о характеристиках ВВ позволяют определить выход ДНА от длины зоны химической реакции на рис. 5.

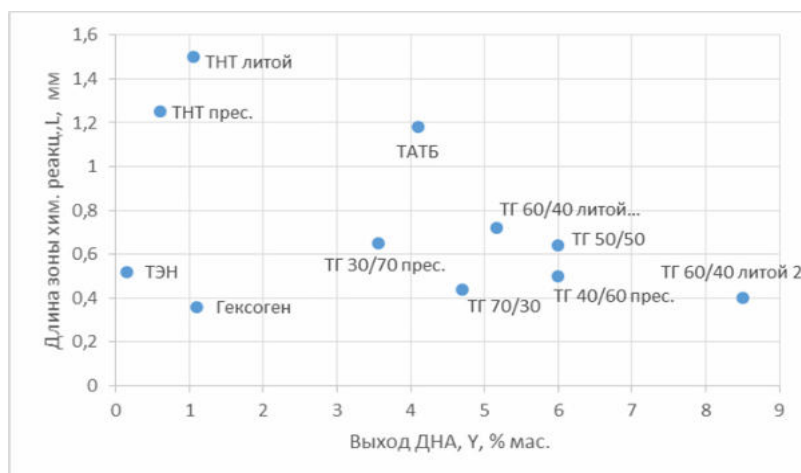


Рис. 5. Зависимость выхода ДНА от длины зоны химической реакции

Уравнение наилучшего линейного приближения (без учета точек, соответствующих ТЭН и гексогену) зависимости выхода ДНА, % мас. (Y) от длины зоны химической реакции, мм (L):

$$Y = -7,7L + 11.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью широко известных данных о ВВ (скорости детонации и кислородного баланса) удалось провести прогнозную оценку применимости ряда ВВ для получения ДНА, а также используя найденный комплекс зависимостей, можно легко определить различные характеристики ВВ, включая выход ДНА, зная хотя бы одну из характеристик.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Долматов В.Ю., Озерин А.Н., Кулакова И.И., Бочечка А.А., Лапчук Н.М., Мюллюмаки В., Веханен А. Новые аспекты теории и практики синтеза, свойств и применения детонационных наноалмазов // Успехи химии. 2020. Том 89. С. 1428–1462.
2. Долматов В.Ю. Оценка применимости зарядов взрывчатых веществ для синтеза детонационных наноалмазов // Сверхтвердые материалы. 2016. № 5. С. 109–113.
3. Dolmatov V.Yu., Eidelman E.D., Kiselev M.N., Marchukov V.M., Blinova M.A., Bazanov O.V., Osawa E., Myllymäkie. V. Specific Power of Explosive and its Effect on Nanodiamonds // Universal Journal of Carbon Research. 2023. V. 1. Is. 2. P. 6.
4. Долматов В.Ю., Мюллюмаки В., Веханен А., Дорозов А.О., Киселев М.Н. Зависимость выхода детонационных наноалмазов от параметров детонационного процесса // Сверхтвердые материалы. 2019. № 5. С. 84–89.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОЙ МИШЕНИ И ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ ТИТАНА СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

К. Ф. Ермалицкая, Е. С. Воропай, Н. Н. Красноперов, А. П. Зажогин

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь
e-mail: zajogin_an@mail.ru*

Изучено влияние энергии, величины расфокусировки лазерного пучка и количества сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектроскопии (спектрометр LSS-1). Изучены возможности формирования развитой поверхности и показана возможность формирования на поверхности мишени из титана в воздушной атмосфере наночастиц из оксидов титана методом абляции поверхности сериями сдвоенных лазерных импульсов. Проведенные исследования показали, что отрицательная расфокусировка более благоприятна для формирования развитой поверхности.

Ключевые слова: оксиды титана; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектроскопия.

STUDY OF THE PROCESSES OF FORMATION OF MICROPARTICLES ON THE SURFACE OF A TITANIUM TARGET AND THE FORMATION OF TITANIUM OXIDES BY DOUBLE LASER PULSES

K. F. Ermalitskaia, E. S. Voropay, N. N. Krasnoperov, A. P. Zazhogin

*Belarusian state University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Belarus
Corresponding author: A. P. Zazhogin (e-mail: zajogin_an@mail.ru)*

The effect of energy, laser beam defocusing value and the number of double laser pulses on the targeted formation of the component and charge composition of laser plasma was studied using the laser spark spectrometry method (LSS-1 spectrometer). The possibilities of forming a developed surface were studied and the possibility of forming titanium

oxide nanoparticles on the surface of a titanium target in an air atmosphere by ablation of the surface with a series of double laser pulses was demonstrated. The studies showed that negative defocusing is more favorable for forming a developed surface.

Key words: titanium oxides; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию фотокаталитически активных материалов посвящено большое количество научных работ, что связано с общей актуальностью проблемы очистки воздуха и воды от нежелательных веществ органического происхождения, создания самоочищающихся поверхностей, а также для экологически безопасной утилизации токсичных органических веществ. В силу химической стойкости и стабильности свойств большую практическую значимость для этой области применения имеют материалы на основе диоксида титана. На сегодняшний день диоксид титана является одним из востребованных сорбентов и фотокатализаторов благодаря высокой фотокоррозионной устойчивости, малой стоимости и каталитической активности. Последняя связана с относительно большим временем жизни фотогенерированных носителей заряда (-250 нс), однако при этом TiO_2 обладает низкой квантовой эффективностью из-за слабого разделения фотогенерированных носителей заряда. В последнее десятилетие увеличился интерес к получению и изучению наноразмерных мезопористых порошков диоксида титана. Связано это с тем, что при уменьшении размеров частиц сокращается расстояние до зоны поверхностной реакции, что приводит к более эффективному переносу носителей заряда и лучшему разделению электронно-дырочной пары. Также за счет уменьшения размеров частиц возрастает удельная поверхность диоксида титана, что позволяет количественно повысить число реакций, происходящих на поверхности.

Одним из перспективных способов является получение катализаторов в виде пленок оксидов титана на развитой поверхности пластинки из титана путем воздействия лазерного излучения на поверхность мишени. В этой связи становится актуальным систематическое изучение физических механизмов взаимодействия оптического излучения с поверхностью металла, а также определение и получение оптимальных лазерных режимов (интенсивности и длительности лазерных импульсов, частоты следования, параметров сканирования лазерного пучка) для контролируемого микро- и наноструктурирования поверхностей объемных материалов и нанесенных на поверхность подложек пленок с использованием лазерных импульсов с различными параметрами с учетом термодинамических характеристик, исходных механических свойств и качества поверхности облучаемого материала [2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для формирования на поверхности мишени из титана в воздушной атмосфере наночастиц из оксидов титана методом абляции поверхности сериями сдвоенных лазерных импульсов.

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 мо-

жет 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 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 нанопленок и модификации поверхности, поскольку она наиболее пригодна для ориентации лазерных факелов, направляемых на подложку под нужными углами.

Для получения структур на поверхности материала с минимальными размерами (десятки нанометров), следует выбирать режим воздействия ультракороткими лазерными импульсами, желательно, с плотностью энергии импульса ниже порога абляции, но выше порога плавления, обеспечивающий процессы сверхбыстрого нагрева, плавления и рекристаллизации поверхности металла. Другими словами, технологии создания на поверхности металла структур минимального размера в наномасштабной области основываются на физических процессах, приводящих к затвердеванию поверхности вещества при сверхвысоких скоростях охлаждения после окончания воздействия лазерными импульсами [1].

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10^{-5} – 10^{-8} с) в плазме и на поверхности твердого тела.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследована динамика процессов формирования развитой поверхности при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из титана. Для уменьшения плотности мощности, воздействующей на поверхность, использовался вариант расфокусировки лазерного пучка на ± 5 мм и при использовании низкоэнергетичных импульсов 5 и 10 мДж. Интервал между сдвоенными импульсами 10 мкс. Использовались серии из 20 сдвоенных импульсов на отдельную точку. Размер области формирующей поверхности 2 на 2 мм. Шаг сканирования 150 мкм. Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Си от энергии и интервала между импульсами представлены на рис. 1.

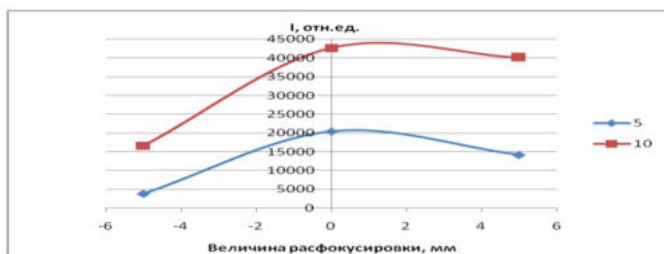


Рис. 1. Зависимость интенсивность линии Ti (430,554 нм) от величины расфокусировки лазерного пучка для энергии импульсов 5 и 10 мДж

Как видно из полученных данных, при увеличении энергии импульсов интенсивность линии Ti (430,554 нм) возрастает. Из результатов, приведенных на рис. 1 также наглядно видно преимущество использования расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов, особенно отрицательной расфокусировки на –5 мм.

Изображения сформированной поверхности оксидированного титана с нанесенными пленками, полученные с помощью оптического микроскопа Webbers, совмещенного с цифровой камерой (отраженный свет, увеличение в 3 раза) и микроскопа Микромед, приведены на рис. 2.

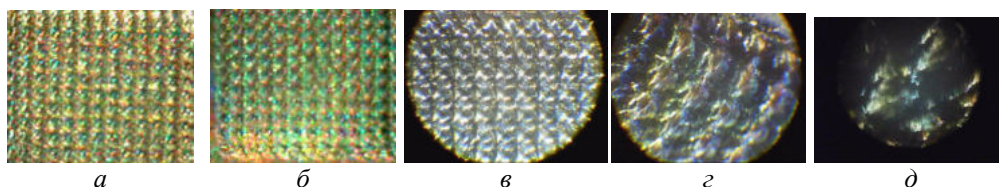


Рис. 2. Изображение поверхности оксидированного титана после обработки лазером по площади: а, б – энергия импульсов 5 мДж, расфокусировка –5 мм и +5 мм, соответственно, увеличение в 3 раза; в, г, д – увеличение в 80, 120 и 250 раз, соответственно

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень из титана, позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, количество импульсов, величину расфокусировки) позволяющими формировать развитую поверхность мишени, покрытую нано- и микрочастицами оксида титана в атмосфере воздуха.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Завестовская И.Н., Игошин В.И., Канавин А.П., Катулин В.А., Шишковский И.В. // Труды Физического института им. П.Н. Лебедева. 1993. Т.217. С. 3–12.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ ТИТАНА ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ ТИТАНА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

К. Ф. Ермалицкая, Е. С. Воропай, Н. Н. Красноперов, А. П. Зажогин

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь
e-mail: zajogin_an@mail.ru*

Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов титана, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами титановой мишени на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Проведены исследования влияния количества импульсов и угла воздействия излучения на мишень, на процессы при целенаправленном формировании компонентного и

зарядового состава лазерного факела, направляемого на подложку, и качество пленки. 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 состава лазерного факела, направляемого на подложку. Оценены временные параметры чувствительности сенсора на аммиак, воду.

Ключевые слова: оксиды титана; газочувствительные сенсоры; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия.

STUDY OF THE PROCESSES OF DEPOSITION OF GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS FROM TITANIUM OXIDES BY LASER SPUTTERING OF TITANIUM IN AIR ATMOSPHEREN

K. F. Ermalitskaia, E. S. Voropay, N. N. Krasnoperov, A. P. Zazhogin

Belarusian state University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Belarus
Corresponding author: A. P. Zazhogin (zajogin_an@mail.ru)

The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm resistors from titanium oxides with sufficiently good mechanical and sensitive characteristics were studied by the method of ablation of a titanium target with double laser pulses on a substrate made of foil-clad fiberglass in an air atmosphere. The influence of the number of pulses and the angle of radiation impact on the target on the processes during the targeted formation of the component and charge composition of the laser torch directed to the substrate and the quality of the film were studied. The resistor is deposited on a 300 μm wide track made in copper foil on a target made of foil-clad fiberglass. The influence of the number of pulses on the processes during the targeted formation of the component and charge composition of the laser torch directed to the substrate were studied. The time parameters of the sensor sensitivity to ammonia and water were estimated.

Key words: titanium 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. 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.

Тонкие пленки оксидов титана и, прежде всего, оксидов 4-валентного титана TiO_2 , в их различных модификациях имеют большое будущее в современных наукоемких технологиях, благодаря их уникальным электрофизическим, оптическим, химическим и бактерицидным свойствам. Такие пленки можно получать разными методами. Химические методы требуют нескольких стадий для получения наноразмерного объекта и утилизации отходов производства.

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.

Интерес к оксиду титана связан с его уникальными каталитическими свойствами, в частности с тем, что на поверхности пленки оксида титана многие токсичные соединения при воздействии ультрафиолетового излучения могут быть разложены до CO_2 и H_2O [1, 2]. Одним из наиболее распространенных фотокатализаторов является TiO_2 . Принцип фотокаталитического действия оксида титана заключается в преодолении «запрещенной зоны» полупроводника и переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости при поглощении кванта УФ-излучения, при этом образуется пара «электрон-дырка» и электрон получает возможность свободно перемещаться в объеме полупроводника. Далее, в водном растворе и атмосфере, содержащей кислород, свободный электрон реагирует с молекулой кислорода, что приводит к образованию супероксид радикала, а «дырка», взаимодействует с гидроксид-ионом, что приводит к образованию гидроксил-радикала по реакциям. Ширина «запрещенной зоны» для наиболее активной фотокаталитической фазы TiO_2 – анатаза составляет 3.2 эВ, что соответствует излучению с длиной волны 387 нм. Так как доля излучения с длиной волны менее 387 нм в солнечном спектре, способная активировать процесс разделения зарядов составляет около 5 %, принимаются меры для того чтобы задействовать более широкий спектр солнечного излучения. Одним из возможных подходов к формированию пористых структур с максимально развитой поверхностью является синтез фрактальных структур [3, 4]. Формированию кластеров металлов в лазерном факеле посвящен ряд работ [3–6]. Авторами показаны возможности синтеза фрактальных нитей, кластеров и многослойных структур при лазерном воздействии на металлические мишени в буферных газах, обсуждаются принципы формирования фрактальных структур при распространении плазмы в воздухе.

Разрабатываемый в данной работе подход для напыления пористой поверхности основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) мишени из титана непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько 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 управление 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 титановой мишени в воздушной атмосфере нанопленок из оксидов титана для использования их в качестве газовых сенсоров.

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛЮТИС 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 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 нанопленок, поскольку она наиболее пригодна для ориентации лазерных факелов направляемых как на подложку под нужными углами.

Сопrotивление нанопленки измерялось с помощью цифрового мультиметра Recanta 9205. Оценка временных характеристик, в частности отклика на воздействие загрязняющих газов, проводилась с помощью цифрового осциллографа GA1202CAL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследована динамика процессов образования атомов и ионов Ti при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из сплава титана от энергии (20–60 мДж) угла и интервала между импульсами (0–20 мкс).

Результаты исследований по зависимости интенсивности 2 линий атомов Ti I (503,384 нм) и ионов Ti II (456,954 нм с различными энергиями возбуждения для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1, а. На рис. 1, б приведены графики зависимости скорости поступления материала (интенсивность линий) от количества импульсов и угла. Толщина титановой пластинки 0,7 мм. Изменяя количество лазерных импульсов в серии возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

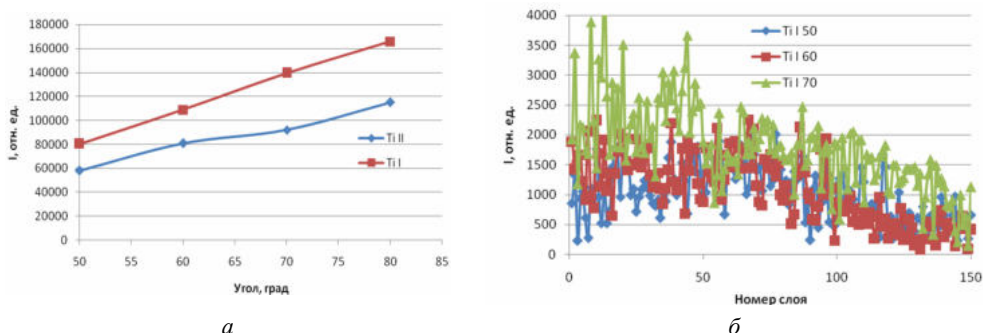


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Ti: а – от угла; б – от количества импульсов для углов 50, 60 и 70 градусов

Как видно из графика, представленного на рис. 1, *a*, интенсивность линий титана существенно зависит от угла падения лазерного излучения на мишень. При сравнении приведенных графиков видна четкая зависимость компонентного состава лазерного факела, направляемого на подложку, от угла падения лазерного луча. С увеличением угла падения большая доля излучения отражается от поверхности мишени. Количество импульсов, необходимых для пробивки мишени, увеличивается почти в два раза при угле 50 градусов по сравнению с углом 80 град. По мере формирования канала при увеличении количества импульсов доля поглощенной энергии существенно возрастает. Так для угла 50 градусов интенсивность линии возрастает, но это примерно в два раза ниже, чем при угле падения 80 градусов.

При импульсно-периодическом высокоинтенсивном лазерном воздействии в одну точку мишени, в результате процесса лазерной абляции, происходит вынос массы вещества мишени и образуется микроканал. При увеличении глубины кратера, формируемого при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, образующийся конический микроканал может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени будет более эффективно кластеризоваться. Концентрация кластеров и их распределение за срезом сопла будет определяться геометрией сопла. Сопло с коническим профилем имеет преимущество: распределение плотности кластеров за его срезом является наиболее однородным. При расширении газа сквозь сопло, кластеризации подвергаются не все атомы или молекулы газа, а только определенный их процент.

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, шириной 300 мкм, наночастиц оксидов титана проводилось при воздействии серии из 200 удвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 50 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 43 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. В нашем случае следует отметить, что нанесение TiO_2 на подложку из стеклотекстолита (основа диоксид кремния) также уменьшает ширину запрещенной зоны полупроводника и таким образом, этот метод можно рассматривать в качестве дешевого и эффективного допирования.

Высокая удельная поверхность фотокатализатора позволяет повысить его активность за счет увеличения количества адсорбированного разлагаемого вещества и поглощаемого электромагнитного излучения.

Изображения поверхности образца с напыленной пленкой и изображения пленки на поверхности стекла, увеличенные с помощью микроскопа Микмед в 200 раз, приведены на рис. 2.

На данном рисунке светлая дорожка – оксиды титана, средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. На боковой поверхности медной подложки видны шарообразные кластеры разного цвета.

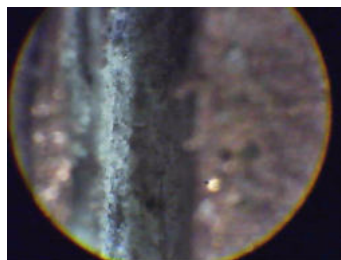


Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов титана

На рис 3 приведены графики временного изменения проводимости сенсора при подаче аммиака и паров воды.

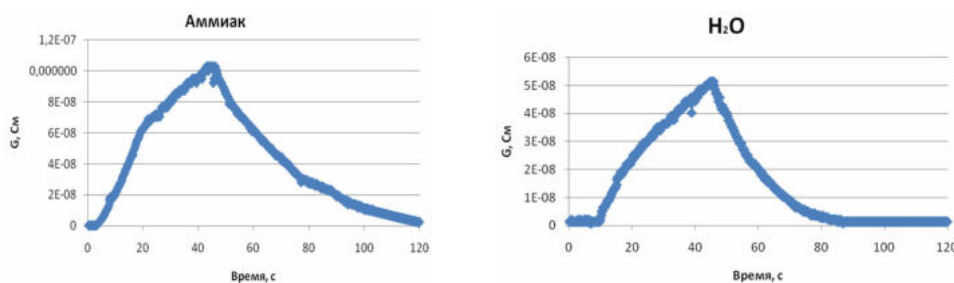


Рис. 3. Времена реакции сенсора на газы

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на титановую мишень, позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами, количество и угол падения импульсов на мишень) позволяющими напылять газочувствительные нанопленочные резисторы с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. А.И. Гусев. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург. – 1998. –199 с.
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, № 2. – С. 113–121.
3. Федер Е. Фракталы: Пер. с англ. - М.: Мир, 1991. 264 с.
4. Н.Е.Каск, Е.Г.Лексина, С.В.Мичурин, Г.М.Федоров, Д.Б.Чопорняк Эффективность образования фрактальных структур при лазерном испарении// Квантовая электроника. – 2002. – Т.32, № 5. – С. 437–442
5. Б.М Смирнов Генерация кластерных пучков // УФН – 2003. –Т. 73 № 6. – С. 609–648.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ИНДИЕВЫХ ШАРИКОВЫХ ВЫВОДОВ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЯ МЕТОДОМ FLIP-CHIP

А. Е. Жамойть, А. Н. Фундаренко, Я. А. Соловьёв

ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» Минск, Беларусь
e-mail: AZhamoit@integral.by

Данная работа посвящена установлению влияния процесса оплавления индиевых шариковых выводов. Шариковые выводы формируются методом взрывной фотолитографии электронно-лучевым испарением индия. Оплавление проводилось в диапазоне температур 165–200 °С. Показано, что шариковый вывод приобретает требуемую сферическую форму при температуре оплавления 185 °С. Полученные результаты могут быть использованы для формирования межконтактных соединений в процессе изготовления инфракрасных приемников с квантовыми ямами.

Ключевые слова: температурная обработка; пиксельный детектор; шариковый вывод; квантовые ямы; инфракрасный фотодетектор; взрывная фотолитография.

FEATURES OF THE FORMATION OF INDIUM BUMPS FOR CONNECTION BY FLIP-CHIP METHOD

A. E. Zhamoit, A. N. Fundarenko, J. A. Solovjov

JSC “INTEGRAL” – “INTEGRAL” holding managing company
Corresponding author: A.E. Zhamoit (AZhamoit@integral.by)

This work is devoted to establishing the influence of the melting process of indium ball terminals. Ball terminals are formed by the method of explosive photolithography by electron beam evaporation of indium. The reflow was carried out in the temperature range of 165–200 °C. It has been shown that the ball pin acquires the required spherical shape at a melting temperature of 185 °C. The results obtained can be used to form contactless connections in the process of manufacturing infrared receivers with quantum wells.

Key words: temperature processing; pixel detector; bump; quantum wells; infrared photodetector; explosive photolithography.

ВВЕДЕНИЕ

Широкоформатные QWIP (quantum well infrared photodetectors) фотоприемные матрицы используются в качестве фоточувствительных элементов в тепловизионных системах нового поколения. Необходимость интеграции детекторов такого типа со считывающим устройством требует использования высокоплотного соединения, например метод flip-chip. Для его реализации на контактных площадках необходимо формировать шариковые выводы, которые должны быть выполнены из материала, температура плавления которого исключает возможность повреждения как матрицы, так и считывающего устройства. В качестве такого материала возможно применять индий. Использование индия обусловлено его хорошей пластичностью в широком диапазоне температур. Температура плавления индия составляет 156,6 °С, что полностью удовлетворяет температурным требованиям. Кроме того, устройства на осно-

ве соединения методом flip-chip с использованием индия могут работать при отрицательных температурах и имеют высокую степень надежности [1].

Перед проведением соединения методом flip-chip, необходимо сформировать шариковый вывод путем оплавления. Для исключения его растекания под воздействием температуры, на поверхности пиксельных выводов предварительно формируют ограничивающий слой, на котором должен формироваться индий. Критерием оценки качества проведения оплавления является получение индиевого вывода сферической формы [2].

Настоящая работа посвящена определению условий оплавления индиевых шариковых выводов с целью получения сферической формы путем нанесения слоя индия на контактную площадку и последующего оплавления.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На рис. 1 показана структура индиевого шарикового вывода до проведения процесса оплавления.

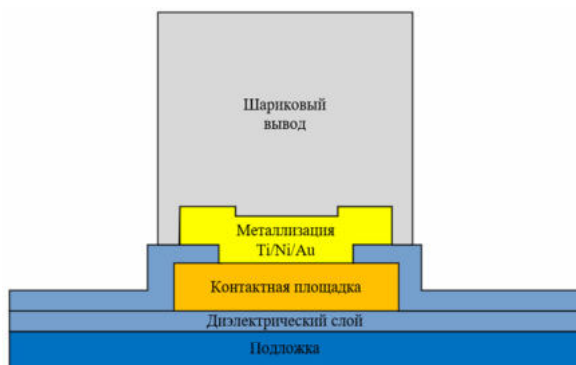


Рис. 1. Структура формируемых индиевых шариковых выводов

На подложках формировался массив данных структур, которые после оплавления соединяются методом flip-chip. Шариковые выводы формировались на подложках, на которые после проведения химической очистки наносился диэлектрический слой, состоящий из плазмохимического (ПХ) Si_3N_4 . Слой ПХ Si_3N_4 используется как изоляционный слой между подложкой и контактными площадками с шариковыми выводами. Контактные площадки из Al, наносились магнетронным распылением.

Металлизация Ti/Ni/Au наносилась методом электронно-лучевого испарения с предварительной ионной очисткой [3]. Микрорисунок формировали методом взрывной фотолитографии. Слой Ti выполняет адгезионную функцию. Слой Ni используется в качестве барьерного слоя для Au, который наносится для исключения образования оксидной пленки.

Формировали шариковый вывод путем нанесения индия и последующей взрывной фотолитографией. Толщина индия составляла 5 мкм.

Оплавление индиевых шариковых выводов проводилось на малогабаритной вакуумной печи RSS-160-S [4].

Процесс оплавления включал в себя следующие этапы:

- заполнение и продув рабочей камеры азотом в течении 30 с.;
- нагрев подложек до температуры 185 °С и обдув парами муравьиной кислоты;
- выдержка в парах муравьиной кислоты в течении 5 мин.;

- продувка рабочей камеры азотом в течение 30 с.;
- выдержка с различной температурой от 165 °С до 200 °С в течение 10 мин. при уровне вакуума 10^{-2} мбар;
- охлаждение и выгрузка образцов.

Для оценки качества оплавления шарикового вывода рассчитывался коэффициент D , численно равный соотношению диаметра по контактной площадке к максимальному диаметру. Получение коэффициента D меньше 1 свидетельствует о получении сферической формы и оплавлению индия на ограничивающем слое. Внешний вид шариковых выводов после оплавления оценивался на растровом электронном микроскопе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2, *а*, *б* и *в*, показан внешний вид индиевых шариковых выводов после оплавления при различных температурах.

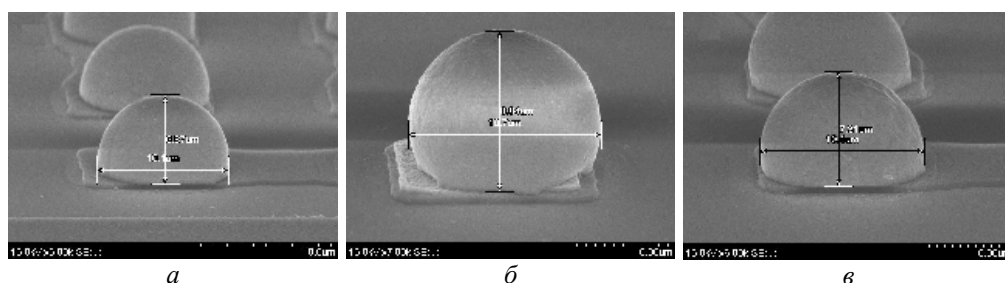


Рис. 2. Внешний вид индиевого шарикового вывода при следующих значениях температуры оплавления: *а* – 165 °С; *б* – 185 °С; *в* – 200 °С

Из рисунка 2, *а* видно, что при температуре 165 °С наблюдается недостаточное оплавление шарикового вывода. Коэффициент D равен 1,09. Температура оплавления 165 °С не приводит к изменению вязкости объёмного вывода до состояния, при котором будет происходить смачивания поверхности контактной площадки.

На рисунке 2, *б* показан внешний вид шарикового вывода, оплавленного при температуре 185 °С. Более выражено наблюдается сферическая форма, что свидетельствует об оплавлении шарикового вывода на контактной площадке. Коэффициент D равен 0,93. С увеличением температуры оплавления до 185 °С вязкость индия уменьшается до величины, которой недостаточно для сопротивления силам поверхностного натяжения. Происходит оплавление шарикового вывода на ограничивающем слое со значительным увеличением высоты индия по сравнению с результатами оплавления при температуре 165 °С с 6,87 мкм до 8,84 мкм.

С ростом температуры до 200 °С (рис. 2, *в*) наблюдается значительное уменьшение высоты с 8,84 мкм до 7,31 мкм. Коэффициент D увеличивается до 1,02. Это связано с дальнейшим уменьшением вязкости индия до значения, при котором происходит его частичное растекание [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование режима с температурой оплавления 185 °С и длительностью выдержки 10 мин при уровне вакуума 10^{-2} мбар приводит к достижению сферической формы и оплавлению шарикового вывода на ограничивающем слое.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Fröjdh, A. Fabrication of indium bumps: Development of the process / A. Fröjdh // Mid Sweden University, Department of Information Technology and Media (ITM). – 2010. – 250 p.
2. Development of an Indium bump bond process for silicon pixel detectors at PSI / С.в Broennimann [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2006. – P.303–308.
3. Получение электрического контакта к слою алюминия металлизацией формируемой методом взрывной фотолитографии / А. Е. Жамойть [и др.] // Приборостроение – 2023 : материалы 16-й Междунар. Научно-технической конференции, Минск, 15 – 17 ноября 2023 г. / редкол.: О. К. Гусев (председатель) [и др.]. – БНТУ, 2023. – С. 224–225.
4. Видрицкий, А.Э. Сборка фотоприемных устройств методом flip-chip / А.Э. Видрицкий, В.Л. Ланин // Журн. техн. в эл. промышленности. – 2022. – Т.3, №135. – С. 66–68.
5. Кинематическая вязкость жидких высокоэнтропийных сплавов Cu–Sn–In–Bi–Pb / О.А. Чикова [и др.] // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2015. – Спецвыпуск. – С. 57–60.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УРОВНЯ ЛЕГИРОВАНИЯ ПЛАВАЮЩЕГО ЗАТВОРА НА ВЕЛИЧИНУ ПАРАЗИТНОГО ТУННЕЛЬНОГО ТОКА В ЭЛЕМЕНТАХ ФЛЕШ-ПАМЯТИ

О. Г. Жевняк

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь
e-mail: zhevnyak@mail.ru*

В настоящей работе с помощью численного моделирования методом Монте-Карло электронного переноса в короткоканальных МОП-транзисторах с плавающим затвором, лежащих в основе работы современных элементов флеш-памяти, рассчитаны зависимости относительной величины паразитного туннельного тока от координаты вдоль проводящего канала транзистора. Рассмотрено влияние на них уровня легирования плавающего затвора и показано, что эти зависимости имеют слабо выраженный U-образный вид.

Ключевые слова: флеш-память; туннельный ток; МОП-транзистор; метод Монте-Карло.

SIMULATION OF DOPING OF FLOATING GATE ON A VALUE OF PARASITIC TUNNEL CURRENT IN FLASH MEMORY CELLS

O. G. Zhevnyak

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: O. G. Zhevnyak (zhevnyakog@mail.ru)*

In present work the dependencies of relative value of parasitic tunnel current in short channel MOSFETs with floating gate are calculated by using Monte Carlo simulation. This

transistor is a base of contemporary flash memory cells. The effect of doping of floating gate on obtained dependencies is considered. It is shown that these dependencies have U-type behavior.

Key words: flash-memory; tunnel current; MOS-transistor; Monte Carlo method.

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня развитие флеш-технологий направлено на уменьшение размеров элементов флеш-памяти, в основе которых лежат короткоканальные кремниевые МОП-транзисторы с плавающим затвором [1]. Однако, уменьшая толщины изолирующих слоёв и длины проводящих каналов в такого рода структурах, недопустимо повышать в них значения паразитных туннельных токов, так как это приведет к искажению хранящейся в этих элементах памяти информации (см., например, [2]). Одним из направлений борьбы с повышением величины паразитных туннельных токов является разработка структуры плавающего затвора. Целью настоящего исследования явилось моделирование с помощью метода Монте-Карло влияния типа проводимости плавающего затвора на величину паразитного туннельного тока в короткоканальных МОП-транзисторах с плавающим затвором, являющихся базовым элементом флеш-памяти.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе нами исследовались элементы флеш-памяти со следующими конструктивно-технологическими параметрами: длина канала $L_{ch} = 0,2$ мкм, толщина подзатворного окисла $d_{окс} = 7$ нм, толщина туннельного окисла $d_{тун} = 2$ нм, толщина плавающего затвора $d_{плав} = 2$ нм, глубины залегания истоковой и стоковой областей в подложку $d_j = 50$ нм, концентрация донорной примеси в областях истока и стока $N_D = 10^{26} \text{ м}^{-3}$, напряжения на стоке и затворе $V_D = 2$ В, $V_G = 2$ В. Рассматривались три случая плавающего затвора, созданного на основе кремния p -типа с акцепторной примесью 10^{24} м^{-3} , собственного кремния с концентрацией электронов 10^{16} м^{-3} и кремния n -типа с концентрацией электронов 10^{24} м^{-3} .

Паразитный туннельный ток образуют электроны, находящиеся в проводящем канале у границы раздела Si/SiO₂ и туннелирующие на плавающий затвор через туннельный оксид. На рис. 1 приведена энергетическая диаграмма, поясняющая особенности процесса паразитного туннелирования на плавающий затвор, сформированный из кремния разного типа проводимости. Чем выше концентрация свободных электронов в плавающем затворе, тем ниже расположен уровень дна зоны проводимости в нём и тем больше разница уровней между плавающим затвором и проводящим каналом ΔU . Для плавающего затвора p -типа она минимальна (ΔU_p), для плавающего затвора n -типа она максимальна (ΔU_n). Очевидно, что увеличение ΔU способствует усилению интенсивности паразитного туннелирования.

Однако, процесс туннелирования возникает в результате подачи рабочего напряжения на сток, которое, во-первых, значительно понижает уровень дна зоны проводимости в проводящем канале, в результате чего величина ΔU не просто уменьшается, а может даже стать отрицательной (уровень канала опустится ниже уровня плавающего затвора), а, во-вторых, разогревает электроны и повышает их энергию. Первое явление уменьшает величину паразитного туннельного тока, тогда как второе – его увеличивает.

В настоящей работе с помощью кинетического моделирования методом Монте-Карло электронного переноса в проводящем канале элемента флеш-памяти моделировалось изменение вдоль канала величин ΔU , энергии электронов E , их концентрации и дрейфовой скорости. С помощью расчета зависимостей данных величин вдоль проводящего канала от истока к стоку было промоделировано изменение величины паразитного туннельного тока вдоль этого канала. Процедуры кинетического моделирования методом Монте-Карло вместе с самосогласованным решением уравнения Пуассона приведены в нашей работе с соавторами [3]. Процедуры моделирования непосредственно процесса туннелирования на плавающий затвор описаны в нашей работе [4].

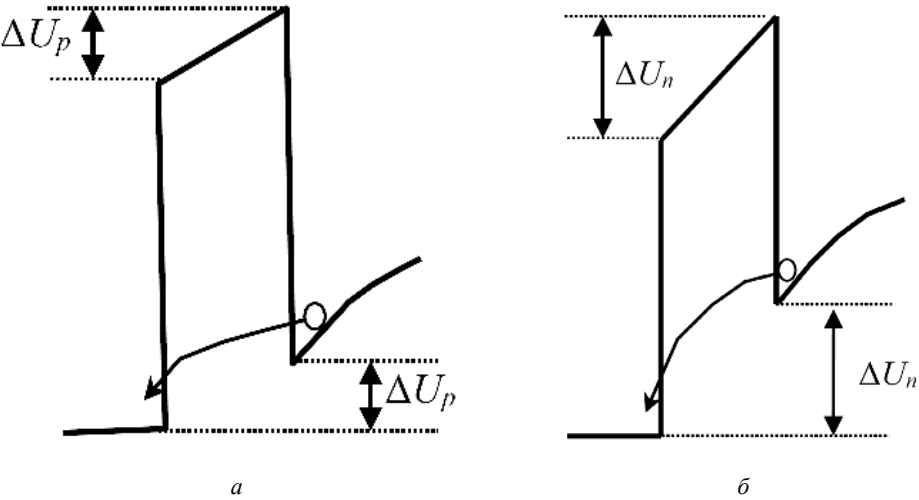


Рис. 1. Энергетическая диаграмма потенциального барьера на границе Si/SiO₂ в отсутствии напряжения на стоке: а – для затвора p-Si; б – для затвора n-Si

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 приведены некоторые из полученных нами результатов численного моделирования.

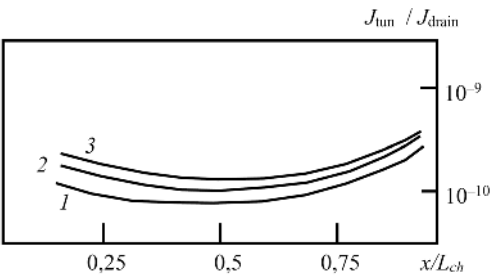


Рис. 2. Изменения вдоль проводящего канала моделируемого элемента флеш-памяти относительной величины паразитного туннельного тока на плавающий затвор, сформированный из кремния p-типа (1), собственного кремния (2) и кремния n-типа (3)

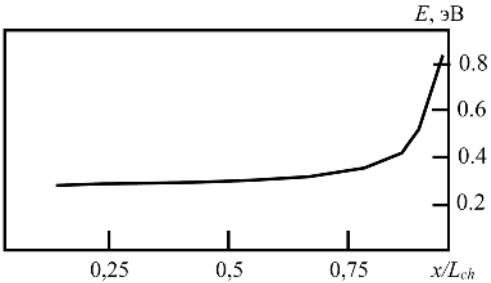


Рис. 3. Изменение вдоль проводящего канала моделируемого элемента флеш-памяти значения средней энергии электронов

На рис. 2 приведены зависимости от координаты вдоль проводящего канала (в направлении от истока к стоку рассматриваемых кремниевых МОП-транзисторов) отношения величин паразитного туннельного тока и тока стока, полученные для плавающих затворов трех разных типов (p -типа, n -типа и нелегированного кремния). На рис. 3 для сравнения и анализа приведена аналогичная зависимость значения средней энергии электронов в проводящем канале рассматриваемого элемента флеш-памяти. Тип проводимости плавающего затвора никак не влияет на данную зависимость.

Анализ поведения кривых, особенно на рис. 2, позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, наименьшая величина паразитного туннельного тока наблюдается для плавающих затворов p -типа, которые соответствуют типу проводимости подложки МОП-транзистора. Для плавающих затворов из собственного кремния она, в среднем, увеличивается в полтора раза, а для затворов n -типа – в два раза, по сравнению с затворами p -типа. Во-вторых, наблюдается слабо выраженная, но заметная U-образная зависимость относительной величины паразитного туннельного тока вдоль канала, когда на начальном участке канала величина тока уменьшается, а на конечном – увеличивается. Это обусловлено тем, что, как видно из рис. 3, величина энергии электронов на начальном участке канала не меняется, тогда как из-за падения напряжения стока в канале величина сдвига уровней ΔU уменьшается, что ведет к уменьшению интенсивности паразитного туннелирования (коэффициента туннелирования для туннелирующих электронов). Во второй половине канала энергия электронов начинает заметно увеличиваться, что приводит к сильному увеличению интенсивности паразитного туннелирования (росту коэффициента туннелирования).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе с помощью численного моделирования электронного переноса методом Монте-Карло рассчитаны зависимости вдоль канала относительной величины паразитного туннельного тока. Установлено, что эти зависимости имеют слабо выраженный U-образный вид, обусловленный особенностями паразитного туннелирования электронов в рассматриваемых элементах. Изучено влияние на величину паразитного туннельного тока уровня легирования плавающего затвора. Показано, что для n -канальных МОП-транзисторов минимальное значение этого тока наблюдается для плавающих затворов, созданных на основе кремния p -типа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Hu, C. (ed.) Nonvolatile semiconductor memories: Technologies, design, and applications /C. Hu. – Piscataway, NJ: IEEE Press, 1991. – 167 pp.
2. De Salvo, B. Silicon Non-Volatile Memories: paths of innovation / B. De Salvo. – London: Wiley-ISTE Ltd, 2009. – 256 pp.
3. 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.
4. Жевняк, О. Г. Моделирование паразитных туннельных токов в элементах флеш-памяти на основе короткоканальных кремниевых МОП-транзисторов / О. Г. Жевняк // Eurasian union of Scientists (ECU). – 2020. – № 76, Ч. 2. – С. 26–28.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИМПЛАНТАЦИИ Ge^+ НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ НАНОСТРУКТУР Ge/Si С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Ge

В. Д. Живулько¹, А. В. Мудрый¹, О. М. Бородавченко¹, И. Д. Мялик¹,
В. А. Зиновьев², А. Ф. Зиновьева², Ж. В. Смагина², А. В. Двуреченский²

¹⁾ Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: borodavchenko@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

На основании температурной зависимости спектров фотолюминесценции в диапазоне $\sim 5\text{--}300\text{ K}$ проведен сравнительный анализ люминесцентных характеристик наноструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge , созданными в процессе эпитаксиального роста с применением имплантации ионов Ge^+ и без нее. Установлены основные механизмы рекомбинации и определены значения энергии активации электронных состояний, участвующих в оптических переходах.

Ключевые слова: кремний; германий; ионная имплантация; фотолюминесценция.

STUDY OF THE INFLUENCE OF Ge^+ IMPLANTATION ON OPTICAL CHARACTERISTICS OF Ge/Si LIGHT-EMISSING NANOSTRUCTURES WITH Ge QUANTUM DOTS

V. D. Zhivulko¹, A. V. Mudryi¹, O. M. Borodavchenko¹, I. D. Myalik¹,
V. A. Zinovyev², A. F. Zinovieva², Zh. V. Smagina², A. V. Dvurechenskiy²

¹⁾ Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus,
P. Brovki str. 19, 220072 Minsk, Belarus

²⁾ Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS,
Akademika Lavrentieva str. 13, 630090 Novosibirsk, Russia
Corresponding author: O. M. Borodavchenko (borodavchenko@physics.by)

Based on the temperature dependence of the photoluminescence spectra in the range of $\sim 5\text{--}300\text{ K}$ a comparative analysis of the luminescent characteristics of Ge/Si nanostructures with Ge quantum dots created using Ge^+ ion implantation during epitaxial growth and without it was carried out. The main mechanisms of recombination and the values of the activation energy of the electronic states involved in optical transitions have been established.

Key words: silicon; germanium; ion implantation; photoluminescence.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные квантово-размерные эффекты, связанные с зависимостью энергетических состояний от размера системы, обуславливают интерес научного сообщества к наноструктурам с квантовыми точками. Варьируя размер квантовой точки, посредством влияния на процессы ее формирования и последующей обработки, можно изменить спектр ее экситонных, электронных и фононных состояний, и таким образом достигать необходимых характеристик для конкретных практических приложений

[1, 2]. В частности, перспективной является возможность создания светодиодов для ближней и инфракрасной области спектра 1,3–1,6 мкм на основе полупроводниковых наноструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge [3]. Наиболее важным при этом является трехмерное упорядочение квантовых точек в плоскости роста и уменьшение их разброса по размерам $\sim 1\text{--}10$ нм. Процесс роста управляется толщинами наносимых нанослоев Ge от 3 до 20 МС (1 МС $\sim 1,41$ Å) и Si $\sim 3\text{--}20$ нм, а также температурой их формирования в диапазоне 500–730 °С. Наличие деформаций в гетероструктурах Ge/Si с квантовыми точками Ge приводит к изменению энергетической структуры и относительно высокой люминесценции от квантовых точек Ge в спектральной области $\sim 1,55$ мкм, что важно для создания высокоэффективных светодиодов.

Ранее было установлено, что имплантация низкоэнергетических ионов Ge^+ $\sim 2\text{--}2,5$ кэВ в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии квантовых точек Ge в наноструктурах Si/Ge увеличивает интенсивность фотолюминесценции в инфракрасной области спектра за счет участия в процессах излучательной рекомбинации точечных дефектов структуры, а именно расщепленных в направлении [110] междоузельных атомов Ge [4, 5].

Однако, несмотря на достигнутые результаты, современные научные публикации не содержат подробной информации о фундаментальных оптических характеристиках наноструктур Si/Ge с квантовыми точками Ge. В данной работе представлены новые результаты по температурной зависимости спектров фотолюминесценции наноструктур Si/Ge с квантовыми точками Ge в широком диапазоне температур $\sim 5\text{--}300$ К.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования проводились на двух типах наноструктур Ge/Si с квантовыми точками (КТ) Ge, созданными методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевых подложках с ориентацией (001), легированных бором (КДБ-100). После снятия окисного слоя с поверхности подложки на нее осаждался буферный слой Si толщиной ~ 100 нм. Следующим при ~ 500 °С формировался слой Ge толщиной $\sim 5,5$ МС (1 МС = 1,41 Å), который закрывался слоем Si ~ 15 нм при ~ 600 °С. Таким образом, готовые наноструктуры Ge/Si содержали десять слоев Ge, разделенных слоями Si. Закрывающий слой Si с толщиной 40 нм формировался при ~ 600 °С (образец 1). Создание образцов второго типа осуществлялось описанным выше методом, однако дополнительно во время осаждения нанослоев Ge проводилась имплантация ионов Ge^+ с энергией ~ 2 кэВ (образец 2).

Регистрация спектров фотолюминесценции (ФЛ) наноструктур Ge/Si проводилась на спектроскопическом комплексе на базе дифракционного монохроматора МДР-23У, обеспечивающего обратную линейную дисперсию 26 Å/мм. В качестве источника возбуждающего излучения использовался твердотельный лазер, работающий на длине волны 532 нм с мощностью до 200 мВт. Оптические сигналы детектировались охлаждаемым до температуры ~ 80 К Ge *p-i-n*-детектором типа ЕО-817Н. Температурные измерения в диапазоне $\sim 5\text{--}300$ К осуществлялись с использованием специального оптического криостата модели ARS CS202E-DMX.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры ФЛ, зарегистрированные при температуре ~ 5 К, наноструктур Ge/Si с КТ Ge, созданных без дополнительного облучения (образец 1) и с применением имплантации ионов Ge^+ (образец 2). Зависимость спектров ФЛ образца 1 в диапазоне температур от ~ 5 К до комнатной ~ 300 К представлена на рис. 2 в качестве примера в полулогарифмическом масштабе.

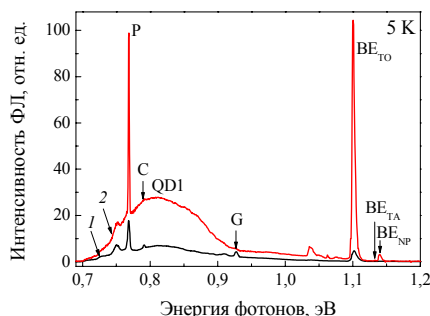


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции наноструктур Si/Ge с квантовыми точками Ge, созданных без дополнительной имплантации (1) и с имплантацией ионов Ge^+ (2)

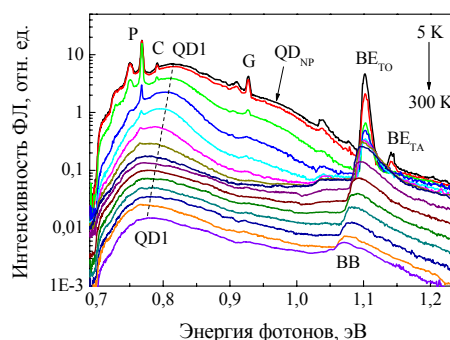


Рис. 2. Температурная зависимость спектров фотолюминесценции наноструктур Si/Ge с квантовыми точками Ge

Высокоэнергетическая область $> 1,02$ эВ спектров ФЛ характеризуется наличием линий $\text{BE}_{\text{TO}} \sim 1,092$ эВ и $\text{BE}_{\text{TA}} \sim 1,132$ эВ, обусловленных аннигиляцией связанных экситонов с одновременным участием поперечных оптических фононов с энергией $\text{TO} \sim 58$ мэВ и акустических фононов с энергией $\text{TA} \sim 18$ мэВ, соответственно. Узкая линия $\text{BE}_{\text{NP}} \sim 1,150$ эВ относится к бесфононной излучательной аннигиляции экситонов, связанных на атомах бора, как основной легирующей примеси в подложке Si.

С ростом температуры, вместе с гашением экситонных линий, происходит перераспределение каналов излучательной рекомбинации, и при комнатной температуре ~ 300 К полоса BB в области $\sim 1,08$ эВ соответствует межзонным оптическим переходам, рис. 2.

Полоса QD1 $\sim 0,81$ эВ относится к «квазипрямой» излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда, а именно электронов в Si и дырок в КТ Ge, о чем свидетельствует смещение полосы приблизительно на 25 мэВ в низкоэнергетическую область с ростом температуры от ~ 5 К до 300 К, рис. 2 [1, 6, 7]. Полоса QD_{NP} $\sim 0,95$ эВ обусловлена непрямой излучательной рекомбинацией электронов, локализованных в Si, с дырками, локализованными в КТ Ge.

Следует отметить, что в спектрах ФЛ образца 2, дополнительно имплантированного ионами Ge^+ в процессе эпитаксиального роста КТ Ge, наблюдается значительное увеличение интенсивности полосы QD1 приблизительно в четыре раза по сравнению с не облученным образцом 1, рис. 1. Однако из-за образования дефектов структуры полуширина полосы QD1 увеличивается и ее максимум на 7 мэВ смещается в высокоэнергетическую область $\sim 0,817$ эВ.

Также в спектрах ФЛ наноструктур Ge/Si с КТ Ge присутствуют узкие линии $G \sim 0,928$ эВ, $C \sim 0,791$ эВ и $P \sim 0,768$ эВ, обусловленные излучательной рекомбинацией локализованных экситонов в подложке Si, на термически индуцированных дефектах, содержащих остаточные примесные атомы кислорода и углерода. С повышением температуры при > 78 К указанные линии не разрешаются.

Ранее был проведен анализ зависимости спектров ФЛ наноструктур Ge/Si с КТ Ge от плотности мощности лазерного излучения P , в результате которого было обнаружено, что для образца 1, не имплантированного ионами Ge^+ , при увеличении P в диапазоне $0,05\text{--}4,00$ Вт/см² максимум полосы QD1 $\sim 0,81$ смещается в высокоэнергетическую область на $\sim 12\text{--}15$ мэВ [8]. Этот эффект свидетельствует о значительном разбросе энергетических уровней, участвующих в процессах излучательной рекомбинации, т.е. подтверждает наличие флуктуаций электростатического потенциала на границе раздела между слоями Si и Ge в исследуемых наноструктурах. С другой стороны, в наноструктурах Ge/Si, имплантированных ионами Ge^+ , не наблюдается смещения максимума полосы QD1 в диапазоне $P \sim 0,05\text{--}4,00$ Вт/см². Это свидетельствует о том, что ионно-имплантированные дефекты, возникшие при эпитаксиальном росте КТ Ge при температуре ~ 500 °С и последующей их кристаллизации в процессе формирования разделительных слоев Si с толщиной 15 нм при ~ 600 °С, значительно снижают величину флуктуаций электростатического потенциала на границе КТ Ge с разделительными слоями Si. Наблюдаемые эффекты позволяют предположить, что имплантация ионов Ge^+ во время эпитаксиального роста КТ Ge приводит к снижению концентрации дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации.

Температурная зависимость интегральной интенсивности полосы QD1 наноструктур Ge/Si с КТ Ge определялась с помощью обработки экспериментальных данных (рис. 2) следующим выражением:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + a_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{kT}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{kT}\right)},$$

где I_0 – интегральная интенсивность ФЛ, a_1 , a_2 – подгоночные параметры, k – постоянная Больцмана, E_{a1} , E_{a2} – энергия активации.

Определенные энергии активации температурного гашения полосы QD1 составили $E_{a1} \sim 47,1$ мэВ, $E_{a2} \sim 7,4$ мэВ и $E_{a1} \sim 72,7$ мэВ, $E_{a2} \sim 14,9$ мэВ для образцов 1 и 2, соответственно. Более высокое значение энергии активации $E_{a1} \sim 72,7$ мэВ для имплантированного ионами Ge^+ образца 2, по сравнению со значением $E_{a1} \sim 47,1$ мэВ для не имплантированного образца 1 может быть объяснено большей величиной дефектов в многослойной наноструктуре Si/Ge с КТ Ge.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что дополнительная имплантация ионов Ge^+ при зарождении квантовых точек Ge в многослойных наноструктурах Ge/Si способствует ~ 4 -кратному увеличению интенсивности фотолюминесценции при криогенных температурах $\sim 5\text{--}78$ К по сравнению с образцами, созданными без нее. На основании анализа температурной зависимости спектров фотолюминесценции наноструктур Si/Ge с квантовыми точками Ge установлены основные механизмы излучательной рекомбинации, происходящие в материале такого типа. Полоса QD1 с максимумом в области энергий $\sim 0,81$ эВ отно-

сится к «квазипрямой» излучательной рекомбинации электронов в Si и дырок, локализованных в квантовых точках Ge. Энергии активации температурного гашения полосы QD1 составили $E_{a1} \sim 47,1$ мэВ, $E_{a2} \sim 7,4$ мэВ и $E_{a1} \sim 72,7$ мэВ, $E_{a2} \sim 14,9$ мэВ для образцов, созданных без имплантации и с имплантацией ионов Ge^+ в процессе эпитаксиального роста, соответственно.

Работа выполнена по проекту ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника («Наноструктура»)), 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. – Vol. 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. – Vol. 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. – Vol. 128, № 14. – P. 143101-1–143101-9.
4. Lasing from glassy quantum dots in crystalline Si / M. Grydlik [et al.] // ACS Photonics. – 2016. – Vol. 3. – P. 298–303.
5. Laser Level Scheme of Self-Interstitials in Epitaxial Ge Dots Encapsulated in Si / M. Grydlik [et al.] // Nano Letters. – 2016. – Vol. 3. – P. 6802–6807.
6. 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.
7. 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.
8. Фотолюминесценция наноструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge / Мудрый А. В. [и др.] // Материалы и структуры современной электроники: материалы X Международной научной конференции, Минск, 12–14 октября 2022 г. – Минск: БГУ, 2022. – С. 471–476.

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР СЕРЕБРА НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ ГЕРМАНИЯ

**А. Д. Замковец¹, Л. В. Баран², А. С. Кузьмицкая³,
В. В. Малютина-Бронская³, И. Ю. Фролов³**

¹⁾ *Институт физики НАН Беларуси, пр. Независимости, 68, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: a.zamkovets@dragon.bas-net.by*

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: brlv@mail.ru*

³⁾ *ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», пр. Независимости, 68-1, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: malyutina@oelt.basnet.by*

С использованием спектроскопии зеркального отражения установлено, что контактирование наночастиц серебра со средним размером 100 нм с подложкой из монокристаллического германия для оптических применений приводит к уменьшению выраженности полосы поверхностного плазмонного резонанса и смещению ее максимума в длинноволновую область спектра относительно ее расположения на стекле. Это связано с поглощением германием излучения видимого диапазона и с высоким

значением показателя преломления данного материала. Показано, что присутствие наночастиц Ag при использовании поперечной схемы измерений значительно увеличивает (от 20 до 90 %) фоточувствительность германиевой подложки в области спектра 400–1100 нм, а при использовании продольной схемы измерений приводит к изменению ее чувствительности с отрицательной на положительную.

Ключевые слова: наночастицы серебра; поверхностный плазмонный резонанс; германий; вольт-амперная характеристика; фотопроводимость.

OPTICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SILVER NANOSTRUCTURES ON GERMANIUM SUBSTRATES

A. D. Zamkovets¹, L. V. Baran², A. S. Kuz'mitskaya³,
V. V. Malyutina-Bronskaya³, I. Yu. Frolov³

¹⁾ *Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
Nezavisimosti Ave., 68, 220072, Minsk, Belarus*

²⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

³⁾ *SSPA «Optics, optoelectronics and laser technology»,
Nezavisimosti Ave., 68-1, 220012, Minsk, Belarus*

Corresponding author: A. D. Zamkovets (a.zamkovets@dragon.bas-net.by)

Using mirror reflection spectroscopy, it has been established that the contact of silver nanoparticles with an average size of 100 nm with a monocrystalline germanium substrate for optical applications leads to a decrease in the intensity of the surface plasmon resonance band and a shift of its maximum to the long-wave region of the spectrum relative to its location on glass. This is due to the absorption of visible range radiation by germanium and its high refractive index. It has been shown that the presence of Ag nanoparticles in a transverse measurement scheme significantly increases (from 20 to 90 %) the photosensitivity of the germanium substrate in the spectrum area of 400–1100 nm, and using a longitudinal measurement scheme leads to a change in its sensitivity from negative to positive.

Key words: silver nanoparticles; surface plasmon resonance; germanium; current-voltage characteristic; photoconductivity.

ВВЕДЕНИЕ

Плазмонные наноструктуры обладают уникальными свойствами, связанными с наличием полос поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП) в видимой и ближней ИК областях спектра, обусловленных коллективными колебаниями свободных электронов в наночастицах [1–3]. Для серебра, по сравнению с другими благородными металлами, достигается наиболее высокая добротность полосы ППРП [1]. Спектральные характеристики полосы ППРП чрезвычайно чувствительны к форме и размеру металлических наночастиц, а также к свойствам окружающей среды [4]. Расположение плазмонных наноструктур в матрицах и на подложках из различных диэлектрических и полупроводниковых материалов расширяет возможности управления рабочими характеристиками создаваемых оптоэлектронных устройств. Это может быть полезным при разработке новых многофункциональных элементов, использующих несколько рабочих каналов на разных длинах волн инфракрасного и видимого спектральных диапазонов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальные образцы изготавливались электронно-лучевым испарением материалов при давлении остаточных газов в рабочей камере $(1-2) \cdot 10^{-3}$ Па. Контроль толщины пленки осуществлялся фотометрически по ослаблению пропускания в области полосы ППРП. Спектральные характеристики зеркального отражения записывались на спектрофотометре МС 122 (Беларусь) при угле падения излучения 10° . Морфология поверхности пленок исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа NEXT II (ООО «НТ-МДТ», Россия). Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) наноструктур и их зависимостей от длины волны облучения проводилось с помощью автоматизированного базового лазерного испытательного комплекса [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Германий является представителем узкозонных полупроводников. Он известен своими применениями в устройствах для микроэлектроники [6], фотоники и оптоэлектроники [7–9], фотовольтаики [10] и т.д. Данный материал характеризуется высокой подвижностью носителей заряда [6], что позволяет создавать электронные устройства, работающие на более высоких частотах по сравнению с кремнием. Нами использовались подложки из монокристаллического германия для оптических применений [7]. Поскольку данные подложки поглощают излучение видимого диапазона, то осаждение серебра проводилось одновременно и на подложки из стекла, обладающие высокой прозрачностью в видимой области. На рис. 1, а (кривая 1) приведена спектральная характеристика отражения отожженной при 90°C нанометровой пленки серебра, расположенной на стеклянной подложке. Видно, что в области длин волн $\lambda = 400-500$ нм проявляется полоса ППРП с максимумом на $\lambda \sim 450$ нм.

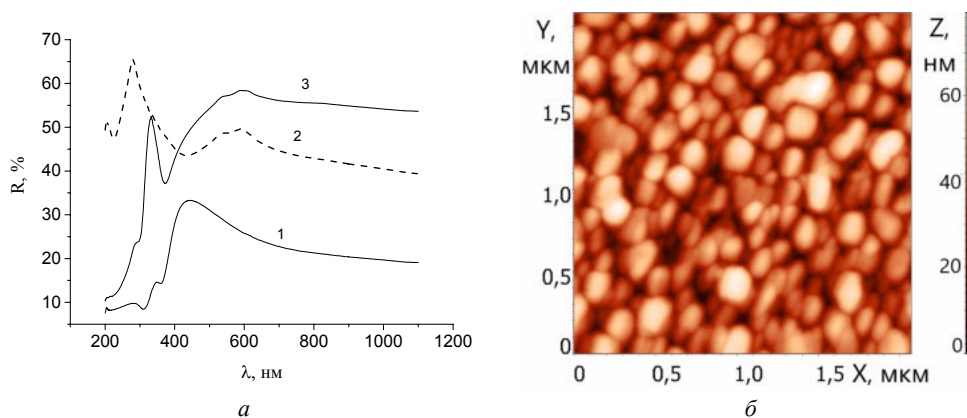


Рис. 1. а – Спектры отражения наноструктуры Ag на стеклянной подложке (1), подложки из Ge (2) и структуры Ag/Ge (3); б – АСМ-изображение поверхности наноструктуры Ag

Анализ АСМ-изображений микрорельефа поверхности данной пленки показал, что она состоит из наночастиц со средним размером около 100 нм, находящихся в условиях плотной упаковки (рис. 1, б). Кривые 2 и 3 на рис. 1, а являются соответственно спектрами отражения германиевой подложки (Ge) и отожженной при 90°C

пленки серебра на этой подложке (Ag/Ge). Как видно из рис. 1, *а*, контактирование наночастиц серебра с германием приводит к значительной модификации полосы ППРП. Она стала слабо выраженной, а ее максимум сместился в длинноволновую область спектра более, чем на 100 нм относительно расположения на стеклянной подложке. Такие изменения связаны с наличием поглощения у германия в области полосы ППРП, а также с высоким значением показателя преломления данного материала.

Измерение продольных и поперечных вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов проводилось при комнатной температуре. Автоматизированный лазерный комплекс включал наличие набора полупроводниковых лазеров с длинами волн 405, 450, 520, 660, 780, 808, 905, 980 и 1064 нм с общим оптоволоконным выводом и калиброванной мощностью излучения порядка 1–2 мВт. Схемы измерений ВАХ приведены на рис. 2. Лазерный луч направлялся в область между зондами при продольной схеме измерений ВАХ и в область около верхнего зонда при использовании поперечной схемы измерений. Результаты измерений представлены на рис. 3.

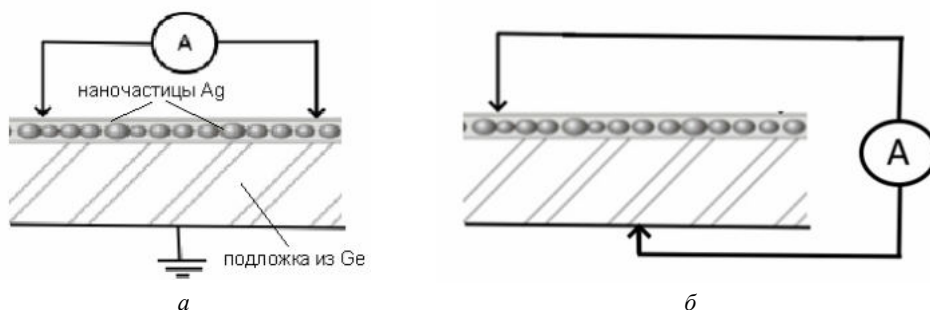


Рис. 2. Схемы измерений ВАХ: *а* – продольная; *б* – поперечная

Установлено, что при использовании поперечной схемы измерений (рис. 3, *а* и *б*) для системы Ag/Ge наблюдается ВАХ диодного типа с отношением темновых токов при положительном и отрицательном напряжении (5 В) порядка 3700. Для подложки Ge такое отношение составляет порядка 220. Таким образом, после нанесения наноструктуры Ag ток при положительном напряжении (5 В) возрос в 1.7 раза, а при отрицательном напряжении (–5 В) уменьшился в 10 раз. При воздействии лазерного излучения в условиях подачи положительных напряжений наблюдается фотоэффект, вклад в который могут вносить как наночастицы серебра, так и граница раздела германия и его собственного окисла, присутствующего на поверхности.

Измерение продольных ВАХ структур Ge и Ag/Ge (рис. 3, *в* и *г*) показало, что ток в приповерхностных слоях Ge в 5 раз выше, чем в структуре Ag/Ge. Такой результат может быть связан с наличием значительного числа поверхностных и объемных ловушек в наночастицах Ag, что обусловлено имеющимися дефектами в виде дислокаций, границ зерен, оксидных оболочек и включений. Можно отметить, что для структуры Ag/Ge наблюдается горизонтальное плато при малых положительных напряжениях смещения 0–1 В. В этой схеме измерений при воздействии лазерного излучения фотоэффект проявляется при обеих полярностях подаваемого напряжения, а

значения фототока при подаче положительных и отрицательных напряжений сопоставимы по величине.

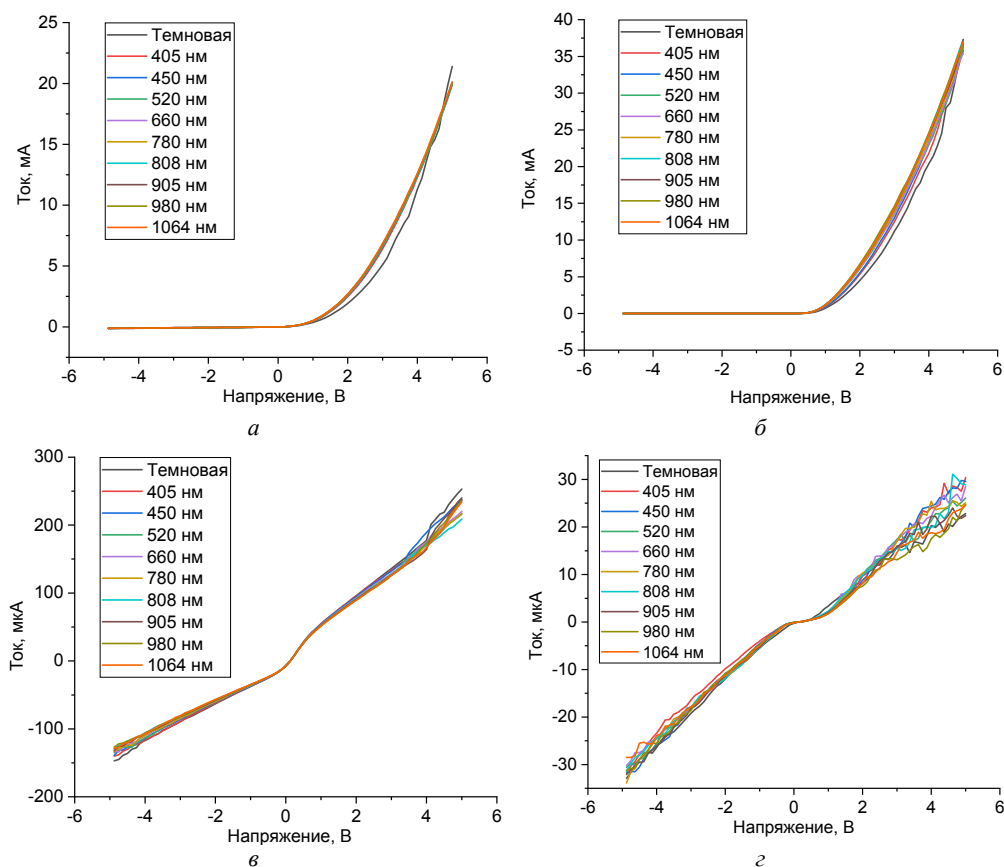


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики Ge (а, в) и Ag/Ge (б, г) в случае поперечного (а, б) и продольного (в, г) измерений

По результатам измерений ВАХ были построены зависимости спектральной чувствительности S ($S = (I_c - I_m) / \Phi$, где I_m и I_c – величины тока в темноте и при облучении соответственно, Φ – мощность источника света). На рис. 4а показаны зависимости $S(\lambda)$ структур Ge и Ag/Ge для случая поперечного измерения ВАХ при напряжении смещения 3В. Из данного рисунка видно, что максимальная чувствительность порядка 2.3 А/Вт достигается на длине волн $\lambda = 405$ нм. Также наблюдаются пики на других длинах волн, но их значения ниже. Из рис. 4, а видно, что после нанесения наноструктуры Ag чувствительность в видимой области спектра увеличилась от 20 до 60% (в зависимости от длины волн), а в ближней ИК области – от 80 до 90%.

На рис. 4, б показаны спектральные чувствительности структур Ge и Ag/Ge при продольном измерении ВАХ, когда напряжение смещения составляет 5 В.

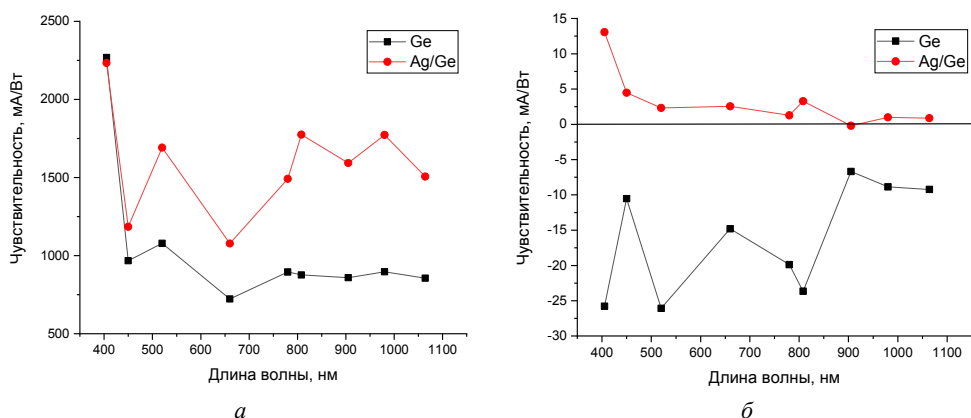


Рис. 4. Спектральные чувствительности структур Ge и Ag/Ge:
 а – в случае поперечного измерения ВАХ;
 б – продольного измерения ВАХ

Из рисунка видно, что для структуры Ag/Ge максимум чувствительности соответствует длине волны $\lambda = 405$ нм и составляет 13 мА/Вт. С ростом длины волны происходит уменьшение чувствительности S от 5 мА/Вт на $\lambda = 450$ нм до ~1 мА/Вт на $\lambda = 1064$ нм. В случае, когда наночастицы Ag отсутствуют, наблюдается отрицательная фотопроводимость структуры Ge.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что контактирование наночастиц серебра со средними размерами порядка 100 нм с германиевой подложкой приводит к значительной модификации полосы ППРП, связанной с наличием поглощения у германия в видимом диапазоне, а также с высоким значением показателя преломления данного материала. Показано, что присутствие наночастиц Ag при использовании поперечной схемы измерений значительно увеличивает фоточувствительность германиевой подложки (от 20 до 90 % в зависимости от длины волны видимого и ближнего ИК диапазонов), а при использовании продольной схемы измерений приводит к изменению ее чувствительности с отрицательной на положительную.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фунда-ментальных исследований (проект № Ф23В-007).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Kreibig, U. Optical Properties of Metal Clusters/ U. Kreibig, M. Volmer. - Berlin: Springer, 1995. - 533p.
2. Maier, S.A. Plasmonics: Fundamentals and Applications/ S.A. Maier. - New York: Springer, 2007. - 224 p.
3. Климов, В.В. Наноплазмоника/ В.В. Климов. - М.: Физматлит, 2009. - 480 с.
4. Bohren, C. Absorption and Scattering of Light by Small Particles/ C. Bohren, D. Huffman. - N. Y.: Wiley, 1983. - 530 p.
5. Автоматизированный базовый лазерный испытательный комплекс для тестирования перспективных видов полупроводниковых фотоприемников / В. Б. Залесский [и др.] // Приборостроение-2020 : материалы 13-й Междунар. научно-технич. конф., 18–20 ноября 2020 года, Минск, Республика Беларусь / редкол.: О. К. Гусев (председатель) [и др.]. – Минск : БНТУ, 2020. – С. 391–392.
6. Зи, С. Физика полупроводниковых приборов/ С. Зи - М.: Мир, 1984. - Ч. 1. - 455 с.

7. Каплунов, И. А. Оптические свойства и области применения германия в фотонике/ И. А. Каплунов, В. Е. Рогалин // Фотоника. – 2019. - Том 13, № 1. – С. 88–106.
8. Рогалин, В.Е. Многодиапазонный фотоприемник на эффекте фотонного увлечения носителей тока в германии для мощных лазеров и к.-диапазона / В. Е. Рогалин, С. А. Филин, И. А. Каплунов // Приборы и техника эксперимента. – 2019. - № 5. С. 92–95.
9. Пчеляков, О.П. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства / О.П. Пчеляков [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34. – № 11. – С. 1281–1299.
10. Миличко, В.А. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития / В.А. Миличко [и др.] // УФН. – 2016. – Т. 186. – С. 801–852.

АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СРЕДА НА ОСНОВЕ КОМПЕНСИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

**Н. Ф. Зикриллаев, К. С. Аюпов, М. М. Шоабдурахимова,
А. А. Сатторов, Н. Абдуллаева**

*Ташкентский государственный технический университет
имени Ислама Каримова, Ташкент, Узбекистан, e-mail: shoabduraximova.m@gmail.com*

В данной работе приведены результаты исследования автоколебательных процессов в компенсированном кремнии, которые дали возможность обоснования физического механизма этого уникального явления и показали возможность создания твердотельных генераторов и датчиков физических величин с частотно-амплитудным выходом. Из анализа литературных данных установлено, что условия возбуждения и параметры автоколебаний тока более подробно исследовались лишь в кремнии, легированном атомами марганца и цинка, а также в полупроводниковых соединениях CdSe, CdS, InGa и в некоторых структурах. В других материалах не очень точно были определены граничные области существования этих неустойчивостей тока в зависимости от внешних факторов. Это привело к отсутствию воспроизводимых результатов и несоответствий корреляции между электрофизическими параметрами материала с параметрами автоколебаний тока (амплитуда, частота). В данной работе приведен физический механизм автоколебаний тока, который имеет согласие с полученными экспериментальными результатами не только в наших исследованиях, но также экспериментальными результатами других авторов.

Ключевые слова: кремний; селен; марганец; автоколебания тока; температура; диффузия.

SELF-OSCILLATION MEDIUM BASED ON COMPENSATED SILICON

N. F. Zikrillayev, K. S. Ayupov, M. M. Shoabdurakhimova,
A. A. Sattorov, N. Abdullaeva

Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, Uzbekistan
Corresponding author M.M. Shoabdurakhimova: (shoabduraximova.m@gmail.com)

This paper presents the results of the study of auto-oscillation processes in compensated silicon, which gave the possibility of creating a physical mechanism of this unique phenomenon and showed the possibility of creating solid-state generators and sensors of physical quantities with frequency-amplitude output. From the analysis of literature data it was found that the conditions of excitation and parameters of current auto oscillations were investigated in more detail only in silicon doped with manganese and zinc atoms, as well as semiconductor compounds CdSe, CdS, InGa and in some structures, and in other materials the boundary regions of existence of these current instabilities depending on external factors were not very precisely determined. This has led to the lack of reproducible results and the lack of correlation between the electrophysical parameters of the material and the parameters of the current auto-oscillations (amplitude, frequency). In this paper we present the physical mechanism of current oscillations, which has a good agreement with the experimental results obtained not only in our studies, but also with the experimental results of other authors.

Key words: silicon; selenium; manganese; self-oscillations of current; temperature; diffusion.

ВВЕДЕНИЕ

Всесторонние и комплексные исследования автоколебательных процессов, обнаруженных в компенсированном кремнии, легированном примесными атомами, создающие глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне, показали, что если управлять термодинамическими условиями существования (напряженность электрического поля, освещение, температура и др.), то можно получить несколько видов неустойчивостей тока с различными природами возбуждения в одном и том же материале [1–4].

Исследования показали, что автоколебания тока в кремнии наблюдаются в достаточно широком интервале температуры и изменение термодинамических условий переводит автоколебания тока из одного типа в другой. Установлено, что многие параметры наблюдаемых автоколебаний тока в компенсированном кремнии перекрывают граничные области существования друг друга по температуре, напряженности электрического поля, удельному сопротивлению и типу проводимости материала. В образцах компенсированного кремния, легированного примесными атомами селена и марганца, в одном материале наблюдались три вида автоколебаний тока. Результаты исследований дают возможность создания автоколебательной среды в компенсированном кремнии и получить широкий спектр формы, частоты и амплитуды автоколебаний тока.

Из анализа полученных результатов установлено, что, в отличие от других низкочастотных автоколебаний тока, обнаруженных в разных полупроводниковых материалах и структурах в кремнии, диффузионно-легированном примесными атомами селена и марганца автоколебания возбуждаются в широком интервале интенсивностей интегральной освещенности и длины волны монохроматического излучения [5–7].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного материала был использован монокристаллический кремний p -типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho \sim 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (марки КДБ-1), с концентрацией остаточного кислорода $N_0 \sim 5\text{--}7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Диффузия примесных атомов селена и марганца проводилась из газовой фазы по новой разработанной низкотемпературной двухэтапной диффузии и были получены образцы компенсированного и перекомпенсированного кремния $\text{Si}\langle\text{Se}\rangle$ и $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle$ с удельным сопротивлением $\rho = 10^2\text{--}10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, p - и n -типом проводимости. Экспериментальные результаты показали, что при диффузионном легировании кремния примесными атомами селена по стандартной технологии [8, 9], не только происходит очень сильная эрозия поверхности исходного материала, но и не удается получить образцы, однородно легированные с определенными концентрациями атомов селена и марганца в кремнии. Разработанная низкотемпературная двухэтапная диффузионная технология легирования позволила получить компенсированный кремний с различными удельными сопротивлениями и типами проводимости. Легирование кремния осуществлялось в интервале температур $T = 30\text{--}1250^\circ\text{C}$, в первом этапе диффузии скорость нагрева составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ выдержки при температуре $T = 650^\circ\text{C}$ в течение $t = 30 \text{ мин}$. После этого температура поднималась до температуры диффузии ($T = 1050\text{--}1250^\circ\text{C}$) и производился второй этап диффузии в течение $t = 1 \text{ часа}$. Кроме того, во время диффузии контролировалось давление паров диффузанта примесных атомов в кварцевой ампуле [10]. Такая технология легирования позволила полностью исключить эрозию поверхности и обеспечить получение компенсированного кремния, однородно легированного примесными атомами селена, состоящих из нанокластеров молекул (Se_2) или (Se_4) селена в решетке кремния [11]. Также установлено, что в компенсированном кремнии легирование примесными атомами марганца приводит к образованию нанокластеров, состоящих минимум из четырех атомов марганца Mn_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты показывают, что в относительно высокочастотных автоколебаниях тока типа РВ в кремнии $p\text{--Si}\langle\text{Se}\rangle$ и $n\text{--Si}\langle\text{Mn}\rangle$, в отличие от обнаруженных в других полупроводниковых материалах, возбуждаются в более высоких значениях температуры ($T = 170\text{--}350^\circ\text{C}$) и относительно низком значением напряженности порогового электрического поля E_p . Автоколебания существуют в достаточно широкой области удельного сопротивления образцов от $\rho = 3,5 \times 10^2\text{--}10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, как в темноте, так и при освещении интегральным светом. Эти результаты исследования показывают возможности управлять частотой и амплитудой автоколебаний тока с помощью электрического поля и интенсивности интегрального освещения. На основе полученных результатов исследований рекомбинационных волн (РВ) в кремнии, легированном примесными атомами селена и марганца, можно создать твердотельные генераторы и датчики физических величин с амплитудно-частотным выходом.

Как показали результаты исследований, меняя температуру или электрическое поле можно получить автоколебания с различной амплитудой и частотой. Установлены закономерности изменения основных параметров автоколебаний в зависимости от удельного сопротивления, температуры и электрического поля.

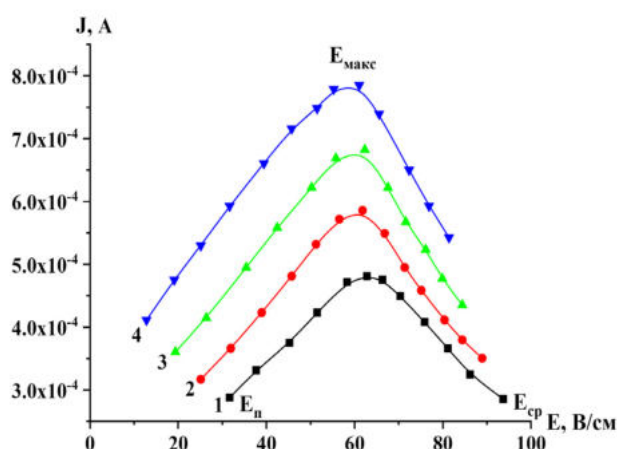
Исследованием установлено, что область существования автоколебаний в зависимости от интенсивности освещения как интегральным светом, так и монохроматическим излучением с ростом электроактивной концентрации примесных атомов существенно расширяется. Установлена закономерность изменения условий возбуждения и изменение параметров автоколебаний в зависимости от электроактивных концентраций компенсирующих примесных атомов, что позволило получить в широком интервале температур регулярные, стабильные и воспроизводимые колебания с параметрами ($I_{\min} = 0,1 - 1 \text{ А}$, $f = 10^{-3} - 10^4$).

Влияние напряженности электрического поля и интенсивности освещения на амплитуду (I) автоколебаний представлено на рисунке.

Зависимость амплитуды автоколебания тока от величины напряженности электрического поля также можно разделить на два участка. На первом участке, где амплитуда автоколебания тока практически линейно увеличивается с ростом электрического поля и достигает своего максимального значения при $E = E_m$. На втором участке, где $E > E_m$, амплитуда уменьшается также линейно до значения E_c , при которых наблюдается срыв автоколебания, с ростом интенсивности освещения значения E_c и E_m смещаются в сторону меньших напряженностей электрического поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты показывают, что автоколебания тока в компенсированном кремнии, в отличие от обнаруженных в других полупроводниковых материалах и структурах, возбуждаются в области комнатной температуры и имеют достаточно низкое значение порогового поля (E_n). Автоколебания существуют в достаточно широкой области удельного сопротивления образцов от $\rho = 3 \cdot 10^2 - 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, как в темноте, так и при освещении интегральным светом. Показана возможность управления частотой и амплитудой автоколебания тока с помощью электрического поля и интенсивности освещения. Эти уникальные особенности автоколебания тока в компенсированном кремнии не только позволяют создать твердотельные генераторы звуковых частот с управляемыми параметрами, работающие при комнатной температуре при небольшой пороговой напряженности электрического поля, но и существенно расширяют функциональные возможности их в разработке новых классов датчиков физических величин и элементов памяти.



Зависимость амплитуды от напряжения:

$\rho = 1,8 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, $T = 300 \text{ К}$;

1 – в темноте, 2 – $I = 20$ люкс,

3 – $I = 100$ люкс, 4 – $I = 200$ люкс

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Bakhadyrkhanov, M.K., Zikrillae, N.F., Toshev, A.R. Photodetector on basis of strongly compensated silicon doped with manganese. // *Geliotekhnika*. – 2001. – 2. – P. 9.
2. Z. A. Yunusov, Sh. U. Yuldashev, Kh. T. Igamberdiev, Y. H. Kwon, T. W. Kang, M. K. Bakhadyrkhanov, S. B. Isamov, N. F. Zikrillae. Ferromagnetic states of *p*-type silicon doped with Mn // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2014. – 64(10). – P. 1461.
3. Bakhadyrkhanov, M.K., Isamov, S.B., Zikrillae, N.F. Current - voltage behavior of silicon containing nanoclusters of manganese atoms. // *Inorganic Materials*. – 2014. – 50(4). – P. 325.
4. Chen Zhaoyang, Ba Weizhen, Zhang Jian, Cong Xiuyun, Bakhadyrkhanov M. K. and Zikrillae N. F. Current oscillation properties of manganese-doped-silicon materials. // *Pan Tao TI Hsueh Pao/Chinese Journal of Semiconductors*. – 2006. – 27 (9). – P. 1582.
5. Bakhodirkhonov, M.K., Zikrillae, N.F., Egamberdiev, B.E. Self-sustained oscillation in Compensated Silicon. // *Journal of Communications Technology and Electronics Radiotekhnika i Elektronika*. – 1998. – 43(3). – P. 274.
6. Bakhadyrkhanov, M.K., Kurbanova, U.Kh., Zikrillae, N.F. Correlation between the material parameters and conditions for the excitation of recombination waves in Si(S). // *Semiconductors*. – 1999. – 33(1). – P. 20.
7. Bakhadyrkhanov, M.K., Ayupov, K.S., Zikrillae, N.F., Kadyrova, F.A. Thermodynamic conditions of excitation of stable and reproductive self-sustained oscillations of current with proposed parameters in compensated silicon. // *Elektronnaya Obrabotka Materialov*. – 2004. – (3). – P. 84.
8. Germanova K.G., Marinova M. Experimental study concerning the velocity of high field domains in CdS single crystals. // *Phys. Stat. Sol.* 1970. (a).
9. Калашников С.Г., Падю Г.С., Пустойт В.И., Токаров Е.Ф. Температурно-электрическая неустойчивость в монокристаллах соли кадмия. // *ФТП*. – 1969. – Т. 3. – В. 7. – С. 1028.
10. Seri V., Endo S., Eric T. Low-frequency photocurrent oscillations in CdIn₂S₄ simple crystals. // *Japan Ion Appl. Phys.* – 1980. – V. 19. – No 9. – P. 1667.
11. Таскин, А.А., Тишковский, Е.Г. Образование квазимолекул Se₂ в кремнии легированном селеном. // *ФТП*. – 1998. – Т. 32. № 11. – С. 1306.
12. Bakhadyrkhanov, M., Boltaks, B.I., Kulikov, G. Diffusion electrotransport and solubility of manganese impurities in silicon. // *Sov. Phys. Solid State*. – 1972. – Vol. – 14(6). P. 1671.
13. Бахадирхонов, М.К., Зикриллаев, Н.Ф., Арзикулов, Э.У. Влияние упругости паров диффузанта на концентрацию электроактивных атомов и степень компенсации образцов Si<Zn>. // *Письма ЖТФ*. – 1991. – Т. 17. – В. 12. – С. 1.
14. Zikrillae, N.F., Tursunov, O.B., Kushiev, G.A. Разработка и создание нового класса варизонных структур на основе кремния с участием атомов Zn и Se. // *ЭОМ*. – 2023. – 59(2). – С. 16.

ПОЛУЧЕНИЯ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АТОМОВ ФОСФОРА И ГАЛЛИЯ В КРЕМНИИ

Н. Ф. Зикриллаев, С. Б. Исамов, Ф. Э. Уракова, Н. Норкулов, Б. У. Алиев

*Ташкентский государственный технический университет
имени Ислама Каримова, Ташкент, Узбекистан, e-mail: feruzaxonurakova@gmail.com*

Исследования фотоэлектрических и оптических диффузионных свойств кремния, легированного примесными атомами фосфора и галлия, показали, что их фотоэлектрические и оптические параметры сильно отличаются от исходного кремния. Результаты исследования фотоэлектрических и оптических свойств полученных образцов кремния показали, что в кремнии образуются новые элементарные ячейки и нанокластеры на основе бинарных соединений атомов фосфора и галлия, которые не нарушают кристаллическую решетку исходного кремния. Образованные бинарные

соединения можно рассматривать как новый нанообъект в котором можно наблюдать размерное квантование.

Исследованием установлено, что образованные бинарные соединения фосфора и галлия в кремнии приводят к расширению спектрального диапазона чувствительности к видимой области солнечного излучения, который дает возможность создания фотоприёмников в широкой спектральной области и эффективных фотоэлементов.

Ключевые слова: кремний; соединения; диффузия; технология; галлий; фосфор; фотоэлемент.

OBTAINING BINARY COMPOUNDS OF PHOSPHORUS AND GALLIUM ATOMS IN SILICON

N.F. Zikrillayev, S.B. Isamov, F.E. Urakova, N.Norqulov, B.U.Aliyev

Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, Uzbekistan

Corresponding author: F. E. Urakova (feruzaxonurakova@mail.com)

Studies of photoelectric and optical diffusion properties of silicon doped with impurity atoms of phosphorus and gallium have shown that their photoelectric and optical parameters differ greatly from those of the original silicon. The results of the study of photoelectric and optical properties of the obtained silicon samples have shown that new elemental cells and nanoclusters based on binary compounds of phosphorus and gallium atoms are formed in silicon, which do not violate the crystal lattice of the original silicon. The formed binary compounds can be considered as a new nano-object in which dimensional quantization can be observed.

The study found that the formed binary compounds of phosphorus and gallium in silicon lead to an expansion of the spectral range of sensitivity to the visible region of solar radiation, which makes it possible to create photodetectors in a wide spectral region and effective photocells.

Key words: silicon; compounds; diffusion; technology; gallium; phosphorus; photocell.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие электроники и микроэлектроники открывает широкие возможности создания быстродействующих приборов и устройств с малым энергопотреблением. В этом плане полупроводниковые материалы легированные примесными атомами элементов переходных групп железа, изовалентными и редкоземельными атомами были обнаружены рядом уникальных физических явлений, которые позволили на основе этих материалов создавать современные приборы и датчики физических величин. Многими авторами были исследованы фотоэлектрические, оптические, магнитные и тензосвойства полупроводниковых материалов и структур на их основе диффузионно легированных примесными атомами [1–4].

В данной работе приводятся результаты исследований фотоэлектрических и оптических свойств кремния с бинарными соединениями диффузионно-легированными примесными атомами фосфора и галлия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования был использован исходный монокристаллический кремний марки КДБ-10. Как известно максимальная концентрация примесных атомов в крем-

ний ограничивается пределом растворимости этих атомов, который зависит от температуры диффузии и от природы легирующего элемента [5–6]. В этом плане максимальная растворимость примесных атомов фосфора в кремнии составляет порядка $N_p > 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а для примесных атомов галлия достигает до $N_{\text{Ga}} \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Перед диффузией примесных атомов фосфора и галлия в кремний было теоретически рассчитано распределение концентрации атомов этих примесей с применением программы Mathcad.

Для одновременной диффузии примесных атомов галлия и фосфора в кремний был использован химически чистый монокристаллический фосфид галлия (GaP). После необходимой механической и химической обработки образцов исходного кремния была проведена диффузия атомов порошкообразного монокристаллического GaP из газовой фазы при температуре $T = 1250^\circ\text{C}$ в течение $t = 2$ часов.

Концентрационное распределение атомов примесей определили с помощью метода послойного химического травления со снятием слоев толщиной ~ 1 мкм. Электрические параметры образцов измерялись методом Ван-дер-Пау на установке марки Есориа HMS-3000. При этом предполагалось, что все внедренные примесные атомы Ga и P находятся в электроактивном состоянии.

Элементный состав поверхности Si изучался с помощью сканирующего электронного микроскопа марки EVO MA 10. Результаты, полученные на СЭМ (сканирующий электронный микроскоп) для образцов кремния, легированного атомами Ga и P из порошка GaP, показали, что при диффузии на поверхности кремния будут осаждаться примеси атомов Ga и P до $\sim 10\%$.

После совместной диффузии атомов галлия и фосфора в кремнии тип проводимости был везде n -типа. Также на рис. 1 показано концентрационное распределение носителей заряда в образцах кремния, легированного только фосфором при $T = 1250^\circ\text{C}$ в течение 2 часов (кривая 2). Поверхностная концентрация фосфора достигает $N_p = 2,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, глубина залегания p - n -перехода составляла 15 мкм.

Полученные результаты показывают, что поверхностная концентрация носителей после совместной диффузии примесных атомов галлия и фосфора на порядок меньше по сравнению с контрольными образцами, легированными только атомами фосфора. Кроме того, глубина залегания p - n -перехода после совместной диффузии примесных атомов галлия и фосфора меньше, чем контрольных образцов при одинаковых условиях диффузии.

На основе полученных результатов (рис. 1, кривые 1 и 2) вычислялась концентрация галлия по глубине при наличии фосфора на основе решения уравнения нейтральности $N_{\text{Ga}} = n_0 - n_1$ в области $x = 0\text{--}15$ мкм, где n_0 – концентрация электронов в образцах, легированных только фосфором при $T = 1250^\circ\text{C}$, $t = 2$ часа, n_1 – концентрация электронов в образцах, легированных совместно атомами галлия и фосфора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенодифракционный анализ образцов кремния, легированного примесными атомами фосфора и галлия дает информацию о расположении примесных атомов в кристаллической решетке и параметрах элементарной ячейки образованных бинарных соединений. Как видно из рис. 2, в дифракционном спектре наблюдается несколько отражений с различной интенсивностью.

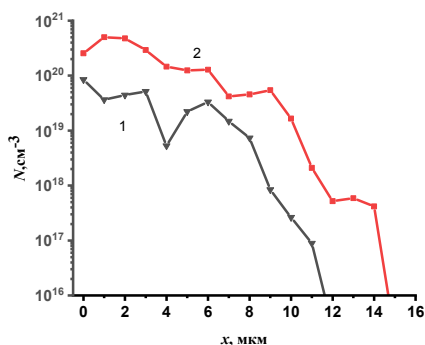


Рис. 1. Концентрационное распределение носителей заряда после диффузии: кривая 2 – только фосфора; кривая 1 – после совместной диффузии атомов галлия и фосфора при $T = 1250^\circ\text{C}$, $t = 2$ часа

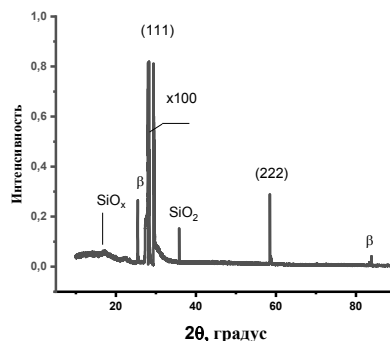


Рис. 2. Рентгенограмма кремния, легированного атомами фосфора и галлия

Из анализа экспериментальных результатов был определен параметр решетки кремния, легированного атомами фосфора и галлия, который был равен $a_{\text{Si}_2\text{GaP}} = 0,547$ нм [6].

Анализ полученных результатов показал, что в кремнии с бинарными элементарными ячейками GaP^+ для освобождения валентных электронов требуется четыре разных энергии. Фактически возникает случайная мелкомасштабная модуляция ширины запрещенной зоны, мало влияющая на параметры кристаллической структуры исходного кремния. Когда концентрация образованных бинарных соединений будет достаточно высока $N = 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$, это существенно влияет на электрические, фотоэлектрические и оптические свойства исходного кремния.

Формирование большого количества бинарных соединений GaP в решетке кремния может изменить фундаментальные поглощения, исходного кремния. Эти исследования показали, что на поверхности исходного кремния есть возможность получения прямозонных нанокластеров GaP с большей шириной запрещенной зоны, чем у исходного кремния. Это расширяет область спектральной чувствительности полученных образцов кремния с бинарными соединениями GaP и fotocувствительность увеличивается за счет каскадных переходов через уровни минизон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Научная значимость полученных результатов заключается, в том, что выявлены механизмы переноса заряда гетероваризонной структуры, теоретически обоснованы и экспериментально установлены механизмы образования структур типа Si_2GaP в кремнии.

Практическая значимость полученных результатов заключается в определении оптимальных технологических режимов получения гетероваризонных структур GaP бинарных соединений на основе кремния для использования в производстве электронных приборов и устройств.

Из результатов исследования показано, что кремний с бинарными соединениями GaP является не только очень перспективным материалом для оптоэлектроники и фотоэнергетики, но и может быть использован для создания нового поколения нанoeлектронных приборов и устройств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Е. Георгия и др. Структура примесного центра Мп в антимолибдате галлия// ФТП. 1992. Т.26. Вып.1. С.89-91.
2. Г.С. Куликов Влияние Мп на диффузионные распределения Ni в Si//ФТП.1995. Т. 3. С. 469.
3. А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский. Образование квазимолекул Se₂ в кремнии, легированном селеном //ФТП.1998. Т.32. № 11. С. 1306–1312.
4. M.K. Bakhdyrhanov, B.K. Ismaylov, S.A. Tachilin, K.A. Ismaylov, N.F. Zikrillayev. Influence of Electrically Neutral Atoms on Electrical and Recombination Parameters of Silicon. // Semiconductor Physics. Quantum Electronics Optoelectronics. 2020. Vol.23. Issue 4. pp. 361–365.
5. Б.И. Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. // Наука. Ленинград.1972. С. 384.
6. М.К. Бахадырханов, З.Т. Кенжаев, С.В. Ковешников, А.А. Усмонов, Г.Х. Мавлонов. Образование комплексов примесных атомов фосфора и бора в кремнии. // Неорганические материалы. 2022. Том. 58. Вып.1. С. 3–9.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНТАКТНОГО ПОЛЯ НАНО-ГЕТЕРО-ПЕРЕХОДА <Si:PbX>

Э. З. Имамов¹, Р. А. Муминов², Х. Н. Каримов¹, А. Э. Имамов³, М. А. Аскарров⁴

¹⁾ *Ташкентский университет информационных технологий имени Мухаммеда аль-Хорезми (ТУИТ), Министерство цифровых технологий Республики Узбекистан, Ташкент, Республика Узбекистан, e-mail: erkinimatov@mail.ru*

²⁾ *Физико-технический институт, НПО “Физика-Солнце” Академии наук Узбекистана, Ташкент, Республика Узбекистан, e-mail: detector@uzsci.net*

³⁾ *Академия МВД Республики Узбекистан – Ташкент, Республика Узбекистан, e-mail: imatovaziz@mail.ru*

⁴⁾ *Каракалпакский государственный университет имени Бердаха Министерство высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан, Нукус, Республика Каракалпакстан, Узбекистан, e-mail: asqarovm@list.ru*

В настоящей работе концепция многопереходности легла в основу построения модели принципиально новой контактной структуры: «нанообъект–полупроводник». Это не традиционный сплошной p – n -переход со сплошным контактом двух типов полупроводниковых материалов. Это контакт между нанесенным нанообъектом и однородной полупроводниковой подложкой. При соприкосновении нанообъекта с подложкой между ними устанавливается термодинамическое равновесие, сопровождающееся выравниванием уровней Ферми и возникновением контактного поля особой геометрии, поскольку возникает между точечным объектом (10–40 нм) и свободной подложкой. По аналогии с теорией полупроводникового тонкого p – n -перехода [1–11] рассчитано контактное поле нано-гетеро-перехода <Si:PbX>.

Ключевые слова: нано-гетеро-переход; контактное поле; нанокристал <Si:PbX>; область пространственного заряда.

DETERMINATION OF THE CONTACT FIELD OF THE <Si:PbX> NANO-HETERA JUNCTION

E. Z. Imamov¹, R. A. Muminov², Kh. N. Karimov¹, A. E. Imamov³, M. A. Askarov⁴

¹⁾ Tashkent University of Information Technologies named after Muhammad al-Khorezmi (TUIT), Ministry of Digital Technologies of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Republic of Uzbekistan

²⁾ Physicotechnical Institute, Scientific and Production Association "Physics-Sun" of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, Republic of Uzbekistan

³⁾ Academy of the Ministry of Internal Affairs of the Republic of Uzbekistan - Tashkent, Republic of Uzbekistan

⁴⁾ Karakalpak State University named after Berdakh Ministry of Higher and Secondary Specialized Education of the Republic of Uzbekistan, Nukus, Republic of Karakalpakstan, Uzbekistan
Corresponding author: E. Z. Imamov (erkinimamov@mail.ru)

In this paper, the concept of multijunction formed the basis for constructing a model of a fundamentally new contact structure: "nanoobject-semiconductor". This is not a traditional continuous p - n -junction with continuous contact between two types of semiconductor materials. This is a contact between the deposited nanoobject and a homogeneous semiconductor substrate. When the nanoobject comes into contact with the substrate, thermodynamic equilibrium is established between them, accompanied by equalization of the Fermi levels and the emergence of a contact field of special geometry, since it arises between a point object (10–40 nm) and a free substrate. By analogy with the theory of a semiconductor thin p - n -junction [1–11], the contact field of the nano-hetero-junction <Si:PbX> was calculated.

Key words: nano-hetero-junction; contact field; nanocrystal <Si:PbX>; space charge region.

ВВЕДЕНИЕ

Солнечные элементы (СЭ) массового производства состоят из диодных структур с одним сплошным макро p - n -переходом (с площадью нескольких сотен мм²). Коэффициент полезного действия (КПД), например, серийных образцов СЭ на кремниевой основе подложки относительно мал – порядка 14–16 % (в лучших мировых научно-исследовательских центрах – не превосходит 25 %). Одной из главных причин этого является относительная узость спектра эффективного поглощения солнечного излучения (эффективно преобразовывается в электричество только излучение с энергией соизмеримой ширине запрещенной зоны полупроводника подложки). Поэтому весьма актуален на сегодняшний день поиск технологий, позволяющих решить проблемы расширения спектра поглощения света, снижения себестоимости, повышения добротности и срока службы. Концентрирование солнечного излучения; выбор подходящих материалов; создание пленочных фотоэлементов; создание фотоэлементов каскадного типа – вот ряд современных методов решения вышеуказанных проблем для СЭ с одним сплошным p - n -переходом (или с каскадом последовательно соединенных нескольких tandemных p - n -переходов) [1].

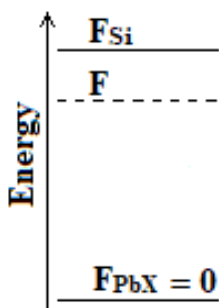


Рис. 1. Схема формирования контактного поля

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формирования контактного поля сопровождается переходами N электронов из Si в $c\text{-PbX}$ ($F_{\text{Si}} > F_{\text{PbX}}$). Они прекращаются, когда уровни Ферми сравниваются, при котором контактный потенциал $\phi_0 = (F_{\text{Si}} - F_{\text{PbX}})/e$.

Согласно теории текучести возникновение направленного потока частиц между двумя объемами осуществляется из материала с большей W – объёмной плотности энергии (размерность Дж/м³ или Па) в меньшую W .

В дальнейшем начало отсчета энергии перенесено в положение $F_{\text{PbX}} = 0$. В этом случае (см. рис. 1) начальная энергия всех N электронов, переходящих из Si в $c\text{-PbX}$, равна: $F_{\text{Si}} = q\phi_0$. Полное формирование контактного поля сопровождается:

- перетеканием электронов в нанокристалл ($c\text{-PbX}$) за счет некоторой части объёмной плотности энергии кремния, равной: $(F_{\text{Si}} - F)/(\epsilon_{\text{Si}} \cdot R \cdot b^2)$;
- увеличением на эту же величину $F/(\epsilon_{\text{PbX}} \cdot a^2 \cdot d)$ – объёмной плотности энергии в нанокристалле $c\text{-PbX}$ из-за притока N энергонасыщенных электронов из кремния;
- установлением равновесного состояния всего нано-гетеро-перехода с единым окончательным уровнем энергии F .

КОНТАКТНОЕ ПОЛЕ НАНО-ГЕТЕРО-ПЕРЕХОДА

По аналогии с теорией полупроводникового тонкого $p\text{-}n$ -перехода [1–11] рассчитано контактное поле нано-гетеро-перехода $\langle \text{Si:PbX} \rangle$.

Интегрирование одномерного уравнения Пуассона:

$$d^2\phi/dx^2 = -\rho/(\epsilon_{\text{Si}} \cdot \epsilon_0),$$

определяет величину вектора напряженности электрического поля $E(x)$ контактного поля и его потенциал $\phi(x)$. Для $\phi(x)$ и $d\phi/dx$ с учетом граничных условий и условий непрерывности, решения $E(x)$ и $\phi(x)$ уравнения Пуассона (в интервале $0 < x < R$ и с ρ – плотностью объемного заряда) имеют вид:

$$E(x) = \rho \cdot (x-R)/(\epsilon_{\text{Si}} \cdot \epsilon_0) \text{ и } \phi(x) = -\rho \cdot (R-x)^2/(2\epsilon_{\text{Si}} \cdot \epsilon_0).$$

Амплитудные значения (при $x = 0$) параметров контактного поля (E_0 – модуля вектора напряженности и ϕ_0 – разности потенциалов) в конце завершения процесса формирования нано-гетеро-перехода равны соответственно:

$$E_0 = \rho \cdot R/(\epsilon_{\text{Si}} \cdot \epsilon_0); \phi_0 = -\rho \cdot R^2/(2\epsilon_{\text{Si}} \cdot \epsilon_0). \quad (1)$$

Конечная разность потенциалов контактного поля (или амплитудное значение $\phi_0 = E_0 \cdot R/2$), установившийся при завершении процесса формирования нано-гетеро-перехода, определяется разностью равновесных значений энергий Ферми исходных материалов (Si и PbX): $\phi_0 = (F_{\text{Si}} - F_{\text{PbX}})/e$. Длина контактного поля $R = N \cdot b_0$ определяется N – количеством электронов, переход которых из Si в $c\text{-PbX}$ формируют контактное поле, а также b_0 – средней длиной хаотических термических прыжков электрона, что одновременно является также средним расстоянием между соседними локальными дефектными энергетическими состояниями (ЛДЭС) в запрещенной зоне Si.

Рассматривая нанокристалл $c\text{-PbX}$ в виде плоской пластины толщиной d и площадью a^2 , согласно теореме Гаусса, для проводящей и заряженной ($q = e \cdot N$) плоскости, в конце завершения процесса формирования нано-гетеро-перехода величины E_0 и φ_0 приобретут следующий вид:

$$E_0 = q / (2 \cdot a^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{\text{PbX}}), \quad \varphi_0 = q \cdot R / (4 \cdot \epsilon_{\text{PbX}} \cdot \epsilon_0 \cdot a^2). \quad (2)$$

Здесь ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, а ϵ_{Si} и ϵ_{PbX} – диэлектрические проницаемости Si и PbX. Объемная плотность зарядов $\rho = q / R \cdot b^2_0$ формируется за счет переходов в нанокристалл N электронов (электронов или дырок в зависимости от соотношения исходных значений F_{Si} и F_{PbX} , далее предполагается, что $F_{\text{Si}} > F_{\text{PbX}}$) с локализованных дефектных энергетических состояниях (ЛДЭС) в Si. Область пространственного заряда в Si имеет форму параллелепипеда с квадратным основанием a^2 и высотой R . Основание a^2 расположено в центре b^2 , прилегающей к нанокристаллу освещаемой квадратной поверхности кремния. Пространственными расстояниями между заряженными ЛДЭС (нейтральность нарушен переходом электронов в $c\text{-PbX}$), формирующие в кремнии контактное поле нано-гетеро-перехода, определяют стороны b и b_0 : b – расстоянием между двумя поверхностными кристаллитами ($b = N_{\Sigma}^{-1/3}$ – поверхностная их концентрация); b_0 – расстоянием между двумя объемными кристаллитами ($b_0 = N_{\Omega}^{-1/3}$ – их объемная концентрация). Геометрическая форма нано-гетеро-перехода в Si имеет вид вставленных по центру друг в друга двух квадратов: b^2_0 внутри b^2 ($b > b_0$ – см. рис. 2). Объем контактного поля в виде параллелепипеда равен $R \cdot b^2_0$.

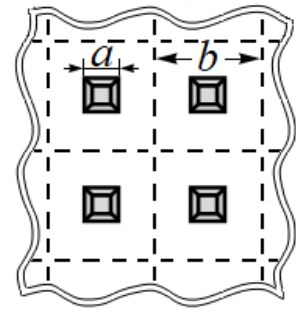


Рис. 2. Геометрическая форма нано-гетеро-перехода в Si

Для удобства обсуждения проблемы введем некоторые безразмерные коэффициенты, значения которых будут характеризовать параметры нано-гетеро-перехода:

$$\langle \text{Si}:c\text{-PbX} \rangle: k = b/a, \quad \alpha = b_0/b, \quad \epsilon^* = \epsilon_{\text{Si}}/\epsilon_{\text{PbX}}, \quad z = a/d.$$

Из сравнения двух верных соотношений (1) и (2) для амплитудного значения напряженности электрического поля E_0 находится количество электронов N , переход которых из Si в $c\text{-PbX}$ формирует окончательную величину контактного поля нано-гетеро-перехода. Действительно, учитывая соотношения $E_0 = 2 \cdot \varphi_0 / R$; $b_0 = \alpha \cdot a \cdot k$; $q = e \cdot N$; $R = N \cdot b_0$; $k = b/a$; $\varphi_0 = (F_{\text{Si}} - F_{\text{PbX}})/e$ можно получить:

$$N^2 = 4 \cdot \varphi_0 \cdot a \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{\text{PbX}} / e \cdot \alpha \cdot k \quad (3)$$

Из этого соотношения видно, что количество электронов N существенно определяется параметрами материалов нано-гетеро-перехода, то есть Si и $c\text{-PbX}$: F_{Si} , F_{PbX} , a , α , k . Зная φ_0 , а также предполагая заданными F_{Si} , F_{PbX} , ϵ^* , k , α , z (то есть, считая их априори известными), с помощью вычисленного N (3) находятся все параметры контактного поля нано-гетеро-перехода $\langle \text{Si}:c\text{-PbX} \rangle$:

- $N(\varphi_0)$ – число переходов электронов из Si в $c\text{-PbX}$;
- $E_0(\varphi_0)$ – амплитуду модуля вектора напряженности электрического поля;
- $q(N(\varphi_0))$ – число электронов на поверхности (a^2) нано-кристалла;
- $R(N(\varphi_0))$ – длину области пространственного заряда в кремнии;
- F – равновесный уровень Ферми в сформированном нано-гетеро-переходе.

Варьируя по k , α и z , определяются наиболее оптимальные параметры контактного поля нано-гетеро-перехода и соответствующие им физические условия преобразования солнечного излучения в электричество.

Как отмечалось выше, для определения наиболее оптимальных параметров контактного поля нано-гетеро-перехода необходимо знать N – количество перешедшего в PbX из кремния электронов. Оно определяется величиной работы в единице объема по формированию потенциала ϕ_0 . В нашем случае эта объемная плотность энергии кремния. Она расходуется на два типа работы:

– первая часть A_k – на работу по «сдвигу» электрона с первоначально нейтрально-го ЛДЭС на соседний свободный дефектный уровень (или «толчок» для отрыва электрона с нейтрального дефекта и придание ему скорости). Используя закон Кулона, получим следующую величину:

$$A_k = e \cdot \phi_0 \cdot N / (2 \cdot R \cdot b_0^2) = e^2 / (4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \alpha^4 \cdot a^4 \cdot k^4 \cdot \epsilon_{Si}^2);$$

– вторая часть A_r – доля объемной плотности энергии, расходуемая на работу по преодолению электроном (на пути до контакта с нанокристаллом c -PbX) электрического сопротивления кремниевой среды. Используя закон Джоуля–Ленца, величина A_r определена в виде:

$$A_r = I^2 \cdot R \cdot t / (N \cdot b_0^3 \cdot a^2 \cdot \epsilon_{Si} \cdot \sigma) = \epsilon^* \cdot \pi \cdot (2N^2 - 3N + 1) \cdot A_k / 3.$$

Из вышесказанного следует равенство:

$$F / (\epsilon_{PbX} \cdot a^2 \cdot d) = (F_{Si} - F) / (\epsilon_{Si} \cdot R \cdot b_0^2),$$

позволяющее определить F – значение единого для всего нано-гетеро-перехода окончательно установившегося уровня энергии:

$$F = F_{Si} / (1 + \gamma) = q\phi_0 / (1 + \gamma), \text{ где } \gamma = \epsilon_{Si} \cdot R \cdot b_0^2 / \epsilon_{PbX} \cdot a^2 \cdot d = \alpha \cdot k^3 \cdot z \cdot N / \epsilon^* \quad (4).$$

Таким образом в результате выполнения работы по переводу N электронов из кремния в PbX, объемная плотность энергии кремния уменьшилась на величину:

$$(A_k + A_r) = A_k (1 + \epsilon^* \cdot \pi \cdot (2N^2 - 3N + 1) / 3).$$

На это же количество увеличилась объемная плотность энергии нано-кристалла халькогенида свинца. Приравняв их между собой и полагая $(1 + \gamma) / \gamma = y$, получим уравнение для определения N , учитывающее изменения величин объемных плотностей энергии нано-кристалла халькогенида свинца и некристаллического кремния:

$$N = (3 + \epsilon^* \cdot \pi \cdot (2N^2 - 3N + 1)) \cdot y / (3 \cdot \epsilon^* \cdot \pi \cdot \alpha^2 \cdot k^2). \quad (5)$$

Относительно числа электронов получено, на первый взгляд, довольно сложное уравнение. Однако, если $(1 + \gamma) / \gamma = y$ положить почти равным единице (так как γ – отношение объемных плотностей энергии кремния и нано-кристалла халькогенида свинца значительно больше единицы), то при таком упрощении (5) сводится к квадратному уравнению относительно N :

$$2 \cdot N^2 - 3 \cdot N \cdot (1 + y \cdot \alpha^2 \cdot k^2) + (1 + 3 / (\epsilon^* \cdot \pi)) = 0. \quad (5')$$

Найденное число электронов N , формирующие контактное поле нано-гетеро-перехода, зависит, в основном, от трёх параметров: α , k и ϵ^* . Например, при $\alpha = b_0 / b = 2/3$, $k = b / a = 3$ и $\epsilon^* = \epsilon_{Si} / \epsilon_{PbX} = 12/176$, величина $N = 7$. Это означает, что при $\phi_0 = 0,2$ В и $N = 7$, длина контактного поля в кремнии:

$$R(N(\phi_0)) = 7 \cdot 20/3 = 46 \text{ нм};$$

на поверхности 11 нм^2 число электронов:

$$q(N(\varphi_0)) = 7 \cdot e;$$

амплитуда напряженности электрического поля:

$$E_0(\varphi_0) = 9 \cdot 10^6 \text{ В/м};$$

уровень Ферми в сформированном нано-гетеро-переходе:

$$F = 0,03 \text{ эВ}.$$

Как отмечалось выше для определения наиболее оптимальных параметров контактного поля нано-гетеро-перехода необходимо знать число перешедших в PbX электронов:

$$N = (3 + \varepsilon^* \cdot \pi \cdot (2N^2 - 3N + 1)) \cdot y / (3 \cdot \varepsilon^* \cdot \pi \cdot \alpha^2 \cdot k^2).$$

Вариация (3) или (5) по k , α и z позволяет определить наиболее оптимальные параметры нано-гетеро-перехода и соответствующие им физические условия преобразования солнечного излучения в электричество.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в результате выполнения работы по переводу N электронов из кремния в PbX, установлено, что объемная плотность энергии кремния уменьшилась на величину $(A_K + A_T) = A_K(1 + \varepsilon^* \cdot \pi \cdot (2N^2 - 3N + 1)/3)$. На это же количество увеличилась объемная плотность энергии нано-кристалла халькогенида свинца. Полученное уравнение для определения N , учитывает изменения величин объемных плотностей энергии нано-кристалла халькогенида свинца и некристаллического кремния. Показано, что специфика нового типа контакта определяется нановключениями, т.е. параметрами нано-гетеро-перехода, а по структуре, и по протяженности принципиально отличается от аналогичных контактных структур типа барьеров Шоттки, сплошных p - n -переходов и обычных гетеропереходов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. E. Z. Imamov, T. A. Dzhalalov, and R. A. Muminov // Electrophysical Properties of the «Nano-object-semiconductor» new contact structure/ Technical physics, 2015, Vol. 60, No. 5, pp. 740–745.
2. Т.А. Джалалов, Lisa M.Porter, Э.З.Имамов, Р.А.Муминов // Теория электростатического поля в наноразмерных p - n -переходах // UzJPh - Uzbek Journal of Physics //Vol.17(№3) 2015 PP.131–139.
3. E.Z. Imamov, T.A. Jalalov, R.A. Muminov, H.Kh. Rakhimov // The theoretical model of new contact structure “nanoobject-semiconductor” // J.”Computational nanotechnology”. December 2015, №4. Pp. 58–63.
4. Т. А. Dzhalalov, E. Z. Imamov, and R. A. Muminov// The Electrical Properties of a Solar Cell with Multiple Nanoscale p - n Transitions // Applied Solar Energy, 2014, Vol. 50, No. 4, pp. 228–232.
5. Imamov E. Z., Djalalov T. A., Muminov R. A., Rakhimov R. Kh. //The Difference Between the Contact Structure with Nanosize Inclusions from the Semiconductor Photodiodes// J.”Computational nanotechnology”. №3-2016, p.p. 203–207.
6. Imamov E. Z., Djalalov T. A., Muminov R. A., Rakhimov R. Kh. //Unique opportunity to create cheap but effective silicon solar cells // J.”Computational nanotechnology”. №1-2017, p.p.61–65.
7. Т.А.Джалалов, Э.З.Имамов, Р.А.Муминов, Р.Х.Рахимов //Анализ роли нанообъектов в удешевлении кремниевых солнечных элементов // J. ”Computational nanotechnology”. №3-2017, p.p.14–18.
8. Джалалов Т.А., Имамов Э.З., Муминов Р.А., Рахимов Р.Х. // Расширение спектра эффективного поглощения солнечных элементов с нановключениями // Computational nanotechnology // 2018. Выпуск №1, С. 155–167.
9. Jalalov Temur A., Imamov Erkin Z., Muminov Ramizulla A., SabirovHabibulla, Atoev Shokhzahon Sh.// Solar elements based on noncrystallic silicon with nanostructured impacts // J.”Computational nanotechnology”. №3-2018, p.p. 85–90.
10. Э.З.Имамов Р.А.Муминов Т.А.Джалалов Х.Н.Каримов Г.Эргашев // Нано технологическая трансформация иллюзорных свойств макромира // Узбекский физический журнал 2019. №3. С.173–179.
11. Э.З.Имамов Р.А.Муминов Т.А.Джалалов Х.Н.Каримов // Кремниевый солнечный элемент с малыми p - n -переходами //Ж. «Физика полупроводников и микроэлектроника» 2019. №3 С.78–87.

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ Si/SiO₂/GRAPHENE+Cu/Ni

Н. А. Казимиров¹, А. О. Конаков², А. К. Федотов¹,
С. А. Воробьева², А. А. Харченко¹, Ю. А. Федотова¹

¹⁾ Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем»
Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская 11, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: kazimirov.mikita@gmail.com

²⁾ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»
Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская 14, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: vabser@tut.by

Показано, что при осаждении частиц никеля на легированный медью графен формируются как одиночные частицы со средним размером около 30 нм, так и их агломератами. Установлено, что легирование медью происходит по всей площади, а осаждение частиц никеля концентрируется в области относительно крупных областей дефектного графена. Температурная зависимость проводимости исследуемой структуры демонстрирует полупроводниковый характер.

Ключевые слова: графен; наночастицы; легирование графена; никель.

STRUCTURAL AND ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF HYBRID STRUCTURES Si/SiO₂/GRAPHENE+Cu/Ni

N. A. Kazimirov¹, A. O. Konanov², A. K. Fedotov¹,
S. A. Vorobyova², A. A. Kharchanka¹, J. A. Fedotova¹

¹⁾ Research Scientific Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,
11 Bobruiskaya Str., Minsk, 220006, Belarus,

²⁾ Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University
220006 Minsk, Belarus, Leningradskaya str., 14, Belarus

Corresponding author: H. A. Kazimirov (kazimirov.mikita@gmail.com)

It is shown that when nickel particles are deposited on copper-doped graphene, particles with an average size of about 30 nm are formed, which are deposited both as single particles and as agglomerations. It is established that copper doping occurs over the entire area, and the deposition of nickel particles is concentrated in the area of relatively large defective regions of graphene. The temperature dependence of the conductivity of the studied structure demonstrates a semiconductor character.

Key words: graphene; nanoparticles; graphene doping; nickel.

ВВЕДЕНИЕ

Структурные особенности графена позволяют носителям заряда с высокой подвижностью свободно перемещаться в плоскости, что дает возможность применять слои графена в твердотельных датчиках магнитного поля, фотовольтаических преобразователях, полевых транзисторах, материалах электродов для литий-ионных батарей, суперконденсаторах, оптически прозрачных полупроводниках и др. Кроме того, графен обладает нулевой шириной запрещенной зоны (E_g) и, соответственно, низким

сопротивлением, что делает его перспективным материалом для электроники, в частности для создания проводящих элементов. Тип носителей заряда (n или p), при сохранении металлической проводимости, можно регулировать как техникой переноса графена с Cu-фольги на выбранную подложку [1]. Однако для некоторых задач такая технология легирования является препятствием, к примеру, при разделении различных элементов, где требуются изолирующие свойства, или при создании светодиодов на основе графена требуется ненулевая запрещенная зона с примесными состояниями [2]. Исследования указывают на возможность изменения энергетической щели и концентрации носителей заряда в графене как химическими, так и физическими методами внедрения легирующих примесей [3]. К примеру, восстановленный оксид графена обладает p -типом проводимости и $E_g = 2,0$ эВ, а при легировании германием $E_g \approx 0,5$ эВ [3]. Ещё одним способом модификации электрических свойств графена выступает осаждение частиц металла, в том числе магнитных [4]. Так электрохимическое осаждение позволяет формировать металлические наночастицы именно в областях с морфологическими изменениями, в том числе, обусловленными остаточными фрагментами Cu, остающимися после переноса графена на подложку Si/SiO₂. Цель данной работы заключалась в исследовании структуры (системы), полученной после осаждения наночастиц никеля на графен остаточными фрагментами Cu (Si/SiO₂/Graphene+Cu/Ni).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Создание гибридных структур Si/SiO₂/Graphene/Ni проводилось на основе однослойного графена, изготовленного компанией RusGraphene (Москва, Россия, <https://rusgraphene.com/cvd-graphene-films/>). Графен получался методом CVD (Chemical Vapor Deposition) в специально разработанной установке для синтеза графена в среде углеродсодержащего газа (CH₄) [5]. Для переноса с медной фольги на диэлектрическую подложку графеновую пленку покрывали полиметилметакрилатом (ПММА), растворенным в анизоле (концентрация 4 мас. %). Для растворения медной фольги образцы погружали в раствор персульфата аммония (NH₄)₂S₂O₈ (концентрация 1 грамм на 5 мл воды), время выбиралось так, чтобы на поверхности полимера оставались частицы меди. Пленки ПММА с графеном после промывки в деионизованной воде и переноса на подложку SiO₂ удалялись путем растворения в ацетоне в течение 20 минут. Наличие и качество графеновой пленки на поверхности образцов катода подтверждали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Электроосаждение наночастиц никеля проводилось в потенциостатическом режиме при катодном потенциале 1,15 В относительно электрода сравнения Ag/AgCl (3,5 М). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу. В качестве электролитов использовался раствор следующего состава: 0,0005 М NiCl₂, 0,5 М H₃BO₃, время осаждения частиц Ni составляло 0,1 с.

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получались на микроскопе HITACHI S-4800 в режиме детектирования вторичных электронов при ускоряющем напряжении 7 кВ. Верификация состава проводилась методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе TOF SIMS 5. Температурные зависимости сопротивления/проводимости $R(T)/\sigma(T)$ измерялись в диапазоне $2 < T < 300$ К на бескриогенной измерительной системе (Cryogenics Ltd, UK) на базе рефрижератора замкнутого цикла [1, 4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическая микроскопия (рис. 1, *а*) показала, что поверхность образца является неоднородной, что наиболее вероятно связано с процессом переноса графена на подложку SiO₂. Предположительно более темные участки изображения являются наиболее дефектными областями графена. Последнее подтверждается последующей неоднородностью осаждения никеля по поверхности слоя графена (рис. 1, *в*), поскольку согласно [6], осаждение никелевых частиц происходит, в первую очередь, на дефектах в структуре графена. Видно, что осаждение никеля происходит в области темных участков (рис. 1, *а*). Исследование состава поверхности образца методом ВИМС показало присутствие Ni (рис. 1, *б*) и подтвердило наличие остаточной меди (рис. 1, *в*) на поверхности образца, которая распределена по всей области сканирования.

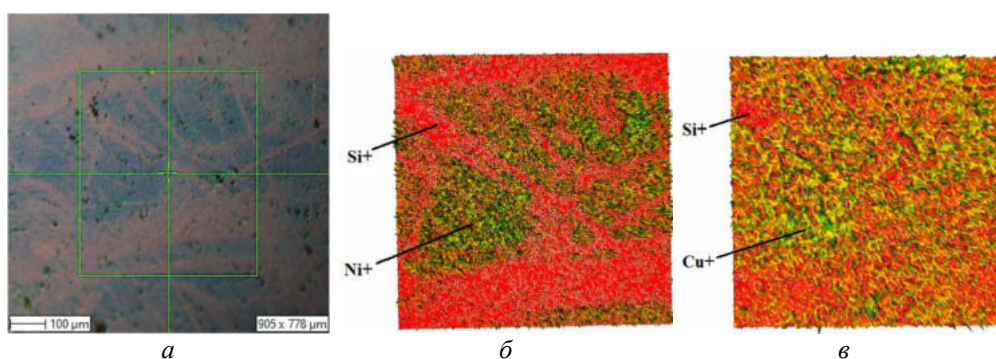


Рис. 1. Поверхность исследуемого образца: *а* – изображение области проведения ВИМС; *б* – картирование состава поверхности с указанием меди; *в* – картирование состава поверхности с указанием никеля

Использование СЭМ изображения (рис. 2, *а*) позволило установить, что осаждённые частицы имеют округлую форму, со средним диаметром ≈ 30 нм, однако в наиболее дефектных областях наблюдается более крупные агрегации частиц.

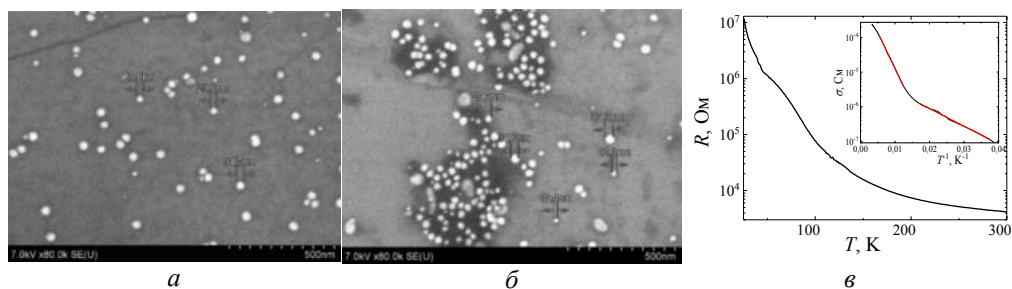


Рис. 2. *а, б* – изображения СЭМ поверхности исследуемого образца; *в* – температурная зависимость сопротивления структуры Si/SiO₂/Graphene+Cu/Ni, на вставке показана зависимость проводимости в масштабе $\text{Ln}(\sigma) - 1/T$

Для установления механизма переноса носителей заряда в структуре Si/SiO₂/Graphene+Cu/Ni проведено предварительное измерение температурных зависимостей электросопротивления – $R(T)$, которые показаны на рис. 2, б. Анализ $R(T)$ показывает, что сопротивление увеличивается более чем на 3 порядка при понижении температуры от 300 К до 25 К. С одной стороны, это подтверждает легирование графена, а с другой – указывает на полупроводниковый тип проводимости.

Поскольку образец демонстрирует полупроводниковый характер поведения, то его можно описать известным соотношением Мотта для температурной зависимости удельной проводимости:

$$\sigma(T) = \sigma_0^D \exp \left[\left(\frac{T_0^D}{T} \right)^\alpha \right],$$

где модельный параметр α соответствует либо определенному механизму прыжковой проводимости ($\alpha < 1$), либо обычной зонной проводимости ($\alpha = 1$). В случае трехмерной (3D) и двумерной (2D) модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по Мотту параметр α может быть равен 0,25 и 0,33, соответственно. Для модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по Шкловскому-Эфросу α равно 0,5 либо 0,33 для 3D и 2D образцов. Параметры R_0^D и T_0^D зависят от вида энергетической зависимости плотности локализованных состояний, по которым осуществляются прыжки.

Анализ показал, что наилучшая линейаризация зависимостей $\ln(\sigma) - (1/T)^\alpha$, следующих из соотношения (1), наблюдается для значения $\alpha = 1$, когда зависимости удельной проводимости σ от температуры на вставке к рис. 2, б имеют два наклона, что соответствует энергиям активации 40 мэВ в высокотемпературной и 10 мэВ в низкотемпературной областях, соответственно. Природу энергетических уровней с такими энергиями активации предположительно можно связать с легированием графена атомами меди и никеля. Однако данное предположение требует дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом использование метода электрохимического осаждения позволяет формировать на поверхности графена, легированного медью, наночастицы никеля со средним диаметром ≈ 30 нм, концентрация и агломерация которых зависит от качества поверхности графена. Температурная зависимость проводимости в моттовском масштабе $\ln(\sigma) - (1/T)^\alpha$ демонстрирует полупроводниковый характер с двумя наклонами, соответствующими энергиям активации 40 мэВ в высокотемпературной и 10 мэВ в низкотемпературной областях, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Микро- и нано-электроника» (2021–2025), проекты 3.2.4 (№ г.р. 20212560) и 3.2.5 (№ г.р. 20211729).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Sheet Resistance and Magnetoresistance in Polycrystalline CVD Graphenes / A.K. Fedotov [et al.] // *Physics of the Solid State*. – 2022. – Vol. 64, № 7. – P. 889–901.
2. A spectrally tunable all-graphene-based flexible field-effect light-emitting device / X. Wang, [et al.] // *Nat Commun*. – 2015. – Vol. 6. – P. 7767.
3. Ab initio расчеты электронных свойств и явления переноса в графеновых материалах / М.М. Асадов и др. // *ФТТ*. – 2020. – Т. 64, № 11. – С. 1975–1978.
4. Влияние магнитных частиц Co - CoO на свойства электропереноса в однослойном графене / Ю.А. Федотова и др. // *ФТТ*. – 2020. – Т. 112, № 3. – С. 316–325.
5. Modification of graphene electronic properties via controllable gas-phase doping with copper chloride / M. G. Rybin [et al.] // *Appl. Phys. Lett*. – 2018. – Т. 112, № 3. – С. 033107.
6. So H. M. et al. Identifying and quantitating defects on chemical vapor deposition grown graphene layers by selected electrochemical deposition of Au nanoparticles // *Carbon letters*. – 2012. – Т. 13. – № 1. – С. 56–59.

ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРОВ НИКЕЛЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРЕМНИЕВОГО СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА

**З. Т. Кенжаев¹, Н. Ф. Зикриллаев¹, В. Б. Оджаев², К. А. Исмаилов³,
В. С. Просолович², Б. К. Исмаилов³, А. А. Абдужалилов¹, М. А. Абдикаримова³**

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*

Данная работа посвящена изучению влияния кластеров никеля на эффективность кремниевого солнечного элемента, включая слои, обогащенные никелем. Исследования показывают, что кластеры никеля могут способствовать увеличению времени жизни носителей заряда и повышению коэффициента полезного действия (КПД) солнечных элементов. В работе проанализированы основные механизмы, благодаря которым никелевые кластеры могут улучшить эксплуатационные параметры солнечных элементов.

Ключевые слова: кластеры никеля; кремниевый солнечный элемент; обогащенный слой; КПД; время жизни носителей заряда; геттерирование.

THE INFLUENCE OF NICKEL CLUSTERS ON THE PERFORMANCE PARAMETERS OF SILICON SOLAR CELLS

Z. T. Kenzhaev¹, N. F. Zikrillaev¹, V. B. Odzhaev², K. A. Ismailov³,
V. S. Prosolovich², B. K. Ismaylov¹, A. A. Abduzhalilov¹, M. A. Abdikarimova³

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)

This study focuses on the influence of nickel clusters on the efficiency of silicon solar cells, including layers enriched with nickel. Research shows that nickel clusters can enhance the carrier lifetime and increase the overall energy conversion efficiency (Efficiency, η) of solar cells. The paper analyzes the primary mechanisms through which nickel clusters improve the operational parameters of solar cells.

Key words: nickel clusters; silicon solar cell; enriched layer; efficiency; carrier lifetime; gettering.

ВВЕДЕНИЕ

Кремниевые солнечные элементы (СЭ) остаются основой для создания фотовольтаических систем благодаря своей доступности и высоким показателям преобразования солнечной энергии в электричество [1]. Для повышения эффективности СЭ на основе «солнечного кремния» необходимо, прежде всего, увеличить время жизни фотогенерируемых носителей заряда (τ), а также уменьшить оптические и электрические потери энергии [2]. Увеличение τ неосновных носителей заряда (ННЗ) в солнечных элементах возможно путем геттерирования неконтролируемых примесных атомов.

Исследование влияния различных примесей, таких как никель, на эксплуатационные характеристики солнечных элементов играет важную роль в повышении их эффективности [3]. Никелевые кластеры, обладая особыми рекомбинационными свойствами, могут выступать в роли центров для геттерирующих (gettering) примесей, что способствует улучшению электрических характеристик элемента [4]. Известно [5], что распределение концентрации атомов никеля после проведения диффузии имеет существенную неоднородность – высокая приповерхностная концентрация, достаточно быстро спадающая вглубь, и сравнительно постоянная её величина в объеме.

Целью работы являлось установление влияния атомов никеля, находящихся как в объеме, так и в приповерхностном обогащенном слое, на эффективность кремниевых СЭ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного материала использовались монокристаллические кремниевые пластины p -типа с удельным сопротивлением $0.5 \text{ Ом} \times \text{см}$, толщиной 220–380 мкм, выращенные методом Чохральского, которые были разделены на две группы: I – контрольные образцы, III – образцы с напыленным в вакууме на лицевую сторону пластины тонким слоем никеля толщиной 1 мкм, для последующей

диффузии. Диффузия примесных атомов никеля проводилась в интервале температур $T_{\text{дифф}} = 750\text{--}1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $t = 30$ мин. После диффузии никеля, для получения p - n -перехода, проводилась диффузия фосфора при $T_{\text{дифф}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $t = 0.5$ час. Для активации процесса геттерирования неконтролируемых рекомбинационно-активных примесей осуществлялся дополнительный термический отжиг на воздухе в интервале температур $T_{\text{отж}} = 600\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $t = 30$ мин [3, 4]. После диффузии и термоотжига все образцы охлаждались на воздухе.

Распределение атомов никеля в приповерхностном слое кремния определялось с помощью масс-спектрометра CAMECA IMS-6f Magnetic Sector SIMS (SIMS). Элементный состав кластеров никеля как на поверхности, так и на сколе образца, исследовался на сканирующем электронном микроскопе марки TESCAN MIRA3 в режиме рентгеновского локального зондового микроанализа.

Затем напылением никеля создавались омические контакты. Просветляющее покрытие на поверхности элементов отсутствовало. После этого измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) и времена жизни ННЗ в полученных СЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования методом вторичной ионной масс-спектрометрии показали, что диффузионно-введенный никель распределен в кремнии в виде кластеров (рис. 1). При этом средняя поверхностная концентрация атомов Ni составляет $\sim 6 \cdot 10^{14}$ ат/см². По данным электронной и ИК-микроскопии установлено, что поверхностная плотность кластеров никеля составляет $\sim 5 \cdot 10^6\text{--}10^7$ см⁻² на лицевой поверхности кремния и $\sim (4\text{--}5) \cdot 10^6$ см⁻² в объеме. Распределение кластеров в объеме практически однородно, их размер не превышает 0.5 мкм, что согласуется с результатами работ [6]. Рассчитанные на основе полученных данных концентрации кластеров в объеме образца составляют $n_k \approx 10^{11}\text{--}10^{13}$ см⁻³, а в приповерхностной области – $n_k \approx 10^{13}\text{--}10^{15}$ см⁻³.

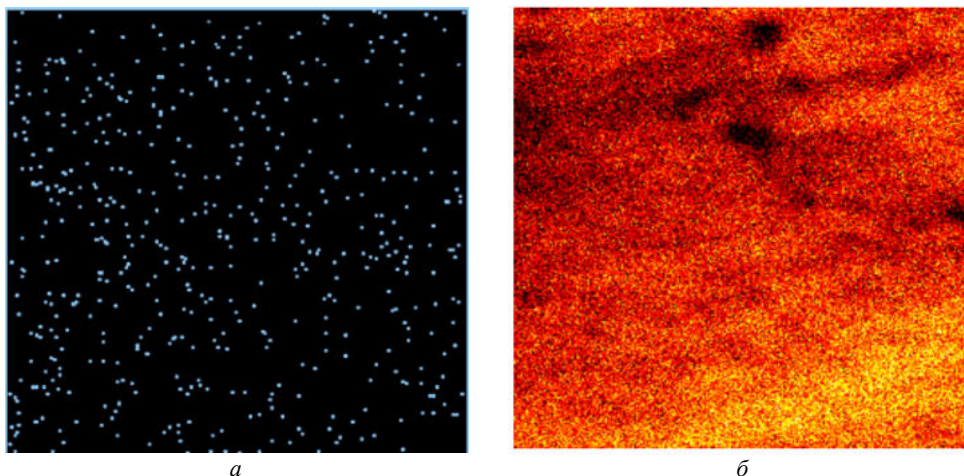


Рис. 1. Снимок поверхности кремния, легированного никелем, полученный методом SIMS для ионов:
a – Ni^+ , яркие точки соответствуют скоплениям атомов никеля;
б – Si^+ , яркие точки соответствуют кремнию

На рис. 2 представлены ВАХ СЭ I и III групп. Видно, что эффективность кремниевое СЭ в результате легирования атомами никеля увеличивается на ~29 % по сравнению с контрольным образцом. Видно, что время жизни ННЗ контрольного СЭ составляет $\tau = 14\text{--}16$ мкс, в группе III τ увеличивается почти в 2 раза.

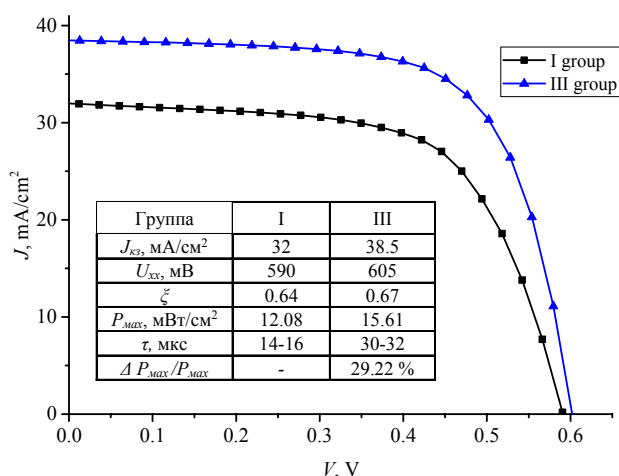


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики солнечных и электрофизические параметры (таблица) элементов I и III групп после дополнительного термоотжига при $T_{\text{отж}} = 750\text{--}800$ °С ($\Delta P_{\text{max}}/P_{\text{max}}$ – относительное изменение максимальной мощности по сравнению с контрольными образцами)

Это явление связано с тем, что кластеры никеля захватывают рекомбинационные примеси (Cu, Fe, Cr), уменьшая их негативное влияние на параметры элемента. Таким образом, наилучшие результаты были получены при диаметре кластеров 20–100 нм и их плотности на поверхности около 10^7 см^{-2} .

Также результаты измерения (максимальная снимаемая мощность и время жизни ННЗ) показали, что при увеличении толщины удаленного лицевого слоя τ монотонно уменьшается, а после удаления 1.5 мкм практически не изменяется.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о существенном снижении концентрации рекомбинационно-активных центров в солнечных элементах, в которые проводилась диффузия примеси никеля. Это, по всей видимости, обусловлено геттерирующим действием как «объемных», так и «поверхностных» кластеров никеля. Причем наличие в образцах «поверхностных» кластеров дает более существенный вклад в повышение эффективности СЭ по сравнению с «объемными» кластерами.

Разработана [7] физическая модель структуры кластера примесных атомов никеля и физическая модель процесса геттерирования кластерами никеля вредных примесей, объясняющая влияние кластеров на параметры СЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в повышении эффективности солнечных элементов определяющую роль играют процессы геттерирования кластерами никеля рекомбинационно-активных быстродиффундирующих технологических примесей, происходящие в

обогащенной никелем лицевой приповерхностной области солнечных элементов. Эти результаты открывают новые перспективы для разработки более эффективных солнечных элементов.

Также следует утверждать, что легирование кремния никелем не только позволяет повысить эффективность СЭ, но и такой метод может быть широко использован практически во всех электронных приборах на основе кремния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Solar cell efficiency tables (version 58) / Green M. [et al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2021. – V. 29. – P. 657–667.
2. 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.
3. Influence of Nickel Impurity on the Operating Parameters of a Silicon Solar Cell / Kenzhaev, Z.T. [et al.] // Russ. Microelectron. – 2024. – V. 53, – P. 105–116.
4. Bakhadyrkhanov, M.K. Optimal Conditions for Nickel Doping to Improve the Efficiency of Silicon Photoelectric Cells / M.K. Bakhadyrkhanov, Z.T. Kenzhaev // Tech. Phys. – 2021. – Vol. 66, № 6. – P. 949–954.
5. Nickel: A very fast diffuser in silicon / J. Lindroos [et al.] // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 113. – P. 204906:1–7.
6. 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.
7. The Physical mechanisms of gettering properties of nickel clusters in silicon solar cells / Z.T. Kenzhaev [et. al.] / Physical Sciences and Technology. – 2024, – Vol. 11, № 1–2. P. 13–22.

ПОГЛОЩЕНИЕ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ ПЕРФОРИРОВАННЫМИ СТРУКТУРАМИ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$

С. В. Козодоев^{1,2}, А. И. Мухаммад¹, П. И. Гайдук¹

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: serikoz12345@gmail.com*

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

Методом конечных разностей во временной области рассчитаны спектры поглощения инфракрасного излучения структур $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ в зависимости от размеров их перфорации. Обнаружено, что для всех структур уровень поглощения составляет более 75 % во всём исследуемом диапазоне длин волн. Показан нелинейный характер зависимости уровня поглощения от диаметра цилиндрической перфорации. Установлено, что модификация профилированных структур $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ перфорацией может усиливать поглощение в диапазоне 8–8.4 мкм независимо от размера перфорации. Обнаружено, что усиление поглощения в диапазоне 11.2–13.2 мкм происходит в структурах с перфорацией диаметром 1 мкм.

Ключевые слова: перфорированные структуры; плазмонное поглощение; спектр поглощения.

IR ABSORPTION BY PERFORATED STRUCTURES $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$

S. V. Kozodoev^{1,2}, A. I. Mukhammad¹, P. I. Gaiduk¹

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

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

Corresponding author: S. V. Kozodoev (serikoz12345@gmail.com)

The effect of cylindrical perforation size on infrared absorption spectra of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ structures obtained by finite difference time domain spectroscopy is investigated. It is found that for all structures the absorption level is higher than 75 % in the entire studied wavelength range. Nonlinear dependence of absorption level on perforation diameter is shown. It is found that modification of profiled $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ structures by perforation can enhance absorption in the range of 8–8.4 μm regardless of perforation size. It is found that absorption enhancement in the range of 11.2–13.2 μm occurs in structures with perforation diameter of 1 μm .

Key words: perforated structures; plasmonic absorption; absorption spectrum.

ВВЕДЕНИЕ

Один из ключевых аспектов инфракрасных сенсоров – это способность эффективно поглощать излучение в инфракрасной области оптического спектра [1]. Благодаря внедрению микро- и наноразмерных металлических слоёв, расположенных в непосредственном контакте с диэлектрическими слоями, поглощение падающего излучения может быть усилено [2]. В таких структурах возникают плазмонные колебания, способствующие усилению поглощения в инфракрасном диапазоне [3]. Формируя металлические структуры с разной топологией, можно изменять вид и интенсивность кривых поглощения. Дополнительным методом модификации структур с целью улучшения поглощательной способности может служить формирование в них перфораций (отверстий), которые позволяют уменьшить отражение структур и тем самым усилить поглощение. В ходе теоретического исследования с использованием метода конечных разностей во временной области были изучены спектры поглощения перфорированных структур $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ и проанализировано влияние размера перфорации на уровень поглощения инфракрасного излучения в них.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На рисунке 1 приведена схема исследованных в настоящей работе структур $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$. Между слоями Si_3N_4 расположен слой Ti, выполненный в виде квадратных рамок размера L. Области внутри структур были заполнены Si_3N_4 , за исключением перфорированных областей, которые представляют собой цилиндрические отверстия в слоях Si_3N_4 , расположенные в центре рамок. Перфорированные структуры располагались на высоте 2.5 мкм над зеркально-отражающим слоем толщиной 0.1 мкм. В настоящей работе исследованы структуры со следующими параметрами: $H = 50$ нм, $h = 50$ нм, $L = 6$ мкм, $d = 1$ мкм, $D = 1,5$ мкм. Диаметр перфорации r составлял 1, 1.5 и 2 мкм.

Моделирование проводилось методом конечных разностей во временной области с использованием программного обеспечения FDTD Solutions [4]. Поглощающая

способность оценивалась как $I(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$, где $R(\lambda)$ – доля отражённого излучения, а $T(\lambda)$ – доля прошедшего излучения. Оптические характеристики кремния, нитрида кремния, золота и титана были взяты из [5, 6]. Расчёты проводились с применением периодических граничных условий в плоскостях XZ и YZ, а в плоскости XY использовались поглощающие идеально согласованные слои (PML). Размер сетки в области структур составлял 10 нм, в области зеркальной поверхности – 50 нм, а во всех остальных областях – 100 нм. Излучение поступало перпендикулярно поверхности структур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены спектры поглощения структур $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ в зависимости от диаметра перфорации. Для сравнения приведен спектр поглощения структур без перфорации. Также на вставке рисунка 2 приведено распределение интенсивности поля для структур с перфорацией диаметром 1 мкм.

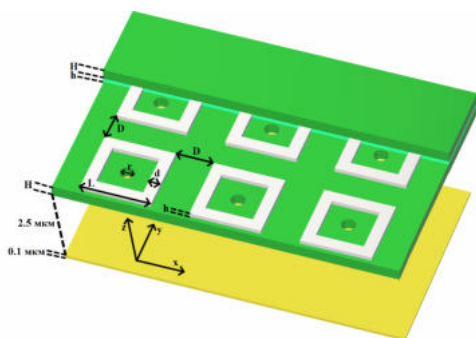


Рис. 1. Схема исследуемой структуры

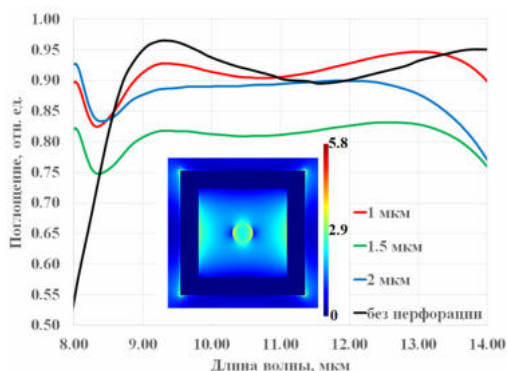


Рис. 2. Спектры поглощения структур $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ в зависимости от диаметра перфорации

Видно, что структуры обладают схожим поглощением с достаточно высокой интенсивностью ($> 75\%$) при отсутствии ярко выраженного пика поглощения. Наибольшим уровнем поглощения обладают структуры с диаметром перфорации 1 мкм, за исключением диапазона 8–8.5 мкм, в котором наибольшая интенсивность поглощения у структур с r равным 2 мкм. Увеличение диаметра перфорации с 1 до 1.5 мкм приводит к уменьшению интенсивности поглощения на 10–15 % во всём исследуемом диапазоне, что можно объяснить уменьшением доли поглощенного излучения непосредственно в Si_3N_4 . Однако при большем диаметре отверстия ($r = 2$ мкм) наблюдается обратный эффект. Относительно 1.5 мкм перфорации уровень поглощения выше в среднем на 10 %. Мы предполагаем, что подобный эффект может быть обусловлен взаимодействием поля, локализованного в отверстии с полем на внутренних сторонах рамок.

Можно наблюдать что перфорирующие структур приводит к существенному (20–40 %) росту поглощения в диапазоне 8–8.4 мкм относительно структуры без перфорирувания. Подобный эффект может быть связан с уменьшением общей площади Si_3N_4 для которого характерно увеличение отражения в данном диапазоне [6].

Также интенсивность поглощения структур с перфорацией несколько выше (3–4 %) в случае $r = 1$ мкм в диапазоне 11.2–13.2 мкм. Это может быть связано с локализацией поля в отверстии, что и приводит к росту поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе представлены спектры поглощения перфорированных структур $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ рассчитанные методом конечных разностей во временной области. Показано что подобные структуры обладают высоким (> 75%) уровнем поглощения во всём исследованном диапазоне длин волн. Показано что наибольшим средним уровнем поглощения обладают структуры с диаметром перфорации 1 мкм. Установлено что интенсивность поглощения зависит от радиуса перфорации нелинейно. Установлено, что наличие перфорации увеличивает интенсивность поглощения в диапазоне 8–8.4 мкм.

Исследования выполнены в рамках проекта Государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций» (проект 3.1.2, № ГР 20212702).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Lyu, Xiaochuan. (2022). Recent Progress on Infrared Detectors: Materials and Applications. High-lights in Science, Engineering and Technology. 27. 191–200.
2. Kebapci, Basak & Dervisoglu, Ozgecan & Battal, Enes & Okyay, Ali & Akin, Tayfun. (2014). Broadband absorption enhancement in an uncooled microbolometer infrared detector. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering.
3. Erturk, O., Battal, E., Kucuk, S. E., Okyay, A. K. and Akin, T., “A plasmonically enhanced pixel structure for uncooled microbolometer detectors,” Proc. of SPIE 8704, 87041E (2013).
4. Nanophotonic FDTD Simulation Software [Electronic resource], Lumerical FDTD – Mode of access, <https://www.lumerical.com/products/fdtd>, Date of access: 04.2024.
5. K. Luke, Y. Okawachi, M. R. E. Lamont, A. L. Gaeta, M. Lipson. Opt. Lett., 40, N 21 (2015) 4823–4826.
6. E. D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids, 2, Academic Press (1985).

МОДИФИКАЦИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ГАЛЛИЯ ПРИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ

Д. С. Королев, К. С. Матюнина, А. А. Никольская, Р. Н. Крюков,
А. А. Сушков, Д. И. Тетельбаум

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23,
603022 Нижний Новгород, Россия, e-mail: dmkorolev@phys.unn.ru*

Исследованы структура и фотолюминесцентные свойства нанокристаллов оксида галлия, ионно-синтезированных в матрице SiO_2/Si . Показано, что светоизлучающие свойства определяются режимами ионного облучения и постимплантационного отжига. Исследование влияния дополнительного ионного облучения и последующего отжига продемонстрировало возможность управления светоизлучающих свойств путем вариации условий облучения и отжига.

Ключевые слова: оксид галлия; ионный синтез; ионное облучение; фотолюминесценция.

MODIFICATION OF PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF ION-SYNTHESIZED GALLIUM OXIDE NANOCRYSTALS AT ADDITIONAL ION IRRADIATION

D. S. Korolev, K. S. Matyunina, A. A. Nikolskaya, R. N. Kriukov,
A. A. Sushkov, D. I. Tetelbaum

*Lobachevsky University, Gagarina av., 23, 603022 Nizhny Novgorod, Russia
Corresponding author: D. S. Korolev (dmkorolev@phys.unn.ru)*

The structure and photoluminescent properties of gallium oxide nanocrystals ion-synthesized in a SiO_2/Si matrix were studied. It was shown that the light-emitting properties are determined by the ion irradiation and post-implantation annealing regimes. The study of the effect of additional ion irradiation and subsequent annealing demonstrated the possibility of controlling the light-emitting properties by varying the irradiation and annealing conditions.

Key words: gallium oxide; ion synthesis; ion irradiation; photoluminescence.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид галлия является одним из наиболее перспективных материалов электроники нового поколения благодаря большой ширине запрещенной зоны этого полупроводника, что открывает перспективы его использования в устройствах силовой электроники, создании солнечно-слепых фотодетекторов и газовых сенсоров. Один из новых способов получения такого материала – ионный синтез нанокристаллических включений Ga_2O_3 в диэлектрических матрицах, обладающих фотolumинесценцией в УФ- и видимой областях спектра. Целью данной работы является исследование фотolumинесценции (ФЛ) ионно-синтезированных нанокристаллов Ga_2O_3 и изучение влияния дополнительного ионного облучения на их светоизлучающие свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исследуемых образцов использовались пленки SiO_2 толщиной 350 нм, осажденные на подложки Si(100) методом электронно-лучевого испарения. Для первого этапа ионного синтеза была проведена имплантация ионов галлия и кислорода в различной последовательности, а также имплантация только ионов Ga^+ . Энергия ионов галлия составляла 80 кэВ, кислорода – 23 кэВ. Доза облучения составляла $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ для ионов Ga^+ и $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ для ионов O^+ . На второй стадии синтеза образцы отжигались в трубчатой печи в атмосфере азота при температурах 700 и 900 °С, а также в атмосфере кислорода при температуре 900 °С. Длительность всех отжигов составляла 30 минут. Дополнительное ионное облучение проводилось ионами фтора, аргона и неона с энергиями, обеспечивающими совпадение максимума профиля распределения примеси с профилями галлия и кислорода. Дозы облучения подбирались для обеспечения одинаковых значений dpa (displacements per atom, количество смещений в расчете на один упавший ион), что позволяет проводить сравнение результатов по дефектообразованию при облучении различными типами ионов. Для изучения восстановления ФЛ после дефектообразующего воздействия образцы были отожжены последовательно при температурах 700 и 900 °С в атмосфере кислорода (по 30 мин). Синтезированные образцы были исследованы методом фото-

люминесцентной спектроскопии (в том числе спектроскопии возбуждения ФЛ) и просвечивающей электронной микроскопии

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование спектров ФЛ образцов, облученных галлием и кислородом в разном порядке, после отжига при температурах 700 и 900 °С в атмосфере азота, а также при 900 °С в атмосфере кислорода, показали существенную зависимость от условий ионного синтеза. Для исследуемых образцов на спектрах наблюдаются характерные полосы люминесценции в области 380–550 нм с максимумами на длинах волн ~400 нм, который предварительно может быть связан с рекомбинацией между свободными электронами и локализованными дырками в нанокристаллах Ga_2O_3 , и при ~480 нм, которая является характерной в спектре оксида галлия и связана с рекомбинацией донорно-акцепторных пар, где в качестве донора выступает вакансия кислорода, а в качестве акцептора – пара вакансий галлия и кислорода. Из всех использованных вариантов ионного синтеза наиболее интенсивной люминесценцией при ~480 нм обладает образец, облученный только ионами галлия, после отжига при температуре 900 °С в атмосфере кислорода. Данный образец был выбран в качестве исходного при изучении влияния дополнительного ионного облучения на спектры ФЛ. На рис. 1, а приведены спектры ФЛ для образцов, облученных ионами неона с дозами 0.01, 0.1 и 1 dpa , до и после отжига при 700 °С и 700→900 °С. На рис. 1, б показаны сводные зависимости интенсивности ФЛ в максимуме (на длине волны 480 нм) для ионов Ne, F, Ar, до и после отжигов.

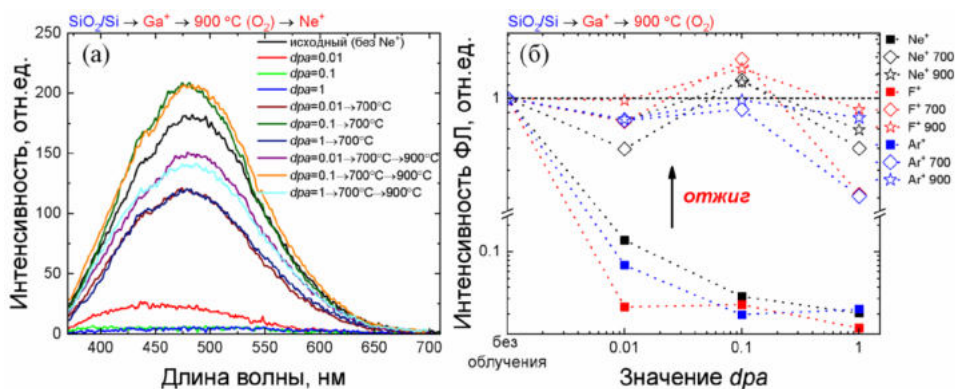


Рис. 1. а – Спектры ФЛ для образцов, облученных ионами неона с дозами 0.01, 0.1 и 1 dpa , до и после отжига при 700 °С и 700→900 °С; б – сводные зависимости интенсивности ФЛ в максимуме (на длине волны 480 нм) для ионов Ne, F, Ar, до и после отжигов

Из рисунка видно, что сразу после облучения даже с наименьшей дозой происходит существенное уменьшение интенсивности ФЛ, а рост дозы ионов приводит к ее дальнейшему снижению. Интересен тот факт, что если для аргона и неона поведение этих кривых достаточно закономерно – гашение для Ar выражено в большей степени в силу его большей массы, тогда как для фтора эта закономерность не соблюдается – при близкой с неонам массе (а, следовательно, и упругим воздействиям) гашение выражено гораздо сильнее. Наблюдаемый эффект может быть связан с тем, что фтор может проявлять не только дефектообразующие, но и «химические» свойства с обра-

зованием связей с атомами матрицы. Отжиг дополнительно облученных образцов приводит к восстановлению ФЛ, причем результирующая интенсивность существенно зависит от типа ионов и дозы облучения. Из кривых видно, что отжиг уже при 700 °С приводит к заметному восстановлению ФЛ для образцов, облученных всеми видами ионов. Отжиг при температуре синтеза нанокристаллов (900 °С) приводит к тому, что интенсивность ФЛ становится близкой к интенсивности исходного образца. Однако, на зависимостях наблюдаются особенности, связанные как с типом ионов, так и с их дозами. Заметно выделяются результаты, полученные при дозе ионов 0.1 *dpa* – интенсивность ФЛ превышает таковую для исходного образца для всех ионов, за исключением более тяжелых ионов аргона. Данный факт может свидетельствовать о том, что облучение при такой дозе может вызывать частичный распад нанокристаллов (в том числе тех, которые не участвовали в процессе излучательной рекомбинации) с образованием зародышей новой фазы, и последующий отжиг может приводить как к восстановлению структуры, так и к формированию новых нанокристаллов оксида галлия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение фотолуминесценции ионно-синтезированных нанокристаллов Ga₂O₃ продемонстрировало наличие полосы с максимумом при ~ 480 нм, интенсивность которой существенно зависит от режимов синтеза. Установлена возможность гибко регулировать светоизлучающие свойства структур путем вариации условий дополнительного ионного облучения и отжига.

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования РФ.

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПЛЕНОК ГРАФЕНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ CVD

**В. К. Ксенович¹, В. А. Доросинец¹, В. П. Романов¹
Д. В. Смовж², Д. В. Сорокин²**

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

²⁾ *Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, пр. Лаврентьева, 1, 630090, Новосибирск, Россия, e-mail: smovzh@itp.nsc.ru*

Исследованы магниторезистивные свойства мозаичных пленок графена (с толщиной, варьирующейся от 1 до 6 слоев) в температурном интервале 2–300 К и в магнитных полях до 8 Тл. В температурном интервале 2–50 К обнаружен переход от отрицательного к положительному магнитосопротивлению (МС) при повышении величины индукции магнитного поля. При температурах выше 50 К во всем диапазоне магнитных полей 0–8 Тл наблюдалось только положительное магнитосопротивление без тенденции к насыщению по величине. Значение положительного магнитосопротивления $\Delta R/R_0$ увеличивалось с повышением температуры. Максимальное значение $\Delta R/R_0 \sim 0,25$ зарегистрировано при 300 К в магнитном поле $B = 8$ Тл. Отри-

цательное магнитосопротивление обусловлено проявлением эффекта слабой локализации. Обнаружена зависимость величины магнитосопротивления от полярности магнитного поля, что объясняется неинвариантностью путей протекания тока при противоположных направлениях магнитного поля в системах с размерами неоднородностей, превышающих длину свободного пробега носителей заряда.

Ключевые слова: графен; магнитосопротивление; слабая локализация, электрон-электронное взаимодействие; неоднородность; правило Колера.

FEATURES OF MAGNETORESISTANCE OF DISORDERED CVD GROWN GRAPHEN FILMS

V. K. Ksenevich¹, V. A. Dorosinets¹, V. P. Romanov¹
D. V. Smovzh², D. V. Sorokin²

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

²⁾ Institute of Thermophysics named after S. S. Kutateladze SB RAS, Lavrentiev av. 1, 630090 Novosibirsk, Russia

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

Magnetotransport properties of mosaic-like graphene films (with thickness varied from 1 to 6 layers) has been studied in the temperature range of 2–300 K and in the magnetic field up to 8 T. A crossover from negative to positive magnetoresistance (MR) in the samples has been observed in the temperature range of 2–50 K with an increase of the magnetic field. Only positive MR without tendency to saturation in fields up to 8 T has been observed at the temperatures above 50 K. The value of positive magnetoresistance $\Delta R/R_0$ increased with increasing temperature. Maximum value of MR $\Delta R/R_0 \sim 0,25$ was registered at 300 K in magnetic field $B = 8$ T. Negative magnetoresistance is explained by the weak localization effect. A dependence of magnetoresistance on the polarity of the magnetic field has been found. Such MR behavior is explained by the non-invariance of the current flow paths when magnetic field of opposite directions is applied to the systems with inhomogeneity sizes exceeding the free path of charge carriers.

Key words: graphene; magnetoresistance; weak localization; electron-electron interaction; inhomogeneity; Kohler's rule.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, характеризующиеся линейной зависимостью сопротивления от индукции магнитного поля $R(B)$ без насыщения величины R в сильных магнитных полях, перспективны для разработки магниторезистивных устройств, таких как магнитные датчики и переключатели. Однако для типичных немагнитных полупроводников наблюдается квадратичная зависимость сопротивления от магнитного поля $R(B) \sim B^2$ в области слабых магнитных полей, величина магнитосопротивления (МС) $\Delta R/R_0 \equiv (R(B) - R(0))/R(0)$ незначительна и обычно достигает насыщения в магнитных полях величиной до 1 Тл [1]. Интенсивный поиск позволил обнаружить линейное МС (в ряде случаев наблюдавшееся даже при комнатной температуре) в таких разнообразных проводниках, как трехмерные халькогениды серебра, разупорядоченные полупроводники, топологические изоляторы, одно-, двух- и многослойные графеновые пленки. Так, например, для нестехиометрических соединений типа Ag_2Se и Ag_2Te в широком температурном интервале обнаружено положительное магнитосо-

противление без насыщения в магнитном поле до 60 Тл из-за образования кластеров ионов Ag на дефектах решетки и границах кристаллитов [1]. Однако в большинстве случаев величина положительного МС уменьшается с ростом температуры, что делает их непригодными для создания на их основе магниторезистивных устройств, функционирующих в области комнатной температуры. Актуальной задачей является поиск материалов, обладающих протяженным участком линейного МС при высоких температурах или же проведение модификации имеющихся материалов с приданием им требуемых свойств с последующим выяснением механизмов такого поведения. Установлено, что наблюдение положительного МС, увеличивающегося при повышении температуры, характерно для различного рода разупорядоченных материалов. Наличие еще и линейной зависимости сопротивления от магнитного поля $R(B)$ в таких материалах значительно улучшает их функциональные возможности при создании магниторезистивных устройств.

В настоящей работе в качестве разупорядоченного материала для исследования магниторезистивных свойств использовались слои графена с варьируемой толщиной.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез слоев графена проводился методом химического осаждения из газовой фазы в Лаборатории синтеза новых материалов Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск). Синтез проводился на медных подложках при температуре 1000 °С в смеси Ag (90,9 %), H₂ (9 %) и CH₄ (0,1 %). Для переноса слоев графена на стеклянные подложки использовалась стандартная методика [2].

Для характеристики структурных свойств полученных пленок графена были проведены измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием спектрально-аналитического комплекса на основе сканирующего конфокального микроскопа Nanofinder High End (Lotis TII). В спектрах КРС, измеренных в различных точках образцов, наряду с линиями 2D и G (с соотношением между их интенсивностями I_{2D}/I_G , варьируемой в диапазоне ~3,37–1,98) обнаружено наличие пиков D, D', и D + D', при этом пик D отличался большой интенсивностью, что в совокупности указывает на неоднородность пленок по толщине и высокую концентрацию дефектов в образцах. Была проведена оценка концентрации дефектов и количества слоёв в плёнках с использованием методики, описанной в работе [3]. Согласно оценке, учитывающей соотношение между интенсивностями I_{2D}/I_G и полуширину пика 2D, концентрация дефектов изменяется в пределах $1,8\text{--}3,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, а толщина пленок варьировалась от 1 до 6 слоев. Таким образом, полученные пленки отличались высокой дефектностью, необходимой для проявления линейной зависимости сопротивления от магнитного поля в широком температурном интервале [1].

Измерения зависимостей сопротивления образцов от температуры $R(T)$ в диапазоне температур 2–300 К и от индукции магнитного поля $R(B)$ в интервале магнитных полей от 0 до 8 Тл проводились в гелиевом криостате с замкнутым циклом охлаждения Cryogenic Ltd. Индиевые контакты к пленкам были изготовлены при помощи ультразвукового паяльника.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости $R(T)$ исследованных мозаичных пленок графена характеризовались отрицательным температурным коэффициентом сопротивления ($dR/dT < 0$), при этом сопротивление R образцов увеличивалось не более, чем в ~2,5 раза при уменьшении

температуры от 300 до 2 К. Было обнаружено, что величина электропроводности пленок $G = 1/R$ в области низких температур (2–50 К) изменяется по логарифмическому закону ($G \sim \ln T$), а в диапазоне температур ~50–300 К наблюдается линейная зависимость $G(T)$. Для температурного интервала, соответствующего логарифмической зависимости $G(T)$, для начального диапазона индукции магнитного поля B (от 0 до ~0,9–1 Тл) характерно проявление отрицательного МС $\Delta R/R_0 \equiv (R(B) - R(0))/R(0)$, величина которого монотонно убывает с ростом температуры и исчезает при температуре, соответствующей началу линейного участка зависимости $G(T)$. При дальнейшем повышении индукции магнитного поля B происходит изменение знака МС с отрицательного на положительный, причем на начальном участке зависимости $R(B)$, на котором $\Delta R/R_0 > 0$, наблюдается квадратичная зависимость сопротивления от магнитного поля $R \sim B^2$ сменяющаяся линейной при дальнейшем повышении величины B . На рис. 1, для примера, приведены измеренные при температуре 20 К зависимости $R(B)$ для двух полярностей магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости пленки.

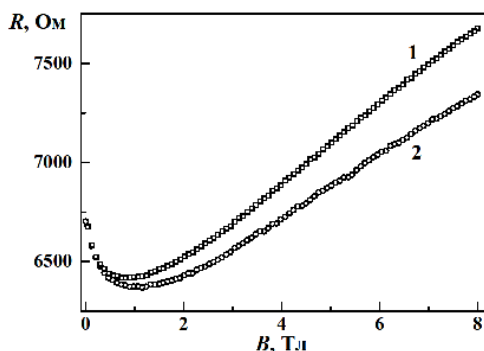


Рис. 1. Измеренные при температуре $T = 20$ К зависимости сопротивления пленки графена R от индукции магнитного поля B , приложенного перпендикулярно к плоскости пленки для полярности (+) и (–), кривые 1 и 2 соответственно

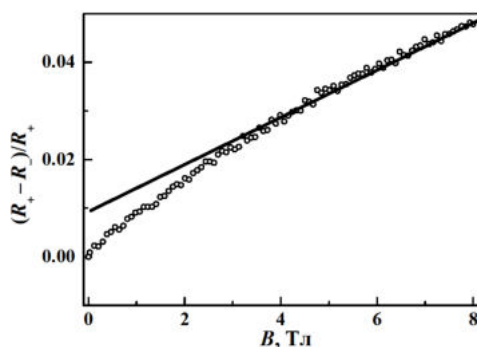


Рис 2. Зависимость относительной разности сопротивления пленки графена при $T = 20$ К для двух полярностей приложенного магнитного поля от индукции поля: $((R_+ - R_-)/R_+)(B)$. Прямая линия – аппроксимация экспериментальных данных линейным законом в области высоких значений B

Для температур выше 50 К наблюдается лишь положительное МС, причем его значение монотонно растет с повышением температуры, что нетипично для большинства исследованных к настоящему времени материалов. Кроме того, не наблюдается тенденция к насыщению сопротивления при увеличении индукции магнитного поля вплоть до максимального использованного в эксперименте значения $B = 8$ Тл. Максимальное значение МС $\Delta R/R_0 \sim 0,25$ зарегистрировано при 300 К в магнитном поле $B = 8$ Тл, т.е. сопротивление увеличивалось на ~25 % при увеличении B от 0 до 8 Тл. В области низких температур 2–4 К сопротивление образцов изменялось лишь на ~3–4 % при увеличении B от 0 до 8 Тл.

Из рис. 1 также видно, что величина МС зависит от полярности магнитного поля. В [4] на основе расчета двумерной модели сети случайных резисторов, использующегося для моделирования макроскопического поведения проводников со сложными

границами, подтверждена возможность проявления линейной зависимости $R(B)$ при условии, что размеры неоднородностей превышают длину свободного пробега носителей заряда из-за макроскопически искаженных путей протекания тока при измерениях в них эффекта Холла. В [1] констатировалась неинвариантность путей протекания тока относительно 180-градусного поворота подобных образцов вокруг оси поля, что эквивалентно изменению полярности магнитного поля. Зависимость положительного МС от полярности магнитного поля наблюдалась также в экспериментальной работе [5] для двухслойного графена с высокой концентрацией дислокаций.

На рис. 2 для определения влияния полярности магнитного поля в диапазоне 0–8 Тл построена зависимость относительной разности сопротивлений для противоположных полярностей $(R_+ - R_-)/R_+$ от величины индукции магнитного поля B . Из рис. 2 видно, что значение $(R_+ - R_-)/R_+$ увеличивается при повышении значения индукции магнитного поля B , причем на кривой можно выделить линейный участок, соответствующий диапазону положительного линейно зависящего от магнитного поля МС. В диапазонах индукции магнитного поля B , для которых характерно отрицательное МС и положительное квадратично зависящее от величины B МС, наблюдается отклонение от линейности, что может свидетельствовать о различных доминирующих механизмах МС на данных участках.

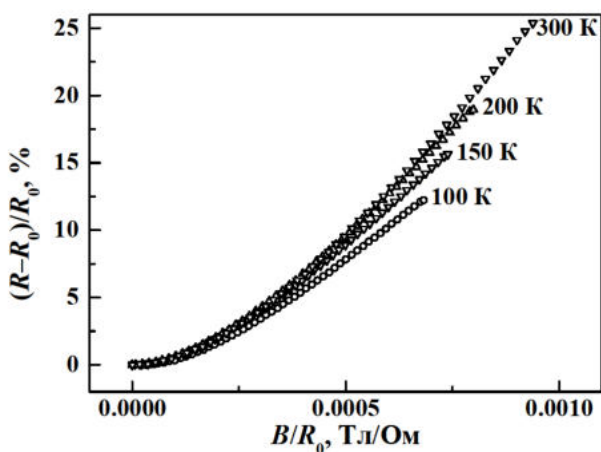


Рис. 3. Масштабирование кривых зависимостей $R(B)$ по правилу Колера для измерений, проведенных в температурном диапазоне 100–300 К, в котором наблюдалось лишь положительное МС

На рис. 3 показана зависимость сопротивления от магнитного поля в координатах Колера $\Delta R/R(0) = f(B/R(0))$. Такое представление зависимости $R(B)$ часто используется для понимания того, определяется ли МС процессами рассеяния одного типа [6]. Согласно правилу Колера для одного типа носителей заряда с постоянной времени рассеяния, зависящей от температуры T , зависимости $R(B)$, измеренные при различных значениях T , должны сливаться в одну кривую при их масштабировании в координатах $\Delta R/R(0) = f(B/R(0))$. Как видно

из рис. 3, для наших образцов, в области сильных магнитных полей зависимости $R(B)$, измеренные при разных температурах, не сливаются в одну линию, указывая тем самым, что в исследованных мозаичных пленках графена существует несколько параллельных процессов рассеяния. Отклонение кривых на построенных в координатах Колера зависимостях $R(B)$ может происходить и в случае, когда температурная зависимость сопротивления определяется не только изменением подвижности носителей заряда, но и расположением неоднородностей в образце, а также в случае, когда в образцах имеются носители заряда разного типа, характеризующиеся различным характером температурной зависимости подвижности $\mu(T)$.

Возможно, линейная или квазилинейная зависимость $G(T)$ за исключением низкотемпературного участка является следствием флуктуации подвижности и концентрации носителей заряда по объему образца. Линейность $G(T)$ для ряда образцов с качественно схожими электрофизическими свойствами наблюдалась ранее, однако интерпретация такой зависимости отсутствует. Предложенный в [7] механизм одновременного проявления прыжковой проводимости и проводимости за счет делокализованных носителей заряда не может быть реализован в исследованных пленках, поскольку образцы по своим электрическим свойствам относятся к разупорядоченным металлам, характеризующимся невысоким значением отрицательного температурного коэффициента сопротивления.

Участок логарифмической зависимости электропроводности от температуры $G(T)$ обусловлен квантовыми эффектами, связанными с интерференцией волновых функций носителей заряда в 2D системах. Наблюдение этих эффектов в исследованных пленках служит подтверждением того, что по своим электрическим свойствам они относятся к разупорядоченным металлам, несмотря на характерный для полупроводников и диэлектриков отрицательный температурный коэффициент сопротивления ($dR/dT < 0$). Однако для таких разупорядоченных 2D систем логарифмическая зависимость $G(T)$ характерна как для механизма слабой локализации (СЛ), так и для механизма электрон-электронного взаимодействия (ЭЭВ). Отрицательное МС в 2D материалах также может быть вызвано как механизмом СЛ, так и ЭЭВ, однако эффекты СЛ подавляются в относительно слабых магнитных полях в отличие от механизма ЭЭВ [8]. Нами установлено, что для наших образцов в магнитном поле с индукцией 8 Тл характерно сохранение логарифмического участка на зависимостях $G(T)$ при низких температурах, что указывает на проявление механизма ЭЭВ. При сравнении зависимостей $G(T)$ для неупорядоченных мозаичных пленок графена, измеренных в отсутствие магнитного поля и при приложении магнитного поля с величиной индукции $B = 8$ Тл, обнаружено, что отношение $G(8 \text{ Тл})/G(0 \text{ Тл})$ увеличивается при повышении температуры, что также свидетельствует о вкладе как эффектов СЛ, так и ЭЭВ в МС образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что зависимости сопротивления от магнитного поля $R(B)$ пленок графена, имеющих мозаичную структуру, представляющую комбинацию участков с толщиной от 1 до 6 слоев, характеризуются наличием положительного МС без тенденции к насыщению, которое наблюдается во всем температурном интервале 2–300 К в магнитном поле с индукцией до 8 Тл. Увеличение значения положительного МС $\Delta R(B)/R(0)$ с повышением температуры сопровождается уменьшением сопротивления пленок, при этом образцы по своим электрическим свойствам относятся к разупорядоченным металлам, о чем свидетельствует наблюдение эффекта слабой локализации и связанного с ним отрицательного магнитосопротивления при температурах ниже 50 К. Зависимость расположения путей протекания носителей заряда от направления магнитного поля в силу неоднородности образцов приводит к зависимости МС от полярности поля. Обнаруженная линейная зависимость положительного МС в совокупности с линейной зависимостью электропроводности исследованных мозаичных пленок графена от температуры $G(T)$ в широком интервале температур (включая комнатную) делает их перспективными для разработки различных магниторезистивных устройств.

Работа выполнена в рамках задания ГПНИ 2.14 (НИР 3) «Материаловедение, новые материалы и технологии».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Hu, J. Nonsaturating magnetoresistance of inhomogeneous conductors: Comparison of experiment and simulation / J. Hu, M. M. Parish, T. F. Rosenbaum // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75, № 21. – P. 214203 (1–10).
2. Control of graphene adhesion to substrate during transfer through liquid / V. A. Andryushchenko [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2024. – V. 395, № 1. – P. 123827.
3. Raman spectra of epitaxial graphene on SiC and of epitaxial graphene transferred to SiO₂ / D. S. Lee [et al.] // Nano letters. – 2008. – Vol. 8. – №. 12. – P. 4320–4325.
4. Parish, M. Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors / M. Parish, P. Littlewood // Nature. – 2003. – Vol. 426. – P. 162-165.
5. Linear magnetoresistance in mosaic-like bilayer graphene / F. Kisslinger [et al.] // Nature Phys. – 2015. – Vol. 11. – P. 650–653.
6. Unconventional large linear magnetoresistance in Cu_{2-x}Te / A. A. Sirusi [et al.] // AIP Adv. – 2018. – Vol. 8, №.5. – P. 4320-4325 (1-5).
7. Mobility controlled linear magnetoresistance with 3D anisotropy in a layered graphene pallet / Q. Zhang [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2016. – Vol. 49, №.42 – P. 425005 (1–9).
8. Weak localization and electron-electron interaction in percolating Nickel films / M. Aprili [et al.] // Solid State Comm. – 1997. – Vol. 102, № 1 – P. 41–46.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДВУХЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЕ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ХАТТРИ-ФОКА

Е. А. Левчук

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: liauchuk.alena@gmail.com*

Проведен расчет двухэлектронных состояний в системе пары доноров и электрически индуцированных квантовых точек, находящихся под действием внешнего однородного магнитного поля, с помощью метода Хаттри-Фока на основе вариационного метода. Рассматривались различные вариационные пробные функции для учета обменного взаимодействия. На основе сравнения с асимптотическим приближением для обменной энергии пары доноров, установлен оптимальный вид пробных функций, учитывающих влияние обменного взаимодействия. Получены зависимости обменной энергии электрически индуцированных квантовых точек от величины магнитного поля. Показано влияние фазового множителя для учета влияния магнитного поля на обменную энергию пары электрически индуцированных квантовых точек.

Ключевые слова: электрически индуцированная квантовая точка; обменная энергия; магнитное поле; метод Хаттри-Фока; вариационный метод.

NUMERICAL MODELING OF EXCHANGE INTERACTION IN TWO-ELECTRON SYSTEM USING THE HARTREE-FOCK METHOD

E. A. Levchuk

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

Corresponding author: E.A. Levchuk (liauchuk.alena@gmail.com)

Numerical calculation of two-electron states in system of two donors and electrically defined quantum dots under external uniform magnetic field is carried out using the Hartree-Fock method based on the variational method. Different variational trial functions for taking into account the exchange interaction have been considered. Based on comparison with the asymptotic approximation for the exchange energy of a donor pair, the optimal form of trial functions has been found. Dependences of the exchange energy of electrically induced quantum dots on magnetic field value have been obtained. The effect of phase factor for considering the magnetic field effect on the exchange energy of two electrically defined quantum dots has been shown.

Key words: electrically defined quantum dot; exchange energy; magnetic field; Hartree-Fock method; variational method.

ВВЕДЕНИЕ

Многие предполагаемые реализации твердотельного квантового компьютера требуют взаимодействия нескольких электронов соседних доноров или квантовых точек (КТ) для осуществления однокубитных и двухкубитных операций [1–2]. Ключевой характеристикой при этом является обменное взаимодействие двух электронов, связанных с парой доноров или квантовых точек. Управление обменной энергией может осуществляться с помощью внешнего магнитного поля [3–4]. Отдельной проблемой при изучении таких систем является выбор приближенного метода для решения многочастичного стационарного уравнения Шредингера. Наиболее простыми для использования являются методы Хайтлера-Лондона и Хунда-Мулликена [4–5], которые, однако, демонстрируют плохую сходимость при малых расстояниях между донорными центрами или квантовыми точками [5]. В данной работе используется метод Хартри-Фока и исследуется влияние пробных функций на точность расчета обменной энергии.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим систему из двух электронов, находящихся в поле затворов A_1 и A_2 с центрами в точках $(R, 0, 0)$ и $(-R, 0, 0)$, формирующих электрически индуцированные квантовые точки, и двух донорных центров, расположенных в точках $(R, 0, z_0)$ и $(-R, 0, z_0)$ (рис. 1). Электроны находятся в области $z > 0$, заполненной полупроводником. На плоскости $z = 0$ находится бесконечно высокий потенциальный барьер (слой диэлектрика), препятствующий проникновению электронов в область $z < 0$. На электроны действует однородное магнитное поле, направленное перпендикулярно плоскости $z = 0$.

Обменную энергию можно рассчитать как половину разности энергий триплетного и синглетного состояний, полученных при решении двухчастичной задачи для стационарного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (1)$$

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{H}^{(1)}(\vec{r}_1) + \hat{H}^{(1)}(\vec{r}_2) + \frac{2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad \hat{H}^{(1)}(\vec{r}) = T + \hat{V}_{D_1} + \hat{V}_{D_2}, \quad (2)$$

где T – одночастичный оператор кинетической энергии, $\hat{V}_{D_i}$ – потенциалы квантовых точек или доноров, определяемые выражениями

$$\hat{V}_{D_i} = -\frac{2\Phi_0}{\pi} \arctg\left(\frac{d}{2\sqrt{r^2 + (r^4 + d^2 z^2)^{1/2}}}\right), \quad r^2 = (x \pm R/2)^2 + y^2 + z^2 - \frac{d^2}{4}, \quad i = 1, 2, \quad (3)$$

где d – диаметр затвора, и

$$\hat{V}_{D_i} = -\frac{2}{\sqrt{(x \pm R/2)^2 + y^2 + (z - z_0)^2}}, \quad i = 1, 2, \quad (4)$$

соответственно.

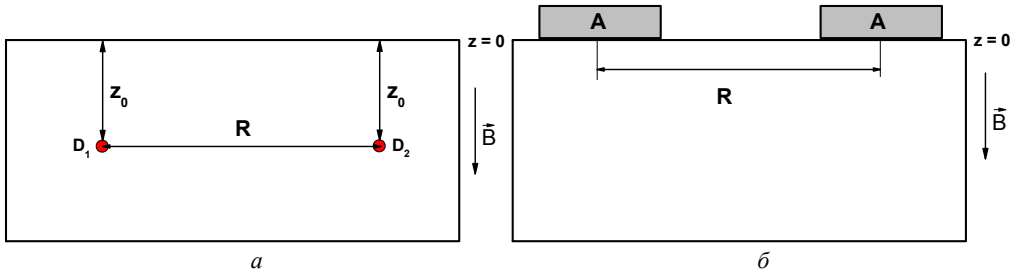


Рис. 1. Схемы изображения: а – пары доноров; б – пары электрически индуцированных квантовых точек вблизи поверхности полупроводника

Для решения задачи (1)–(4) использовался метод Хартри-Фока. Для вычисления обменных интегралов решалась задача для уравнения Пуассона, которая сводилась к двумерной задаче для уравнения Гельмгольца с помощью преобразования Фурье, а затем решалась методом конечных элементов. При решении уравнения Шредингера использовался вариационный метод с пробными функциями в виде комбинаций гауссиан и полиномов, аналогичные использованным в [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из проблем, возникающей при расчетах, является выбор пробных функций для решения уравнения Шредингера. Для описания волновой функции вблизи затворов (доноров) использовались пробные функции для одноэлектронной задачи, которые представляют собой комбинацию гауссиан и полиномов. Для учета обменной части рассматривались пробные функции различного вида. Во-первых, функции, аналогичные функциям для одночастичной задачи, но с центром, расположенным между доноров или квантовых точек (φ_i и χ_i , соответственно):

$$\varphi_i(x, y, z) = \exp(-\alpha_i x^2 - \beta_i y^2 - \gamma_i (z - z_0)^2), \quad \chi_i(x, y, z) = z \exp(-\alpha_i x^2 - \beta_i y^2 - \gamma_i z^2), \quad (5)$$

где $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ – параметры, равные аналогичным параметрам для одноэлектронных базисных функций. Во-вторых, рассматривались функции вида

$$\chi\varphi(x, y, z), \quad (6)$$

где $\varphi(x, y, z)$ – одноэлектронные базисные функции. Для сравнения качества пробных функций использовалось приближенное асимптотическое выражение [7] для обменной энергии пары доноров: $J \approx 1.64R^{5/2} \exp(-2R)$. При сравнении влияния функций (5) и (6) рассматривались $N = 4$ набора параметров $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ для одночастичных базисных функций и $N = 5$ таких параметров. Для расстояний между донорами $R = 8a^*$ для $N = 4$ погрешность в обменной энергии составила $\sim 40\%$, при $N = 5 - \sim 20\%$. Такая разница в обменной энергии существенно больше разницы между энергиями основного состояния одноэлектронной задачи, вычисленными с помощью аналогичных пробных функций. Также расчеты показали, что использование функций (6) позволяет уменьшить погрешность.

Еще одним вопросом, возникающим при выборе пробных функций, является необходимость учета влияния магнитного поля. При расчете состояний нескольких частиц во внешнем магнитном поле нужно учитывать магнитный потенциал, для чего вводят фазовый множитель $\exp(\pm i\gamma R\mu/8)$ [8], где μ – безразмерное значение магнитного поля. Влияние такого фазового множителя на результаты расчетов приведено на рис. 2. Так как обменная энергия значительно зависит от расстояния между квантовыми точками и донорами, то обменная энергия нормировалась на значение обменной энергии при нулевом магнитном поле $J(0)$. Как видно из рисунка, наличие фазового множителя не только существенно уменьшает значение обменной энергии, но и качественно изменяет характер зависимости.

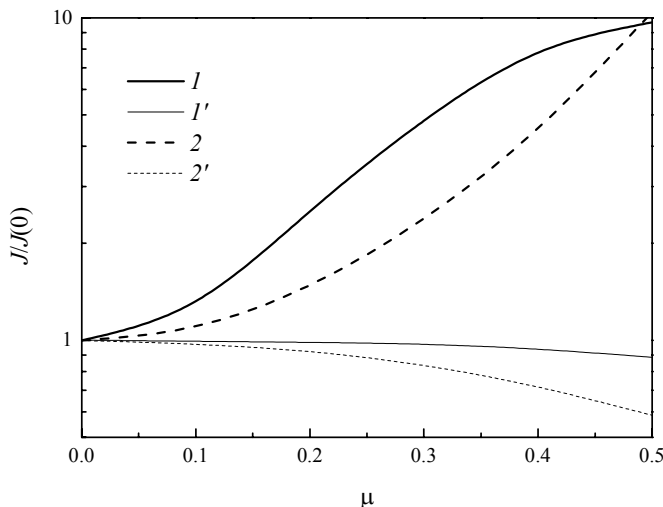


Рис. 2. Обменная энергия пары электрически индуцированных КТ в зависимости от магнитного поля; $1, 1' - R = 10a^*$; $2, 2' - R = 6a^*$; для кривых $1, 2$ использовались пробные функции без фазового множителя, $1', 2'$ – пробные функции с фазовым множителем

характер зависимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе проведен расчет обменной энергии пары доноров и электрически индуцированных квантовых точек с помощью метода Хатри-Фока на основе вариационного метода. В результате сравнения различных пробных функций установлен оптимальный вид функций, учитывающих влияние обменного взаимодействия и магнитного поля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Usman, M. Recent progress in atomistic modelling and simulations of donor spin qubits in silicon / M. Usman // Computational Materials Science. – 2021. – Vol. 193. – P. 110280.
2. Semiconductor spin qubits / G. Burkard [et al.] // Reviews of Modern Physics. – 2023. – Vol. 95, № 2. – P. 025003.
3. Baruffa, F. Spin-orbit coupling and anisotropic exchange in two-electron double quantum dots / F. Baruffa, P. Stano, J. Fabian // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2010. – Vol. 82, № 4. – P. 045311.
4. Exchange coupling in silicon quantum dots: Theoretical considerations for quantum computation / Q. Li [et al.] // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 81, № 8. – P. 085313.
5. Calderon, M.J. Exchange coupling in semiconductor nanostructures: Validity and limitations of the Heitler-London approach / M.J. Calderon, B. Koiller, S. Das Sarma // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2006. – Vol. 74, № 4. – P. 045310.
6. Gate-induced ionization of single dopant atoms / G.D.J. Smit [et al.] // Physical Review B. – 2003. – Vol. 68. – P. 193302.
7. 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.
8. 3D two-electron double quantum dot: Comparison between the behaviour of some physical quantities under two different confinement potentials in the presence of a magnetic field / A.M. Maniero [et al.] // Physica B: Condensed Matter. – 2023. – Vol. 657. – P. 414818.

КРЕМНИЕВЫЙ ТЕРМООПТИЧЕСКИЙ ИНТЕРФЕРОМЕТР ПО СХЕМЕ МАХА-ЦЕНДЕРА: КОНСТРУКЦИЯ И ДИЗАЙН УСТРОЙСТВА

Г. А. Лемешевская¹, А. А. Скрылев¹, А. В. Нежданов¹, К. В. Сидоренко¹,
А. И. Бобров¹, Д. Е. Николичев¹

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского Россия,
603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
e-mail: lemeshevskaya@unn.ru*

Создана математическая модель термооптического интерферометра Маха-Цендера, выполненного по технологии «кремний на изоляторе». Модель позволяет прогнозировать распределение тепла в субмикронной структуре при её нагреве, а также связанное с этим изменение оптических характеристик исследуемой микросистемы. Проведено сравнение расчетных результатов с экспериментальными данными. Результаты анализа позволили найти калибровочный коэффициент для математической модели, с использованием которых возможно достоверно прогнозировать поведение схожих планарных оптических систем, работающих на термооптическом эффекте. При этом в расчётах могут варьироваться параметры активной области: её материал, форма и топология.

Ключевые слова: кремниевая фотоника; термооптический эффект; интерферометр Маха-Цендера; кремний на изоляторе.

SILICON THERMO-OPTICAL INTERFEROMETER BASED ON THE MACH-ZEHNDER SCHEME: CONSTRUCTION AND DESIGN OF THE DEVICE

G. A. Lemeshevskaya¹, A. A. Skrylev¹, A. V. Nezhdanov¹, K. V. Sidorenko¹,
A. I. Bobrov¹, D. E. Nikolichev¹

National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod
Corresponding author: G. A. Lemeshevskaya (lemeshevskaya@unn.ru)

A mathematical model of a Mach-Zehnder thermo-optical interferometer made using the silicon-on-insulator technology has been developed. The model allows one to predict the heat distribution in a submicron structure during its heating, as well as the associated change in the optical characteristics of the microsystem under study. The calculated results have been compared with the experimental data. The results of the analysis allowed us to find a calibration coefficient for a mathematical model, using which it is possible to reliably predict the behavior of similar planar optical systems operating on the thermo-optical effect. In this case, the parameters of the active region can vary in the calculations: its material, shape and topology..

Key words: silicon photonics; thermo-optic effect; Mach-Zehnder interferometer; silicon on insulator.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интегральная фотоника является одним из быстро развивающихся направлений науки. В отличие от электроники передача информационного сигнала в фотонных интегральных схемах (ФИС) осуществляется не электронами, а с помощью фотонов, что, как ожидается, обеспечит повышение быстродействия вычислительных устройств [1]. Наиболее перспективной платформой для проведения исследований в соответствующем направлении является система «кремний на изоляторе». Использование кремния в качестве активной оптической среды позволяет упростить организацию производства ФИС за счет использования стандартной материально технической базы предприятий микроэлектронной промышленности. К преимуществам кремниевой фотоники также следует отнести возможность интеграции на одном микрочипе большого количества фотонных пассивных и активных компонентов, таких как оптические приемники, усилители, модуляторы и многое другое [2, 3].

Одним из основных компонентов в фотонных устройствах является планарный интерферометр по схеме Маха-Цендера [4]. Его конструкция представляет собой систему оптических волноводов, в которой один волновод делится на два независимых плеча, которые, в свою очередь, на некотором расстоянии снова объединяются в один волновод. Модуляция света осуществляется за счет изменения показателя преломления оптически-активной среды в одном из плеч относительно другого. Если разница в набеге фазы лазерного излучения в плечах интерферометра стремится к нулю, то система находится в «открытом» состоянии, при этом на выходе регистрируется максимум интенсивности. В противном случае имеет место снижение выходного сигнала, вплоть до его полного гашения, когда лазерное излучение приходит к

точке слияния плечей интерферометра в противофазе – в этом случае имеет место «закрытое» состояние.

Тепловое воздействие позволяет управлять показателем преломления кремниевых планарных оптических волноводов, и, как следствие, осуществлять модуляцию лазерного излучения [5]. При этом для оптимизации конструкции интерферометра с целью повышения её функциональных характеристик, а также для снижения рисков при производстве ФИС необходимо создание достоверной математической модели, прогнозирующей характеристики субмикронных структур при их нагреве.

В работе представлены результаты разработки и верификации математической модели интерферометра Маха-Цендера на основе системы «кремний на изоляторе» с термооптическим элементом в качестве фазовращателя.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для создания математической модели использовался программный пакет COMSOL Multyphysics® в совокупности с набором встроенных модулей для расчёта теплопередачи и процессов протекания электрических токов. В рамках используемых модулей решаются упрощенное уравнение теплопроводности (1) и закон Ома в дифференциальной форме (2).

$$\nabla \cdot (-k \nabla T) = Q, \quad (1)$$

где k – коэффициент теплопроводности [Вт/м·К], T – температура [К], Q – источники тепла [Вт/м³].

$$J = \sigma E, \quad (2)$$

где J – плотность тока [А/м²], σ – электропроводность [См/м], E – электрическое поле [В/м].

Модель представляет собой кремниевую подложку толщиной 400 мкм с нанесенным сверху тонким слоем SiO₂ толщиной 6,5 мкм, внутри которого расположены два волноводных плеча интерферометра Маха-Цендера из кремния. Для реализации термооптического эффекта над одним из волноводов располагается нагревательный элемент из TiN, температура которого изменяется вследствие протекания через него электрического тока.

В математической модели для нахождения наилучшей топологии интерферометра Маха-Цендера варьировались геометрические параметры волноводов и нагревателя. После этого анализировались данные о температурном градиенте. Результаты работы одной из моделей представлены на рисунке 1, где отмечены отдельные значения

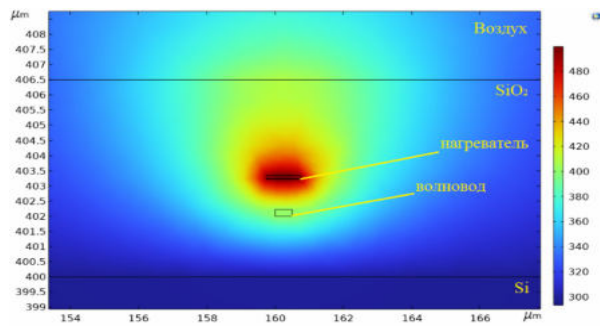


Рис. 1. Пример распределения тепла внутри структуры по результатам моделирования

температур волновода и нагревательного элемента. Дополнительно рассчитывались вольтамперные характеристики.

Для верификации и калибровки математической модели были созданы прототипы планарных кремниевых модуляторов Маха-Цендера с термооптическим элементом. При этом использовалось плазмохимическое осаждение для формирования тонких плёнок, а также проекционная фотолито-

графия совместно с плазмохимическим травлением для получения топологического рисунка. Изготовление структур производилось на материально-технической базе Филиала РФЯЦ-ВНИИЭФ НИИИС им. Ю. Е. Седакова. Измерение параметров модулятора было осуществлено через введение в него оптического излучения с длиной волны 1,55 мкм и подачу на контакты нагревательного элемента напряжения с лабораторного блока питания в диапазоне от 0 до 10 В. При этом регистрировалась мощность оптического излучения на выходе из интерферометра в зависимости от электрического воздействия на нагреватель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературных данных известно, что разность фаз имеет двойную температурную зависимость [6]:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{2\pi L}{\lambda} \left(\frac{\partial n_{Si}}{\partial T} + \alpha n_{Si} \right), \quad (3)$$

где $\partial \varphi$ – разность фаз, T – температура, n_{Si} – показатель преломления кремния, λ – длина волны оптического излучения, L – длина отрезка кремния, в котором распространяется электромагнитная волна, $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ – коэффициент теплового расширения в кремнии.

При этом также известна температурная зависимость показателя кремния [7]:

$$n_{Si}(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + (d + e \cdot T + f \cdot T^2) \cdot \lambda^h, \quad (4)$$

где T – температура [°C], λ – длина волны оптического излучения [мкм], $a = 3,413$, $b = 1,872 \cdot 10^{-4}$, $c = 4,635 \cdot 10^{-8}$, $d = 0,1635$, $e = 2,4 \cdot 10^{-5}$, $f = 1,398 \cdot 10^{-7}$, $h = -2,33$.

Используя зависимости (3) – (4) и полученные в результате моделирования значения температур волноводов, можно рассчитать выходную интенсивность интерферометра для проведения сравнительного анализа с экспериментальными данными. Аналогично, используя зависимости (3) – (4) и полученные экспериментальные данные о выходной интенсивности, можно решить обратную задачу, рассчитав температуру волноводов для проведения сравнительного анализа с теоретически рассчитанными. Полученные графики зависимостей представлены на рис. 2.

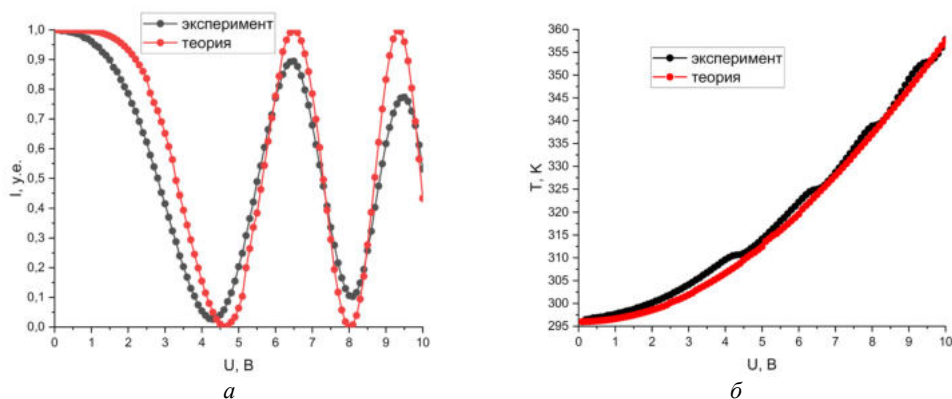


Рис. 2. а – Изменение выходной интенсивности интерферометра в зависимости от подаваемого на контакты нагревательного элемента напряжения; б – изменение температуры волновода в зависимости от подаваемого на контакты нагревательного элемента напряжения

В результате проведения сравнительного анализа зависимостей определено, что нагрев тестовой структуры происходит медленнее по сравнению с расчётными значениями в 1,75 раз. Это может быть связано с рядом причин, к которым можно отнести наличие паразитного сопротивления на контактах, возникновение потенциального барьера на границе контактов металл-металл, привнесение паразитных химических примесей в TiN-нагреватель и пр. Таким образом, результатом калибровки является определение температурного коэффициента, связывающего математическую модель с экспериментальными результатами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создана модель интерферометра по схеме Маха-Цендера с термооптическим элементом, используемым для реализации фазового смещения. На основе данных моделирования спроектирован и изготовлен экспериментальный образец соответствующей приборной структуры. В результате сравнительного анализа произведена верификация математической модели, а также определен калибровочный температурный коэффициент для повышения точности последующих расчетов.

В части математического моделирования работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FSWR-2022-0007. В части эксперимента исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 1 «Национальный центр исследования архитектур суперкомпьютеров. Этап 2023–2025».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Белоус А.И., Красников Г.Я., Солодуха В.А. Основы проектирования субмикронных систем. - М.: Техносфера, 2020.
2. Doerr CR Silicon photonic integration in telecommunications. Front. Phys. 3:37. doi: 10.3389/fphy.2015.00037.
3. Maxime Jacques, Alireza Samani, Eslam El-Fiky, David Patel, Zhenping Xing, and David V. Plant. Optimization of thermo-optic phase-shifter design and mitigation of thermal crosstalk on the SOI platform // Opt. Express 27, 10456–10471 (2019).
4. George Giamougiannis, Apostolos Tsakyridis, Miltiadis Moralis-Pegios, Christos Pappas, Manos Kirtas, Nikolaos Passalis, David Lazovsky, Anastasios Tefas and Nikos Pleros. Analog nanophotonic computing going practical: silicon photonic deep learning engines for tiled optical matrix multiplication with dynamic precision // Nanophotonics. - 2022. - №12(5). - pp. 963–973.
5. Магунов Н.В. Лазерная термометрия твердых тел. - М.: Физматлит, 2001.
6. G. Cocorullo, F. G. Della Corte and I. Rendina Temperature dependence of the thermo-optic coefficient in crystalline silicon between room temperature and 550 K at the wavelength of 1523 nm // Applied physics letters. - 1999. - №74. - P. 3338.
7. Магунов А.Н., Лукин О.В. Оптические методы измерения температуры полупроводниковых кристаллов в диапазоне 300 - 800 К (обзор) // Микроэлектроника. - 1996. - №2. - С. 97–111.

ВАХ СТРУКТУР $\text{Al/SiO}_2\text{<InSb>/Si/Al}$: ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА

В. Ю. Леоненко^{1,2}, А. К. Федотов¹, И. Е. Тыщенко³, Ю. А. Федотова¹

¹⁾ Научно-исследовательское учреждение "Институт ядерных проблем" Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, 9, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: akf1942@gmail.com

²⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: vs.4550817@gmail.com

³⁾ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, просп. Лаврентьева, 13,
Новосибирск, Россия, e-mail: tys@isp.nsc.ru

Изучена зависимость плотности тока J от электрического поля смещения E и температуры T в структурах $\text{Al/Si/SiO}_2\text{<InSb>/Al}$ до и после отжига при температурах 800 and 1100 °C, в слой SiO_2 которых были имплантированы ионы Sb^+ and In^+ . Показано, что при $0 < E < 6.7 \times 10^7$ В/м и $2 < T < 300$ К кривые $J(E, T)$ для всех образцов подчиняются омическому закону. В целом при $T < 40$ К кривые $J(E, T)$ описываются моделью токов, ограниченных объемным зарядом (ТООЗ) Мотта-Герни, которая учитывает наличие моноэнергетических ловушек в середине запрещенной зоны SiO_2 слоя. При $T > 40$ К поведение кривых $J(E, T)$ соответствует модели ТООЗ Марка-Хельфриха, учитывающей перезарядку состояний ловушек в экспоненциальных «хвостах» локализованных состояний в разрешенных зонах SiO_2 . Полученные результаты обсуждаются с точки зрения перемещения уровня Ферми по локализованным состояниям в энергетических зонах слоя $\text{SiO}_2\text{<InSb>}$ под действием температуры, поля и эволюции дефектов структуры вследствие отжига.

Ключевые слова: структуры металл-диэлектрик-полупроводник; технология кремний-на-изоляторе; слои SiO_2 ; нанокристаллы InSb ; токи, ограниченные объемным зарядом.

I-V CHARACTERISTICS IN $\text{Al/SiO}_2\text{<InSb>/Si/Al}$ STRUCTURES: EVOLUTION OF DEFECTS DUE TO ANNEALING

V. Yu. Leonenko^{1,2}, A. K. Fedotov¹, I. E. Tyschenko³, J. A. Fedotova¹

¹⁾ Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 220006 Minsk,
Bobruiskaya str. 11, Belarus

²⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

³⁾ A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Lavrentyev av. 13, 630090 Novosibirsk, Russia
Corresponding author: V. Yu. Leonenko (vs.4550817@gmail.com)

The dependences of the current density J on the bias electric field E and temperature T in the $\text{Al/Si/SiO}_2\text{<InSb>/Al}$ structures after implantation of Sb^+ and In^+ ions into the SiO_2 layer have been studied before and after post-implantation annealing at 800 and 1100 °C. It was shown that at $0 < E < 6.7 \times 10^7$ V/m and $2 < T < 300$ K, the $J(E, T)$ curves for all the samples obey the ohmic law. In general, at $T < 40$ K, the $J(E, T)$ curves are described by the Mott-Gurney space charge-limited current (SCLC) model, which considers the presence of

monoenergetic traps in the mid-band gap of the SiO_2 layer. At $T > 40$ K, the behavior of the $J(E, T)$ curves corresponds to the Mark-Helfrich SCLC model considering the trap states recharging in the exponential “tails” of localized states of SiO_2 allowed bands. The results obtained are discussed from the perspective of the Fermi level shift over localized states in the $\text{SiO}_2 < \text{InSb} >$ layer energy bands under subsection of temperature, field, and the evolution of structural defects due to annealing.

Key words: metal-insulator-semiconductor structures; silicon-on-insulator technology; SiO_2 layers; InSb nanocrystals; space charge-limited current.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений развития кремниевой электроники является создание гибридных структур путем внедрения в кремний или SiO_2 кластеров разных веществ. В этом смысле, получение структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) со слоем SiO_2 , содержащим полученные ионно-лучевым синтезом нанокристаллы (НК) InSb, представляет интерес для современной электроники и оптоэлектроники. Имплантация ионов In^+ и Sb^+ в слой SiO_2 сопровождается возникновением большого количества точечных дефектов (ионы примесей, междоузельные атомы и вакансии). Постимплантационный отжиг должен приводить к зарождению фазы InSb, в процессе которого могут также формироваться разного рода дефектные комплексы (например, на основе кислородных вакансий) [1]. Как НК InSb, так и дефекты могут обеспечивать донорные и акцепторные уровни энергии в запрещенной зоне SiO_2 , а также приводить к поляризации оксида кремния, изменяя механизмы проводимости в слоях SiO_2 [2–4] и диэлектрические характеристики затвора МДП-устройств.

В данной работе феноменологически изучено влияние эволюции дефектов структуры под действием имплантации и отжига на вольтамперные характеристики (ВАХ) структур Al/Si/ $\text{SiO}_2 < \text{InSb} >$ /Al, в слое SiO_2 которых формируются НК InSb различного размера и распределения, полученные ионно-лучевым синтезом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Изучаемые в работе МДП-структуры типа Al/Si/ $\text{SiO}_2 < \text{InSb} >$ /Al были изготовлены методом DeleCut [5]. В термически выращенные на подложках моно-Si *p*-типа слой SiO_2 толщиной 280 нм имплантировались ионы Sb^+ и In^+ с энергией 200 кэВ и дозами $8.0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. На имплантированный оксид методом водородного переноса был перенесен покрывающий слой Si с целью предотвращения испарения In. Постимплантационный отжиг структур проводился при температурах $T_a = 800$ и 1100°C в течение 30 минут в парах N_2 . В результате в захороненном слое SiO_2 формировались НК InSb, структура и геометрические параметры которых зависели от T_a [5, 6]. После удаления покрывающего слоя Si в кипящем водном растворе NH_3 на изготовленных структурах изучались поперечные ВАХ в диапазоне электрических полей от $-7 \cdot 10^7$ до $7 \cdot 10^7$ В/м при температурах 2 – 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены измеренные при $3 < T < 40$ К прямые ветви зависимостей плотности тока J от величины электрического поля E до и после отжига при $T = T_a$. Из рисунка видны две области электрических полей, в которых линейные части $\lg J / (\lg E)$ имеют различные наклоны: омические в области $E < 1 \cdot 10^7$ В/м во всем интервале $2 < T < 300$ К и более крутые при $E > 1 \cdot 10^7$ В/м, и величина E перехода от омического к неомическому закону зависит от T_a . В работе [3] было показано, что

при $T < 40$ К высокополевой вклад в $J(E)$ имеет квадратичный вид, что соответствует модели Мотта-Герни для ТООЗ с учетом моноэнергетических локализованных состояний:

$$J(E) = ne\mu E + \frac{9}{8} \kappa \kappa_0 m \Theta \frac{E^2}{d}, \quad (1)$$

где Θ – отношение свободных носителей заряда (НЗ) к полному их числу, n и μ – концентрация и подвижность равновесных свободных НЗ, соответственно, e – заряд электрона, κ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума, κ – диэлектрическая проницаемость изолятора, d – толщина слоя диэлектрика.

При температурах выше 40 К (рис. 2) тангенс угла наклона линейных участков зависимостей $\lg J(\lg E)$ в полях $E > 2 \times 10^7$ В/м существенно превышает 2, иногда достигая 12 (рис. 3а). Последнее было приписано в [7] наличию ловушек для подвижных НЗ с экспоненциальным распределением их плотности состояний по энергии, что описывается моделью ТООЗ Марка-Хельффриха:

$$J(E) = e\mu N_C \left[\frac{\kappa \kappa_0 m}{eN_t(m+1)} \right] \left[\frac{2m+1}{m+1} \right] \frac{E^m}{d^{2m}}, \quad (2)$$

где показатель степени $m = (k_B T_t / k_B T) = (T_t / T)$ определяется шириной $\varepsilon_{ch} = k_B T_t$ области занятых экспоненциальных ловушек, нормированной на тепловую энергии решетки $k_B T$, N_C – эффективная плотность состояний в разрешенной зоне, а N_t – концентрация ловушек в «хвосте» разрешенных зон. Область ε_{ch} представлена на рис. 3, б заштрихованной областью.

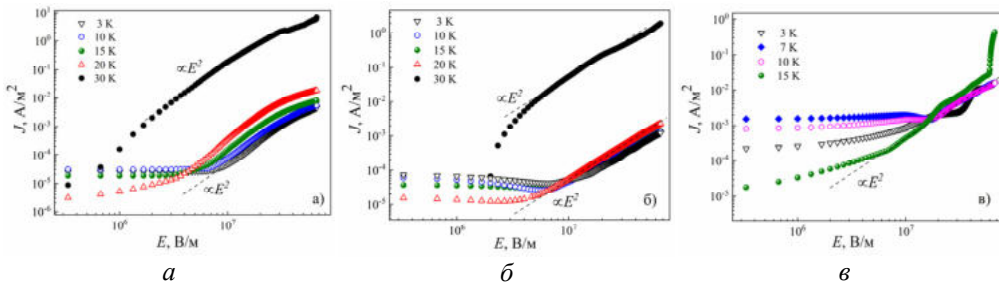


Рис. 1. Прямая ветвь зависимости плотности тока J от электрического поля E , измеренной при температурах 3–15 К для образцов: а – неотожженных; б – отожженных при 800 °С; в – отожженных при 1100 °С

Из рисунка 3, а следует, что при низких температурах $1/k_B T \approx 70$ эВ⁻¹ ($T < 150$ К) показатель m достигает насыщения независимо от типа образцов и направления поля. Лишь при температурах выше 150 К диапазон энергий ε_{ch} ловушек, занимаемых электронами, становится зависимым от температуры. При увеличении T_a возрастают значения m , и их разброс для прямой и обратной ветви растет, а значение E , после которого m начинает превышать 2, уменьшается с увеличением T_a (пунктирные линии на рис. 2). Первое означает уширение энергетического интервала занятых локализованных состояний с ростом температуры отжига имплантированных слоев SiO₂. Ход зависимости $m(T)$ на рис. 3, а для всех исследуемых образцов указывает на сдвиг

уровня Ферми к краю «хвоста» локализованных состояний на рис. 3, б с повышением температуры. Такое поведение $\varepsilon_F(T)$ можно объяснить наличием двух типов НЗ, инжектированных в неупорядоченный слой SiO_2 , содержащий дефекты и НК InSb: дырок из подложки Si p -типа и электронов из Al контактов.

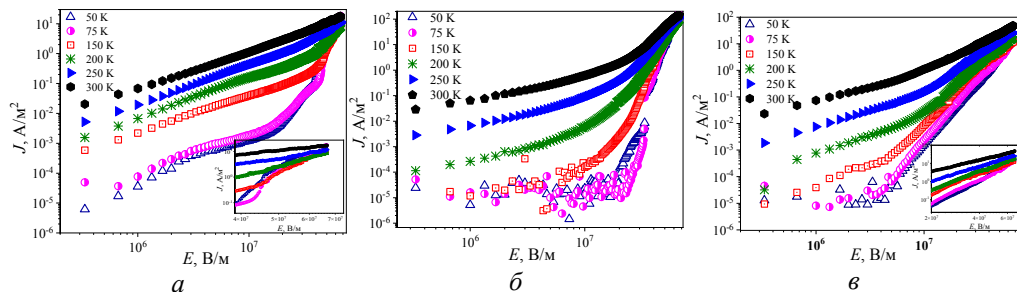


Рис. 2. Обратные J - E характеристики, измеренные при температурах 50–300 К: а – для неотожженных образцов; б – образцов, отожженных при 800 °С; в – образцов, отожженных при 1100 °С.

На вставках показаны соответствующие кривые J - E в полях $E > 2 \times 10^7$ В/м

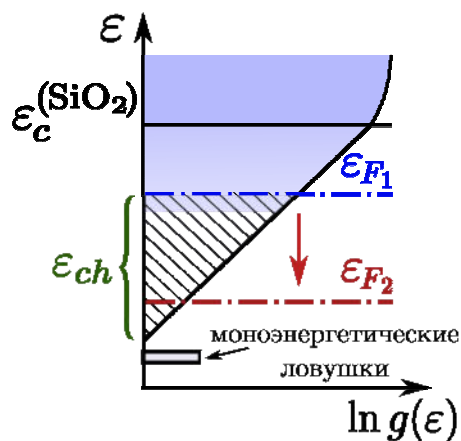
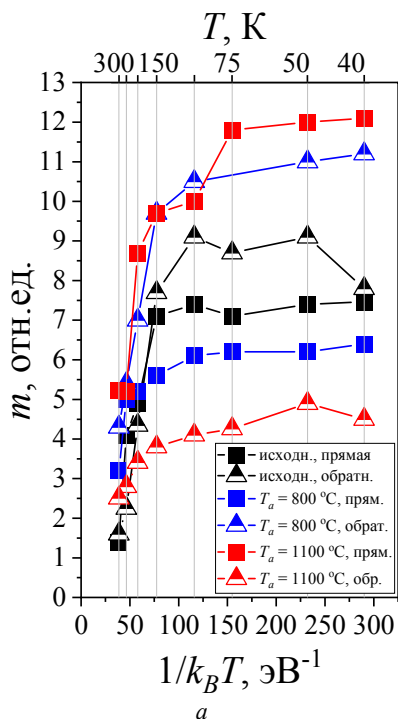


Рис. 3. Температурная зависимость $m = (k_B T_i / k_B T) = (T_i / T)$ (а) в формуле (2) и схематическое изображение распределения моноэнергетических и экспоненциальных локализованных состояний в слое SiO_2 (б), где $\varepsilon_c^{(\text{SiO}_2)}$ – край подвижности C -зоны SiO_2 , ε_{F1} и ε_{F2} – положения уровня Ферми при 40 К $< T < 150$ К и 150 К $< T < 300$ К соответственно

Следующая из описанных выше зависимостей $J(E, T)$ и представленная на рис. 4 эволюция структуры дефектов под действием имплантации SiO_2 и отжига структур $\text{Me/Si/SiO}_2/\text{Me}$, влияющая на механизмы ТООЗ, феноменологически (качественно) может быть описана следующим образом:

1. В середине запрещенной зоны исходной (до имплантации) структуры в слое SiO_2 присутствуют только энергетические уровни, соответствующие собственным дефектам оксида, в виде моно-энергетических ловушек в центре запрещенной зоны и на интерфейсах Me/SiO_2 и Si/SiO_2 , а также небольшого их количества в «хвостах» локализованных состояний, которые обусловлены неидеальностью его структуры (рис. 4, а).

2. В неотожженном образце «хвосты» локализованных состояний на краях разрешенных V - и C -зон SiO_2 уширяются за счет индуцированных имплантацией In^+ и Sb^+ точечных дефектов (рис. 4, б).

3. После среднетемпературного постимплантационного отжига ($T_a = 800^\circ\text{C}$) плотность и ширина распределения локализованных состояний в экспоненциальных «хвостах» уменьшается за счет отжига точечных дефектов и образования мелких НК InSb диаметром ≈ 5 нм [8], которое сопровождается возникновением дополнительных пиков вблизи центра запрещенной зоны в связи с малой шириной запрещенной зоны InSb (рис. 4, в).

4. Высокотемпературный постимплантационный отжиг ($T_a = 1100^\circ\text{C}$) приводит к упорядочиванию кристаллической решетки SiO_2 и исчезновению большинства точечных дефектов в запрещенной зоне, что приводит к дальнейшему сужению области «хвостов» локализованных состояний (рис. 4, г), и к возникновению бимодального распределения НК InSb по размерам [8] (и соответственно, по энергиям уровней в запрещенной зоне).

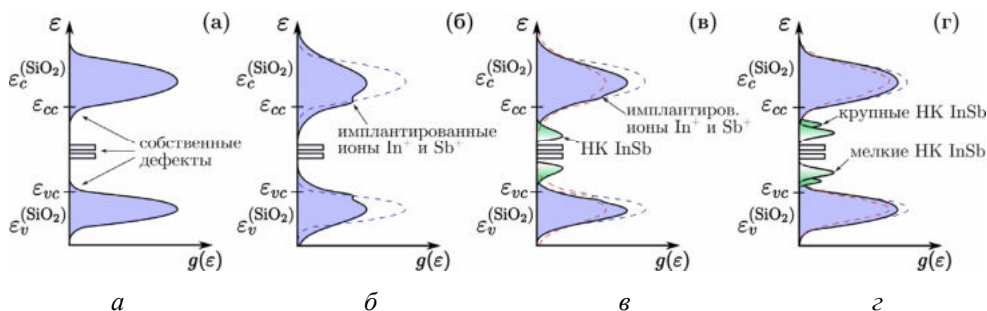


Рис. 4. Схематическое изображение распределения плотности числа состояний по энергии в слое SiO_2 : а – до имплантации; б – после имплантации; в – после отжига при $T_a = 800^\circ\text{C}$; г – после отжига при 1100°C ; ε_{vc} и ε_{cc} – края подвижности валентной зоны и зоны проводимости, соответственно

Нами предполагается, что влияние сильного электрического поля на встречный дрейф инжектированных электронов и дырок приводит к перезарядке (нейтрализации) как моноэнергетических ловушек в центре запрещенной зоны, так и экспоненциальных ловушек в «хвосте» разрешенной зоны. Это приводит к уменьшению концентрации электронов с энергиями выше уровня Ферми, что и означает сдвиг $\varepsilon_F(T)$ к

концу «хвоста» локализованных состояний, сопровождающийся уменьшением показателя m ($\epsilon_{ch}/k_B T$) с повышением температуры, как показано на рис. 3, б.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена феноменологическая (качественная) схема плотности числа состояний в слое SiO_2 до и поле имплантации и отжига при 800 и 1100 °С, иллюстрирующая эволюцию системы дефектов, которая определяет особенности протекания токов, ограниченных объемным зарядом. Установлено, что с ростом температуры отжига имплантированных слоев SiO_2 увеличивается энергетическая ширина занятых носителями заряда ловушек в экспоненциальных «хвостах» локализованных состояний разрешенных V- и С-зон слоя SiO_2 . Предполагается, что в полях $E > 2 \times 10^7$ В/м встречный дрейф инжектированных электронов и дырок приводит к перезарядке (нейтрализации) моноэнергетических ловушек в центре запрещенной зоны и экспоненциальных ловушек в «хвосте» разрешенной зоны, что вызывает сдвиг уровня Ферми с увеличением температуры к концу «хвоста» локализованных состояний.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Gritsenko, V. Atomic and Electronic Structures of Traps in Silicon Oxide and Silicon Oxynitride / V. Gritsenko, H. Wong // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. – 2011. – Vol. 36, № 3. – P. 129–147.
2. Слабухо, В. Ю. Прыжковая проводимость в слоях SiO_2 , имплантированных ионами In^+ и Sb^+ / В. Ю. Слабухо, А. К. Федотов, Ю. А. Федотова // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ-2023) : матер. 15-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 26–29 сентября 2023 г. / редкол.: В. В. Углов (гл. ред.) [и др.]. – Минск : Изд. БГУ, 2023. – С. 436–438.
3. Механизм электронной проводимости пленок SiO_2 , имплантированных большими дозами ионов In^+ и Sb^+ / А. К. Федотов [и др.] // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ-2023) : материалы 15-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 26–29 сент. 2023 г. / редкол.: В. В. Углов (гл. ред.) [и др.]. – Минск : Изд. БГУ, 2023. – С. 314–316.
4. Dielectric properties of nanocomposite $(\text{Cu})_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$ produced by ion-beam sputtering / T. N. Koltunowicz [et al.] // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 652. – P. 444–449.
5. Ion-beam synthesis of InSb nanocrystals in the buried SiO_2 layer of a silicon-on-insulator structure / I. E. Tyschenko [et al.] // Semiconductors. – 2014. – Vol. 48, № 9. – P. 1196–1201.

ВЛИЯНИЕ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ МИКРОСТРУКТУР $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А. И. Мухаммад, П. И. Гайдук

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

Обнаружено нетривиальное влияние вертикальной геометрии на величину оптического поглощения в микроструктурах $p^+-\text{Si}/\text{SiO}_2/n^+-\text{Si}$. Установлено, что увеличение толщины подложки $p^+-\text{Si}$ приводит к расширению спектрального диапазона с интенсивностью поглощения выше 60 %. Показано, что увеличение высоты островкового слоя приводит к нелинейному росту поглощения в диапазоне 8–17 мкм с максимумом 98 % при высоте Si-островка 2000 нм. Толщина слоя SiO_2 влияет на спектр поглощения структур $p^+-\text{Si}/\text{SiO}_2/n^+-\text{Si}$ в диапазоне 10–20 мкм. Уменьшение толщины

менее 200 нм и увеличение более 700 нм приводит к падению величины поглощения ниже 70 % из-за взаимодействия плазмонных мод, возникающих на границах раздела Si^+/SiO_2 , а также вследствие интерференционных эффектов и переотражения соответственно.

Ключевые слова: плазмонные поглощения; фотодетекторы; многослойные структуры.

INFLUENCE OF VERTICAL GEOMETRY OF PERIODIC MICROSTRUCTURES $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ON THE ABSORPTION INTENSITY OF OPTICAL RADIATION

A. I. Mukhammad, P. I. Gaiduk

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

Corresponding author: A. I. Mukhammad (rct.muhammadAI@bsu.by)

A nontrivial effect of vertical geometry on the optical absorption value in $p^+/\text{Si}/\text{SiO}_2/n^+/\text{Si}$ microstructures has been discovered. It was found that increasing the thickness of the p^+ -Si substrate leads to an expansion of the spectral range with an absorption intensity above 60 %. It was shown that an increase in the island layer height leads to an increase in absorption in the range of 8–17 μm with a maximum of 98 % at a Si-island height of 2000 nm. The SiO_2 layer thickness affects the absorption spectrum of $p^+/\text{Si}/\text{SiO}_2/n^+/\text{Si}$ structures in the range of 10–20 μm . A decrease in the thickness of less than 200 nm and an increase of more than 700 nm leads to a drop in the absorption value below 70% due to the interaction of plasmon modes arising at the Si^+/SiO_2 interfaces and due to interference effects and re-reflection, respectively.

Key words: plasmonic absorption; photodetectors; multilayer structures.

ВВЕДЕНИЕ

Сильнолегированные полупроводниковые материалы обладают металлоподобными свойствами и, таким образом, могут быть использованы в плазмонных структурах [1]. Так высоколегированный кремний проявляет плазмонные свойства в инфракрасной области (ИК) [2]. Условия возбуждения плазмонных колебаний, а также степень локализации и усиления электромагнитного поля значительно зависят от диэлектрической проницаемости кремния, а значит и от уровня его легирования [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. Использование в ИК-фотодетекторах плазмонных структур может увеличить их чувствительность [3]. Для возникновения и поддержания в полупроводниковых структурах плазмонных колебаний поверхностный слой периодически структурируют, например, изготавливают его в виде массива островков [1, 3]. Излучение падает на структурированную поверхность плазмонной структуры и электрическое поле сильно локализуется между островками поверхностного слоя, что значительно увеличивает поперечное сечение поглощения фотонов [4]. Рассеяние на поверхностном слое при этом увеличивает оптические пути падающих фотонов, что также повышает эффективность поглощения [4]. Даже незначительное изменение вертикальной и горизонтальной геомет-

рий плазмонной структуры приводит к значительному изменению ее свойств и величины поглощения [1, 3]. В данной работе была исследована зависимость величины поглощения структур $p^+-\text{Si}/\text{SiO}_2/n^+-\text{Si}$ с островковым поверхностным слоем от толщин слоев кремния и диоксида кремния и островкового слоя.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На рисунке 1 приведена модель исследуемой структуры $p^+-\text{Si}/\text{SiO}_2/n^+-\text{Si}$ на кремниевой подложке, легированной акцепторной примесью до $N_a=3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, расположен сплошной диэлектрический слой диоксида кремния (SiO_2). Толщина кремниевой подложки варьировалась от 100 нм до 3000 нм. Толщина слоя SiO_2 – от 100 до 1200 нм. Поверхностный (островковый) слой структуры состоял из массива периодически расположенных островков кремния, легированного донорной примесью до $N_d=5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Высота островков варьировалась от 200 нм до 3000 нм, размер островков составлял 2 мкм, период их расположения – 4 мкм.

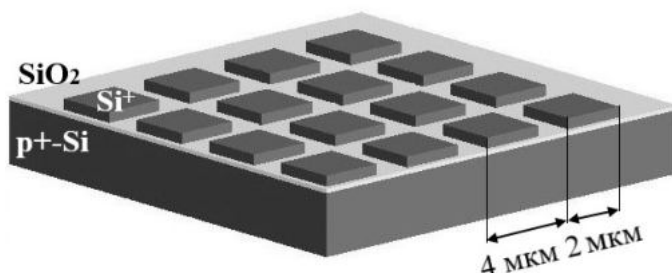


Рис. 1. Модель исследованной периодической структуры

Моделирование проводилось методом конечных разностей во временной области FDTD (The Finite Difference Time Domain Method) в программе «FDTD Solutions» в 3D режиме [5]. Показатель преломления окружающей среды в области моделирования считался равным 1. Область моделирования ограничивалась условиями идеально согласованных слоев типа PML (под подложкой и над структурой). Также перпендикулярно структуре использовались периодические граничные условия (Periodic). В области вычисления использовались несколько типов сеток: равномерная сетка с шагом от 50 нм до 150 нм для описания электромагнитного поля в свободном пространстве вокруг структуры, сетка с шагом 5–10 нм в области структуры. Поглощение определялось соотношением $A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$, где $R(\lambda)$ - отраженное и $T(\lambda)$ – прошедшее излучение. Оптические характеристики диоксида кремния и нелегированного кремния были взяты из литературы, оптические характеристики высоколегированного кремния были рассчитаны с помощью подхода Друде [2, 6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены зависимости величин поглощения и пропускания структур $p^+-\text{Si}/\text{SiO}_2/n^+-\text{Si}$ от высоты поверхностного островкового слоя и от толщины диэлектрика. Во всех приведенных спектрах поглощения на длине волны около 9,5 мкм наблюдается полоса поглощения приблизительно одинаковой интенсивности. В этом диапазоне возникает молекулярный резонанс диоксида кремния. Полоса поглощения обусловлена колебаниями мостиковых групп Si–O–Si [1, 7].

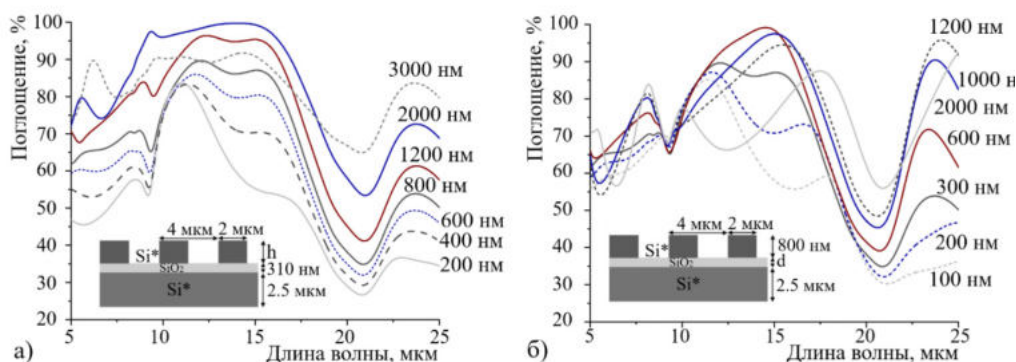


Рис. 2. а – Зависимость величины поглощения от высоты островка поверхностного слоя;
б – зависимость величины поглощения от толщины диэлектрика

Увеличение высоты островка не приводит к сильному изменению величины пропускания, тогда как спектры отражения изменяются достаточно сильно. С увеличением высоты островка отражение в диапазоне 15–25 мкм падает. В противоположность этому, поглощение в диапазоне 8–17 мкм растет с увеличением высоты островка, достигая максимума 98 % при высоте островка 2000 нм. Для такой структуры уровень поглощения не падает ниже 90 % в диапазоне 9–17 мкм. Дальнейшее увеличение высоты островка приводит к уменьшению поглощения в этом диапазоне. Так спектр поглощения структуры с высотой островка 3000 нм по уровню похож на спектр поглощения структуры с высотой островка 600 нм. Такие зависимости могут наблюдаться из-за интерференции падающего излучения. Полости между островками могут работать как интерферометры Фабри-Перо [7].

На рисунке 2, б приведены спектры поглощения исследуемых структур с толщиной диэлектрического слоя 100–1200 нм. Толщина слоя диоксида кремния оказывает влияние на спектр поглощения в диапазоне 10–20 мкм, при этом хорошо проявляются как интерференционные эффекты, так и эффекты взаимодействия локализованных и поверхностных плазмонов, возникающих на границах разделов слоев p^+ -Si/SiO₂ и SiO₂/ n^+ -Si [8]. В случае когда толщина диэлектрика сравнима с длиной распада возникающих плазмонных колебаний, взаимодействие между плазмонами приводят к появлению связанных мод [1, 7, 9]. Можно отметить, что при значениях толщины слоя SiO₂ менее 200 нм такое взаимодействие весьма велико, поэтому уровень поглощения падает до 70 %. Однако при увеличении толщины выше 600 нм уровень поглощения тоже падает, но в данном случае из-за интерференционных эффектов и переотражения [8, 9]. Был замечен также сдвиг пика при увеличении промежуточного слоя диэлектрика и, соответственно, провала в поглощении в более длинноволновую область. Такое плавное смещение очевидно связано с интерференцией исходных (падающих) и отраженных лучей (фотонов) [9].

При увеличении толщины подложки полоса с уровнем поглощения выше 70 % уширяется. При толщинах подложки 0.1–1 мкм ширина такой полосы составляет в среднем около 12 мкм, а увеличение толщины до 1–2,5 мкм приводит к ее уширению до 14–15 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом конечных разностей во временной области были получены зависимости спектров поглощения структур $\text{Si}^+/\text{SiO}_2/\text{Si}$ от высоты островкового Si-слоя и толщины диэлектрического слоя. Обнаружено нелинейное влияние вертикальной геометрии на величину оптического поглощения в периодических микроструктурах $p^+/\text{Si}/\text{SiO}_2/n^+/\text{Si}$. Установлено, что увеличение толщины подложки p^+/Si приводит к расширению спектрального диапазона с интенсивностью поглощения выше 60 %. При толщине подложки более 1 мкм уширение полосы поглощения замедляется. Показано, что увеличение высоты островка приводит к уменьшению величины отражения в диапазоне 15–25 мкм, при этом растет поглощение в диапазоне 8–17 мкм с максимумом при высоте островка 2000 нм. Показано, что влияние толщины слоя на спектр поглощения диоксида кремния проявляется в диапазоне 10–20 мкм. Установлено, что толщина слоя SiO_2 менее 200 нм приводит к сильному взаимодействию плазмонных мод, возникающих на границах раздела Si^+/SiO_2 , уровень поглощения при этом падает до 70 %. Увеличение толщины слоя SiO_2 более 700 нм приводит к увеличению уровня поглощения из-за интерференционных эффектов и переотражения. Полоса поглощения в диапазоне 9–9,5 мкм, возникающая вне зависимости от вертикальной геометрии, связана с молекулярным резонансом диоксида кремния.

Исследования выполнены в рамках проекта Государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций» (проект 3.1.2, № ГР 20212702).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Gorgulu, K. All-Silicon Ultra-Broadband Infrared Light Absorbers / K. Gorgulu, A. Gok, M. Yilmaz, K. Topalli, N. Bıyıklı, A. K. Okyay // Scientific reports. – 2016. – Vol. 6. – P. 38589.
2. Shahzad, M. Infrared surface plasmons on heavily doped silicon / M. Shahzad, G. Medhi, R.E. Peale [et. al] // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110, №. 12. – P. 123105.
3. Das, A. Enhanced absorption per unit mass for infrared arrays using subwavelength metal-dielectric structures / A. Das, J. J. Talghader // Journal of the Optical Society of America B. – 2021. – Vol. 8, №1. – P. 183–192.
4. Yu, H. Plasmon-enhanced light-matter interactions and applications / H. Yu, Y. Peng, Y. Yang et al. // npj Comput Mater. – 2019. – Vol. 5. – P. 45.
5. Lumerical FDTD Solutions [Electronic resource]. / Lumerical Solutions, Inc. – 2003–2020. - Mode of access: <http://www.lumerical.com/> - Date of access : 14.04.2020
6. Palik, E. D. Handbook of optical constants of solids. // Academic Press. – 1985. – Vol. 2.
7. Nielsen, M.G. Efficient absorption of visible radiation by gap plasmon resonators / M.G. Nielsen, A. Pors, O. Albrechtsen, S.I. Bozhevolnyi // Opt.Exp. – 2012. – Vol. 20. – P. 13311–13319.
8. Mukhammad, A. Modeling of plasmonic interaction in periodic silicon-based multilayer structures / A. Mukhammad, M. Lobanok K. Chizh, V. Yuryev, P. Gaiduk // IV International Conference on Modern problems in Physics of Surfaces and Nanostructures. Yaroslavl. August 26–29, 2019. Book of Abstracts. p. 68.
9. Nicolas, R. Plasmonic mode interferences and Fano resonances in Metal-Insulator-Metal nanostructured interface / R. Nicolas, G. Lévêque, J. Marae-Djouda [et. al] // Scientific reports. – 2015. – Vol. 5, iss. № 1. – P. 14419.

ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА ЭЛЕКТРОНА ПРОВОДИМОСТИ В КВАЗИОДНОМЕРНОЙ СИСТЕМЕ «КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОЛУПРОВОДНИК – МАГНИТНЫЙ ДИЭЛЕКТРИК»

Н. А. Поклонский, Т. И. Бакланов, С. А. Вырко

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

Впервые аналитически решена задача о дрейфовой миграции одиночного электрона проводимости в квазиодномерном кристаллическом полупроводнике с индуктивным окружением. При однофотонном межзонном возбуждении полупроводника (как двухполюсника) вблизи катода, электрон дрейфует к аноду. Влияние внешней распределенной индуктивности на дрейф фотоэлектрона учитывалось посредством введения эффективной индуктивной массы электропроводности электрона. В приближении Друде–Лоренца показано, что разность между индуктивной массой электрона и его обычной эффективной массой в отсутствие индуктивного окружения пропорциональна погонной индуктивности окружения.

Ключевые слова: квазиодномерный кристаллический полупроводник; электрон проводимости; погонная индуктивность окружения; индуктивная эффективная масса электрона проводимости.

EFFECTIVE MASS OF CONDUCTION ELECTRON IN QUASI-ONE-DIMENSIONAL SYSTEM “CRYSTALLINE SEMICONDUCTOR–MAGNETIC DIELECTRIC”

N. A. Poklonski, T. I. Baklanov, S. A. Vyrko

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: N. A. Poklonski (poklonski@bsu.by)*

The problem of drift migration of a single conduction electron in a quasi-one-dimensional crystalline semiconductor with an inductive environment is analytically solved for the first time. At single-photon interband excitation of the semiconductor (as a two-terminal network) near the cathode, the electron drifts to the anode. The influence of the external distributed inductance on the photoelectron drift is taken into account by introducing the effective inductive conductivity mass of the electron. In the Drude–Lorentz approximation, it is shown that the difference between the inductive mass of the electron and its usual effective mass in the absence of an inductive environment is proportional to the running inductance of the environment.

Key words: quasi-one-dimensional crystalline semiconductor; conduction electron; running inductance of environment; inductive effective mass of the conduction electron.

ВВЕДЕНИЕ

Движение заряженных солитонов в системе с самоиндукцией рассматривалось в [1]. В этой работе моделью нелинейной среды являлась система короткозамкнутых тороидальных катушек, «нанизанных» на траекторию движения электронов прово-

димости в тонкой немагнитной проволоке. В работе [2] впервые теоретически рассмотрено движение одного электрона проводимости в квазиодномерной металлической немагнитной проволоке, находящейся в диэлектрическом магнитоактивном окружении. Показана возможность существования в проволоке индуктивного солитона (или индуктона) и произведена оценка его параметров. Установлено, что импульс тока индуктона сжимается с увеличением индуктивности окружения. Отметим, что введенные в [2] индуктоны отличаются от автосолитонов – локализованных сильно-неравновесных областей в однородных диссипативных системах [3]; см. также [4, 5].

Для квазиодномерного фотопроводника, находящегося в индуктивном диэлектрическом окружении с равномерно распределенной индуктивностью, задача о дрейфовом распространении электрона проводимости вдоль фотопроводника (под действием внешнего стационарного электрического поля) в приближении Друде–Лоренца решается ниже.

Далее рассматриваются системы, обладающие распределенной (погонной) индуктивностью. Погонная индуктивность удобна тем, что может быть изменена, например подбором диэлектрической магнитной подложки, на которой размещен фотопроводник электричества.

Считается, что импульс тока в полупроводниковом образце (например, в закиси меди [6]) с омическими контактами создается при его межзонном однофотонном фотовозбуждении, порождающем электрон в c -зоне и дырку в v -зоне [7–9]. Полагаем также, что фотоэлектрон и фотодырка в полупроводниковом образце генерируются фотоном вблизи катода, так что к аноду через образец движется только один электрон (ср. [10, 11]).

Для расчета влияния представленной на рисунке линии задержки на эффективную массу электрона необходимо оценить изменение характера движения электронов проводимости в фотопроводнике во внешнем электрическом поле и влияние на нее окружающей среды с равномерно распределенной погонной индуктивностью.

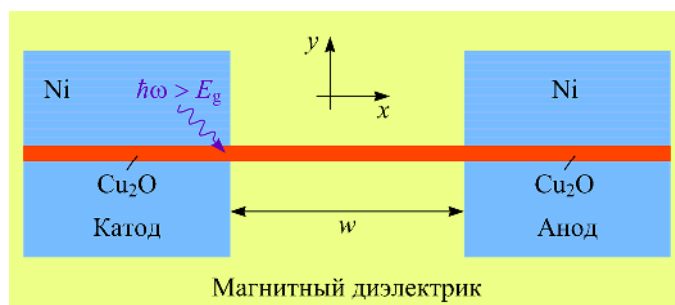


Рис. 1. Планарная схема квазиодномерного фотопроводника (Cu_2O) с никелевыми контактами, расположенного на магнитном диэлектрике.

[Фотон с энергией $\hbar\omega$ (большей ширины запрещенной энергетической зоны E_g) при поглощении вблизи катода в Cu_2O порождает только одну электронно-дырочную пару. Далее к аноду дрейфует один электрон, а дырка сразу «уходит» в катод]

Цель работы – описать миграцию фотоэлектрона в квазиодномерном фотопроводнике с индуктивным планарным окружением после межзонного возбуждения фотопроводника (как двухполюсника) фотоном вблизи катода.

Движение электронов проводимости в фотопроводнике во внешнем электрическом поле зависит от индуктивности L , которая является коэффициентом пропорциональности между электрическим током I , возбужденным в замкнутом контуре, и полным магнитным потоком $\Phi = LI$, создаваемым этим током через поверхность, границей которой является данный электрический контур.

В теории длинных линий электрических цепей в соответствии с рис. 2 малый электропроводящий элемент длиной dx представляют в виде последовательно соединенных сопротивления dR , индуктивности dL и параллельно соединенных с ними электрической проводимости dG и емкости dC . Отношение этих величин к длине элемента dx называют распределенными или погонными параметрами [12–14]:

$$r_x = \frac{dR}{dx}, \quad l_x = \frac{dL}{dx}, \quad g_x = \frac{dG}{dx}, \quad c_x = \frac{dC}{dx}, \quad (1)$$

где r_x – погонное электрическое сопротивление; l_x – погонная индуктивность; g_x – погонная электрическая проводимость; c_x – погонная емкость.

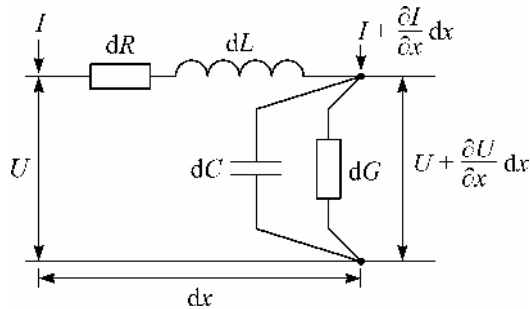


Рис. 2. Малый элемент электрической цепи между катодом и анодом квазиодномерного фотопроводника с распределенными параметрами из-за влияния на электрон проводимости диэлектрического магнитного окружения (погонной индуктивности)

Далее в рамках модели Друде–Лоренца [15, 16] рассматривается одномерная задача, т. е. носитель заряда (электрон проводимости) в фотопроводнике может двигаться только вдоль оси x .

Пусть малый элемент линии задержки с током I создает магнитный поток $d\Phi$ через поперечное сечение линии. Считая, что $I(x) = \text{const}$, для $d\Phi$ получим выражение:

$$d\Phi = d(LI) = IdL + LdI = IdL = Il_x dx. \quad (2)$$

При $l_x > 0$ в проводящем контуре наблюдается явление самоиндукции и по закону Фарадея возникает ЭДС самоиндукции [17, 18]:

$$\mathcal{E}_{\text{ind}} = -\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\frac{\partial (LI)}{\partial t} = -L \frac{dI}{dt}, \quad (3)$$

где $I(t)$ – сила тока в контуре; Φ – магнитный поток через поверхность, натянутую на контур.

Для описания воздействия ЭДС индукции в контуре на отдельный электрон в конкретной точке контура введем локальную величину «напряженность самоиндукции»:

$$E_{\text{ind}} = -\frac{\partial}{\partial x} \mathcal{E}_{\text{ind}} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-L \frac{dI}{dt} \right) = \frac{dL}{dx} \frac{dI}{dt} = l_x \frac{dI}{dt}. \quad (4)$$

Появление локальной «напряженности самоиндукции» приведет к появлению «силы самоиндукции»:

$$F_{\text{ind}} = -eE_{\text{ind}} = -el_x \frac{dI}{dt}, \quad (5)$$

где e – элементарный заряд.

Ток в электрической цепи «формируется» движением электрона проводимости. Будем считать, что сила тока I пропорциональна средней скорости v движения электрона [19–22]:

$$I \propto v, \text{ или } I = kv = k \frac{dx}{dt}, \quad (6)$$

где k – коэффициент «зацепления» электрона индуктивным окружением; величина k не зависит от времени, но зависит от различных параметров среды, в которой расположен фотопроводник с током, $0 < x < w$ – координата электрона в фотопроводнике.

Подставляя (6) в (5), получаем выражение для «силы самоиндукции»:

$$F_{\text{ind}} = -kel_x \frac{d^2x}{dt^2}. \quad (7)$$

Уравнение движения электрона в квазиодномерном фотопроводнике, согласно второму закону Ньютона, имеет вид:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = F_{\text{ex}}(x, v, t, \theta), \quad (8)$$

где m – эффективная масса электропроводности для электрона c -зоны фотопроводника без индуктивного окружения (см., например, [23, 24]); x – координата электрона; $F_{\text{ex}}(x, v, t, \theta)$ – результирующая внешних сил, действующих на электрон; θ – внешние параметры среды, одним из которых является распределенная индуктивность.

Формула (8) для электрона проводимости в фотопроводнике с учетом погонной индуктивности его окружения имеет вид:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = F_{\text{ex}}(x, v, t, \theta) - kel_x \frac{d^2x}{dt^2}, \quad (9)$$

или

$$(m + kel_x) \frac{d^2x}{dt^2} = F_{\text{ex}}(x, v, t, \theta). \quad (10)$$

Уравнение (10) подобно уравнению (8), за исключением коэффициента перед d^2x/dt^2 , который имеет смысл эффективной массы движущегося в фотопроводнике электронного облака:

$$m_l = m_l(l_x) = m + kel_x. \quad (11)$$

Определим коэффициент k для данной погонной индуктивности l_x среды. Сила тока в фотопроводнике с электронами проводимости дается формулой [25–27]:

$$I_N = envS, \quad (12)$$

где n – объемная концентрация электронов проводимости в фотопроводнике; v – дрейфовая скорость электрона; S – площадь поперечного сечения фотопроводника.

Сила тока, создаваемая движущимся в квазиодномерном фотопроводнике электроном,

$$I = \frac{I_N}{N} = \frac{envS}{N} = \frac{evS}{V} = \frac{ev}{w}, \quad (13)$$

где $N = nV = 1$ – число электронов проводимости в фотопроводнике; $V = wS$ – объем фотопроводника; w – длина фотопроводника.

Из равенства токов в (6) и (13) следует, что для фотопроводника коэффициент k есть

$$k = \frac{e}{w}. \quad (14)$$

Подставив (14) в (11), получим выражение для эффективной массы электрона в «нагруженном» индуктивным окружением фотопроводнике:

$$m_l = m_l(l_x) = m + \frac{e^2 l_x}{w}. \quad (15)$$

Из формулы (16) формально следует, что $m_l \rightarrow m$ при $w \rightarrow \infty$, когда согласно (13) и ток $I \rightarrow 0$.

Эффективная масса «свободного» электрона при движении вдоль оси x пропорциональна погонной индуктивности l_x магнитного диэлектрика вдоль этой же оси. В итоге увеличение эффективной массы электрона c -зоны фотопроводника с увеличением l_x приводит к уменьшению дрейфовой скорости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые аналитически решена задача о распространении одного фотоэлектрона в квазиодномерном фотопроводнике с индуктивным окружением после межзонного возбуждения образца фотопроводника (как двухполюсника) одним фотоном вблизи катода. Влияние внешней погонной индуктивности на фотоэлектрон (как электрон проводимости) учитывалось посредством введения эффективной индуктивной массы электропроводности. Полученная формула для индуктивной массы электрона показывает возможность применения нелинейных низкоразмерных систем «квазиодномерный фотопроводник – квазидвумерный магнитный диэлектрик» в оптоэлектронике для задержки и обработки дискретных одноэлектронных сигналов

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф23РНФ-049).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Митропольский, И.А. Солитонные решения, описывающие распространение заряженных частиц в системе с самоиндукцией / И.А. Митропольский, А.Г. Шуваев // ЖТФ. – 1991. – Т. 61, № 10. – С. 1–7.
2. Inducton: soliton-like motion of one electron in one-dimensional wire with inductance of environment / N.A. Poklonski [et al.] // Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures. Reviews and Short Notes: Proc. of Int. Conf. Nanomeeting-2013, Minsk, 28–31 May 2013 / Eds. V.E. Borisenko [et al.]. – Singapore: World Scientific, 2013. – P. 36–39.
3. Кернер, Б.С. Автосолитоны: Локализованные сильно-неравновесные области в однородных диссипативных системах / Б.С. Кернер, В.В. Осипов. – М.: Наука, 1991. – 200 с.
4. Электронные процессы в запоминающих многослойных структурах (Тр. ФИАН; Т. 184). – М.: Наука, 1987. – 100 с.
5. Ермолаев, Ю.П. Электронная синергетика / Ю.П. Ермолаев, А.Л. Санин. – Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1989. – 248 с.
6. Шеловалова, Г.Н. Эффективное фотопреобразование в гетероструктуре на основе оксида меди (I) и оксида кадмия-олова / Г.Н. Шеловалова, Т.Н. Патрушева // ФТТ. – 2017. – Т. 59, № 2. – С. 240–244.
7. Уханов, Ю.И. Оптические свойства полупроводников / Ю.И. Уханов – М.: Наука, 1977. – 368 с.
8. Шёлль, Э. Самоорганизация в полупроводниках. Неравновесные фазовые переходы в полупроводниках, обусловленные генерационно-рекомбинационными процессами / Э. Шёлль. – М.: Мир, 1991. – 464 с.
9. Розеншер, Э. Оптоэлектроника / Э. Розеншер, Б. Винтер. – М.: Техносфера, 2004. – 592 с.

10. Likharev, K.K. Single-electron devices and their applications / K.K. Likharev // Proc. IEEE. – 1999. – Vol. 87, № 4. – P. 606–632.
11. Вышенский, С.В. Высокотемпературная одноэлектроника / С.В. Вышенский // Микроэлектроника. – 1995. – Т. 24, № 4. – С. 243–253.
12. Штейншлейгер, В.Б. Радиофизика и радиотехника / В.Б. Штейншлейгер. – М.: Наука, 2003. – 304 с.
13. Татур, Т.А. Установившиеся и переходные процессы в электрических цепях / Т.А. Татур, В.Е. Татур. – М.: Высшая школа, 2001. – 407 с.
14. Вайнштейн, Л.А. Разделение частот в теории колебаний и волн / Л.А. Вайнштейн, Д.Е. Вакман. – М.: Наука, 1983. – 288 с.
15. Гроссе, П. Свободные электроны в твердых телах / П. Гроссе. – М.: Мир, 1982. – 270 с.
16. de Jong, M.J.M. Transition from Sharvin to Drude resistance in high-mobility wires / M.J.M. de Jong // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 49, № 11. – P. 7778–7781.
17. Памятных, Е.А. Основы электродинамики материальных сред в переменных и неоднородных полях / Е.А. Памятных, Е.А. Туров. – М.: Наука, 2000. – 240 с.
18. Griffiths, D.J. Introduction to electrodynamics / D.J. Griffiths. – New York: Pearson, 2013. – xviii+600 p.
19. Spear, W.E. The interpretation to drift mobility experiments on amorphous silicon / W.E. Spear, H. Steemers // Philos. Mag. – 1983. – Vol. 47, № 5. – P. 77–82.
20. Можен, Ж. Механика электромагнитных сплошных сред / Ж. Можен. – М.: Мир, 1991. – 560 с.
21. Скотт, Э. Волны в активных и нелинейных средах в приложении к электронике / Э. Скотт. – М.: Сов. радио, 1977. – 368 с.
22. Карлов, Н.В. Колебания, волны, структуры / Н.В. Карлов, Н.А. Кириченко. – М.: Физматлит, 2003. – 496 с.
23. Киреев, П.С. Физика полупроводников / П.С. Киреев. – М.: Высшая школа, 1975. – 584 с.
24. Бонч-Бруевич, В.Л. Физика полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. – М.: Наука, 1990. – 688 с.
25. Мирдель, Г. Электрофизика. – М.: Мир, 1972. – 608 с.
26. Blood, P. The electrical characterization of semiconductors: majority carriers and electron states / P. Blood, J.W. Orton. – London: Academic Press, 1992. – xxiv+736 p.
27. Böer, K.W. Semiconductor physics / K.W. Böer, U.W. Pohl. – Cham: Springer, 2023. – xvi+1420 p.

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДИНАМИКИ ОТЖИГА ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ПРИРОДНЫХ, CVD- И НАНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ

**А. Н. Олешкевич¹, В. Ю. Долматов², Н. М. Лапчук¹,
Т. М. Лапчук¹, Nguyen T. T. Binh³**

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

²⁾ *ФГУП «СКТБ «Технолог», Советский пр., 33а, 192076 Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: diamondcentre@mail.ru*

³⁾ *Университет Куанг Бинь, Вьетнам, e-mail: nguyentbinh125@gmail.com*

Исследованные методом ЭПР в идентичных условиях образцы алмаза различного происхождения (природный, синтетический, CVD-алмаз и наноалмаз) показали, что в условиях насыщения спиновой системы СВЧ мощностью в алмазах различного происхождения проявляются отличительные свойства, обусловленные как собственными, так и примесными дефектами, влияющими на параметры спектров ЭПР ис-

следованных образцов. Температурный отжиг парамагнитных дефектов в алмазах в диапазоне температур 30–1000 °С показал, что на параметры спектров ЭПР при отжиге влияет природа вхождения дефектов в алмаз, что объясняет не только количественную, но и качественную трансформацию электрофизических свойств изученных алмазов при отжиге.

Ключевые слова: парамагнитные дефекты; температурный отжиг; природный, синтетический и наноалмаз; алмазные CVD пленки.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ANNEALING DYNAMICS OF PARAMAGNETIC CENTERS IN NATURAL, CVD AND NANO CRYSTALLINE DIAMONDS

A. N. Oleshkevich¹, V. Yu. Dolmatov², N. M. Lapchuk¹,
T. M. Lapchuk¹, Nguyen T. T. Binh³

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

²⁾ *Federal State Unitary Enterprise "Special Design and Technological Bureau "Technologist",
St. Petersburg, Russia*

³⁾ *Quang Binh university, Quang Binh province, Vietnam*
Corresponding author: N. M. Lapchuk (lapchuk@bsu.by)

The EPR samples of diamonds of different origins (natural, synthetic, CVD diamond and nanodiamond) studied under identical conditions showed that under conditions of spin system saturation with microwave power, diamonds of different origins exhibit distinctive properties caused by both intrinsic and impurity defects that affect the parameters of the EPR spectra of the studied samples. Temperature annealing of paramagnetic defects in diamonds in the temperature range of 30–1000 °C showed that the parameters of the EPR spectra during annealing are affected by the nature of defects entering the diamond, which explains not only the quantitative but also the qualitative transformation of the electro-physical properties of the studied diamonds during annealing.

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

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших параметров, определяющих поведение дефектной структуры материалов, является температура. Высокие активационные барьеры диффузии примесей и метастабильность алмаза при низких и умеренных давлениях сильно ограничивают возможность экспериментального воздействия на дефектную структуру этого материала. Подавляющее большинство экспериментов по изучению поведения дефектов проводят при высоких температурах, но в течение сравнительно коротких периодов времени. В то же время, природные алмазы подвергались различным видам термомеханических и химических воздействий на протяжении временных интервалов, принципиально недостижимых в лабораторных условиях [1]. Следовательно, как эволюция, так и конечные состояния дефектной системы в природных и синтетических алмазах зачастую различаются. Таким образом, адекватно охарактеризовать дефекты в алмазе возможно только при совместном исследовании как экспериментально модифицированных, так и природных алмазов. Известно, что основной примесью в кристаллической решетке алмаза является азот. Однако поведение дру-

гих важных газообразующих примесей, таких как водород и кислород, остается недостаточно изученным. Изучены алмазы различного происхождения – природные и искусственные алмазы, синтезированные при высоких давлениях и температурах в статическом и в динамическом режимах. Целью настоящей работы – сопоставить кинетику отжига парамагнитных центров в алмазах различной размерности в диапазоне температур 30–1000 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектроскопия ЭПР является неразрушающим методом исследования, который позволяет изучать как объемные, так и поверхностные свойства образцов алмаза [2]. Основные виды дефектов, присутствующих во всех типах алмазов в разном количестве – это водород, азот, кислород, собственные и примесные точечные дефекты, дислокации и связанные с этими дефектами не скомпенсированные спины электронов, локализованные на нарушенной химической связи между атомами. Любой дефект в кристалле нарушает его трансляционную симметрию, приводя к появлению напряжений в его объеме. Весь спектр структурных дефектов в кристаллах невозможно однозначно установить в процессе работы с ними, т.к. при попытке устранения одних дефектов могут возникнуть новые несовершенства структуры. Тем не менее, одним из эффективных способов помочь кристаллу восстановить свою структуру, является их высокотемпературный (до 1100–1200 К) отжиг. Сопоставление параметров спектров ЭПР в процессе изучения кинетики отжига дефектов в алмазах различного генезиса позволит выявить возникновение дополнительных дефектов и их стабильность на фоне отжига наблюдаемых парамагнитных центров. Методом ЭПР исследовались природные и искусственные алмазы, синтезированные при высоких давлениях и температурах в статическом режиме (НРНТ), (CVD) и в процессе детонационного синтеза (ДНА).

ОТЖИГ ДЕФЕКТОВ В МОНОКРИСТАЛЛЕ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА, ОБЛУЧЕННОГО НЕЙТРОНАМИ

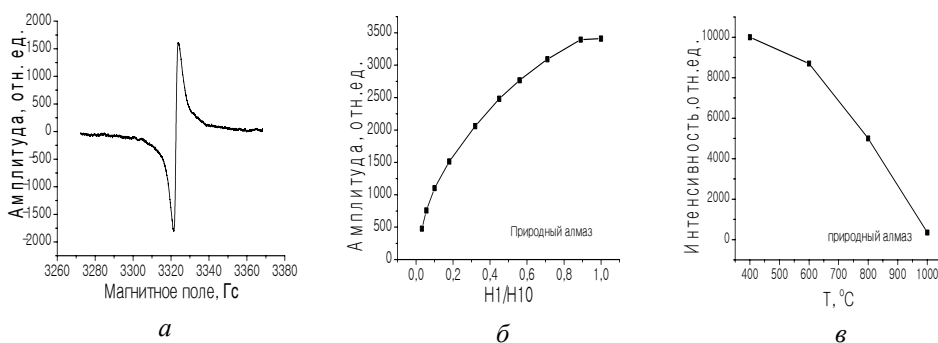


Рис. 1. Результаты исследования нейтронно-облученного образца природного алмаза: а – спектр ЭПР; б – зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ излучения; в – зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры отжига

В бесцветных природных алмазах спектров ЭПР, как правило, до облучения не наблюдается. После облучения флюенсом нейтронов в спектре ЭПР наблюдается симметричный сигнал ($a/v = 1$), приведенный на рисунке 1, а, с g -фактором равным 2,00245 и шириной линии 2 Гс.

При увеличении температуры отжига до 800 °С спектр ЭПР оставался симметричным, ширина линии 2,8 Гс и $g = 2,00256$. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ излучения при температуре отжига алмаза 800 °С имеет нелинейный характер с насыщением при максимальной мощности микроволнового излучения. При температуре отжига 1000 °С регистрируется сигнал ЭПР с формой Дайсона, параметр асимметрии которого равен 2,45, и $g = 2,0017$. Это свидетельствует о том, что новая углеродная фаза, образовавшаяся при $T = 1000$ °С обладает высокой проводимостью в СВЧ диапазоне.

ОТЖИГ ДЕФЕКТОВ В МОНОКРИСТАЛЛЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

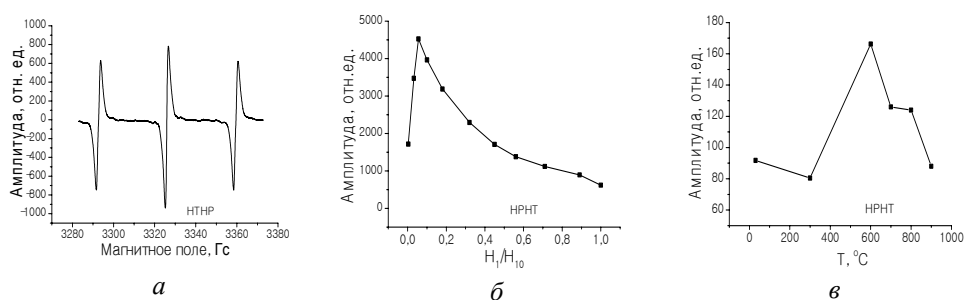


Рис. 2. Результаты исследования монокристаллической пластины синтетического алмаза типа Ib: а – спектр ЭПР; б – зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ излучения; в – зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры отжига пластины

Отличие кристаллов синтетических алмазов от природных состоит в наличии собственных парамагнитных дефектов, связанных с примесью азота. Исследовались методом ЭПР монокристаллические пластины Ib алмаза, выращенного методом температурного градиента при высоком давлении и высокой температуре (TG-НРНТ). Основной и превалирующий парамагнитный дефект в таких алмазах – это Р1 центр (атом азота, замещающий атом углерода в узле кристаллической решетки). Достаточно большая концентрация Р1 центров может позволить при определенных условиях (облучение электронами и отжиг при температуре 1000 °С) создавать плотные массивы NV-центров, что делает синтетический алмаз перспективным материалом, подходящим для создания квантовых сенсоров, таких как магнитометры и гироскопы. Отжиг проводился в интервале температур 30–1000 °С.

На рисунке 2 показаны основные результаты исследования монокристаллической пластины синтетического алмаза, спектр ЭПР которого состоит из центральной компоненты с $g = 2.0024$, обусловленной зеемановским расщеплением, и равноудаленных боковых компонент, обусловленных сверхтонким расщеплением.

В отличие от S1-центра (электрон, локализованный на разорванной химической связи), имеющий короткие $\tau \leq 10^{-8}$ с времена парамагнитной релаксации, Р1 центр имеет $\tau \geq 10^{-4}$ с. Поэтому парамагнитные центры (ПЦ) Р1 насыщаются мощностью

СВЧ при малых значениях поглощаемого этими центрами излучения (рис. 2, *а*). На этапе отжига 300–600 °С в образце количество Р1-центров возросло приблизительно в 2.2 раза по сравнению с начальной температурой отжига. Количественно Р1-центр практически восстановился при температуре $T = 900$ °С, что может быть результатом развала комплексов междоузельного атома углерода С и атома азота и взаимодействия атомов с вакансиями. Процессы графитизации не были обнаружены.

ОТЖИГ ДЕФЕКТОВ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ CVD АЛМАЗА

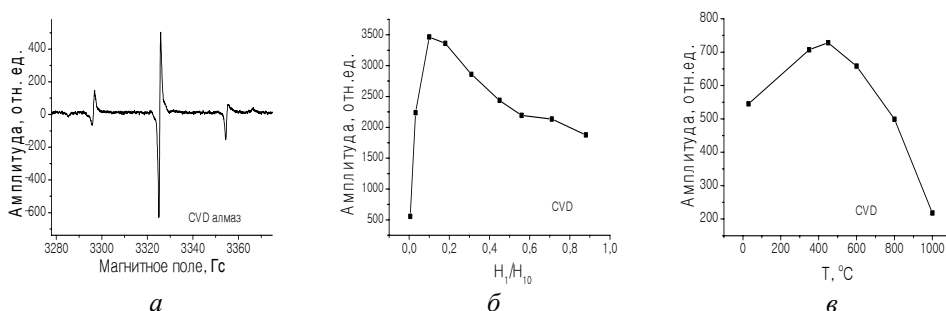


Рис. 3. Результаты исследования поликристаллической алмазной CVD-плёнки:
а – спектр ЭПР; *б* – зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ излучения;
в – зависимость амплитуды сигнала ЭПР от температуры отжига CVD алмаза

Исследовались методом ЭПР поликристаллические алмазные CVD-плёнки с толщиной 310 мкм (примесное содержание азота – 23 ppm, водорода – 230 ppm). Источником сигнала ЭПР являются парамагнитные центры Р1 – примесные атомы азота, замещающие атомы углерода в узлах кристаллической решетки. Поликристаллические CVD алмазы отличаются от алмазов выращенных по технологии HPHT большим содержанием примеси водорода и наличием огромного числа внутренних границ, обусловленных поликристаллическим строением, что будет существенно влиять на динамику отжига дефектов. Сходство CVD-пленок с объемными полупроводниками заключается в возможности пассивации значительного числа оборванных связей, включая поверхностные, и других дефектов, благодаря большой концентрации водорода, присутствующего в процессе осаждения пленок.

В спектрах ЭПР поликристаллических алмазных пленок наблюдались узкие ($\Delta B_{pp} \sim 0.1$ мТл) линии поглощения неспаренного электрона атома азота в состоянии замещения (Р1-центр) с g -фактором 2.0024 и более широкая линия ($\Delta B_{pp} \sim 0.4$ мТл) неспаренного электрона, возникающего при разрыве углеродных связей С–С (S1-центр) с g -фактором 2.0027 (рис. 3, *а*).

Зависимость интенсивности сигнала ЭПР в CVD алмазной пленке от мощности СВЧ излучения представлена на рис. 3, *б*. Также как и в алмазах HPHT, насыщение сигнала наблюдается при малых уровнях мощности СВЧ в резонаторе. Проводимый отжиг образцов CVD алмаза показал, что максимальная концентрация парамагнитных центров наблюдается при $T = 450$ °С, а затем кинетика отжига похожа на отжиг в природном и HPHT алмазе.

Также было обнаружено, что амплитуда ЭПР сигнала кристалла рубина, закрепленного на стенке резонатора для контроля добротности резонатора, уменьшалась с

увеличением температуры отжига. Данный факт указывает на уменьшение добротности системы «алмазная пленка – резонатор», что может означать увеличение электропроводности образцов при высокотемпературной обработке. По сути, алмазные поликристаллические пленки содержат границы раздела алмазных зерен. При высокотемпературной обработке уменьшение концентрации водорода приводит к дестабилизации границ раздела зерен и преобразованию их в графитовую фазу. В результате образуется композитный материал, свойства которого до конца не изучены. В частности при высокотемпературной обработке алмазной пленки увеличивается ее электропроводность вследствие переноса электрического заряда вдоль границ раздела алмазных зерен из-за перкаляционного эффекта [3].

ОТЖИГ ДЕФЕКТОВ В НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

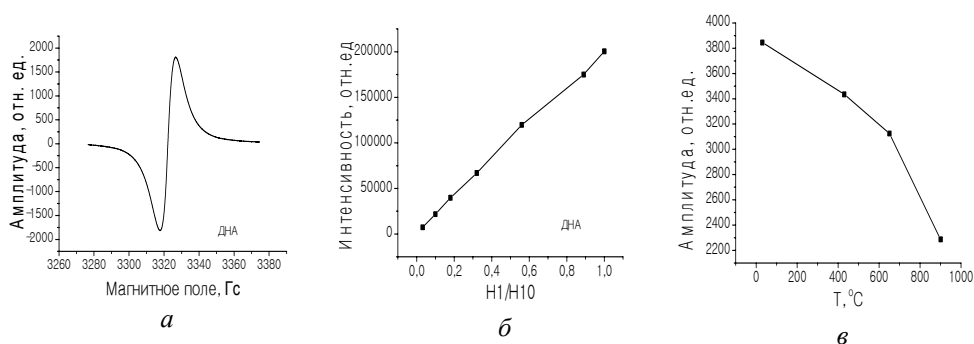


Рис. 4. Результаты исследования образцов ДНА: *а* – спектр ЭПР; *б* – зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ излучения; *в* – зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры отжига

Отличительной особенностью детонационного нано алмаза является значительный вклад в парамагнетизм поверхности нано частиц. В спектрах ЭПР образцов ДНА, как показано на рис. 4, *а*, наблюдается интенсивная изотропная, симметричная линия.

Значения *g*-фактора (2,00243) и ширина линии (8,3 Гс) претерпевают значительное изменение при температуре отжига в диапазоне 30–900 °С, что свидетельствует о структурных перестройках в ДНА, сопровождающихся увеличением парамагнитных центров за счет разрыва химических связей на оболочке ДНА. В этом же диапазоне температур происходит упорядочивание sp^2 -гибридизации и начинается подавление графитовой фазы. Важно, отметить, что при температуре отжига 650 °С, 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 °С приводит к началу графитизации самого алмазного ядра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было замечено, что в процессе отжига для графитизации алмазных нано частиц (5 нм) при температуре порядка 1000 °С энергия активации составляет 190 кДж/моль, что ниже даже по сравнению с CVD алмазами [4]. Авторы объясняли наблюдаемую низкую энергию активации графитизации механизмом постепенного трансформирования в плоскость графита. Этот механизм предполагает, что атомы не отделяются от плоскости алмаза. Энергия активации для поликристаллического CVD алмаза лежит между двумя крайними формами алмаза – монокристалл и наночастица. Сравнительный анализ кинетики отжига парамагнитных центров в алмазных материалах позволяет устанавливать, какие виды дефектов структуры ускоряют или замедляют процесс рекристаллизации при тепловом воздействии на поврежденный внешними условиями алмаз.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Пул Ч., Техника ЭПР спектроскопии. Ч. Пул. – М.: Изд-во Мир , 1970.
2. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. – М.: Техносфера, 2010. – 352 с.
3. Ralchenko, V. Structure and properties of high-temperature annealed CVD diamond / V. Ralchenko, L. Nistorb, E. Pleulerc, A. Khomichd, I. Vlasova, R. Khmelnitskii // 8th International Conference on New Diamond Science and Technology (ICNDST-8), Melbourne, 22–26 July, 2002 / Diamond and Related Materials. – 2003. – Vol. 12, N. 10–11. – P. 1964–1970.
4. Pleskov, Y.V. Vacuum-annealed undoped polycrystalline CVD diamond: a new electrode material / Y.V. Pleskov, M.D. Krotova, V.G. Ralchenko, A.V. Khomich, R.A. Khmelnitskii // Electrochimica Acta. – 2003. – Vol. 49, N. 1. – P. 41–43.

ДРЕЙФ МИКРОЧАСТИЦЫ С ПОСТОЯННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ДИПОЛЬНЫМ МОМЕНТОМ В ГРАДИЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЕ

Н. А. Поклонский, А. С. Скирковский, С. А. Вырко, Т. И. Бакланов

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

Получена формула для силы, действующей на микрочастицу со стационарным электрическим дипольным моментом в стоячей электромагнитной волне с изменяющейся в пространстве амплитудой. Эта сила может быть использована для управления движением микрочастицы с плоским p – n -переходом посредством воздействия на нее градиентной электромагнитной волны достаточной интенсивности.

Ключевые слова: микрочастица; постоянный электрический дипольный момент; градиентная электромагнитная волна; сила Гапонова–Миллера.

DRIFT OF A MICROPARTICLE WITH A PERMANENT ELECTRIC DIPOLE MOMENT IN A GRADIENT ELECTROMAGNETIC WAVE

N. A. Poklonski, A. S. Skirkovsky, S. A. Vyrko, T. I. Baklanov

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

Corresponding author: N. A. Poklonski (poklonski@bsu.by)

A formula is obtained for the force acting on a microparticle with a stationary electric dipole moment in a standing electromagnetic wave with a spatially varying amplitude. This force can be used to control the movement of a microparticle with a planar p - n junction by exposing it to a gradient electromagnetic wave of sufficient intensity.

Key words: microparticle; permanent electric dipole; gradient electromagnetic wave; Gaponov–Miller force.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальны исследования движения микрочастиц в квазистатических электрических полях (см., например [1]). Так, в работе [2] показана возможность разделения потоков молекул в таких полях, на основании чего рассмотрена возможность создания сепаратора для поляризуемых молекул с постоянным электрическим дипольным моментом. Исследуются также особенности движения заряженных частиц в переменном электрическом поле [3–5]. Интерес к этим исследованиям обусловлен тем, что они могут найти применения для целей: 1) разработки новых типов электромеханических устройств на микродиode с плоским p - n -переходом; 2) управления движением молекулярных объектов с постоянным дипольным электрическим моментом под действием градиентного электромагнитного поля; 3) оценки распределения микрочастиц по их постоянному электрическому дипольному моменту.

Цель работы – развить аналитическую модель движения полупроводниковой микрочастицы с плоским p - n -переходом (т. е. с постоянным дипольным моментом двойного электрического слоя) во внешнем неоднородном электромагнитном поле. Для этого обобщим формулу Гапонова–Миллера для случая воздействия на такую микрочастицу с постоянным дипольным моментом градиентной (неоднородной) электромагнитной волны, а также оценим возможность практической реализации направленного движения дипольной микрочастицы в такой волне.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Известно, что на точечную частицу с зарядом q в высокочастотном электрическом поле $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \sin(\omega t)$ действует сила Гапонова–Миллера (иначе сила высокочастотного давления) [3, 4]:

$$\mathbf{F}_{\text{Гр}} = -\frac{q^2}{4m\omega^2} \nabla E^2(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где m – масса частицы, ω – угловая частота внешнего электрического поля, t – время, $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ – амплитуда напряженности электрической компоненты волны.

Исходя из результатов работы [3], приведем расчет силы Гапонова–Миллера $\mathbf{F}_{\text{Гр}}$, действующей на точечную заряженную частицу с массой m и зарядом q в высокочастотном электрическом поле. Уравнение движения такой частицы в электромагнитном поле имеет вид:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = q\mathbf{E} + q\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}, \quad (2)$$

где $\dot{\mathbf{r}}$ и $\ddot{\mathbf{r}}$ – векторы скорости и ускорения частицы соответственно, $\mathbf{E}$ – вектор напряженности электрической компоненты поля, $\mathbf{B}$ – вектор индукции магнитной компоненты поля.

Если электрическое поле меняется по закону

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \sin(\omega t), \quad (3)$$

то из уравнения Максвелла

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

следует, что

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cos(\omega t), \quad (5)$$

а амплитуды электрической и магнитной компонент волны связаны выражением

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \omega \mathbf{B}(\mathbf{r}) = 0. \quad (6)$$

Считая, что за период осцилляций $2\pi/\omega$ частица проходит расстояния, в пределах которых амплитуда электрической компоненты поля меняется незначительно, разложим поле в ряд Тейлора в точке $\mathbf{r} = 0$, ограничиваясь первыми двумя членами ряда:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(0) + (\mathbf{r} \cdot \nabla) \mathbf{E}(0). \quad (7)$$

Подставив это разложение амплитуды электрической компоненты поля в начале координат ($\mathbf{r} = 0$) в уравнение движения (2), получим с учетом (5) и (6) уравнение движения в первом приближении:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = q\mathbf{E}_0 \sin(\omega t) + q(\mathbf{r} \cdot \nabla) \mathbf{E}_0 \sin(\omega t) + q \left[\frac{\dot{\mathbf{r}}}{\omega} \times [\nabla \times \mathbf{E}_0] \right], \quad (8)$$

где $\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}(0)$; нижний индекс «0» соответствует началу координат (т. е. точке $\mathbf{r} = 0$).

Уравнение (8), в отличие от (2), является линейным, и его можно решать методом последовательных приближений. Отбрасывая в нем два последних члена, получим уравнение движения в нулевом приближении:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = q\mathbf{E}_0 \sin(\omega t). \quad (9)$$

Частное решение уравнения (9) имеет вид

$$\mathbf{r} = -\frac{q}{m\omega^2} \mathbf{E}_0 \sin(\omega t), \quad \dot{\mathbf{r}} = -\frac{q}{m\omega} \mathbf{E}_0 \cos(\omega t). \quad (10)$$

Подставив это решение в правую часть уравнения (8) и усреднив ее по периоду, получим с учетом математического тождества [6]

$$\frac{1}{2} \nabla E^2 = (\mathbf{E} \cdot \nabla) \mathbf{E} + [\mathbf{E} \times [\nabla \times \mathbf{E}]] \quad (11)$$

в первом приближении формулу (1) для движения точечного заряда q в высокочастотной электромагнитной волне (далее индекс «0», характеризующий начало разложения, опущен):

$$\mathbf{F}_{\text{гп}} = m\ddot{\mathbf{r}} = -\frac{q^2}{4m\omega^2} \nabla E^2(\mathbf{r}). \quad (12)$$

Приведем расчет силы для случая действия градиентной электромагнитной волны на микрочастицу с постоянным электрическим дипольным моментом, которая является обобщением силы Гапонова–Миллера (1) для заряженной частицы в высокочастотном электрическом поле [3].

Расчет проводится по методу, описанному в [4], но в отличие от расчета, описанного в [3, 4], в данной работе при записи уравнения движения используются форму-

лы для действия электрического поля на электрический диполь $\mathbf{p}$, а не на точечную заряженную частицу.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t), \quad (13)$$

где $\mathbf{k}$ — волновой вектор электромагнитной волны.

Уравнение движения центра масс микрочастицы с диполем в электромагнитном поле имеет вид:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = (\mathbf{p} \cdot \nabla)(\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}). \quad (14)$$

Преобразуем выражение (13) с помощью формулы косинуса разности. Тогда имеем:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1(\mathbf{r}) \cos(\omega t) + \mathbf{E}_2(\mathbf{r}) \sin(\omega t), \quad (15)$$

где $\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cos(\mathbf{k}\mathbf{r})$; $\mathbf{E}_2(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \sin(\mathbf{k}\mathbf{r})$.

Подставляя (15) в (4), для магнитной компоненты волны получим

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\omega} \{ [-\nabla \times \mathbf{E}_1(\mathbf{r}) \sin(\omega t)] + [\nabla \times \mathbf{E}_2(\mathbf{r}) \cos(\omega t)] \}. \quad (16)$$

Считаем, что за время $2\pi/\omega$ микрочастица проходит расстояние, в пределах которого амплитуда электрической компоненты поля, а также скорость микрочастицы $\dot{\mathbf{r}}$ меняется незначительно (скорость обоих зарядов в стационарном диполе одинакова, так что $(\mathbf{p} \cdot \nabla)\dot{\mathbf{r}} = 0$). Тогда, раскладывая напряженность электрического поля в ряд Тейлора, можно ограничиться первым приближением [3] согласно формуле (7). Подставив это разложение поля в уравнение движения (14), получим уравнение движения (в первом приближении):

$$m\ddot{\mathbf{r}} = (\mathbf{p} \cdot \nabla) \{ \mathbf{E}_0 + (\mathbf{r} \cdot \nabla) \mathbf{E}_0 + [\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}_0] \}. \quad (17)$$

Далее, подставив в уравнение (17) выражения (15) и (16), получим:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = (\mathbf{p} \cdot \nabla) \left\{ \mathbf{E}_{10} \cos(\omega t) + \mathbf{E}_{20} \sin(\omega t) + (\mathbf{r} \cdot \nabla)(\mathbf{E}_{10} \cos(\omega t) + \mathbf{E}_{20} \sin(\omega t)) + \right. \\ \left. + \left[\dot{\mathbf{r}} \times \frac{1}{\omega} ([-\nabla \times \mathbf{E}_{10} \sin(\omega t)] + [\nabla \times \mathbf{E}_{20} \cos(\omega t)]) \right] \right\}, \quad (18)$$

где $\mathbf{B}_0$, $\mathbf{E}_{10}$, $\mathbf{E}_{20}$ — магнитная и электрические компоненты волны в точке $\mathbf{r} = 0$.

Отбрасывая члены уравнения, содержащие $\mathbf{r}$ и $\dot{\mathbf{r}}$, получим уравнение в нулевом приближении

$$m\ddot{\mathbf{r}} = (\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{10} \cos(\omega t) + (\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{20} \sin(\omega t). \quad (19)$$

Частное решение уравнения (19) имеет вид

$$\mathbf{r} = -\frac{1}{m\omega^2} (\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{20} \sin(\omega t) - \frac{1}{m\omega^2} (\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{10} \cos(\omega t), \quad (20)$$

$$\dot{\mathbf{r}} = -\frac{1}{m\omega} (\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{20} \cos(\omega t) + \frac{1}{m\omega} (\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{10} \sin(\omega t). \quad (21)$$

Подставляя решения (20) и (21) в правую часть уравнения (18) и усредняя ее по времени, в итоге получаем в первом приближении уравнение движения постоянного диполя $\mathbf{p}$ вида (нижний индекс «0» характеризует начало разложения величин в ряд Тейлора):

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}_{\text{dip}} = -\frac{1}{2m\omega^2} (\mathbf{p} \cdot \nabla) \{ ((\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{10} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{10} + ((\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{20} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{20} + \\ + [(\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{10} \times [\nabla \times \mathbf{E}_{10}]] + [(\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{20} \times [\nabla \times \mathbf{E}_{20}]] \}. \quad (22)$$

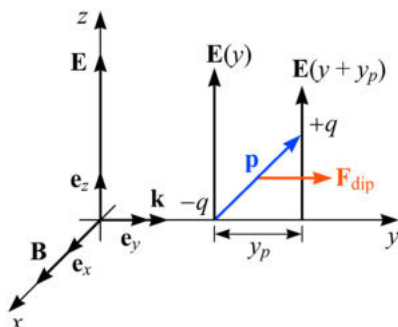
Пусть p_y — проекция $\mathbf{p}$ на ось y , а $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t) = \mathbf{E}_0 g(y) \cos(ky - \omega t)$, где $g(y)$ — функция, описывающая изменение амплитуды градиентной электромагнитной волны вдоль оси y на масштабах микрочастицы; $\mathbf{E}_0$ — амплитуда

градиентной электромагнитной волны, $\mathbf{E}_0 \parallel z$; $\mathbf{k} \parallel y$; см. рисунок. Тогда, учитывая, что $\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) = E_0 g(y) \cos(ky)$ и аналогично для $\mathbf{E}_2(\mathbf{r})$, получим

$$\mathbf{F}_{\text{dip}} = -\frac{p_y^2 E_0^2}{4m\omega^2} \frac{d}{dy} \left[\left(\frac{d}{dy} g(y) \sin(ky) \right)^2 + \left(\frac{d}{dy} g(y) \cos(ky) \right)^2 \right] \mathbf{e}_y = -\frac{p_y^2 E_0^2}{4m\omega^2} \frac{d}{dy} \left[\left(\frac{d}{dy} g(y) \right)^2 + k^2 g^2(y) \right] \mathbf{e}_y, \quad (23)$$

где $\mathbf{e}_y$ — единичный вектор вдоль оси y .

Из формулы (23) следует, что если $g(y)$ не зависит от y , то сила $\mathbf{F}_{\text{dip}}$ равна нулю (для данного значения волнового вектора волны $k = |\mathbf{k}|$). В отсутствие градиента интенсивности (амплитуды) волны в микрочастице $g(y) = 1$, так что $\mathbf{F}_{\text{dip}} = 0$, т. е. в принятом приближении однородная электромагнитная волна на диполь не действует. Сила $\mathbf{F}_{\text{dip}}$ максимальна, если дипольный момент $\mathbf{p}$ параллелен градиенту электрической компоненты электромагнитной волны, т. е. когда величина p_y максимальна.



Действие электрической компоненты линейно поляризованной вдоль оси z градиентной электромагнитной волны на постоянный электрический диполь $\mathbf{p}$, расположенный в плоскости yz

Итак, получено выражение (23) для силы, действующей на частицу с постоянным электрическим дипольным моментом в поле градиентной электромагнитной волны, которое является обобщением силы Гапонова–Миллера (1) для заряженной микрочастицы в электромагнитном поле.

Отметим, что при вычислении нелинейных величин нельзя использовать временные зависимости в форме $\exp(i\omega t)$ и затем брать их вещественные части. В условиях рассматриваемой задачи следует выражать временную зависимость электрического поля волны в виде $\cos(\omega t)$ или $\sin(\omega t)$. Это обусловлено тем, что в нелинейной теории мы работаем с произведениями величин, а операции умножения и извлечения вещественной части комплексного числа не коммутируют между собой.

ЧИСЛЕННЫЕ ОЦЕНКИ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим отношение силы, действующей на частицу с постоянным электрическим дипольным моментом в поле градиентной электромагнитной волны, к силе Гапонова–Миллера $\mathbf{F}_{\text{Гр}}$. Пусть напряженность электрического поля имеет вид $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 \exp(-y/b) \sin(\omega t) = E_0 g(y) \sin(\omega t)$, где E_0 — амплитуда напряженности электрического поля (при $y = 0$), b — константа, характеризующая изменение амплитуды электромагнитного поля в пространстве ($b = 50$ мкм), ω — угловая частота электромагнитного поля. Также пусть электрический заряд точечной частицы равен q , а диполь состоит из двух зарядов $-q$ и $+q$, имеет дипольный момент, параллельный оси y , и плечо диполя равное $l = 5$ мкм. При заданных условиях отношение сил будет равно

$$\frac{F_{\text{dip}}}{F_{\text{гп}}} = \frac{p^2}{2b^2q^2} = \frac{l^2}{2b^2} = 5 \cdot 10^{-3}. \quad (24)$$

Из (24) видно, что при заданном уровне точности расчетов, обеспечиваемом использованием разложения электрического поля в ряд Тейлора до величины первого порядка малости при вычислении силы F_{dip} , сила, действующая на частицу с постоянным электрическим дипольным моментом в поле градиентной электромагнитной волны, составляет 0.5 % от силы Гапонова–Миллера, действующей на одиночный точечный электрический заряд q . Здесь специально отметим, что формула (24) получена подстановкой координатной составляющей напряженности градиентного электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp(-y/b) \sin(\omega t)$ в формулы (23) и (12) соответственно.

Вычислим силу, действующую на полупроводниковую микрочастицу с плоским p - n -переходом при линейном распределении разностной концентрации водородоподобных доноров и акцепторов при полной их ионизации в поле градиентной электромагнитной волны. Считая, что двойной электрический слой p - n -перехода равномерно занимает весь объем микрочастицы, т. е. у микрочастицы нет свободных ни электронов, ни дырок, а полупроводниковая частица с плоским p - n -переходом имеет форму диска с радиусом R и толщиной h , дипольный момент полупроводниковой частицы с плоским p - n -переходом есть $p = \pi e a R^2 h^3 / 12$. Если толщина диска $h = 5$ мкм, его радиус $R = 50$ мкм, параметр распределения разностной концентрации ионов доноров и акцепторов $a = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-4}$, используя формулу для силы F_{dip} , действующей на микрочастицу с постоянным электрическим дипольным моментом в поле градиентной электромагнитной волны (23), и $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp(-y/b) \sin(\omega t)$ ($E_0 = 1000$ кВ/м, $\omega = 100$ крад/с, $b = 50$ мкм), то в начале координат сила $F_{\text{dip}} \approx 3 \cdot 10^{-13}$ Н, что для рассматриваемой микрочастицы соответствует ускорению равному 3.3 мм/с^2 . Из формулы (23) следует, что, если масса микрочастицы $m = \rho_{\text{ат}} h S$ ($\rho_{\text{ат}}$ – плотность микрочастицы; S – площадь p - n -перехода; h – толщина микрочастицы), то $F_{\text{dip}} \propto h^5 S$. Итак, увеличение h в n раз и уменьшение S в n раз увеличивает F_{dip} в n^4 раз [при выполнении условий вывода формулы (23)].

Из-за подобия структуры формулы (22) и формулы (1) из [7], можно предположить, что для макромолекулы с постоянным электрическим дипольным моментом возможно создание потенциальных ям в поле высокочастотной волны. Отметим, что в работе [8], в отличие от работы [7], для создания ловушки Пеннинга для электрона использовалось постоянное и электрическое, и магнитное поле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получена формула, обобщающая формулу Гапонова–Миллера (1958 г.), на случай действия градиентной электромагнитной волны на макромолекулу с постоянным электрическим дипольным моментом. Принималось, что сила действует только на центр масс системы зарядов. Представлено отношение полученной силы, действующей на микрочастицу с постоянным электрическим дипольным моментом, к силе Гапонова–Миллера, действующей на одиночный точечный заряд. Получено численное значение силы, действующей на дипольный момент плоской макромолекулы. Оценка величины этой силы позволяет предположить, что она может быть ис-

пользована для управления движением полупроводниковым микродиодом с плоским p - n -переходом посредством градиентной электромагнитной волны достаточной интенсивности.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Конвергенция-2025» Республики Беларусь и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф23РНФ-049).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Грачев, А.И. Передача крутящего момента проводящей частице с использованием силы Лоренца / А.И. Грачев // ФТП. – 2022. – Т. 56, № 1. – С. 76–79.
2. Латыпов, З.З. О возможности разделения поляризуемых молекул в электрических полях / З.З. Латыпов // ЖТФ. – 2014. – Т. 84, № 6. – С. 21–25.
3. Солунин, С.А. О силах, действующих на заряженную частицу в переменном электрическом поле / С.А. Солунин, А.М. Солунин, М.А. Солунин // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 14. – С. 48–53.
4. Болотовский, Б.М. Особенности движения частиц в электромагнитной волне / Б.М. Болотовский, А.В. Серов // УФН. – 2003. – Т. 173, № 6. – С. 667–678.
5. Эшкин, А. Давление лазерного излучения / А. Эшкин // УФН. – 1973. – Т. 110, № 1. – С. 101–116.
6. Корн, Г. Справочник по математике (для научных работников и инженеров) / Г. Корн, Т. Корн. – М.: Наука, 1977. – 832 с.
7. Гапонов, А.В. О потенциальных ямах для заряженных частиц в высокочастотном электромагнитном поле / А.В. Гапонов, М.А. Миллер // ЖТФ. – 1958. – Т. 34, № 1. – С. 242–243.
8. Экстром, Ф. Изолированный электрон / Ф. Экстром, Д. Вайнлэнд // УФН. – 1981. – Т. 134, № 4. – С. 711–730.

ТЕРМОНАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРУЗИИ НА УСТАНОВКЕ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

А. И. Простомолотов¹, Н. А. Вerezуб¹, М. Г. Лаврентьев², Н. Ю. Табачкова³

¹⁾ *Институт проблем механики им. А.Ю. Иилинского РАН, пр. Вернадский 101/1,
119526 Москва, Россия, e-mail: aprosto@inbox.ru*

²⁾ *ООО "РМТ", Варшавское ш. 46, Москва, 115230, Россия, e-mail: lavrentev.mihail@gmail.com*

³⁾ *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, Москва, 119991 Москва,
Россия, e-mail: ntabachkova@gmail.com*

Анализируются процессы термомеханики применительно к получению термо-электрического материала на основе теллурида висмута в процессе экструзии на установке искрового плазменного спекания. Конструкция рабочего объема установки, предназначенная для традиционного спекания исходного материала, была заменена на фильеру традиционного метода горячей экструзии. Через фильеру осуществлялось продавливание материала из исходной заготовки в виде шайбы. Под действием нагрева и продавливания материал становился пластическим, в результате чего формировалась новая структура и свойства продавливаемого материала. На пластическое формирование, кроме температуры, существенное влияние оказывали геометрия фильеры и скорость пресса. Изучалось влияние конусности фильеры, создающей обжатие пластического материала, на его термонапряженное состояние, формирова-

ние кристаллической структуры и ориентацию зерен в результате рекристаллизации материала.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы; теплопроводность; рекристаллизация; искровое плазменное спекание; экструзия; моделирование.

THERMAL STRESS STATE OF BISMUTH TELLURIDE DURING EXTRUSION IN SPARK PLASMA SINTERING UNIT

A. I. Prostomolotov¹, N. A. Verezub¹, M. G. Lavrentiev², N. Yu. Tabachkova³

¹⁾ *Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Vernadskii av. 101/1, 119526 Moscow, Russia*

²⁾ *"RMT" LLC, Varshavskoe road 46, 115230 Moscow, Russia*

³⁾ *Prokhorov General Physics Institute RAS, Vavilov St. 38, 119991 Moscow, Russia*

Corresponding author: A. I. Prostomolotov (aprosto@inbox.ru)

The article analyzes thermomechanical processes as applied to obtaining a bismuth telluride-based thermoelectric material during extrusion in a spark plasma sintering unit. The design of the unit's working volume intended for traditional sintering of the initial material was replaced by a die of the traditional hot extrusion method. The material was extruded through the die from the initial blank in the form of a washer. Under the action of heating and extrusion, the material became plastic, as a result of which a new structure and properties of the extruded material were formed. In addition to temperature influence, the geometry of the die and press rate had a significant effect on plastic formation. The influence of die conic, creating compression of the plastic material, on its thermally stressed state, the formation of crystalline structure and the grain orientation as a result of recrystallization was studied.

Key words: thermoelectric materials; thermal conductivity; recrystallization; spark plasma sintering; extrusion; modeling.

ВВЕДЕНИЕ В МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ

Искровое плазменное спекание (ИПС) – относительно недавно разработанный процесс спекания материалов, тем не менее имеющий свое происхождение с 1930-х годов. Широкое распространение этот метод получил только в 2000-х с появлением мощных высокоамперных генераторов импульсного тока. ИПС представляет собой модифицированное одноосное горячее вакуумное прессование. Давление прикладывается к материалу с помощью верхнего и нижнего пуансона в пресс-форме, нагрев осуществляется за счет непосредственного протекания высокоамплитудного тока через материал, пуансоны и пресс-форму. Импульсный ток производит электрический разряд в пространстве между частицами спекаемого материала, что приводит к возникновению искры и моментальному локальному образованию плазмы с температурами до тысяч Кельвина. Такие температуры приводят к оплавлению и испарению материала с поверхностей частиц и способствуют массопереносу и спеканию материала. Указанные особенности ИПС позволяют добиваться сверхвысоких скоростей нагрева до 300 К/мин, и следственно очень короткого времени спекания (единицы – десятки минут для халькогенидов висмута и сурьмы), что является наибольшим преимуществом ИПС по сравнению с остальными методами получения материала. Процесс проводится в вакуумной камере в инертной атмосфере. Пуансоны служат

также электродами, подведенными к материалу, и обычно принудительно охлаждаются.

В случае применения ИПС-установки для процесса горячей экструзии (ГЭ) делается существенная модификация графитовой оснастки, нижний пуансон заменяется на фильеру, и модифицированная ИПС-ГЭ установка приобретает вид, показанный на рисунке 1, а. Установка ИПС-установка состоит из вакуумной камеры с охлаждаемыми водой стальными стенками. Внутри установки между стальными электродами и размещается закрепленная графитовыми вставками пресс-форма. Спекаемый образец помещен между графитовым пуансоном и фильерой. Для обеспечения надежного контакта между стальными электродами и графитовыми вставками внутри пресс-формы устанавливают прокладки и трубку из графитовой фольги. Отвод тепла от стальных электродов и происходит с помощью водяного охлаждения.

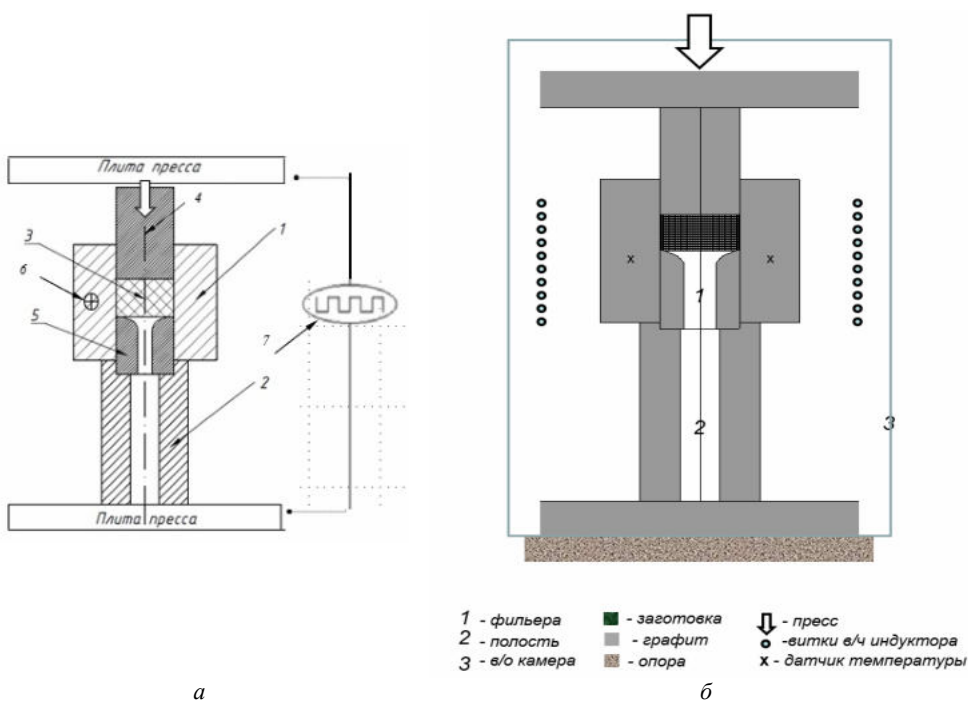


Рис. 1. а – Схема модифицированного теплового узла для ГЭ-процесса в ИПС-установке: 1, 2 – графитовые вставки, 3 – пресс-заготовка на основе Bi_2Te_3 , 4 – графитовый пуансон, 5 – графитовая фильера, 6 – термопара, 7 – импульсный генератор, стрелка – направление пресса; б – математическая модель модифицированного процесса ИПС-ГЭ

Размеры исходной пресс-заготовки для экструзии (состав $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$): высота – 10 мм; диаметр – 20 мм. Использованы две фильеры, имеющие одинаковый угол конусности – 130 град., на разные диаметры выходных трубок: 5 и 8 мм. Оснастка для ГЭ помещалась между нижней и верхней стальными плитами пресса с последующим приложением давления. После дополнительной прессовки порошка оснастку размещали в установке ИПС. Нагрев вещества происходил путем пропускания импульсов электрического тока через пуансоны и через заготовку для ГЭ. Температура спека-

ния контролировалась термопарой. Параметры процесса были следующими: температура 748–773 К, усилие сжатия 20–25 кН, скорость пресса 0.13 мм/мин.

В ИПС-ГЭ технологии принято предварительное проведение упрочнения пресс-заготовки с помощью обычного ИПС процесса. Поэтому пресс-заготовка может рассматриваться наряду с графитовой оснасткой – как сплошное твердое тело, в котором выделяется индукционное тепло при протекании высокочастотного тока. Допустима замена импульсного тока на синусоидальный с сохранением частоты и силы тока. Аналогичный подход представлен при моделировании процесса очистки карбида кремния [1]. Схема математической модели ИПС-ГЭ процесса представлена на Рис.16. Предполагается, что графитовая оснастка теплового узла нагревается высокочастотным индуктором. Индуктор воздействует посредством переменного электромагнитного поля, которое индуцирует переменный ток и нагревает электропроводящий графит и пресс-заготовку. Расчет индукционного энерговыделения позволяет определить условия нагрева для последующего решения задачи теплопроводности. Расчет энерговыделения осуществляется на основе решения задачи определения индукционных токов, возбуждаемых индуктором, расположенным аксиально-симметрично относительно графитовой оснастки, которая рассматривается как аксиально-симметричное проводящее тело. В данной работе была реализована методика расчета индукционного нагрева, представленная в [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ИПС-ГЭ ПРОЦЕССА

Расчеты температурного поля и термонапряженного состояния материала проведены методом конечных элементов по программе CRYSTMO/MARC [3]. Результаты расчетов температурного поля в базовой геометрии приведены на рис. 2, а. Можно отметить, что графитовая оснастка, окружающая пресс-заготовку и фильеру находятся в значительно нагретом состоянии до температуры 780 К. Понижение температуры происходит кверху и к низу (660, 540, 420, 300 К), где значительный сток тепла объясняется контактами с водоохлаждаемой камерой. Методический подход основан на твердотельном подходе и совместном использовании приближений упругого и пластического тела согласно основным положениям теории упругости и пластичности [4]. Для процесса ГЭ термическими напряжениями можно пренебречь. Подробное обоснование для выбора данного приближения содержится в обзоре [5]. Данные об альтернативном подходе на основе механики реологической жидкости содержатся в работе [6] для процесса холодной экструзии высокопластичных материалов. Физико-механические параметры материала Bi_2Te_3 выбраны согласно работе [7]: $E = 40$ ГПа – модуль Юнга; $\nu = 0.3$ – коэффициент Пуассона; $\sigma_0 = 102$ МПа – критическое напряжение Мизеса для перехода из упругого в пластическое состояние материала.

В ГЭ процессе пластическое течение материала возникает за счет его нагрева (до температуры 780 К, которая примерно на 10 % ниже температуры плавления Bi_2Te_3 – 860 К) и одновременного его сдавливания между прессом и искривленной поверхностью фильеры при средних напряжениях (по Мизесу) превосходящих экспериментально известный порог ($\sigma_0 = 102$ МПа). Считается, что возникающее пластическое течение материала способствует его рекристаллизации в направлении выдавливания при ГЭ процессе (т.е. в осевом направлении). При ГЭ процессе в местах, где возникает пластическое течение материала, для соблюдения точности и устойчивости расчета первоначально заданная регулярная сетка адаптивно изменяется в областях наи-

больших напряжений. Иллюстрация таких адаптивных изменений сетки и векторов возникающего пластического течения показана на рисунке 2, б и в.

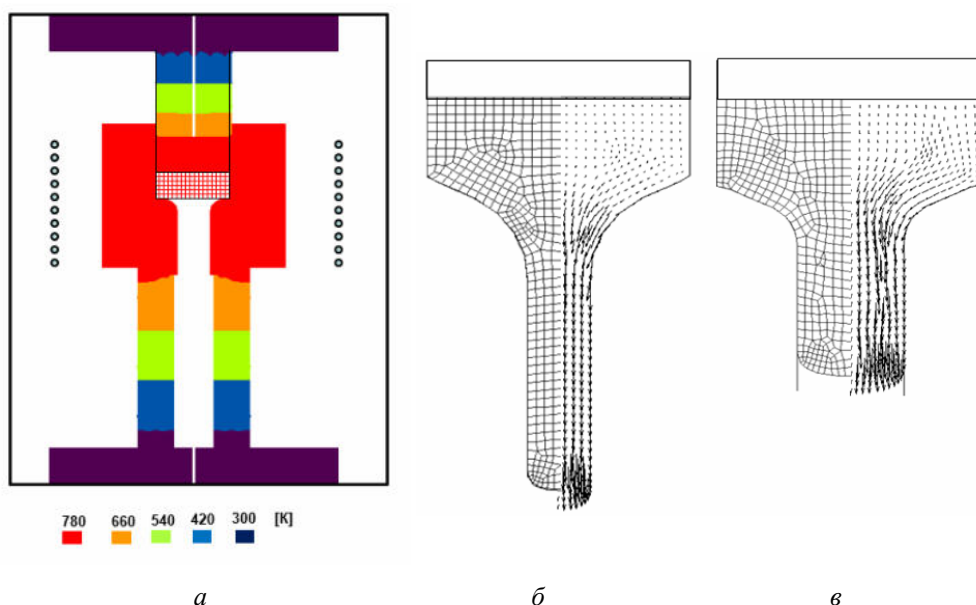


Рис. 2. а – Температурное поле в модели ИПС-ГЭ установки; адаптивная сетка (слева от оси) и векторы пластического течения (справа от оси) для фильер с выходным диаметром: б – 5 мм, в – 8 мм

Изолинии напряжений Мизеса в фильерах с разным выходным диаметром (5 и 8 мм) показаны на рисунке 3, а и б. Можно отметить, что величина напряжений в фильере с меньшим диаметром 5 мм существенно выше (примерно в 1.5 раз). На рис. 3, б и в показаны изолинии пластической деформации для 2-х фильер (5 и 8 мм). Сравнение показывает, что максимум пластической деформации примерно на 20 % выше в фильере с меньшим диаметром (5 мм) из-за большего объема сдавливаемой массы материала.

Таким образом, анализ возможностей ИПС установки для проведения ГЭ процесса теллурида висмута показал, что это требует разумных затрат по модернизации теплозащитной оснастки этой установки для размещения ростовых фильер. Такая модернизация была сделана для двух типов фильер, отличающихся диаметром выпускного отверстия (5 и 8 мм). В методике ГЭ процесса на предварительном этапе был использован оригинальный ИПС процесс для упрочнения исходной пресс-заготовки. Это позволило на следующем шаге самого ГЭ процесса считать пресс-заготовку уже не рыхлым (пористым) материалом, а твердым телом, таким же как материал оснастки – графит. Поэтому искровым энерговыделением пренебрегается, а учитывается энерговыделение, создаваемое переменным электромагнитным полем индуктора. Импульсный характер поля заменен на синусоидальный с идентичной ему частотой. Для расчета индукционного энерговыделения была написана программа на Фортране, которая в совокупности с программой для расчета теплопроводности в ИПС-ГЭ тепловом узле, позволила рассчитать температурное поле, соответствующее ГЭ про-

цессу. Показания датчика температуры, смонтированного в графитовой оснастке, соответствовали расчетным значениям температуры. Расчеты термонапряженного состояния материала в ГЭ процессе показали, что при выдавливании исходной пресс-заготовки через фильеры с разным диаметром выпускного отверстия напряжения отличаются. В фильере с меньшим диаметром напряжения Мизеса существенно выше критического порога для возникновения пластического течения. Это соответствует большим значениям пластической деформации и скорости ее изменения. Сравнение для обеих фильер проведено при остальных одинаковых параметрах. Для усиления пластического течения можно также повысить температуру ГЭ процесса, увеличить угол конуса фильеры, а также покрыть внутренние стенки фильеры пленкой, снижающей трение.

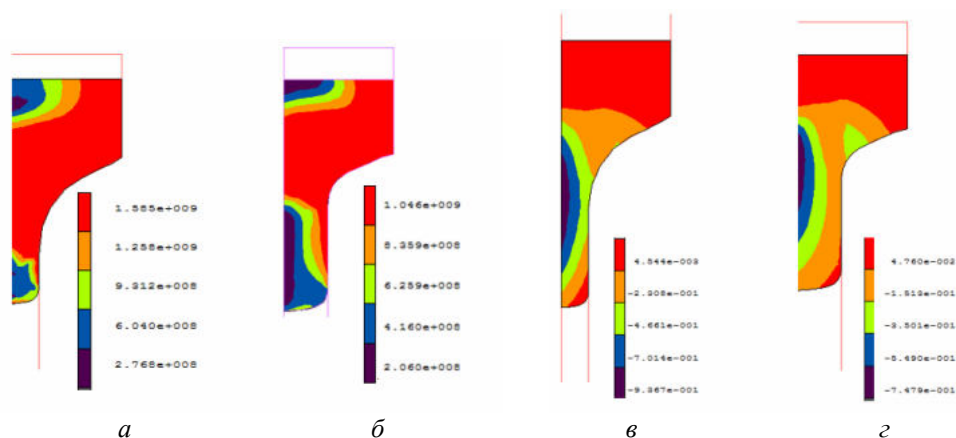


Рис. 3. Напряжение Мизеса $\sigma \times 10^7$ [МПа] в фильерах с выходным диаметром: а – 5 мм, б – 8 мм; пластическая деформация в фильерах с выходным диаметром: в – 5 мм, з – 8 мм.

Компьютерное моделирование выполнено по теме государственного задания (№ госрегистрации 124013000674-0).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Fan, G. Study on purification technology of silicon carbide crystal growth powder / G. Fan, T. Li, L. Zhao, S. Zhang // Materials. – 2022. – V. 15. No. 22. – P. 8190.
2. Атабеков, Г.И. Теоретические основы электротехники (Часть 1) – М.: Изд-во «Энергия», 1970. – 592 с.
3. 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.
4. Егер, Дж. К. Упругость, прочность и текучесть. – М: Машгиз, 1961. – 170 С.
5. Horrobin, D.J. Die entry pressure drops in paste extrusion / D.J. Horrobin, R.M. Nedderman // Chemical Engineering science. – 1998. – V. 53. No. 18. – P. 3215–3225.
6. Tiernan, P. Modelling of cold extrusion with experimental verification / P. Tiernan, M.T. Hillery, B. Graganesu, M. Gheorghe // J. Materials Processing Technology – 2005. – V. 168. – P. 360–366.
7. Yang, J. Microstructure control and thermoelectric properties improvement to n-type bismuth telluride, based materials by hot extrusion / J. Yang, R. Chen, X. Fan, W. Zhu, S. Bao, X. Duan // J. Alloys and Compounds – 2007. – V. 429. – P. 156–162.

АСИМПТОТИЧЕСКИЙ МЕТОД УСРЕДНЕНИЯ И ДИНАМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ КАЗИМИРА В ОПТОМЕХАНИКЕ

А. П. Сайко, С. А. Маркевич

*Государственное научно-производственное объединение
«Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»,
ул. Петруся Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: saiko@physics.by; e-mail: markev@physics.by*

Показана плодотворность применения асимптотического метода усреднения для анализа поведения оптомеханической системы, в которой возможна реализация динамического эффекта Казимира. Процедура усреднения приводит к замене исходного гамильтониана, описывающего квантовомеханически динамические переменные оптического резонатора и механические колебания одного из его зеркал, на некоторый эффективный, в котором естественным образом появляется керровское самодействие оптического поля и кросс-керровское взаимодействие этого поля с колебательными состояниями зеркала. Обсуждается возможность обратимого обмена энергией между вибрирующим зеркалом и оптическим полем в резонаторе, когда один колебательный квант превращается в два фотона и наоборот.

Ключевые слова: оптомеханическая система; динамический эффект Казимира; асимптотический метод усреднения; керровское взаимодействие.

ASYMPTOTIC AVERAGING METHOD AND DYNAMIC CASIMIR EFFECT IN OPTOMECHANICS

A. P. Saiko, S. A. Markevich

*State Scientific and Production Association
«Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science»,
Petrusya Brovka str. 19, 220072 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. P. Saiko (saiko@physics.by)*

The fruitfulness of using the asymptotic averaging method for analyzing the behavior of an optomechanical system in which the dynamic Casimir effect can be realized is shown. The averaging procedure leads to the replacement of the original Hamiltonian describing the quantum-mechanically dynamic variables of the optical resonator and mechanical oscillations of one of its mirrors by some effective one in which the Kerr self-action of the optical field and the cross-Kerr interaction of this field with the oscillatory states of the mirror naturally appear. The possibility of reversible energy exchange between the vibrating mirror and the optical field in the resonator is discussed, when one oscillatory quantum is converted into two photons and vice versa.

Key words: optomechanical system; dynamical Casimir effect; asymptotic averaging method; Kerr interaction.

ВВЕДЕНИЕ

Квантовая теория предсказывает, что вакуумные флуктуации имеют измеримые последствия – например, вызывают лэмбовский сдвиг атомных спектров, изменяют магнитный момент электрона. Эффекты, вызываемые флуктуациями вакуума, зани-

мают центральное место в нашем понимании природы. Например, две электропроводящие пластины или зеркала, разделенные всего несколькими нанометрами, сближаются виртуальными фотонами. Это явление, известное как эффект Казимира, было предсказано в 1948 году и экспериментально измерено в 1996 году. Аналогом данного явления является динамический эффект Казимира [1], при котором быстро движущееся зеркало может превращать виртуальные фотоны в реальные. Однако экспериментально наблюдать это явление очень сложно из-за низкого уровня освещенности и высоких скоростей, с которыми приходится перемещать массивные зеркала. Эффект был реализован [2] с помощью микроволновых фотонов, но в этом эксперименте движущееся зеркало моделировалось с помощью сверхпроводниковой схемы, состоящей из копланарной линии передачи с перестраиваемой электрической длиной. Скорость изменения электрической длины была сделана очень быстрой (составляющей значительную долю скорости света) путем модуляции индуктивности сверхпроводящего квантового интерференционного устройства на высоких частотах (> 10 гигагерц).

Создаваемые в настоящее время оптомеханические системы содержат оптический резонатор, образованный двумя зеркалами, одно из которых свободно вибрирует. Теоретические исследования показали, что частота механических колебаний должна быть приблизительно в два раза выше частоты самой низкочастотной моды резонатора, прежде чем будет наблюдаться динамический эффект Казимира. Однако было показано [3], что резонансное производство фотонов из вакуума можно наблюдать на механических частотах, равных или даже меньших, чем частоты мод резонатора, и наблюдение эффекта может быть реализовано в гигагерцовом спектральном диапазоне с использованием сверхвысокочастотных механических микро- или нанорезонаторов.

В данной работе мы исследуем оптомеханическую систему, в которой возможна реализация механического динамического эффекта Казимира, при этом предполагается, что и поле оптического резонатора, и колебания движущегося зеркала представляют собой квантовомеханические системы и для их динамических переменных принимается стандартная каноническая процедура квантования.

Существуют различные подходы для теоретического анализа поведения таких систем: метод последовательно применяемых унитарных преобразований; метод адиабатического отделения промежуточных виртуальных переходов; приближение, основанное на применении диаграммной техники Фейнмана и стандартной теории возмущений. Здесь нами применяются асимптотический метод, развитый Боголюбовым, Крыловым и Митропольским (КБМ) для изучения нелинейных колебательных систем [4], который позволяют исключать быстрые переменные в гамильтонианах этих систем, сводя их к некоторым эффективным гамильтоновым формам.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ И ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

Гамильтониан оптомеханической системы, состоящей из оптического резонатора длины L , одно из зеркал которого массой закреплено на пружине с жесткостью k и вибрирует с частотой $\omega_m = (k / m)^{1/2}$, представим в виде:

$$H = H_0 + V, \quad (1)$$

где

$$H_0 = \omega_c a^\dagger a + \omega_m b^\dagger b$$

– невозмущенный гамильтониан, представляющий поле оптического резонатора с частотой $\omega_c = \pi / L$ и колебательную моду зеркала с частотой ω_m (везде постоянную Планка $\hbar$ и скорость света c принимаем равными 1). Гамильтониан взаимодействия V зеркала с оптическим полем в резонаторе представим в виде суммы двух слагаемых: $V = V_{om} + V_{DCE}$,

где

$$V_{om} = g a^\dagger a (b^\dagger + b) \quad (2)$$

– оптомеханическое взаимодействие, сохраняющее число фотонов, а второе слагаемое

$$V_{DCE} = \frac{g}{2} (a^2 + a^{\dagger 2}) (b + b^\dagger) \quad (3)$$

описывает рождение и уничтожение фотонных пар, где $g = G x_{ZPF}$ – скорость взаимодействия, G – параметр взаимодействия, $x_{ZPF} = (2m\omega_m)^{-1/2}$ – амплитуда нулевых флуктуаций колеблющегося зеркала. Член взаимодействия V_{DCE} связан с взаимными превращениями между фотонами и колебательными квантами зеркала и ответствен за динамический эффект Казимира.

Будем рассматривать поведение системы в представлении взаимодействия; тогда гамильтониан V приобретает вид:

$$V(t) = e^{iH_0 t} V e^{-iH_0 t} = g a^\dagger a (b e^{-i\omega_m t} + b^\dagger e^{i\omega_m t}) + \frac{g}{2} (a^2 e^{-i2\omega_c t} + a^{\dagger 2} e^{i2\omega_c t}) (b e^{-i\omega_m t} + b^\dagger e^{i\omega_m t}). \quad (4)$$

Рассмотрим сначала случай, когда частоты поля и механического осциллятора отстроены друг от друга так, что выполняется условие $g \ll |\omega_c - \omega_m|$, поэтому все экспоненты в (4): $e^{\pm i\omega_m t}$, $e^{\pm i(2\omega_c - \omega_m)t}$, $e^{\pm i(2\omega_c + \omega_m)t}$ будут быстро осциллирующими и к гамильтониану $V(t)$ можно применить метод усреднения КБМ в формулировке, адаптированной к исследованию систем в гамильтоновой форме [4] (см. также [5], [6]). В результате реализации процедуры усреднения вместо исходного гамильтониана H (1) получаем некоторый эффективный диагональный гамильтониан H^{eff} , являющийся асимптотическим вариантом исходного в желаемом приближении по параметру малости $g / |\omega_c - \omega_m| \ll 1$. В итоге выражение для оператора эффективного гамильтониана во втором порядке по этому параметру приобретает вид:

$$H^{eff} = H_0^{eff} + H_{int}^{eff} + C, \quad (5)$$

$$H_0^{eff} = \left[\omega_c - g^2 \left(\frac{1}{\omega_m} + \frac{1}{2\omega_c + \omega_m} \right) \right] a^\dagger a + \left[\omega_m - \frac{g^2}{4} \left(\frac{1}{2\omega_c + \omega_m} + \frac{1}{2\omega_c - \omega_m} \right) \right] b^\dagger b, \quad (6)$$

$$H_{int}^{eff} = -\frac{g^2}{4} \left(\frac{4}{\omega_m} + \frac{1}{2\omega_c + \omega_m} - \frac{1}{2\omega_c - \omega_m} \right) a^\dagger a^\dagger a a - g^2 \left(\frac{1}{2\omega_c + \omega_m} + \frac{1}{2\omega_c - \omega_m} \right) a^\dagger a b^\dagger b, \quad (7)$$

$$C = -\frac{g^2}{2(2\omega_c + \omega_m)}. \quad (8)$$

Гамильтониан H_0^{eff} представляет энергию поля и механических колебаний зеркала, перенормированные за счет оптомеханических взаимодействий: стандартного V_{om} , и ответственного за динамический эффект Казимира V_{DCE} . Из второго члена формулы (6) видно, что наблюдаемая частота механических колебаний зеркала смещена, т.е. больше не определяется только жесткостью пружины и массой зеркала, но также геометрическими параметрами резонатора и силой связи g . Частота поля резонатора (первый член в (6)) также сдвигается в сторону уменьшения и зависит, кроме прочего, от частоты колебаний зеркала. Первый член в нелинейной диагональной части гамильтониана H_{int}^{eff} (7), представляет собой возникшее при усреднении керровское самодействие фотонов, обусловленное совместным вкладом V_{om} и V_{DCE} ; второй член – кросс-керровское взаимодействие, обязанное своим появлением только V_{DCE} . С помощью подобных керровских взаимодействий могут быть сгенерированы неклассические состояния типа шредингеровского кота, являющиеся суперпозицией когерентных состояний, и представляющие большой интерес для квантовой метрологии и квантовых вычислений. Постоянный (неоператорный) член C (8) – энергия основного состояния системы с гамильтонианом H^{eff} , которая отражает собой наличие виртуальных частиц, т.е. вакуумный эффект. Действительно, в этом состоянии $|0,0\rangle$ (первое число в кет-векторе диагонального гамильтониана – количество реальных фотонов, второе число – реальных фононов) $\langle 0,0|H^{eff}|0,0\rangle = C = -g^2 / 2(2\omega_c + \omega_m)$. Причем, в данной ситуации вакуумный эффект, или нулевые колебания оптического поля и зеркала, индуцированы членом V_{DCE} .

Стандартная схема динамического эффекта Казимира по превращению механической энергии в оптическое излучение (в рамках рассматриваемой оптомеханической модели (1)–(3)) реализуется в случае, когда энергия кванта колеблющегося зеркала такова, что он может превратиться в фотонную пару и наоборот, т.е. должно выполняться условие $2\omega_c \approx \omega_m$. При наложении такого условия быстро осциллирующими экспонентами гамильтониана взаимодействия (4) будут $e^{\pm i\omega_m t}$ и $e^{\pm i(2\omega_c + \omega_m)t}$; в результате метод усреднения КБМ приводит (при выполнении неравенства $g \ll \omega_m$) к эффективному гамильтониану вида:

$$\tilde{H}^{eff} = \tilde{H}_0^{eff} + \tilde{H}_{int,1}^{eff} + \tilde{H}_{int,2}^{eff} + C, \quad (9)$$

$$\tilde{H}_0^{eff} = \left[\omega_c - g^2 \left(\frac{1}{\omega_m} + \frac{1}{2\omega_c + \omega_m} \right) \right] a^\dagger a + \left(\omega_m - \frac{g^2}{2} \frac{1}{2\omega_c + \omega_m} \right) b^\dagger b, \quad (10)$$

$$\tilde{H}_{int,1}^{eff} = -\frac{g^2}{4} \left(\frac{4}{\omega_m} + \frac{1}{2\omega_c + \omega_m} \right) a^\dagger a^\dagger a a - g^2 \frac{1}{2\omega_c + \omega_m} a^\dagger a b^\dagger b, \quad (11)$$

$$\tilde{H}_{int,2}^{eff} = \frac{g}{2} (b a^{\dagger 2} + b^\dagger a^2), \quad (12)$$

неоператорный член C сдвига энергии основного состояния такой же, как (8). В данном случае кросс-керровское взаимодействие возникает благодаря только наличию антивращающихся членов в V_{DCE} , т.е. $g(a^2b + a^{\dagger 2}b^{\dagger})/2$; более того, только эти члены и V_{om} дают вклад в керровское самодействие.

В ограниченном гильбертовом пространстве, определяемом кет-векторами свободного гамильтониана $|0,1\rangle$ и $|2,0\rangle$ с соответствующими им близкими энергиями оптомеханической системы, эффективный гамильтониан (9) можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{eff} = & \left(\omega_m - \frac{g^2}{2(2\omega_c + \omega_m)} \right) |0,1\rangle\langle 0,1| + \left(2\omega_c - \frac{4g^2}{\omega_m} - \frac{5g^2}{2(2\omega_c + \omega_m)} \right) |2,0\rangle\langle 2,0| + \\ & + \frac{g\sqrt{2}}{2} (|0,1\rangle\langle 2,0| + |2,0\rangle\langle 0,1|) + C. \end{aligned} \quad (13)$$

На рис. 1 представлены собственные энергии ω^+ (верхняя кривая) и ω^- (нижняя кривая) гамильтониана (13) в зависимости от $2\omega_c = \omega_m$. Из-за оптомеханической гибридизации нулевых и двухфотонных состояний происходит отталкивание уровней энергии вблизи резонансного условия $2\omega_c = \omega_m$, т.е. вакуумное Раби-расщепление уровней. В результате при временной эволюции со скоростью $g\sqrt{2}$, если приближенно выполняется равенство $2\omega_c = \omega_m$ (так как вклад энергетических поправок $\sim g^2/\omega_m, g^2/(2\omega_c + \omega_m)$ мал), один колебательный квант может превратиться в два фотона.

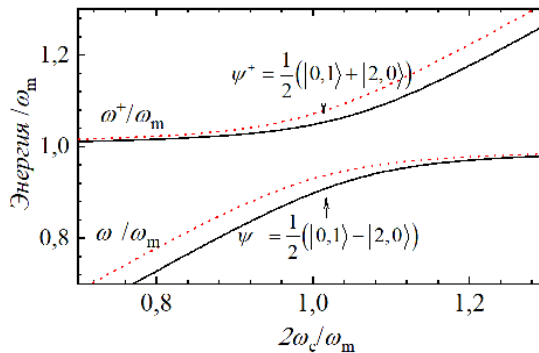


Рис. 1. Отталкивание уровней энергии собственных состояний $|0,1\rangle$ и $|2,0\rangle$, где ψ^+ и ψ^- – соответствующие суперпозиционные состояния при минимальном расщеплении уровней вблизи $2\omega_c / \omega_m = 1$; $g / \omega_m = 0,1$.

Точечная линия соответствует случаю, когда в гамильтониане взаимодействия $V = V_{om} + V_{DCE}$ отсутствует V_{om} , а для V_{DCE} использовано приближение вращающейся волны: $g(a^2b + a^{\dagger 2}b^{\dagger})/2 = 0$

Эволюция вероятности состояния с одним колебательным квантом и оптическим полем в вакуумном состоянии $P_{|0,1\rangle}(t)$ и превращение его в состояние с рожденными двумя фотонами и уничтоженным колебательным квантом, описываемое вероятностью $P_{|2,0\rangle}(t)$, представлена на рис. 2. Обратимый обмен энергией между вибрирующим зеркалом и оптическим полем в резонаторе (который называют вакуумными колебаниями Казимира–Раби) будет наблюдаем, если скорости потерь в оптомеханической системе ниже, чем соответствующие частотные расщепления. Таким образом, существует формальная аналогия между спонтанным излучением возбужденных атомов и вакуумным оптическим излучением в результате свободной эволюции начального чистого механического возбужденного состояния оптомеханической системы.

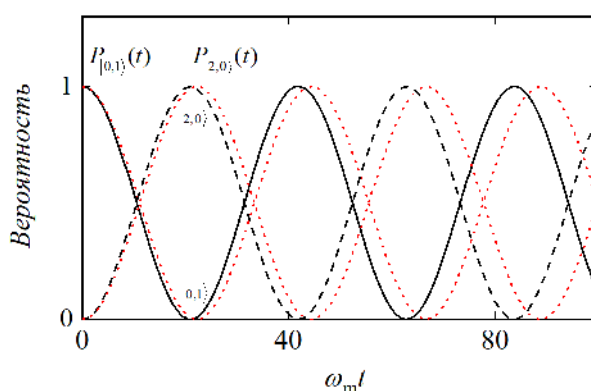


Рис. 2. Осцилляции Казимира–Раби между квантовыми состояниями $|0,1\rangle$ и $|2,0\rangle$.

Сплошные линии – вероятность нахождения системы в состоянии $|0,1\rangle$, штриховые – в состоянии $|2,0\rangle$, точечными линиями представлено поведение системы, когда отсутствует V_{om} , а для V_{DCE} использовано приближение вращающейся волны:

$$g(a^2b + a^{\dagger 2}b^{\dagger}) / 2 = 0$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Dodonov, V.V. Current status of the dynamical Casimir effect / V. V. Dodonov // *Physica Scripta*. – 2010. – Vol.82, №3. – P. 038105 (1–10).
2. Dynamical Casimir effect in a superconducting coplanar waveguide / J. R. Johansson [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol.103, №14. – P. 147003 (1–4).
3. Nonperturbative dynamical Casimir effect in optomechanical systems: vacuum Casimir-Rabi splittings / V. Macri [et al.] // *Physical Review X*. – 2018. – Vol.8, № 1. – P. 011031 (1–17).
4. Боголюбов, Н.Н. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний / Н.Н. Боголюбов, Ю.А. Митропольский. – Москва: Наука, 1974. – 410 с.
5. Saiko, A. P. Krylov-Bogoliubov-Mitropolsky averaging used to construct effective Hamiltonians in the theory of strongly correlated electron systems / A. P. Saiko // *Theoretical and Mathematical Physics*. – 2009. – Vol.161, №2. – P. 1567–1572.
6. Saiko, A. P. Kerr-Like Nonlinearities in an optomechanical system with an asymmetric anharmonic mechanical resonator / A. P. Saiko, R. Fedaruk, S. A. Markevich // *JETP Letters*. – 2021. – Vol.113, №7. – P. 487–492.

МИКРОСВЕТОДИОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В УСТРОЙСТВАХ ОСВЕЩЕНИЯ ДОРОГИ МЕХАНИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

С. П. Сернов, Д. В. Балохонов

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

Рассматриваются перспективы применения микросветодиодов в устройствах освещения дороги механических транспортных средств. Приводится сравнительный анализ микросветодиодов с другими источниками света, обсуждаются физические причины ограничивающие их эффективность и возможности применения.

Ключевые слова: микросветодиод; устройство освещения дороги транспортных средств.

MICROLEDS AND THEIR USAGE PROSPECTS IN MECHANICAL VEHICLE ROAD LIGHTING DEVICES

S. P. Sernov, D. V. Balokhonov

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

MicroLEDs and their usage prospects in mechanical vehicle road lighting devices are considered. Physical reasons of said prospects and MicroLEDs usage pro et contra are analysed.

Key words: MicroLED; mechanical vehicle road lighting device.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время светодиодные источники света доминируют в устройствах освещения дороги механических транспортных средств, причем к устройствам освещения дороги механических транспортных средств относят фары головного освещения и сигнальные огни транспортных средств. Это позволяет обеспечивать требуемые в ТНПА световые потоки с высокой эффективностью, определяемой внешним квантовым выходом электролюминесценции, который достигает у лучших промышленных образцов светодиодов порядка 40 %.

Существующая тенденция уменьшения габаритных размеров современных устройств освещения дороги вынуждает искать пути дальнейшего повышения их эффективности за счет применения принципиально новых источников света: применение однокристалльных светодиодов в современных фарах порождает проблему отвода тепла, а перегрев светодиодов до температур, превышающих 100 °С, ограничивает ресурс и эффективность светодиодов в результате процессов безызлучательной рекомбинации.

Кроме проблемы перегрева, использование многокристалльных матриц или специально сконструированных для этой цели четырехкристалльных светодиодов с линейным расположением кристаллов увеличивает сложность конструкции устройств ос-

вещения: в проекционных фарах необходимо применять сложные асферические линзы, компенсирующие протяженность источника света.

В то же время внутренний квантовый выход электролюминесценции в современных светодиодах с гетероструктурами приближается к 100 %, и основной проблемой является повторное поглощение испущенных фотонов по пути к поверхности кристалла, что особенно актуально для ультрафиолетовых и синих светодиодов, предназначенных для работы вместе с люминофором.

Для решения этой проблемы в технологии светодиодов применяются прозрачные для излучаемых квантов света специальные ограничивающие слои в гетероструктурах светодиода. Применение органических светодиодов ограничено сигнальными огнями с малой силой света.

В связи с этим актуальной задачей является разработка технологии производства светодиодов, у которых излучающая поверхность была бы расположена как можно ближе к поверхности кристалла, чтобы избежать сильного поглощения излучаемых квантов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Одним из способов удовлетворить данную потребность являются микросветодиоды. Микросветодиоды представляют собой светодиоды, размер кристаллов которых составляет 100 мкм или менее (в отличие от т.наз. мини-светодиодов, размеры кристалла которых лежат в пределах от 100 до 200 мкм) [1]. Этот вид светодиодов появился в 2000 г. в качестве источника света для дисплеев (особенно смартфонов), причем микросветодиоды в этом применении отличались высокими характеристиками (например, размер пикселя у дисплея с микросветодиодами является субмикронным, при яркости порядка одного миллиона нит, в то время как у современных дисплеев на основе органических светодиодов эти показатели соответственно равны 18 мкм и 5000 нит [2]).

Потенциально светодиоды такого типа, собранные в виде матрицы произвольной формы с требуемым световым потоком, могут стать альтернативным источником света для любого устройства освещения и световой сигнализации, при этом это устройство будет иметь малую габаритную толщину, а распределенный источник света обеспечит заданный световой поток без ослепляющего эффекта точечного источника и без оптических деталей сложной конструкции.

Проекционные фары при использовании микросветодиодов в перспективе могут превзойти современные фары с обычными светодиодами по резкости светотеневой границы, выше которой свет фар головного освещения не должен распространяться во избежание ослепления встречных водителей. Это особенно важно, поскольку качество светотеневой границы является одним из ключевых параметров, контролируемых при сертификации фар, на соответствие требованиям Правил ООН, которые постоянно ужесточаются для обеспечения безопасности дорожного движения в темное время суток.

Оптические детали для создания заданного распределения силы света в случае применения микросветодиодов могут быть тоже уменьшены до размеров кристалла. Соответствующие технологии по производству микролинз уже разработаны многими компаниями, например, MICLEDI Microdisplays [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При разработке и изготовлении микросветодиодов с большой силой света и устройств на их основе были обнаружены следующие проблемы.

1. Эффективность эмиссии фотонов уменьшается с уменьшением размера кристалла. Так, например, кристалл размером 5×5 мкм при измерении фотометрических характеристик фактически имел эффективную площадь всего 1×1 мкм [4], что обусловлено наличием дефектов, расположенных как на фронтальной, так и на боковых поверхностях кристалла, возникающих в процессе разделения пластины на кристаллы, низкого качества эпитаксии с плотностью дефектов хуже $0,1 \text{ см}^{-2}$ и т.п. и усиливающими процессы безызлучательной рекомбинации. Для решения проблемы уменьшения яркости с уменьшением размеров кристалла можно использовать столбиковые наноструктуры, как описано в работе [5]. При использовании структур, отличных от планарных, расстояние до поверхности кристалла для фотона сокращается, при этом длина волны излучаемого света определяется размером (диаметром) столбика. Перестают играть определяющую роль поверхностные дефекты, возникающие в процессе производстве кристалла. Материал наностолбиков (InGaN или GaN) устойчив к перегреву и надежно работает при повышенных температурах.

2. Монтаж массива микросветодиодов на подложку или печатную плату оказался затруднен: кристаллы малого размера нельзя подобрать вакуумным захватом, поэтому вскоре появились методы монтажа с применением клейких пленок, жидких сред и с применением самосборки [6], [7].

3. Управление сформированной матрицей должно реализовываться с применением микроконтроллеров или микропроцессоров, чтобы каждым пикселем матрицы можно было бы управлять отдельно, иначе матрица будет бесполезна в качестве источника света проекционной фары. Даже если не планируется применять проекционные системы, для каждого микросветодиода следует подобрать ток инжекции, поскольку разброс характеристик и малые размеры могут привести к выходу светодиода из строя. В соответствии с требованиями Правил ООН необходимо предусмотреть возможность обеспечения минимальных значений световых характеристик в случае параметрического отказа устройств сигнализации и освещения.

4. При изменении размера кристалла появляются сдвиги максимума в спектре излучения в красную или в синюю область в зависимости от материала кристалла и его размеров. Вероятнее всего, это связано с поверхностной рекомбинацией, так как на поверхности неизбежно будут возникать дополнительные электронные состояния по сравнению с объемом кристалла.

5. Проблема «мертвых пикселей», характерная для дисплеев. Для адекватного восприятия изображения количество неработающих пикселей на весь дисплей не должно быть больше пяти, поэтому годных микросветодиодов в каждой матрице должно быть не меньше 99,9999 % [8]. Эта проблема менее серьезна, когда количество пикселей на фару 20 000 (как у совместного изделия h-Digi® microLED фирм OSRAM и Marelli, выпущенного в 2023 г.), но не следует забывать о конечном времени наработки до отказа у каждого микросветодиода, а также о значительно более жестких условиях эксплуатации проекционных фар по сравнению с дисплеями. При создании дисплеев на основе микросветодиодов эти проблемы не столь сильно влияют на результат, как при создании источников света для устройств освещения

дороги, так как плотность тока в микросветодиодах для дисплеев меньше, чем в светодиодах для фар.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, микросветодиоды являются одним из многообещающих кандидатов на роль основного источника света устройств освещения и световой сигнализации механических транспортных средств. Достоинства микросветодиодов следующие:

- внешний квантовый выход выше по сравнению со светодиодами традиционного размера;
- время наработки до отказа сравнимо с традиционными светодиодами и больше, чем у органических светодиодов;
- технология изготовления, материалы и принцип работы незначительно отличаются от традиционных светодиодов (в основном применением нанобъектов, например, квантовых точек, а также структур типа наностолбиков);
- допускается применение микросветодиодов как отдельными кристаллами, так и матрицей на одной подложке, что позволяет создавать как изделия с произвольной формой светящейся поверхности, так и изделия типа проекционных систем;

Недостатки микросветодиодов как источника света для устройств освещения дороги механических транспортных средств следующие:

- уменьшение эффективности экстракции фотонов при уменьшении размера кристалла из-за дефектов и сдвиги спектра по сравнению с традиционными светодиодами. Возможные способы устранения – применение жидкостного травления как средства разделения пластины на кристаллы при производстве вместо плазменного, использование наностолбиковых структур для уменьшения влияния поверхностных состояний на рекомбинацию;
- сложность монтажа кристаллов светодиодов за счет их малого размера. Возможные способы устранения – монтаж с помощью клейких пленок или с помощью жидкости с использованием самоорганизации;
- сложность управления матрицами микросветодиодов требует, как минимум, специализированного микроконтроллера, а лучше микропроцессора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Mini-LED and Micro-LED: Promising Candidates for the Next Generation Display Technology / Wu, T. [et al.] - Appl. Sci. – 2018. – Vol. 8, № 9. – P. 1557
2. Technological Breakthroughs in Chip Fabrication, Transfer, and Color Conversion for High-Performance Micro-LED Displays / Ryu, J. [et al.]. - Adv. Mater. – 2023. – Vol. 25. - P 2204947.
3. MicroLED Devices with Integrated Micro-lenses // LED Professional [Electronic resource].-2022.- Mode of access: <https://www.led-professional.com/all/microled-devices-with-integrated-micro-lenses>. – Date of access: 21.09.2024
4. Progress of Micro-LED Display Technology / Zhang, S. [et al.] // Crystals. – 2023. – Vol. 13, № 7. – P.1001(1-32).
5. Two-dimensional multicolor (RGBY) integrated nanocolumn micro-LEDs as a fundamental technology of micro-LED display / Kishino, K. [et al.]// Applied Physics Express. – 2020.- № 13. – P. 014003(1-5)
6. Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp / Meitl, M.A. [et al.] // Natural Material. - 2006. - № 5. – P. 33–38.
7. System and Method for the Fluidic Assembly of Emissive Displays [Electronic resource]: pat. US 10418527 / Sasaki, K.; Schuele, P.J.; Ulmer, K.; Lee, J.J. - Publ.date: 11.05.2017. – Mode of access: <https://patents.google.com/patent/US20170133558A1/en>. – Date of access: 21.09.2024.
8. Micro-LEDs, a Manufacturability Perspective / Kai Ding [et al.] - Appl. Sci. – 2019. – Vol. 9, № 6. – P. 1206(1-15)

ФАЗОВАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ И ДИНАМИКА РЕЗОНАНСНОГО ОТРАЖЕНИЯ КВАЗИДВУМЕРНОГО СУПЕРКРИСТАЛЛА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Е. В. Тимошенко¹, В. А. Юревич², Ю. В. Юревич²

¹⁾ Могилевский государственный университет имени А.А. Кулешова, ул. Космонавтов, 1, 212022 Могилёв, Беларусь, timoshchenko@msu.by

²⁾ Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, пр. Шмидта, 3 Могилёв, Беларусь, va_yurevich@mail.ru

В рамках предложенной модификации полуклассической теоретической схемы взаимодействия когерентного светового поля со сверхтонким резонансно поляризуемым слоем проведено моделирование динамики отражения квазидвумерных суперкристаллов, формируемых полупроводниковыми квантовыми точками и перспективных к применению в нанофотонике. При формулировке схемы учтена возможность диполь-дипольного взаимодействия, использованы представления обобщённой двухуровневой схемы, позволяющие в материальных уравнениях для резонансного отклика суперкристаллов учитывать автомодуляционное спектральное уширение светового поля, обусловленное поглощением излучения в квазирезонансных переходах, и оптический эффект Штарка. Результаты моделирования показывают, что неустойчивость фазового соотношения светового поля и поляризованности, стимулированная действием взаимосвязанных нелинейных эффектов, способна приводить к осцилляциям во временной структуре интенсивности отражаемого непрерывного поля.

Ключевые слова: квазидвумерные суперкристаллы; квантовые точки; резонансная нелинейность; самомодуляция отраженного излучения; перенормировка фазового соотношения.

QUANTUM RADIATION PHASE INSTABILITY AND RESONANT REFLECTION DYNAMICS OF QUASI-TWO-DIMENSIONAL DOTS SUPERCRYSTAL

E. V. Timoshchenko¹, V. A. Yurevich², Yu. V. Yurevich²

¹⁾ Mogilev State A. Kuleshov University, Kosmonavtov str., 1, 212022 Mogilev, Belarus

²⁾ Belarussian State University of Food & Chemical Technologies, av. Schmidta, 3, 212027 Mogilev
Corresponding author: E. V. Timoshchenko (timoshchenko@msu.by)

Basing on the proposed modification of the semiclassical theoretical scheme of interaction of a coherent light field with an ultrathin resonantly polarized layer, modeling of the reflection dynamics of quasi-two-dimensional supercrystals formed by semiconductor quantum dots and promising for use in nanophotonics was carried out. On scheme formulating, the possibility of dipole-dipole interaction was considered; representations of a generalized two-level scheme were used, allowing the self-modulation spectral broadening of the light field due to the absorption of radiation in quasi-resonant transitions and the optical Stark effect to be taken into account in the material equations for the resonant response of supercrystals. The calculation results show that the instability of the phase relationship of the light field and polarization, stimulated by the action of interconnected nonlinear effects,

can lead to oscillations in the time structure of the intensity of the reflected continuous field.

Key words: quasi-two-dimensional supercrystals; quantum dots; resonant nonlinearity; self-modulation of reflected radiation; phase relation renormalization.

ВВЕДЕНИЕ

Материальные структуры из регулярно расположенных активных центров (например, квантовых точек, в частности, представляемых элементарными диполями) при условии их плотной упаковки в матрице именуют суперкристаллами (СК) [1]. Слой СК приобретает выраженную способность нелинейного резонансного рассеяния внешнего излучения, его резонансный отклик на излучение способен привести к результативному проявлению при умеренных уровнях интенсивности нелинейных оптических эффектов в условиях крайне низкоразмерного формата образца СК [2]. Подобные планарные оптические объекты на основе СК, эффективно меняющие фазу отраженного излучения, получили название метаповерхностей [3]. Преимущество квазидвумерных СК особо выражено тем, что в подавляющем большинстве их вещество – полупроводники, энергетическая структура которых может управляться внешним воздействием, что делает метаповерхности в высшей степени перспективными в применении в качестве нелинейных модуляторов в устройствах нанофотоники.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

В силу существования дополнительных степеней свободы в схеме резонансного взаимодействия с полем когерентного излучения (например, возбуждения соседних с основным переходов в энергетической структуре активных центров, взаимодействия ближних полей квантовых точек, а также оптического эффекта Штарка) в СК возникает смещение резонансных спектральных линий поглощения. Соответствующая частотная неустойчивость излучения приводит к тому, что оптические характеристики вещества особым образом зависят от его энергетического состояния в процессах энергообмена со световым полем. Этим определяется изменение эволюции резонансного поглощения или отражения слоя СК, поэтому в работе, положенной в основу сообщения, ставилась задача оценки кинетических следствий фазовой нелинейности отклика СК. Оригинальность работы состоит именно в последовательном учете перечисленного ряда взаимосвязанных резонансных механизмов нелинейности, обуславливающих частотную неустойчивость излучения в динамических процессах взаимодействия когерентного светового поля с СК.

Теоретическая модель основывается на модификации уравнений Максвелла – Блоха, применяемой для анализа резонансного взаимодействия поля $E(t)$ когерентного излучения с приповерхностным сверхтонким слоем материала с резонансной поляризованностью. Предлагаемая в настоящем сообщении система уравнений записывается для переменных напряженности действующего на дипольные центры светового поля $E(t)$, вероятностей поляризованности ρ и разности населённостей уровней перехода n . Комплексное выражение для напряженности действующего поля $E(t)$ включает локальную поправку Лоренца (учитывается диполь-дипольное взаимодействие), а комплексное представление поляризованности аналогично [4] рассматривается в рамках обобщенной двухуровневой схемы (учтено влияние квазирезонансных переходов, которым стимулирована резонансная нелинейная рефракция, пропорциональная вариации разности населенностей, и соответствующий дрейф частоты дей-

ствующего поля). В итоге схема расчёта кинетики резонансного отражения и поглощения формулируется в таком виде (в уравнениях для отклика СК использовано представление $\rho(t) = R(t) + iS(t)$, напряжённости световых полей нормированы, например, $e(t) = \mu\sqrt{T_1 T_2} E(t)/\hbar$):

$$\begin{aligned} e &= [t_0 e_i - \kappa \rho (1 - i\gamma)] (1 - \gamma B - iB)^{-1}, \quad e_r = -r_0 e_i - \kappa \rho + iB e, \\ T_2 \frac{dR}{dt} &= \frac{n}{D} (1 - \gamma B) e_i - \left(\frac{\kappa n}{D} + 1 \right) R + \Delta S, \quad T_2 \frac{dS}{dt} = \frac{nB}{D} e_i - \Delta R - \left(\frac{\kappa n}{D} + 1 \right) S, \\ T_1 \frac{dn}{dt} &= 1 - n - \frac{1}{D} \left\{ [(1 - \gamma B) R + BS] e_i - \kappa (R^2 + S^2) \right\}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$B = \beta \kappa (1 - n), \quad D = (1 - \gamma B)^2 + B^2, \quad \Delta = \Delta_0 + \kappa \frac{n}{D} G - \frac{\beta}{2T_1} T_2 |e|^2, \quad G = \gamma - (1 + \gamma^2) B,$$

где e_i и e_r – нормированные напряженности внешнего и отраженного полей, t_0 и r_0 – нерезонансные (френелевы) коэффициенты пропускания и отражения слоя СК, μ – дипольный момент активного центра, T_1 и T_2 – времена продольной (межзонной) и поперечной (внутризонной) релаксации, $\gamma = \frac{\mu^2 N}{3\varepsilon_0 \hbar} T_2$ – нормирующий коэффициент

в локальной поправке Лоренца, $\kappa = \frac{\mu^2 \omega_0 N l}{\varepsilon_0 \hbar c} T_2$ – показатель поглощения слоя толщи-

ны l на частоте резонанса ω_0 (N – объемная плотность активных центров), $\beta = \frac{2\pi\varepsilon_0 \hbar}{\mu^2 T_2} \Delta\alpha$ – коэффициент нелинейной рефракции (пропорционален характери-

стике фактора Хенри, $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ – разность поляризуемостей α_1 , α_2 активных центров на уровнях основного перехода, $\Delta_0 = (\omega - \omega_0) T_2$ – нормированная по ширине резонанса линейная отстройка частоты внешнего поля ω от центра спектральной линии резонансного поглощения.

Отметим далее, что частотное соотношение Δ включает составляющую $\beta T_2 |e|^2 / 2 T_1$, которой учитывается оптический эффект Штарка, характеризующий смещение спектральных линий в поле излучения. Коэффициент нелинейности в штарковской составляющей также пропорционален дефекту поляризуемости, поэтому рассмотрение его динамического вклада в частотную отстройку Δ согласуется с учетом вклада квазирезонансной поляризованности (нелинейной рефракции или фактора Хенри в полупроводниках). Компонентом $\kappa n G / D$, кроме вклада нелинейной рефракции, учтено влияние диполь-дипольного взаимодействия активных центров (квантовых точек), вызывающее смещение центра спектральной линии при изменении разности населённостей. Кроме того, наличие линейной отстройки частоты Δ_0 означает также учет известного динамического явления затягивания частоты излучения к центру спектральной линии. Динамика рассматриваемых фазовых эффектов такова, что их следствия могут компенсироваться или взаимно усиливаться, этими факторами могут быть обусловлена неустойчивость фазового соотношения поля и поляризованности.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВРЕМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ОТРАЖЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Численное интегрирование системы уравнений (1) проводилось методом Рунге-Кутты для начальных условий, приблизительно соответствующих выполнению соотношения, характеризующего равновесное состояние отклика ρ_s , n_s , при постоянном во времени уровне возбуждения внешним полем ($e_i(t) = e_0$). Соотношение для начальных условий: $|\rho_s|^2 + n_s^2 = n_s$ следует из сингулярных пределов уравнений для отклика в системе (1). Предполагалось, что $R(t=0) = |\rho_s|$, $S(t=0) = 0$ при том, однако, условии, что начальное значение вероятности разницы населенности $n(t=0) = n_s$ незначительно меньше 1.

Непосредственно рассчитывалась не имеющая размерности величина плотности мощности отражённого излучения $X(t) = |e_r(t)|^2$, нормированная по уровню мощности насыщения резонансного поглощения, а также вариация нелинейного компонента частотного смещения $\Delta\omega_{\text{нел.}} = \kappa n G / (D T_2) - \beta |e|^2 / 2 T_1$. В расчетах использованы значения коэффициентов и параметров (1), соответствующих характеристикам реальных материалов – полупроводниковых суперкристаллов квантовых точек, известных например, по данным работы [1]. В оценке масштаба явлений исходили из того, что длина волны внешнего поля примерно $1,25 \dots 1,30 \cdot 10^{-6}$ м, интенсивность $5 \dots 8 \cdot 10^5$ Вт/см², поверхностная плотность квантовых точек $2 \dots 5 \cdot 10^{13}$ см⁻², дефект поляризуемости $\Delta\alpha$ порядка 10^{-21} см³.

При избранном соотношении параметров расчет разверток нормированной мощности проводился в пределах нано- или субнаносекундной шкалы времени. На рисунке 1 иллюстрирован один из наиболее интересных в практическом отношении вариантов эволюции отраженного излучения.

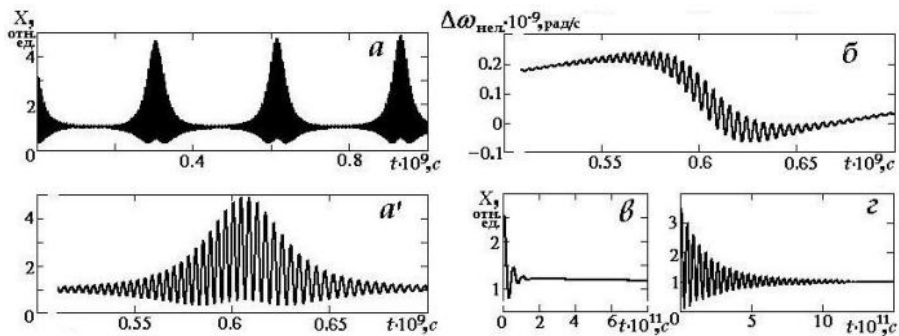


Рис. 1. Зависимости нормированной мощности излучения (a , a' , z) и нелинейной вариации частоты (b) от времени:

$$\beta = 0,1 \text{ (} a, a', b, z \text{); } 0 \text{ (} b \text{); } \beta T_2/T_1 = 0 \text{ (} b \text{); } e_0^2 = 8; \Delta 0 = 0,5; \kappa = 1; \gamma = 2; \\ T_1 = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ с; } T_2 = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ с; } r_0 = 0,56$$

При определённом уровне возбуждения непрерывным полем в его отражении поверхностью СК квантовых точек может формироваться регулярная серия релаксационных импульсов (рис. 1, a). Релаксационными их называют потому, что частота следования, контраст и скважность имеют, в том числе, зависимость от соотношения релаксационных параметров системы (1). Более высокочастотная составляющая,

огибающую которых формирует релаксационная структура, обусловлена оптической нутацией дипольных частиц (на рисунке 1, a' приведен отдельный модулированный импульс в большем разрешении). Наличие образующих основную структуру релаксационных осцилляций с субнаносекундным периодом стимулировано частотной неустойчивостью излучения (рис. 1, b) – оказывается результирующим механизм нелинейной амплитудно-фазовой связи, вызванный действием ряда нелинейных эффектов, сопровождающих резонансное взаимодействие.

Многочисленные расчёты, пример которых приведен на рисунке 1, позволили сделать вывод, что «ведущим» фактором самопроизвольного развития модуляции является эффект Штарка. На фрагментах рисунка 1 также приведены развёртки излучения, рассчитанные без рассмотрения следствий нелинейной рефракции (рис. 1, z) и – отдельно – без учёта эффекта Штарка (рис. 1, z'). Фактор неустойчивости в обоих случаях не срабатывает – возникшие на начальном этапе всплески мощности затухают, с разным темпом приближаясь к равновесному состоянию – отражённое излучение тогда воспроизводит характер возбуждающего поля, становится непрерывным.

Далее следует, однако, отметить, что для решений (1) достаточно типичны «переходные» развёртки – со структурой мощности $X(t)$, релаксирующей к некоторому установившемуся уровню мощности. Рисунок 2 иллюстрирует возможность трансформации характеристик серий $X(t)$ в зависимости от уровня нормированной мощности возбуждающего излучения e_0^2 . Сравнение фрагментов рисунка 2 показывает, что по мере нарастания мощности внешнего возбуждения квазипериодическая последовательность убывающих по амплитуде и снижающихся по контрасту пульсаций (рис. 2, $a - в$) сменяется серией регулярных импульсов (рис. 2, z).

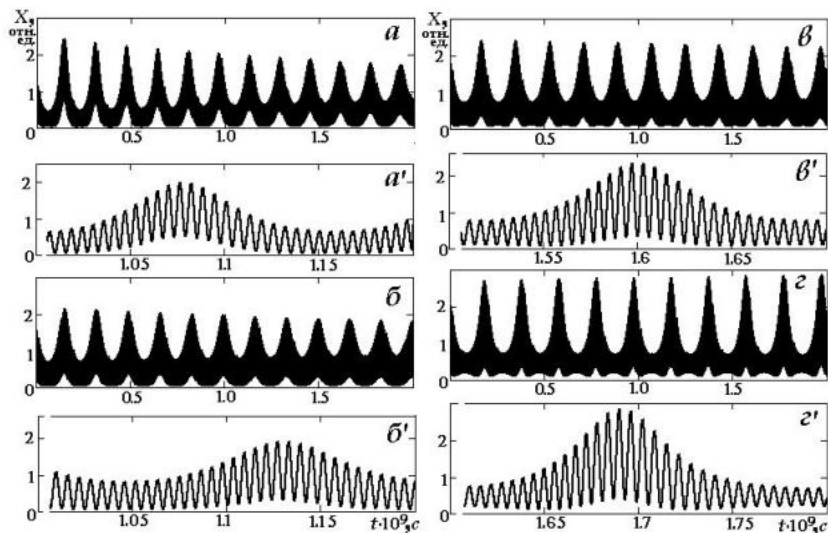


Рис. 2. Временная развёртка нормированной мощности ($a - z$), на фрагментах $a' - z'$ — структура излучения в большем разрешении: $e_0^2 = 4$ (a, a'); 5 (b, b'); 5,5 ($в, в'$); 6 (z, z'); $\Delta 0 = 1,0$; $\kappa = 1$; $\gamma = 2$; $T_1 = 1,0 \cdot 10^{-9}$ с; $T_2 = 2,5 \cdot 10^{-12}$ с; $r_0 = 0,56$

Это указывает на существовании порогового значения e_0^2 , с которого может «стартовать» радикальное преобразование непрерывного оптического сигнала, отражаемого квазидвумерным СК, в цуг контрастных периодических импульсов. Надо отметить, что пиковая мощность и период релаксационных импульсов с увеличением e_0^2 возрастают, но период нутационных осцилляций мощности не изменяется (рис. 2, $a'-z$).

Модельные расчёты для вариаций параметров схемы (2) также показали, что пороговое значение мощности внешнего сигнала имеет выраженную дисперсионную зависимость, то есть в схеме расчета (1) определяется величиной линейной отстройки частоты Δ .

Также отметим, что схема для моделирования (1) представляет собой нелинейную кинетическую систему с тремя степенями свободы, то есть допускает возможность относительно простого качественного анализа устойчивости равновесных состояний и характеристики различия их свойств в зависимости от набора параметров. Оценка порогового уровня возбуждения регулярных осцилляторных структур на его количественной и дисперсионной шкале, проведенная в рамках этого анализа, может составлять предмет отдельной задачи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана, таким образом, возможность самопроизвольного развития осцилляторных структур в когерентном излучении, отражаемом квазидвумерным суперкристаллом. Внешнее световое поле при этом по интенсивности непрерывное и по частоте близко к центру частоты резонансного поглощения. Процесс формирования в отражении регулярных или квазирегулярных структур стимулирован несколькими физическими механизмами, вызывающими вариации фазового соотношения поля и резонансной поляризованности – диполь-дипольным взаимодействием, поглощением излучения в квазирезонансных переходах (действительностью фактора Хенри) и квадратичным эффектом Штарка. Механизмы нелинейности взаимосвязаны, но характеризуются различной инерционностью, этим обстоятельством объясняется дрейф частоты и неустойчивость фазового соотношения. Ведущая роль в развитии неустойчивости принадлежит эффекту Штарка, именно его существованием обусловлена особая составляющая фактора нелинейной амплитудно-фазовой связи. Осцилляторное поведение этой составляющей происходит в противофазе по отношению к вариациям остальных нелинейных компонентов частотного смещения. Картина модуляции резонансного отражения оказывается достаточно контрастной и может управляться изменением интенсивности или вариациями частоты внешнего поля в пределах ширины линии резонансного поглощения СК.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Quantum-dot supercrystals for future nanophotonics / A.S. Baimuratov [et al.] // Scientific Reports 3. – 2013. – N 1727. – P. 1–9.
2. Large Excitonic Reflectivity of Monolayer MoSe₂ Encapsulated in Hexagonal Boron Nitride / G. Scuri [et al] // Physical Review Letters. – 2018. – V. 120. – P. 037402.
3. Ремнев, М.А. Метаповерхности: новый взгляд на уравнения Максвелла и новые методы управления светом / М.А. Ремнев, В.В. Климов // УФН.– 2018.– Т.188, вып. 2. – 169–205.
4. Тимощенко, Е.В. Расчёт эффективности бистабильного тонкоплёночного отражателя / Е.В. Тимощенко, Ю.В. Юревич // Проблемы физики, математики и техники.– 2019.– № 3 (40) – С. 44–49.

НЕЛИНЕЙНАЯ КИНЕТИКА ВЫНУЖДЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В СУПЕРКРИСТАЛЛАХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Е. В. Тимошенко¹, В. А. Юревич², Ю. В. Юревич²

¹⁾ Могилевский государственный университет имени А.А. Кулешова, ул. Космонавтов, 1,
212022 Могилёв, Беларусь, timoshchenko@msu.by

²⁾ Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий,
пр. Шмидта, 3 Могилёв, Беларусь, va_yurevich@mail.ru

Проведено моделирование динамических режимов вынужденного излучения в массивах полупроводниковых квантовых точек (КТ). Использована оригинальная модификация схемы резонансного взаимодействия массива дипольных КТ с когерентным световым полем, рассчитываемая для известных из литературы параметров квантоворазмерных структур. Проведен последовательный учет физических механизмов, стимулирующих нелинейное частотное смещение светового поля и материального отклика, которые способны привести к неустойчивости излучения и развитию его регулярной или квазипериодической временной структуры. Показана решающая роль оптического эффекта Штарка в процессе формирования режима самоподдерживающихся пульсаций излучения.

Ключевые слова: квантоворазмерные структуры; нелинейный сдвиг частоты; самоподдерживающиеся пульсации излучения.

STIMULATED EMISSION NONLINEAR KINETICS IN SUPERCRYSTALS OF QUANTUM DOTS

E. V. Timoshchenko¹, V. A. Yurevich², Yu. V. Yurevich²

¹⁾ Mogilev State A. Kuleshov University, Kosmonavtov str., 1, 212022 Mogilev, Belarus

²⁾ Belarussian State University of Food & Chemical Technologies, av. Schmidta, 3, 212027 Mogilev
Corresponding author: E. V. Timoshchenko (timoshchenko@msu.by)

Simulation of dynamic regimes of stimulated emission in arrays of semiconductor quantum dots (QDs) was carried out. An original modification of the resonant interaction scheme of dipole QDs array with a coherent light field was used for the parameters of quantum-sized structures known from the literature. A consistent account was taken of the physical mechanisms that stimulate the nonlinear frequency shift of the light field and material response, which can lead to radiation instability the arising of its regular or quasi-periodic temporal structure. The decisive role of the optical Stark effect in the process of formation of self-sustaining radiation pulsations mode is shown.

Key words: quantum-sized structures; nonlinear frequency shift; self-sustaining radiation pulsations.

ВВЕДЕНИЕ

Для оптимизации разрабатываемых линий сверхбыстрой передачи и обработки информации необходимы компактные источники когерентного излучения, стабильно излучающих в режиме серий регулярных импульсов с относительно невысокой средней интенсивностью [1]. Требования компактности и надёжности по возможно-

сти предполагают исключение дополнительных модулирующих элементов в схеме устройства. Признано, что в качестве активных элементов оптических и лазерных схем, используемых в приборах микроэлектроники и фотоники, предпочтительны массивы квантовых точек (КТ) со сравнительно высокой плотностью [2], их называют суперкристаллами (СК). Материалы СК на основе полупроводников обладают выраженным низкороговым резонансным откликом на поле когерентного излучения. Кинетика вынужденного излучения в СК сопровождается фазовыми вариациями – перестройка фазового соотношения из-за нелинейного смещения частоты и соответствующая нелинейная обратная связь, именуемая амплитудно-фазовой, эффективно изменяют временную структуру светового поля. Известно, что нелинейный дрейф частоты способен выступить сильным фактором радикальных изменений в динамике когерентного излучения [3]. Управление его характеристиками возможно за счет изменения уровня возбуждения даже в условиях его непрерывности во времени. Поэтому предметом изучения, результаты которого положены в основу этого сообщения, является возможность развития процесса автоколебаний в схемах источников когерентного излучения за счёт фазовой нелинейности.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ФОРМУЛИРОВКА СХЕМЫ РАСЧЕТА

Проявление нелинейных фазовых эффектов особо действенно в условиях присущей СК относительно высокой концентрации элементарных излучателей – квантовых точек, представляемых дипольными резонансными центрами в матрице СК. Эффекты фазовой перестройки излучения вызваны известными механизмами: диполь-дипольным взаимодействием КТ и автомодуляционным смещением частоты поля вынужденного излучения из-за влияния поглощения в квазирезонансных переходах, а также оптическим эффектом Штарка, которым обусловлен нелинейный дрейф центра резонансной спектральной линии усиления. Ставилась задача оценки следствий влияния резонансной нелинейности и связанной с ней частотной неустойчивости материального отклика массива дипольных КТ на динамику светового поля как фактора самопроизвольного перехода вынужденного излучения в режим самоподдерживающихся пульсаций.

Исходные уравнения, описывающие обмен энергией возбуждения и поля с инверсной средой, обычно записываются как модификация уравнений Максвелла для квазистационарных переменных напряженности поля $E(t)$ на частоте ω и уравнений для резонансного отклика среды на частоте основного перехода ω_0 – вероятностных величин поляризованности ρ и инверсии заселенности n , рассматриваемых на основе двухуровневой квантовомеханической матрицы плотности. В настоящей работе традиционный подход к анализу кинетики вынужденного излучения на основе подобных уравнений аналогично [4] применялся с учетом локальной поправки Лоренца в переменной комплексной напряженности действующего на КТ поля и в рамках представлений обобщенной двухуровневой схемы резонансного взаимодействия. Первое предположение дает возможность рассматривать смещение резонансной частоты из-за взаимного влияния полей дипольных КТ, вторым учитывается влияние квазирезонансной поляризации на диэлектрическую проницаемость СК, вызывающей нелинейную рефракцию в слое СК (в используемых в оптике полупроводниках этот эффект известен как фактор Хенри). В этом подходе учитывается также квадратичный эффект Штарка, параметр нелинейности которого, как и коэффициент нелинейной

рефракции, определяется различием (дефектом) поляризуемостей КТ α_1 и α_2 на уровнях перехода ($\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$). Модифицированную таким образом систему уравнений представлялось удобным записать для нормированных переменных – $F(t) \exp(i\varphi(t)) = \mu E(t) \sqrt{T_1 T_2} / \hbar$, $R(t) \exp(i\psi(t)) = \rho(t) \sqrt{T_2 / T_1}$, $y(t) = n(t) / \kappa$,

в таком виде:

$$\begin{aligned} \tau_c \frac{dF}{dt} &= \frac{R}{B} \cos(\varphi - \psi) - F, \quad \tau_c \frac{d\varphi}{dt} = \beta \frac{y-1}{B} - \frac{R}{BF} \sin(\varphi - \psi), \\ T_2 \frac{dR}{dt} &= \frac{yE}{B} \cos(\varphi - \psi) - R, \quad T_2 \frac{d\psi}{dt} = \Delta + \frac{y}{B} \frac{F}{R} \sin(\varphi - \psi), \quad \Delta = \Delta_0 + \gamma \frac{y}{B} - \beta \frac{T_2}{2T_1 B^2} (F^2 + \gamma^2 R^2), \\ T_1 \frac{dy}{dt} &= \sigma - n - \frac{1}{B} RF \cos(\varphi - \psi), \quad B = 1 + \beta \gamma (y - 1), \end{aligned}$$

где μ – матричный элемент дипольного момента КТ, T_1 и T_2 – времена межзонной и внутризонной релаксации перехода, κ – показатель потерь на нерезонансное поглощение и рассеяние, τ_c – время жизни фотона в резонаторе. Коэффициентами σ/T_1 определяется скорость тока накачки (параметром σ выражено отношение максимального уровня усиления при данном уровне накачки к величине потерь),

$$\beta = \frac{2\pi\epsilon_0 \hbar}{\mu^2 T_2} \Delta\alpha - \text{вклад нелинейной рефракции}; \quad \gamma = \frac{\mu^2 N}{3\epsilon_0 \hbar} T_2 - \text{нормирующий коэффициент}$$

в локальной поправке Лоренца (N – объемная плотность резонансных центров (КТ)). В схеме расчета (1) особо выделен фазовый компонент Δ . В нем наряду с величиной нормированной линейной отстройки частоты $\Delta_0 = (\omega - \omega_0) T_2$ присутствует составляющая $\gamma y/B$, которой определена вариация резонанса из-за диполь-дипольного взаимодействия. Существенна составляющая смещения, которой характеризуется оптический эффект Штарка. Ее величина пропорциональна квадрату модуля действующего на КТ поля с нормирующим коэффициентом $\beta T_2 / T_1$.

Перенормировка фазового соотношения поля и поляризованности из-за влияния ближних полей диполей и эффекта Штарка на положение резонансной частоты спектральной линии усиления при одновременном учете следствий нелинейной рефракции в массиве КТ позволяет последовательное рассмотрение роли возможных факторов неустойчивости вынужденного излучения.

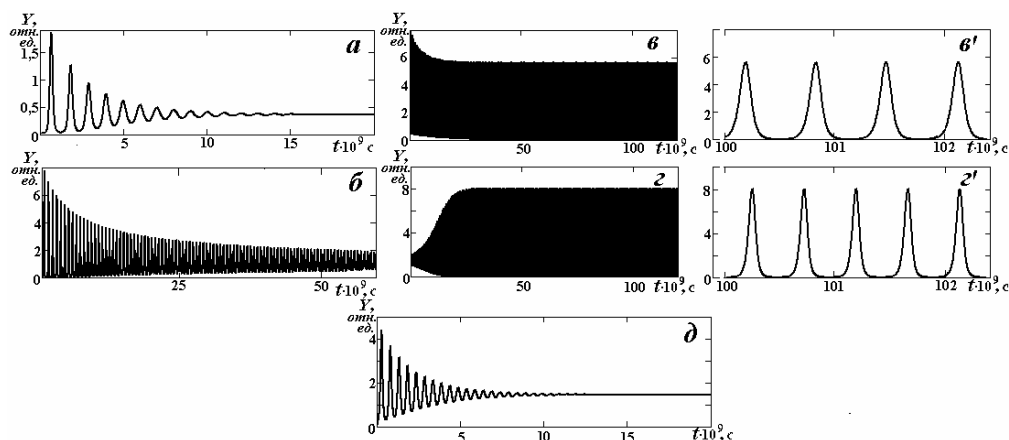
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫНУЖДЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В численном интегрировании (1) определялась нормированная мощность $Y = F^2(t)$ (т. е. мощность вынужденного излучения, отнесённая к величине мощности, при которой происходит насыщение усиления). Расчет разностной схемы, соответствующей системе (1) и составленной с применением метода Рунге - Кутты, проводился для случая усиления слабого сигнала (величина $F(t=0)$ считалась значительно меньшей равновесного значения F), также предполагалось, что $y(t=0) = 1$. Уровень тока накачки в ходе развития излучения считался постоянным ($\sigma = \text{const}$).

В расчетах использованы значения коэффициентов и параметров (1), соответствующих характеристикам реальных усиливающих материалов, представляющих массивы полупроводниковых КТ, известных, например, по данным работы [2]. В оценке масштаба явлений исходили из того, что длина волны излучения близка к

величине $1,3 \cdot 10^{-6}$ м, интенсивность $1 \dots 3 \cdot 10^5$ Вт/см², поверхностная плотность квантовых точек $1 \dots 2 \cdot 10^{13}$ см⁻², дефект поляризуемости $\Delta\alpha$ порядка 10^{-21} см³.

На рисунке иллюстрированы типичные сценарии временной развертки, полученные численным расчетом системы (1), приведенные на наносекундной шкале. При соотношении времён внутризонной и межзонной релаксации, характерных для массивов КТ T_1/T_2 , численные решения при относительно невысоких значениях σ описывают релаксирующие к равновесному состоянию переходные режимы (рис., а, б). С нарастанием величины σ (с ростом возбуждения) такой переход с начальным этапом в несколько импульсов (рис., а) сменяется квазипериодическим режимом вынужденного излучения (рис., б), который может сохраняться в продолжение реального действия накачки.



Зависимости нормированной мощности излучения от времени; на фрагментах б', в' (в случаях перехода к регулярному режиму) изображена структура излучения в большем разрешении: $\sigma = 1,4$ (а); $2,0$ (б); $2,3$ (в); $2,5$ (г, д); $\beta = 0,2$ (а–г); 0 (д); $\gamma = 0,34$; $\kappa = 0,8$; $\Delta_0 = 0,1$; $T_1 = 1 \cdot 10^{-9}$ с; $T_2 = 1 \cdot 10^{-11}$ с; $\tau_c = 7,2 \cdot 10^{-12}$ с

В практическом отношении наиболее интересен сценарий развития структуры (рис., в, г) когда, начиная с определённого уровня возбуждения, в схеме взаимодействия СК с резонансным световым полем возникает неустойчивость, стимулирующая автоколебания динамических переменных. На фрагментах рисунков в, г переходный этап режима также четко просматривается, хотя общий ход излучения на этом этапе может различаться. Однако в итоге при данных релаксационных параметрах схемы (1) процесс излучения продолжает развиваться в виде серии контрастных незатухающих импульсов с субнаносекундным периодом следования и пикосекундной длительностью (рис., в', г'). Многократные расчёты показали, что существование порогового уровня σ , начиная с которого в схеме взаимодействия, представленной (1), в СК «стартует» регулярный режим вынужденного излучения, возможно только при учёте оптического эффекта Штарка. Типичная «переходная» развёртка процесса, рассчитанная в отсутствие эффекта, приведена на фрагменте д рисунка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Динамическая неустойчивость в схеме резонансного взаимодействия массива КТ с когерентным световым полем, стимулированная нелинейным сдвигом частоты, яв-

ляется действенным фактором развития режима самоподдерживающихся пульсаций в вынужденном излучении. Показано, что наряду с резонансными механизмами фазовой нелинейности особая роль в существовании подобного сценария автоколебаний в физической системе световое поле – суперкристалл КТ (с достижением так называемого второго порога генерации) принадлежит оптическому эффекту Штарка.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Wu, K. Pulse Generation and Compression Techniques for Microwave Electronics and Ultrafast Systems / K. Wu, M. Rahman // *Electromagn. Science.* – 2023. – Vol. 1, No. 1. – P. 0010131– 1-24.
2. Жуков, А.Е. Лазеры и микролазеры на основе квантовых точек / А.Е.Жуков. С.-Пб: Политех-Пресс. 2019.– 42 с.
3. Wilson, M. Half of Nobel prize in physics honors the inventors of chirped pulse amplification / M. Wilson // *Physics Today.* – 2018. Vol. 71, No. 12. – P. 18–21.
4. Тимошенко, Е.В. Модель динамики микролазера на основе квантоворазмерных структур / Е.В. Тимошенко, В.А. Юревич // *Весті НАН Беларусі, серыя фіз.-мат. навук.* – 2023. – Том 59, – № 4. – С. 328–337.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ НА АТОМАХ В БОР-НИТРИДНЫХ НАНОТРУБКАХ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

О. Б. Томилин¹, Е. В. Родионова¹, Е. А. Родин¹

*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет,
ул. Большевитская, 68, 430005, Саранск, Россия,
e-mail: rodionova_j87@mail.ru*

На примере модельных ультракоротких открытых бор-нитридных нанотрубок $(n, 0)$ и (n, n) показано, что во внешнем постоянном электрическом поле происходит накопление величины отрицательного эффективного заряда (в единицах элементарного заряда) в концевой области модельных нанотрубок. Генерируемый отрицательный заряд локализуется на двух концевых циклических бор-нитридных фрагментах модельных нанотрубок. Область преимущественной локализации отрицательного заряда для модельных бор-нитридных нанотрубок составляет 4 Å. На указанных концевых фрагментах бор-нитридных нанотрубок происходит локализация от 70 % до 95 % генерируемого отрицательного заряда наноструктуры. Данная величина зависит исключительно от направления вектора напряженности постоянного электрического поля и не зависит от индекса хиральности и диаметра нанотрубок.

Ключевые слова: бор-нитридная нанотрубка; эффективный заряд; теория функционала плотности; электронное сопряжение; полевая эмиссия электронов.

DISTRIBUTION OF EFFECTIVE CHARGES ON ATOMS IN BORON-NITRIDE NANOTUBES IN A CONSTANT ELECTRIC FIELD

O. B. Tomilin¹, E. V. Rodionova¹, E. A. Rodin¹

National Research Mordovia State University, Bolshevistskaya str., 68, 430005, Saransk, Russia

Corresponding author: E. V. Rodionova (rodionova_j87@mail.ru)

Using the example of model ultrashort open boron-nitride nanotubes $(n, 0)$ and (n, n) , it is shown that in an external constant electric field, the negative effective charge (in units of elementary charge) accumulates in the end region of the model nanotubes. The generated negative charge is localized on two end cyclic boron-nitride fragments of the model nanotubes. The region of preferential localization of the negative charge for the model boron-nitride nanotubes is 4 Å. From 70 % to 95 % of the generated negative charge of the nanostructure is localized on the specified end fragments of the boron-nitride nanotubes. This value depends solely on the direction of the constant electric field strength vector and does not depend on the chirality index and diameter of the nanotubes.

Key words: boron-nitride nanotube; effective charge; density functional theory; electron conjugation; field emission of electrons.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время неорганические нанотрубки используют в различных областях науки и техники. На основе таких нанотрубок созданы не только прототипы материалов и технических устройств, но запущены серийные производства. Многие исследования в области наноматериалов и нанотехнологий посвящены исследованиям свойств и применению бор-нитридных нанотрубок (BN-НТ) [1]. Бор-нитридные нанотрубки обладают превосходными механическими свойствами, высокой теплопроводностью, высокой стойкостью к окислению и высоким отрицательным сродством к электрону [2]. Благодаря перечисленным свойствам бор-нитридные нанотрубки рассматриваются в качестве перспективного материала для создания полевых эмиттеров. Также как и в случае углеродных нанотрубок, эмиссионные свойства BN-НТ чаще всего описываются в рамках механизма Фаулера-Нордгейма [3]. Теория эмиссионных молекулярных орбиталей также применима для качественной оценки эмиссионных свойств BN-НТ [4]. Согласно теории эмиссионных молекулярных орбиталей туннелированию электрона предшествует накопление электронной плотности на эмиссионном центре наноструктуры – торцевой области цилиндрических сопряженных систем [5]. Такое накопление электронной плотности возможно благодаря существованию в энергетическом спектре наноструктуры эмиссионных молекулярных орбиталей (ЭМО) [4, 5], обусловленному новым типом сопряжения p -электронов – p -электронному сопряжению [6]. Заполнение электронами ЭМО обеспечивает физические условия для полевой эмиссии электронов из нанотрубки [4, 5].

Как теория Фаулера-Нордгейма, так и теория эмиссионных молекулярных орбиталей предполагают, что концентрирование электронной плотности на эмиссионном центре является крайне важным этапом в реализации процесса полевой эмиссии. Рассмотрим накопление электронной плотности на концевом фрагменте BN-НТ проблему с точки зрения генерации и распределения эффективных зарядов на атомах модельных бор-нитридных нанотрубок, находящихся в однородном постоянном электрическом поле.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

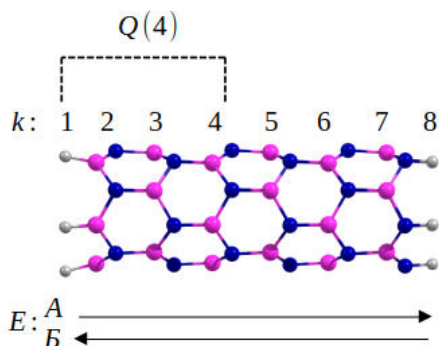


Рис. 1. Определение величины накопления эффективного заряда на циклических фрагментах модельных BN-НТ

В качестве объектов исследования были выбраны молекулы, моделирующие одностенные бор-нитридные нанотрубки (BN-НТ) с топологией аналогичной топологии одностенных углеродных нанотрубок хиральности $(n, 0)$ и (n, n) . Диаметр модельных BN-НТ определялся индексами хиральности $(n, 0)$, где $n=5-7$ и (n, n) – $n=3,4$. Протяженность модельных бор-нитридных нанотрубок составила 1,1 и 1,4 нм для BN-НТ хиральности $(n, 0)$ и (n, n) , соответственно. Свободные валентности концевых атомов в рассмотренных модельных структурах насыщались атомами водорода.

Цилиндрическая часть каждой из модельных BN-НТ представлялась совокупностью взаимодействующих замкнутых циклических бор-нитридных цепочек (кольцевых фрагментов BN-НТ). Для каждой из цепочек вычислялась суммарная величина эффективных зарядов на атомах

$$q_{\text{eff}}^{(k)} = \sum q_{\text{at}}^{(k)}, \quad (1)$$

где q_{at} – величина заряда по Малликену на i -том атоме в k -ой цепочке.

Также определялась величина накопления заряда на кольцевых фрагментах BN-НТ:

$$Q(k) = \sum q_{\text{eff}}^{(k)}. \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Бор-нитридные нанотрубки являются изоэлектронными по отношению к углеродным нанотрубкам. Однако, благодаря различной электроотрицательности атомов бора и азота в BN-наноструктурах наблюдается генерирование эффективных разнотипных зарядов на атомах. Таким образом, бор-нитридные наноструктуры можно рассматривать, как совокупность взаимодействующих диполей.

Исследование распределения эффективных зарядов на атомах бор-нитридных нанотрубок показывает, что в отсутствии электрического поля величины эффективных зарядов атомов азота и бора по абсолютной величине примерно одинаковы в рамках каждого циклического фрагмента центральной области ($k=3-6$) BN-нанотрубок независимо от их хиральности. Таким образом, суммарный эффективный заряд циклических фрагментов центральной области BN-нанотрубок приблизительно равен нулю.

Как видно из рисунка 2, распределение суммарного эффективного заряда на фрагментах BN-НТ зависит от хиральности нанотрубки: для хиральности «кресло» распределение симметрично относительно плоскости, проходящей через центр BN-НТ перпендикулярно ее центральной оси; для хиральности «зигзаг» такой симметричности не наблюдается. Этот результат связан с тем, что в BN-НТ хиральности (n,n) число гидрированных атомов бора и азота одинаково, в то время как в BN-НТ

хиральности (n,0) один конец нанотрубки содержит только гидрированные атомы бора, а другой – только гидрированные атомы азота. При равенстве гидрированных атомов бора и азота в концевой цепочке она приобретает отрицательный заряд ($\approx -0,7$) из-за высокой электроотрицательности атомов азота. Наличие только гидрированных атомов бора обеспечивает еще большую величину отрицательного заряда ($\approx -1,2$), наличие только гидрированных атомов азота снижает отрицательный заряд в концевой цепочке практически до нуля.

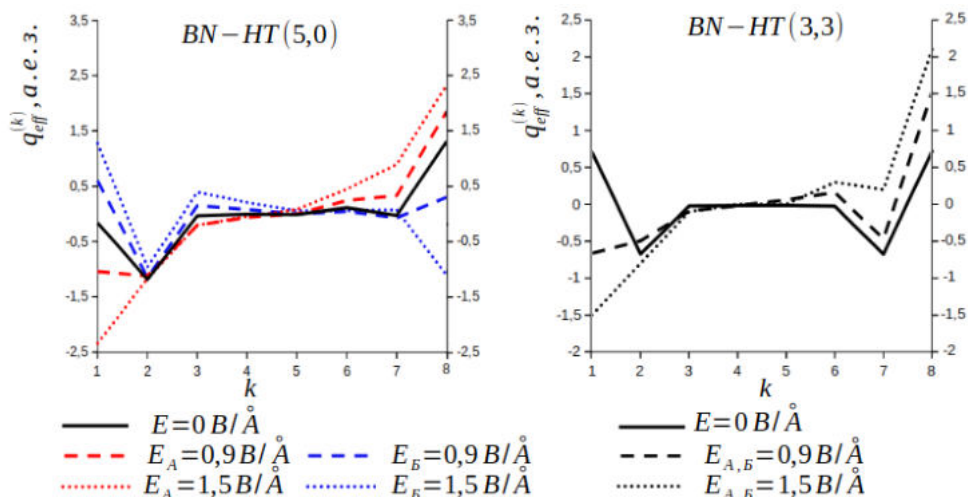


Рис. 2. Суммарный эффективный заряд (в единицах элементарного заряда) фрагментов BN-НТ хиральности (5,0) и (3,3) с номером k при различных величинах напряженности постоянного электрического поля E

Рассмотрим влияние величины напряженности постоянного электрического поля на распределение эффективных зарядов на атомах циклических фрагментов остова BN-нанотрубки.

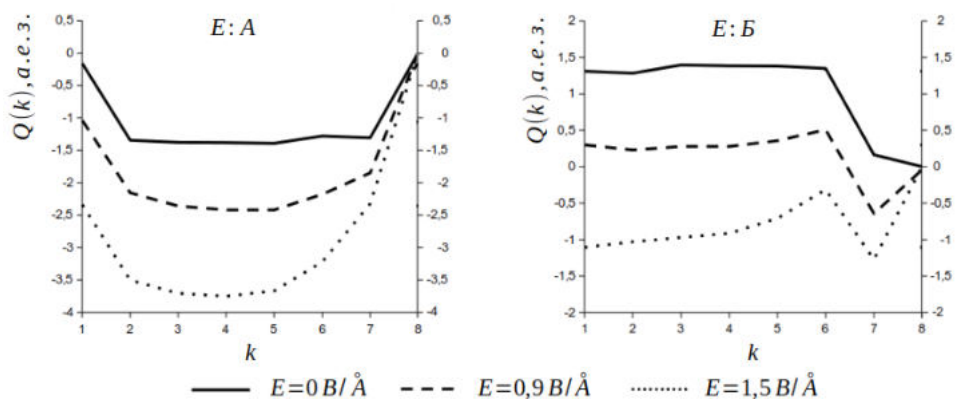


Рис. 3. Накопление эффективного заряда $Q(k)$ на фрагментах остова (5,0) BN-НТ при различных величинах и направлениях напряженности электрического поля

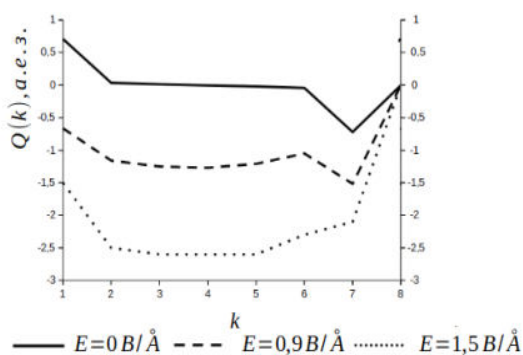


Рис. 4. Накопление эффективного заряда $Q(k)$ на фрагментах остова (3,3) BN-НТ при различных величинах и направлениях напряженности электрического поля

да локализуется на двух концевых циклических BN-фрагментах нанотрубки. Однако, в электрическом поле с направлением B на концевом BN-фрагменте (двух концевых циклических цепочках) концентрируется около 70 % генерируемого отрицательного заряда. Для бор-нитридных нанотрубок (n,n) 95 % генерируемого отрицательного заряда сосредоточено на двух концевых бор-нитридных фрагментах не зависимо от направления вектора напряженности постоянного электрического поля. Линейная протяженность области локализации электрона в бор-нитридных нанотрубках составляет 4 Å, что соответствует аналогичным величинам, найденным методом *ab initio* в [7].

Отметим, что для рассмотренных бор-нитридных нанотрубок величина эффективного заряда $Q(k)$ на концевых фрагментах остова BN-НТ возрастает с увеличением напряженности приложенного постоянного электрического поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования показывает, что накопленный отрицательный заряд, в основном, локализуется на двух концевых бор-нитридных цепочках во всех рассмотренных BN-нанотрубках. Линейная протяженность области локализации составляет примерно 2–2,5 Å. Величина накопленного отрицательного заряда увеличивается с увеличением напряженности приложенного постоянного электрического поля, что соответствует литературным данным. В случае углеродных нанотрубок локализация сгенерированного отрицательного заряда происходит на трех крайних циклических фрагментах нанотрубок [8], линейная протяженность которых примерно равна 45,5 Å. Таким образом, потенциальные эмиссионные свойства бор-нитридных нанотрубок превосходят свойства углеродных нанотрубок, благодаря меньшей площади локализации отрицательного заряда.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Emerging Applications of Boron Nitride Nanotubes in Energy Harvesting, Electronics, and Biomedicine / Z. Dongyan [et al.] // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6, No 32. – P. 20722–20728.
2. Boron Nitride Nanotubes / D. Golberg [et al.] // Adv. Mat. – 2007. – T.19, No 18. – P. 2413–2432.
3. Fowler, R.H. Electron emission in intense electric fields / R.H. Fowler, L. Nordheim // Proc. Royal Soc. London. Ser. A. - 1928. - Vol. 119, No 781. - P. 173–181.

На рисунках 3 и 4 представлены зависимости величины накопления эффективного заряда $Q(k)$ на циклических фрагментах каркаса нанотрубки от числа фрагментов k модельных BN-НТ хиральности (5,0) и (3,3). Эта величина считается значимой величиной при обсуждении качественной картины механизма полевой эмиссии электронов из нанотрубок [7].

Из рисунков 3 и 4 видно, что для $(n,0)$ BN-НТ в случае направления A вектора напряженности постоянного электрического поля 95 % генерируемого отрицательного заряда

4. Квантово-химический расчет порога полевой эмиссии электронов из коротких бор-нитридных нанотрубок / О.Б. Томилин [и др.] // ЖПС. – 2024. – Т. 91, № – 709–718.
5. Томилин, О.Б. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, Е.А. Родин // Журн. физ. химии. – 2020. – Т. 94, No 8. – С. 1242–1247.
6. Bochvar, D. A. Carbododecahedron, s-icosahedrane and carbo-s-icosahedron (C60) / D. A. Bochvar, E. G. Halperin // Proc. USSR Acad. Sc. – 1973. – Vol. 209. – P. 239–241.
7. Han, S. First-principles study of field emission of carbon nanotubes / S. Han, J. Ihm // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66, Iss. 24. – P. 241402.
8. Распределение эффективных зарядов на атомах в углеродных нанотрубках в постоянном электрическом поле / О. Б. Томилин [и др.] // матер. XXIII Всеросс. конф. Молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, Россия, 21-23 апреля 2020 г. НН: 2020. – С. 389.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ ФУЛЛЕРЕНОВ $\text{Be@C}_{60}\text{F}_m$, $\text{Li}^+\text{@C}_{60}\text{F}_m$ ($m = 6, 18, 30$)

О. Б. Томилин, Л. В. Фомина

*Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, ул. Большевикская, 68,
43005, Саранск, Россия, e-mail:tomilinob@mail.ru, e-mail:liudmilafoмина@gmail.com*

Методами DFT/B3LYP/6-31G(d) и DFT/B3LYP/3-21G проведено исследование электронной структуры основных и возбуждённых состояний фуллеренов $\text{Me@C}_{60}\text{F}_m$ ($m = 6, 18, 30$) с инкапсулированными в них ионами Li^+ или атомами Be. Показано, что указанные соединения способны поглощать электромагнитное излучение в видимом диапазоне. При этом в образующихся возбуждённых состояниях происходит перераспределение электронной плотности в молекулах, которое обеспечивает локализацию на атомах траннуленового цикла p -электронов, число которых удовлетворяет правилу Хюккеля для ароматических систем. Это обстоятельство можно рассматривать как фактор, стабилизирующий фотоиндуцированные возбуждённые состояния рассмотренных систем. Указанное свойство открывает возможности использования эндоэдральных производных траннуленов в качестве фотосенсибилизирующих материалов.

Ключевые слова: траннулен; стабилизация; возбуждённое состояние; электронное сопряжение.

STABILIZATION OF EXCITED STATES OF FULLERENES $\text{Be@C}_{60}\text{F}_m$, $\text{Li}^+\text{@C}_{60}\text{F}_m$ ($m = 6, 18, 30$)

O. B. Tomilin, L. V. Fomina

*Ogarev Mordovia State University, Bolshevistskaya str.68, 430005 Saransk, Russia
Corresponding author: L. V. Fomina (liudmilafoмина@gmail.com)*

The electronic structure of ground and excited states of $\text{Me@C}_{60}\text{F}_m$ fullerenes ($m = 6, 18, 30$) with encapsulated Li^+ ions or Be atoms has been investigated by DFT/B3LYP/6-31G(d) and DFT/B3LYP/3-21G methods. Calculations have shown that these compounds are able to absorb electromagnetic radiation in the visible range. In this

case, in excited states there is a redistribution of electron density in molecules, providing localization of p-electrons on the atoms of the trannulene ring, the number of which obeys the Hückel's rule for aromatic systems. This circumstance can be considered as a factor stabilizing the photoinduced excited state of the considered endohedral trannulenes. This property opens up the possibility of using endohedral derivatives of trannulenes as photo-sensitizing materials.

Key words: trannulene; stabilization; excited state; electronic conjugation.

ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены представляют собой новый перспективный материал, использование которого возможно во многих областях. Особый интерес вызывают фуллерены, относящиеся к семейству траннуленов. Траннуленами называются фуллерены, содержащие в своей структуре сопряжённый траннуленовый 18-ти атомный углеродный цикл, в котором все C—C связи находятся в *транс*-конфигурации по отношению друг к другу. Траннуленовый цикл располагается в экваториальной области фуллере-на и отделяется от сопряжённой системы электронов остальной части углеродного каркаса аддендами органической или неорганической природы. В [1–3] показано, что такие системы способны накапливать световую энергию, образуя относительно устойчивые возбуждённые состояния. Это свойство предполагает возможность использования траннуленов в качестве фотосенсибилизаторов. В настоящей работе было изучено влияние типа и способа расположения аддендов и типа инкапсулированного атома на свойства траннуленов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования рассматривались траннулены $\text{Me}@C_{60}F_m$ ($m = 6, 18, 30$) с $\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Be}$ (рис. 1). Траннуленовые циклы на рис. 1 выделены белым цветом.

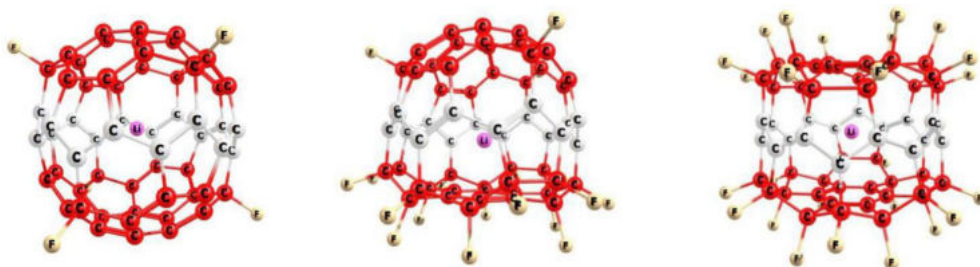


Рис. 1. Пространственные структуры рассмотренных фуллеренов $\text{Li}^+@C_{60}F_m$; $m = 6, 18, 30$ (траннуленовые циклы показаны белым цветом)

Для расчётов геометрической структуры и энергетических параметров основных состояний эндотраннуленов использовался метод DFT с гибридным обменно-корреляционным потенциалом B3LYP в базисе 6-31G(d). Возбуждённые состояния рассмотренных систем изучались в рамках нестационарной теории функционала плотности TDDFT/B3LYP в базисе 3-21G. Выбор методов обусловлен хорошим соответствием результатов расчётов с экспериментальными данными [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе структуры систем $\text{Me}@C_{60}F_m$ ($\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Be}$; $m = 6, 18, 30$) было обнаружено, что длины связей между атомами углерода в траннуленовых фрагментах изменяются в интервале от 1,38 Å до 1,42 Å, то есть достаточно выровнены и близки к длинам связей в бензоле (1,40 Å), что является одним из признаков ароматичности сопряжённой системы p -электронов для классического π -электронного сопряжения. В рассмотренных системах реализуется *in-plane* сопряжение, описанное фон Шлейером [4]. *In-plane* электронное сопряжения находит отражение в структурах граничных и ближайших к ним орбиталей траннуленов (рис. 2). Верхние занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) траннуленов с инкапсулированным ионом лития, а также нижние вакантные молекулярные орбитали (НВМО) всех рассмотренных траннуленов характеризуются практически полной локализацией электронной плотности на атомах углерода траннуленового цикла. Кроме того, подобное строение имеют ВЗМО-1 (ближайшие к ВЗМО орбитали) траннуленов $\text{Be}@C_{60}F_{30}$.

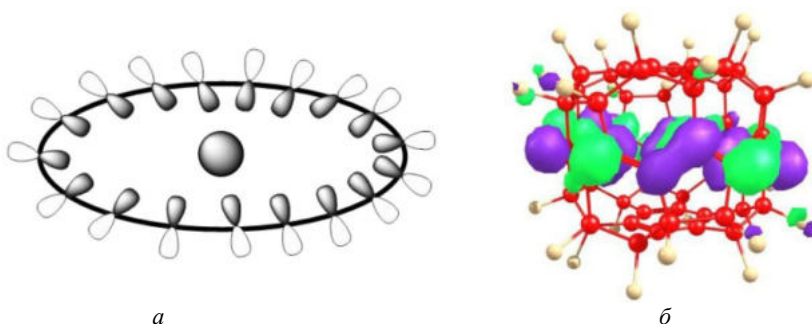


Рис. 2. Схематичное изображение p -атомных орбиталей траннуленового цикла и s -АО инкапсулированного атома при *in-plane* сопряжении (а) и строение НВМО молекулы $\text{Be}@C_{60}F_{30}$ (б)

Известно, что чистый фуллерен C_{60} оптически неактивен в видимой области спектра. Тогда как траннулены поглощают излучение в диапазоне длин волн 376–780 нм, переходя в возбуждённые состояния. Электронные переходы при возбуждении фуллеренов сопровождаются переносом электронной плотности между донорными и акцепторными фрагментами молекулярной системы.

Был проведён анализ заселённости орбиталей по Малликену и рассчитаны суммарные эффективные заряды на атомах углерода траннуленовых циклов в основных ($Q_{\text{эфф}}(S_0)$) и возбужденных состояниях ($Q_{\text{эфф}}(S_1)$). В рассмотренных фуллеренах инкапсулированный атом или ион ($\text{Me} = \text{Be}, \text{Li}^+$) располагается в той же плоскости, что и p -атомные орбитали *in-plane* сопряжённой системы траннулена (рис. 2). Можно предположить, что атомные орбитали инкапсулированной частицы будут участвовать в сопряжении. В этом случае электроны инкапсулированной частицы $Q_{\text{эфф}}(\text{Me})$ следует учитывать при анализе заряда траннуленовых циклов. Рассчитанные значения эффективных зарядов представлены в таблице.

Во всех рассмотренных фуллеренах (см. табл.) траннуленовые циклы имеют суммарный положительный заряд в результате индуктивного воздействия аддендов. Величины суммарных эффективных зарядов с учётом зарядов инкапсулированной час-

тицы ($Q_{\text{эфф}}(S_0) + Q_{\text{эфф}}(\text{Me})$) позволяют формально представить траннуленовые циклы в виде катионов C_{18} с зарядами, изменяющимися в интервале от +0,430 в $\text{Be}@C_{60}F_6$ до +1,951 в $\text{Li}^+@C_{60}F_{30}$.

**Величины суммарных эффективных зарядов в а.е. траннуленовых циклов
для основных $Q_{\text{эфф}}(S_0)$ и возбуждённых состояний $Q_{\text{эфф}}^*$ фуллеренов,
а также величины $\Delta Q_{\text{эфф}}$**

Фуллерен	$Q_{\text{эфф}}(S_0) + Q_{\text{эфф}}(\text{Me})$, а.е	$\Delta Q_{\text{эфф}}$, а.е.	$Q_{\text{эфф}}^*$, а.е.
$\text{Li}^+@C_{60}F_6$	1,205	-1,386	-0,181
$\text{Li}^+@C_{60}F_{18}$	1,695	-1,176	0,519
$\text{Li}^+@C_{60}F_{30}$	1,951	1,765	3,716
$\text{Be}@C_{60}F_6$	0,430	-0,419	0,011
$\text{Be}@C_{60}F_{18}$	0,935	-1,070	-0,135
$\text{Be}@C_{60}F_{30}$	1,292	1,740	3,032

Число p -электронов в сопряжённой системе траннуленовых циклов не соответствует условию ароматичности Хюккеля « $4N+2$ », и, следовательно, стабилизирующее влияние сопряжённой системы траннуленовых циклов не проявляется в полной мере.

Однако, фотоиндуцированное возбуждение траннуленов приводит к перераспределению электронной плотности на атомах молекулярной системы. Изменения величин суммарных эффективных зарядов $\Delta Q_{\text{эфф}}$ на атомах траннуленовых циклов в процессе всех интенсивных электронных переходов и итоговые величины суммарного эффективного заряда в траннуленовых циклах возбуждённых состояний фуллеренов $Q_{\text{эфф}}^*$ рассчитывались по следующим формулам:

$$\Delta Q_{\text{эфф}} = \sum_i (Q_{\text{эфф}}(S_1^i) - Q_{\text{эфф}}(S_0));$$

$$Q_{\text{эфф}}^* = Q_{\text{эфф}}(S_0) + Q_{\text{эфф}}(\text{Me}) + \Delta Q_{\text{эфф}}.$$

Как видно из табл. значения $Q_{\text{эфф}}^*$ в фуллеренах $\text{Me}@C_{60}F_6$ и $\text{Me}@C_{60}F_{18}$ ($\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Be}$), стремятся к нулю, то есть в возбуждённых состояниях данных фуллеренов реализуется сопряжённая система траннуленового цикла C_{18}^0 , которая по структурным критериям и числу p -электронов представляет собой ароматическую систему, удовлетворяющую правилу Хюккеля « $4N+2$ ». В эндоздральных производных фуллерена $\text{Me}@C_{60}F_{30}$ реализуется сильный отрицательный индуктивный эффект из-за большого количества атомов фтора. Внутримолекулярный перенос электронной плотности приводит к образованию в траннуленовом цикле катиона C_{18} с зарядом, стремящимся к +4 ($Q_{\text{эфф}}^* = 3,716$ и $3,032$). Таким образом, образующаяся сопряжённая система траннуленового цикла катионов C_{18} близка к 14-ти электрон-ной системе, удовлетворяющей правилу ароматичности Хюккеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя вышеизложенное, отметим, что реализующееся в траннуленовых циклах фуллеренов $\text{Be}@C_{60}F_m$, $\text{Li}^+@C_{60}F_m$ ($m = 6, 18, 30$) сопряжение p -электронов приводит к особенностям их геометрической и электронной структуры. Эти особенности заключаются в выравнивании межатомных расстояний внутри траннуленовых циклов, а также в специфической структуре граничных орбиталей рассмотренных сис-

тем. При поглощении электромагнитного излучения в фуллеренах $\text{Be}@C_{60}F_m$, $\text{Li}^+@C_{60}F_m$ ($m = 6, 18, 30$) происходит перераспределение электронной плотности на атомах молекулярной системы. При этом в образующихся возбужденных состояниях число p -электронов, локализованных на атомах траннуленовых циклов, удовлетворяет правилу Хюккеля для ароматических систем. Это обстоятельство можно рассматривать как фактор, стабилизирующий фотоиндуцированные возбужденные состояния рассмотренных траннуленов.

Сопоставление результатов с данными для $C_{60}F_m$ ($m = 6, 18$) из [3], показывает, что внедрение атома Be или иона Li^+ в полость фуллера принципиально не изменяет характер и направление переноса электронной плотности в процессе фотовозбуждения молекул: внедрение атома Be усиливает, а иона Li^+ ослабляет стабилизирующее воздействие электронного сопряжения в возбужденных состояниях рассмотренных эндотраннуленов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Burley, G. A. Trannulenes with «In-plane» aromaticity: candidates for Harvesting Light Energy / G. Burley // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2005.– Vol. 44, №21.– P. 3176–178.
2. Troshin, P. A. Trannulenes: a new class of photoactive materials for organic photovoltaic devices / P. A. Troshin, R. Koeppel, D. K. Susarova // *J. Mater. Chem.* –2009.–Vol. 19, №41. –P. 7738–7744.
3. Fomina, L. V. Stabilization of excited states of fullerenes / L. V. Fomina, O. B. Tomilin // *J. Indian Chem. Soc.* –2023.–Vol. 100, № 12, – P. 101109.
4. Double aromaticity in the 3,5-dehydrophenyl cation and in cyclo[6]carbon / P. v. R. Schleyer [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116, № 22. – P. 10129–10134.

ВЫБОР АТОМОВ МАРГАНЦА В КАЧЕСТВЕ ПАРАМАГНИТНОЙ ПРИМЕСИ В КРЕМНИИ

Х. Уролбоев, Г. Х. Мавлонов, О. Э. Саттаров, С. А. Тачилин

*Ташкентский государственный технический университет,
Университетская 2, 100095, Ташкент, Узбекистан,
e-mail: giyosiddin-m@yandex.ru*

Показано, что кремний с магнитными нанокластерами атомов марганца является новым перспективным материалом для современной спинтроники и оптоэлектроники, также можно использовать такой материал для создания чувствительных магнитных и фотомагнитных приборов. Экспериментально доказано, что в условиях низкотемпературной диффузии не только возможно получение образцов кремния без эрозии поверхности, без образования силицидов в приповерхностной области, но и возможно равномерное легирование образца марганцем с необходимой концентрацией и заданной глубиной. В образцах кремния с максимальной концентрацией магнитных кластеров в области низких температур до $T = 30$ К наблюдается ферромагнитное состояние.

Ключевые слова: марганец; парамагнитная примесь; диффузия; нанокластер; спин; ионный радиус; дефект; магнитный момент; намагниченность.

SELECTION OF MANGANESE ATOMS AS A PARAMAGNETIC IMPURITY IN SILICON

Kh. Urolboev, G. Kh. Mavlonov, O. E. Sattarov, S. A. Tachilin

Tashkent State Technical University, Universitetskaya 2, 100095, Tashkent, Uzbekistan

Corresponding author: G. Kh. Mavlonov (giyosiddin-m@yandex.ru)

It is shown that silicon with magnetic nanoclusters of manganese atoms is a new promising material for modern spintronics and optoelectronics; such material can also be used to create sensitive magnetic and photomagnetic devices. It has been experimentally proven that under conditions of low-temperature diffusion it is not only possible to obtain silicon samples without surface erosion, without the formation of silicides in the near-surface region, but also possible to uniformly alloy the sample with manganese at the required concentration and specified depth. In silicon samples with the maximum concentration of magnetic clusters in the low temperature region up to $T = 30$ K, a ferromagnetic state is observed.

Key words: manganese; paramagnetic impurity; diffusion; nanocluster; spin; ionic radius; defect; magnetic moment; magnetization.

ВВЕДЕНИЕ

В классическом рассмотрении электрон можно представить себе как сферической заряд, вращающийся вокруг некоей оси [1]. Поэтому полный магнитный момент атома получается векторным суммированием моментов всех его электронов и ядра. На энергетических уровнях, занятых четным количеством электронов, магнитные моменты последних попарно противоположны, так что полный момент атома равен нулю. Большинство атомов в твердых телах не имеют магнитного момента, однако существует ряд переходных элементов, у которых внутренние d орбитали заполнены лишь частично, а следовательно, эти атомы обладают не нулевым магнитным моментом. Если на основе таких атомов будет осуществляться формирование кластеров, то магнитный момент каждого атома взаимодействует с магнитными моментами других атомов так, что может выстроить все атомы в одном направлении по некоторой оси симметрии кластера. Такой кластер обладает суммарным достаточно большим магнитным моментом [1]. Поэтому представляет большой интерес исследование процесса формирования кластеров на основе элементов переходных групп в кристаллической решетке полупроводника.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве примесных атомов, нами был выбран марганец, такой выбор диктовался тем, что, во-первых, марганец является уникальным парамагнитным атомом, который обладает электронной структурой $3d^5 4s^2$ со спином $s = \frac{1}{2}$, во-вторых, атом марганца в состоянии $Mn^{2+}(3d^5)$ имеет достаточно маленький ионный радиус ($0,96 \text{ \AA}$), который меньше чем междоузельное пространство Si ($1,77 \text{ \AA}$). Поэтому атомы марганца в кремнии находятся, в основном, в междоузлиях и имеют достаточно большой коэффициент диффузии. Эти основные параметры атомов марганца в решетке кремния, по-видимому, и стимулируют формирование кластеров [2].

Хотя современная диффузионная технология, применяемая в электронике, не требует выполнения диффузии примесей по заданному механизму, но развитие нанотехнологии и особенно разработка технологии формирования нанокластеров примесных атомов с управляемой структурой, составом и их распределением в объеме кристалла подсказывает необходимость осуществления диффузии примесных атомов в основном по междоузельному механизму. Так как только диффузия по междоузлиям позволяет управлять состоянием примесных атомов в решетке и их взаимодействием между собой и дефектами, а главное при определенных термодинамических условиях позволяет образовывать нанокластеры с различной структурой и составом [3–5].

Одним из реальных путей осуществления диффузии по междоузлиям – это проведение низкотемпературной и поэтапной диффузии. Под низкотемпературной диффузией необходимо понимать, такой процесс диффузии, при котором термически равновесная концентрация вакансий (N_v) в решетке должна быть существенно меньше, чем концентрация введенных примесных атомов (N) в решетку. По-другому это означает, что концентрация примесных атомов в узлах или комплексах (N_s) с вакансиями должна быть существенно меньше, чем концентрация примесных атомов в междоузлиях (N_i):

$$N \cong N_i \gg N_s = N_v. \quad (1)$$

С другой стороны, температура диффузии должна быть достаточна, чтобы примесные атомы могли перескочить из одного междоузельного состояния в другое, преодолев при этом существующий потенциальный барьер, т.е. энергию активации диффузии E_a . Энергия активации диффузии по междоузлиям, согласно теории диффузии [6], состоит из двух частей $E_a = E_d + E_0$, где E_d – это энергия, связанная с деформацией кристаллической решетки, при переходе примесного атома из одного равновесного состояния в другое, E_0 – это энергия отталкивания, связанная с перекрыванием электронных оболочек примесного и основного атомов при диффузии. Согласно теории диффузии [6], энергия активации диффузии примесей практически не зависит от температуры.

Формирование кластеров примесных атомов в узлах решетки ограничивается не только их коэффициентом диффузии, но и одновременным образованием достаточного числа вакансий. Когда примесные атомы находятся в междоузлиях, процесс существенно ускоряется за счет довольно большого коэффициента диффузии и возможности формирования кластеров в междоузлиях с определенным состоянием и структурой, что не требует существенной перестройки кристаллической решетки и достаточно высокой энергии [6].

Были изготовлены образцы с нанокластерами атомов марганца на основе разработанной нами «низкотемпературной» диффузии [7]. В качестве исходного материала был использован монокристаллический кремний р- типа с удельным сопротивлением 3 Ом·см. Образцы после легирования марганцем стали р- типа проводимости с $\rho \sim (4 \div 5) 10^3$ Ом·см при $T = 300$ К. Электрические параметры образцов измерялись с очень высокой точностью на современной установке Escoria Hall Effect Measurement Systems HMS7000, произведённой в республике Южная Корея. Наличие нанокластеров атомов марганца в исследуемых образцах было подтверждено исследованием состояния атомов марганца методом ЭПР, а также АСМ. Полученные образцы при

комнатной температуре имеют аномально большое отрицательное магнетосопротивление, а также высокую примесную фотопроводимость в области $\lambda = 10\text{--}1,5$ мкм характерную для образцов с нанокластерами атомов марганца [8-11]. Одновременно на основе p -типа кремния с $\rho = 3$ Ом·см были изготовлены образцы, легированные марганцем по высокотемпературной технологии с аналогичными параметрами, но без нанокластеров. Отсутствие в этих образцах нанокластеров также было подтверждено методом ЭПР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате творческого сотрудничества с коллективом исследовательского центра полупроводников университета Dongguk, Сеул Южная Корея, нами были подготовлены образцы кремния с магнитными нанокластерами. Нашими коллегами был проведен структурный анализ образцов Si, легированных Mn с использованием рентгеновского дифрактометра (РД). На рис. 1 приведены дифракционные пики Si (111), показывающие комплексы бор-марганец (Mn_4B).

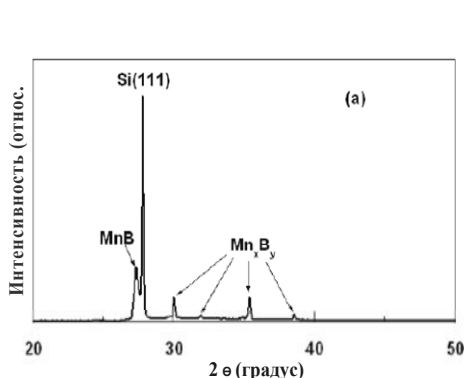


Рис. 1. Рентгенографическое изображение магнитных кластеров

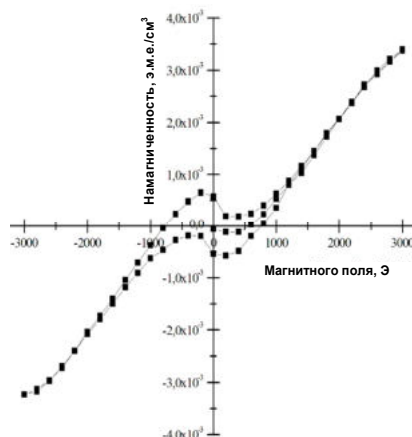


Рис. 2. Зависимость намагниченности кремния с нанокластерами атомов марганца от магнитного поля (гистерезис) $T = 30$ К

Оптимальные термодинамические условия позволяют получить минимальную потенциальную энергию нахождения кластера в решетке кремния. На основе расчета, с учетом кулоновского взаимодействия атомов марганца между собой и взаимодействия между атомами марганца и бора был определен оптимальный размер нанокластеров, который составляет от 0,7 нм до 1,4 нм.

Магнитный кластер обладает достаточно мощным магнитным моментом, такие магнитные кластеры могут действовать как магнитные квантовые точки. Магнитные моменты таких кластеров — квантовые точки существенно влияют на энергетическое состояние электронов, т.е. позволяют дополнительно управлять энергетическим состоянием электронов.

Таким образом, экспериментально доказано, что в условиях низкотемпературной диффузии не только возможно получение образцов кремния без эрозии поверхности, без образования силицидов в приповерхностной области, но и возможно равномер-

ное легирование образца марганцем с необходимой концентрацией и заданной глубиной.

Установлено, что при легировании кремния элементами переходной группы (Mn, Cr, Fe, Co) и редкоземельными элементами (Gd, Eu,) формируются магнитные кластеры. Самый сильный магнитный кластер формируется на основе атомов марганца.

В образцах кремния с максимальной концентрацией магнитных кластеров ($N \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$) в области низких температур до $T = 30 \text{ К}$ наблюдается ферромагнитное состояние. Намагниченность таких образцов в области низких температур исследовалась на установке СКВИД-магнетометр. Результаты исследования зависимости намагниченности от магнитного поля в образцах кремния с различной концентрацией нанокластеров атомов марганца представлены на рис. 2. при температуре $T = 30 \text{ К}$.

Как видно из рисунка, в области низких температур ($T \leq 30 \text{ К}$) в образцах, где наблюдается максимальное значение ОМС при $T = 300 \text{ К}$, зависимость намагниченности от магнитного поля имеет гистерезисный характер, что свидетельствует о ферромагнитном состоянии кремния с нанокластерами (рис. 2, а).

В образцах $n\text{-Si} < \text{B}, \text{Mn} >$ не было обнаружено такого явления. Установлено, что ферромагнитное состояние кремния с нанокластерами атомов марганца с ростом температуры ослабляется, а при $T \sim 40\text{--}50 \text{ К}$ практически исчезает. На основе экспериментальных данных нами был рассчитан магнитный момент нанокластера, значение которого равно $\mu = 800\mu_B$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаруженный эффект ферромагнетизма в $p\text{-Si} < \text{B}, \text{Mn} >$ в области температур $T < 40 \text{ К}$ может быть объяснен переориентацией спинов $\left(S_{\text{Mn4}} = 4 \cdot \frac{5}{2} = 10 \right)$

магнитных нанокластеров, обладающих существенным магнитным моментом. Таким образом, полученные результаты показывают, что кремний с магнитными нанокластерами марганца является новым перспективным материалом для современной спинтроники и оптоэлектроники т.е. можно использовать такой материал для создания чувствительных магнитных и фотомагнитных приборов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Пул. Ч-мл., Оуэнс. Нанотехнологии. М.: Техосфера, 2010. 238 с.
2. Абдурахманов Б.А., Аюпов К.С., Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., и др. Низкотемпературная диффузия примесей в кремнии // Доклады АН РУз. – Ташкент, 2010. № 4. С. 32–36.
3. Бахадырханов М.К., Абдурахманов Б.А и др. Физико-технологические основе формирования кластеров примесных атомов в кремнии // Доклады АН РУз. Ташкент. 2013. № 3. С. 29–33.
4. Алексеенко В.В. О механизме диффузии атомов в конденсированных средах // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 10. С.1775–1778.
5. Бахадирханов М.К., Аюпов К.С., Арзукулов Э.У., Сражев С.Н., Тошбоев Т.У. Термические свойства кремния с кластерами атомов никеля // Физика. Томск, 2008. № 3 В.11. С.170–172.
6. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 384 с.
7. М.К. Bakhadyrkhanov, G.Kh. Mavlonov, S.B. Isamov, Kh.M. Iliev, K.S. Ayupov, Z.M. Saparniyazova, and S.A. Tachilin. Transport Properties of Silicon Doped with Manganese via Low Temperature Diffusion // Inorganic Materials, 2011, Vol. 47, No. 5, pp. 479–483.
8. Бахадырханов М.К., Мавлонов Г.Х., Аюпов К.С., Исамов С.Б. Отрицательное магнитосопротивление в кремнии с комплексами атомов марганца $[\text{Mn}]_4$ // ФТП. 2010. Т.44. В.9. С.1181–1184

9. Bakhadyrkhanov M. K., Mavlonov G. Kh., and Iliev Kh. M. Control of the Magnetic Properties of Silicon with Manganese Atom Nanoclusters // Technical Physics, 2014, Vol. 59, No. 10, pp. 1556–1558.
10. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Мавлонов Г.Х., Илиев Х.М. Исамов С.Б. Фотопроводимость кремния с нанокластерами атомов марганца // Микроэлектроника, 2010. Т 39. № 5. С. 1–4.
11. M.K. Bakhadyrkhanov, S.B. Isamov, N.F. Zikrillae. IR Photodetectors in the Range of $\lambda = 1.5\text{--}8\text{ }\mu\text{m}$, Based on Silicon with Multicharged Nanoclusters of Manganese Atoms 2012, published in Mikroelektronika, 2012, Vol. 41, No. 6, pp. 433–435.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ БАРЬЕРЫ НА ГРАНИЦАХ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ В СЛОИСТОМ $g\text{-C}_3\text{N}_4$

В. Т. Фам, С. Е. Максимов, Е. Б. Чубенко, В. Е. Борисенко

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: v.tu2103@gmail.com*

На основе анализа вольтамперных характеристик структур $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{Si}$ и $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, полученных последовательным осаждением слоев на поверхность подложек монокристаллического кремния, получена зависимость удельного сопротивления многослойной пленки графитоподобного нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) от температуры в диапазоне $25\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$. Рассчитана величина энергии активации, отвечающая за уменьшение сопротивления при росте температуры. Показано, что рассчитанное значение энергии активации определяет высоту потенциальных барьеров, разделяющих слои в пленке $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и отдельные кристаллиты этого материала в пределах одного слоя. Показано, что наличие слоя SiO_2 значительно увеличивает сопротивление пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что может быть обусловлено зарядовыми состояниями в окисле.

Ключевые слова: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; вольтамперная характеристика; энергия активации.

THE POTENTIAL BARRIERS AT THE BOUNDARIES OF NANOCRYSTALLITES IN LAYERED $g\text{-C}_3\text{N}_4$

V. T. Pham, S. E. Maksimov, E. B. Chubenko, V. E. Borisenko

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
P. Browka Str. 6, 220013 Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. T. Pham (v.tu2103@gmail.com)*

Based on the analysis of the current-voltage characteristics of $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{Si}$ and $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ structures fabricated by sequential deposition of the layers on the surface of monocrystalline silicon substrates, the dependence of the resistivity of the multi-layer film of graphite-like carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) on temperature in the range of $25\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ was determined. The activation energy responsible for the decrease in the resistance with increasing temperature was calculated. It was shown that the calculated activation energy determines the height of the potential barriers separating the layers in the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ film and individual crystallites of this material within a single layer. It was also

shown that the presence of a SiO_2 layer significantly increases the resistance of the $\text{g-C}_3\text{N}_4$ film, which may be due to charge states in the oxide.

Key words: $\text{g-C}_3\text{N}_4$; current-voltage characteristics; activation energy.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы материалы на основе графитоподобного нитрида углерода ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) становятся объектом все большего внимания исследователей благодаря их уникальным структурным и электрическим свойствам. Особую актуальность приобретает изучение потенциальных барьеров на границах нанокристаллитов в этих материалах, так как именно они могут значительно влиять на функциональные характеристики устройств на основе $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Настоящая работа направлена на экспериментальное исследование этих барьеров, их природы и влияния на общие электрофизические параметры слоистых структур из $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных подложек использовали пластины монокристаллического (111) кремния с p -типом проводимости (легирующая примесь – бор) с удельным сопротивлением $0,03 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ диаметром 76 мм. Поверхность подложек подвергали стандартной очистке в органических растворителях. На поверхности кремниевой подложки путем ее термического окисления на воздухе при 900°C формировали изолирующий слой SiO_2 толщиной 290 нм. Затем этот слой удаляли с половины поверхности рабочей стороны подложки в водном растворе фтористоводородной кислоты концентрацией 4,5 об. %. Целью нанесения изолирующего слоя являлось определение его влияния на транспорт носителей заряда в слое $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Затем на поверхность подложки методом магнетронного напыления наносили слой алюминия толщиной около 50 нм.

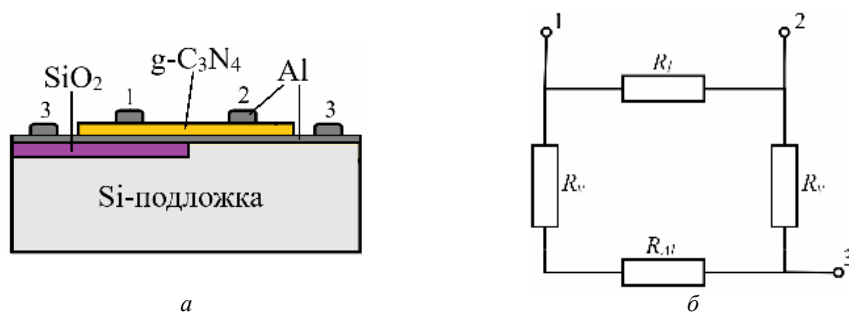


Рис. 1. Экспериментальная структура: а – поперечное сечение; б – эквивалентная схема структуры

Пленки $\text{g-C}_3\text{N}_4$ формировали на поверхности нанесенного слоя алюминия методом скоростного химического осаждения из паров меламина в воздушной атмосфере, как это описано в [1], при температуре 575°C в течение 5 мин. Толщина осажденного слоя $\text{g-C}_3\text{N}_4$, определенная гравиметрическим методом, составляла около 138 нм.

Для создания электрических контактов к внешней поверхности пленки $g-C_3N_4$ на поверхность подложки через контактную маску методом магнетронного напыления наносили второй слой алюминия толщиной около 100 нм. Окна в маске имели форму квадратов размером 1×1 мм и располагались на расстоянии 12 мм друг от друга. В результате на одной подложке были сформированы структуры типа $Al/g-C_3N_4/Al/Si$ и $Al/g-C_3N_4/Al/SiO_2/Si$, схематическое изображение поперечного сечения которых приведено на рисунке 1, а.

Для анализа электрофизических характеристик полученных структур была построена их эквивалентная схема (рис. 1, б). В данной схеме сопротивление R_l соответствует продольному сопротивлению пленки $g-C_3N_4$ между двумя соседними контактами, сопротивление $R_{v\Sigma}$ – поперечному сопротивлению пленки $g-C_3N_4$ между верхним и нижним алюминиевыми контактами. Сопротивление R_{Al} – это сопротивление слоя алюминия под пленкой $g-C_3N_4$ между двумя соседними контактами. Это сопротивление существенно меньше по величине, и в дальнейшем им можно пренебречь. Также мы пренебрегаем сопротивлением контактов. Структуру пленки $g-C_3N_4$ будем рассматривать как блочную, образованную слоями, лежащими параллельно плоскости подложки, каждый из которых состоит из отдельных кристаллитов или блоков. Тогда продольное и поперечное сопротивления можно считать суммой барьерных сопротивлений между отдельными кристаллитами в пределах одного слоя r_{vj} или слоями r_{li} , соответственно:

$$R_l = \sum_{i=1}^n r_{li} \text{ и } R_v = \sum_{j=1}^m r_{vj} . \quad (1)$$

Измерения тока, протекающего через данную структуру, может быть проведено двумя способами. Ток, который далее будем называть продольным, измеряется между контактами 1 и 2. Это позволяет определить только суммарное продольное сопротивление структуры $R_{\Sigma l}$ (но не R_l), которое, исходя из эквивалентной схемы (рис 1, б), может быть представлено выражением:

$$R_{\Sigma l} = \left(\frac{1}{R_l} + \frac{1}{2R_v} \right)^{-1} . \quad (2)$$

Отсюда

$$R_l = \left(\frac{1}{R_{\Sigma l}} - \frac{1}{2R_v} \right)^{-1} . \quad (3)$$

Поперечный ток измеряли между контактами 1 и 3. Его величина определяется только R_v .

Температурная зависимость сопротивления структуры может быть описана выражением:

$$R_T = R_0 e^{\frac{E_a}{kT}} , \quad (4)$$

где E_a – энергия активации, T – температура, k – постоянная Больцмана, R_T – сопротивление при температуре T , R_0 – предэкспоненциальный множитель, зависящий от свойств резистивного материала. Данная зависимость позволяет определить энергию активации E_a , которая в соответствии с предложенной моделью [2], определяет высоту потенциальных барьеров, разделяющих кристаллиты в пленке $g-C_3N_4$, перенос

заряда через которые происходит за счет термоэлектронной эмиссии. При этом плотность тока термоэлектронной эмиссии при приложении к барьеру напряжения $U < kT/q$ определяется следующим образом:

$$j = \frac{q^2 n}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) U \quad (5)$$

где q – элементарный заряд, n – концентрация носителей заряда, m^* – их эффективная масса.

Тогда, измеряемое сопротивление структуры связано с энергией активации следующим образом:

$$R = A_0 T^{1/2} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (6)$$

$$\ln R = \ln A_0 + \frac{1}{2} \ln T + \frac{E_a}{kT}, \quad (7)$$

где $A_0 = q^2 n / (2\pi m^* k)^{1/2}$ – константа, не зависящая от температуры.

Из (2) и (7) следует, что:

$$E_{al} = E_{av} + E_{a\Sigma} - \Delta, \quad (8)$$

где E_{al} – высота потенциальных барьеров между зернами в продольном направлении, E_{av} – высота потенциальных барьеров между слоями материала в поперечном направлении, $E_{a\Sigma}$ – энергия активации, соответствующая измерениям в продольном направлении, Δ – некоторая поправка, слабо зависящая от температуры.

Соотношение (8) позволяет с использованием определенных экспериментальным методом энергий активации, соответствующих протеканию тока в продольном и поперечном направлениях, вычислить высоту потенциальных барьеров между зернами в пределах одного слоя в $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена типичная вольтамперная характеристика (ВАХ) изготовленной структуры. Данная ВАХ имеет петлеобразную форму. На ней выделены три характерные рабочих точки, определяющие различные характерные состояния исследуемой структуры.

Точка 1 соответствует напряжению $U_1 = 5$ В при увеличении напряжения от 0 В до максимума; точка 2 соответствует максимальному использованному напряжению ($U_2 = 10$ В). Точка 3 соответствует напряжению $U_3 = 5$ В, но при уменьшении напряжения от максимума до 0 В. В этих трех точках и проводился расчет сопротивления при увеличении температуры нагрева структуры. Полученные таким образом результаты измерения сопротивления структур $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{Si}$ и $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ при протекании продольного и поперечного тока представлены на рис. 3.

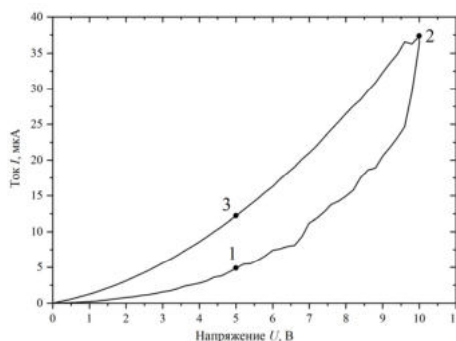


Рис. 2. Типичная ВАХ исследуемых структур с указанием расположения рабочих точек

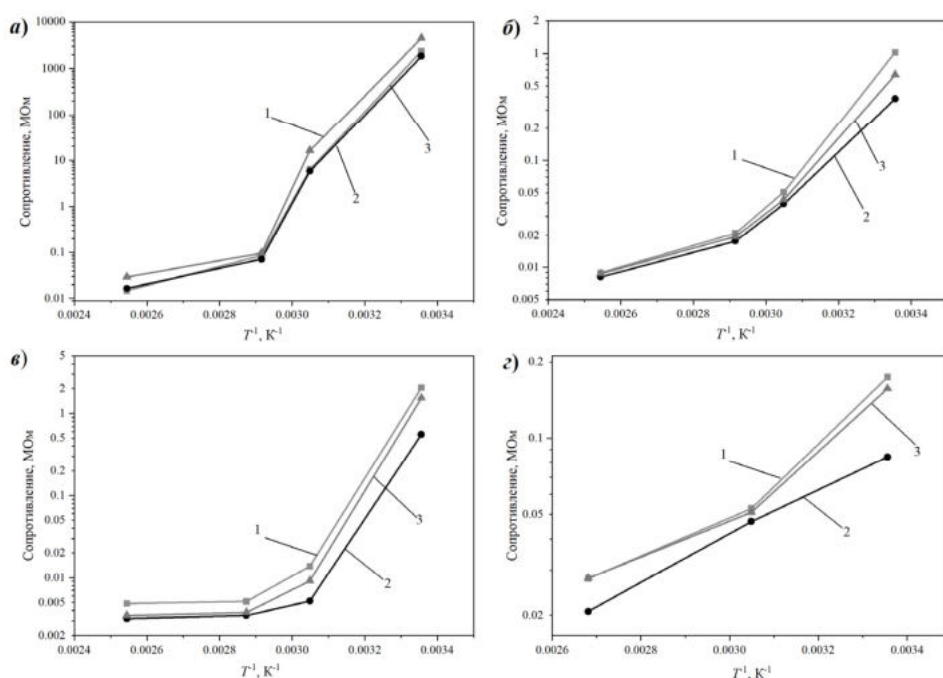


Рис. 3. Зависимости сопротивления от температуры:

a – при протекании продольного тока через структуру Al/g-C₃N₄/Al/SiO₂/Si;

б – при протекании продольного тока через структуру Al/g-C₃N₄/Al/Si;

в – при протекании поперечного тока через структуру Al/g-C₃N₄/Al/SiO₂/Si;

з – при протекании поперечного тока через структуру Al/g-C₃N₄/Al/Si.

Номера линий соответствуют рабочим точкам на графике, представленном на рис. 2

Полученные зависимости показывают, что сопротивление структур уменьшается с повышением температуры. При этом в присутствии слоя диэлектрика SiO₂ сопротивления оказывается существенно больше. Следует также отметить, что в представленные в логарифмических координатах полученные зависимости нелинейны. Было предположено, что при повышении температуры до 120 °С в пленке протекают процессы, которые не в полной мере учитываются описанной выше моделью. Поэтому аппроксимация полученных зависимостей при помощи уравнения (4) проводилась без учета экспериментальной точки, соответствующей 120 °С. Рассчитанные в результате аппроксимации полученных зависимостей в соответствии с уравнением (4) и уравнения (8) энергии активации приведены в таблице 1.

Полученные значения показывают, что значения энергии активации существенно ниже для структуры Al/g-C₃N₄/Al/Si как при продольном, так и поперечном протекании тока. В структуре Al/g-C₃N₄/Al/SiO₂/Si повышение энергии активации, определяющей фактически высоту потенциальных барьеров, может быть обусловлено встроенными в слой SiO₂ зарядовыми состояниями, влияющими на транспорт носителей в пленке g-C₃N₄. Также нужно отметить, что величина энергии активации не зависит от выбора рабочей точки на ВАХ.

Энергии активации для пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в различных структурах и способах измерения

Способ измерения	Структура	$U_1 = 5 \text{ В}$	$U_2 = 10 \text{ В}$	$U_3 = 5 \text{ В}$
Продольный ток	Al/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /Al/SiO ₂ /Si	1,94	1,92	2,01
	Al/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /Al/Si	0,77	0,61	0,69
Поперечный ток	Al/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /Al/SiO ₂ /Si	1,11	0,95	1,11
	Al/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /Al/Si	0,23	0,18	0,22

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что сопротивление слоистых пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ нанесенных на поверхность подложки монокристаллического кремния с проводящим подслоем алюминия уменьшается при возрастании температуры. Рассчитанные по температурной зависимости сопротивления значения энергии активации, а следовательно и потенциальные барьеры имеют величину 0,18–0,22 эВ при протекании тока в поперечном направлении. Рассчитанные с учетом (8) межкристаллитные потенциальные барьеры в плоскости пленки составляют 0,79–1,00 эВ. Наличие подслоя SiO₂ приводит к заметному росту потенциальных барьеров – до 0,95–1,11 эВ между слоями и 2,87–3,12 эВ между кристаллитами в слое, что обусловлено встроенными зарядовыми состояниями в окисле. Полученные результаты показывают анизотропию электрических свойств пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и указывают на возможные механизмы управления электропроводностью пленок из этого материала.

Данная работа выполнена в рамках задания 1.4 ГПНИ Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Rapid chemical vapor deposition of graphitic carbon nitride films / E. B. Chubenko [et al.] // Materialia. – 2023. – Vol. 28. – P. 101724 (1–10).
2. Электрические свойства мелкозернистых поликристаллов CdTe / С.А. Колосов, Ю.В. Клевков, А.Ф. Плотников // Физика и техника полупроводников, 2004, том 38, вып. 4. – С. 473–478.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ PECVD

А. А. Харченко, А. К. Федотов, Ю. А. Федотова

Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, 11, 220006 Минск, Беларусь, e-mail: ХааТМ@mail.ru

Обнаружено, что в дефектных графитовых слоях, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, усиленной микроволновой плазмой (PECVD), толщинами 20 нм и 35 нм, основным механизмом электротранспорта является проводимость Друде в условиях двухмерных квантовых поправок. Показано, что температурные кривые проводимости описываются как комбинация вкладов от квантовых

поправок и активационного механизма. При увеличении толщины до 35 нм наблюдается появление трехмерных квантовых поправок.

Ключевые слова: проводимость; квантовые поправки к проводимости; слабая локализация; вертикальный графен; углеродная наноструктура.

ELECTROTRANSPORT PROPERTIES OF CARBON NANOSTRUCTURE OBTAINED BY PECVD METHOD

A. A. Kharchanka, A. K. Fedotov, J. A. Fedotova

*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Bobruiskaya str., 11,
220006 Minsk, Belarus*

Corresponding author: A. A. Kharchanka (e-mail: XaaTM@mail.ru)

It is found that in defective graphite layers obtained by the method of chemical vapor deposition, enhanced by microwave plasma (PECVD), with thicknesses of 20 nm and 35 nm, the main mechanism of electric transport is the Drude conductivity under conditions of two-dimensional quantum corrections. It is shown that the temperature curves of conductivity are described as a combination of contributions from quantum corrections and the activation mechanism. With an increase in thickness to 35 nm, the appearance of three-dimensional quantum corrections is observed.

Key words: conductivity; quantum corrections to conductivity; weak localization; vertical grapheme; carbon nanostructure.

ВВЕДЕНИЕ

В литературе имеется обилие научных статей, посвященных получению и исследованию взаимосвязи структуры и многих прикладных свойств графитоподобных веществ. Однако, применительно к электрическим свойствам графитоподобных наноструктурированных материалов до сих пор нет полного понимания и удовлетворительного объяснения многих «странных» особенностей транспорта носителей заряда в этих классах материалов как в магнитном поле, так и без. Цель работы заключалась в установлении основных механизмов электротранспорта в дефектных графитовых слоях, получаемых на начальных стадиях синтеза так называемого вертикального графена (vertical graphene (VG) nanosheets). Этот тип углеродного наноматериала представляет собой взаимосвязанную пористую сеть вертикально ориентированных графитоподобных листов, каждый лист которого содержит несколько углеродных слоев, что делают VG уникальным и интересным материалом для изучения с точки зрения его применимости в областях накопления энергии, электроники и сенсорики.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Выращивание исследуемой структуры производилась методом химического осаждения из газовой фазы, усиленной микроволновой плазмой (PECVD) на установке Innovative Plasma Systems GmbH IPLAS [1–3]. Выбор времени осаждения углерода на подложку для этих образцов осуществлялся исходя из представлений о процессе формирования VG сформулированных в работах, когда на первой стадии осаждения происходит возникновение «зародышей» нанографитовой фазы. На второй стадии эти «зародыши» растут и сливаются в тонкий и сильно дефектный графитовый под-

слой, полностью покрывающий подложку. На третьей стадии, в области наиболее дефектных зон этого подслоя происходит зарождение островков VG-фазы. На четвертой стадии роста перпендикулярно подложке из этих островков формируется вертикальная графеноподобная структура, которая и получила в литературе название «вертикальный графен». В данном исследовании были изучены два типа образцов VG: при получении образца CBNL20 метановый газ подавался в реакторную камеру в течение 20 минут, а образца CBNL40 – в течение 40 минут. Толщины нанонрафитовых слоев составляли в среднем $20,31 \pm 2,09$ нм и $35,35 \pm 4,91$ нм для образцов CBNL20 и CBNL40, соответственно [1–3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На приведенных на вставке рисунка 1, б температурных зависимостях проводимости в полулогарифмическом масштабе $\sigma(T) - \lg T$ в изученных образцах можно выделить линейные участки, что указывает на возможность наличия вклада в $\sigma(T)$ квантовых поправок к проводимости Друде в условиях слабой локализации (WL). В упрощенном виде температурные зависимости проводимости в условиях WL можно представить в виде [5]:

$$\sigma(T) = A + C \cdot \ln(T) \quad (1)$$

для двумерного случая (2D–WL) и

$$\sigma = A + B \cdot \sqrt{T} \quad (2)$$

для трехмерного случая (3D–WL), где A , B и C – константы.

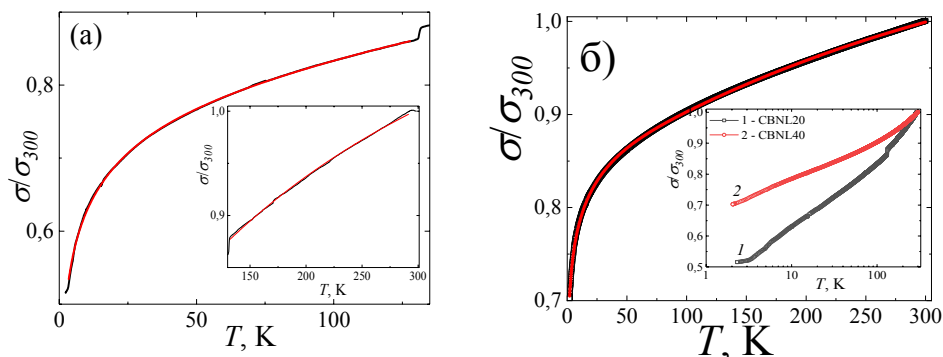


Рис. 1. Температурные зависимости нормированной проводимости (черные кривые) образцов CBNL20 (а) и CBNL40 (б) и её аппроксимация уравнением 3 (красные кривые).

На вставке к рис. 1, а представлена зависимость $\sigma(T)/\sigma(300 \text{ K})$ в полулогарифмическом масштабе для CBNL20 (1) и CBNL40 (2)

Отметим, что линейаризация наблюдается только в области низких температур ($T < 100 \text{ K}$), в то время при температурах выше 150 K наблюдается серьёзное отклонение от линейности. Первая причина такого отклонения может быть связан с толщиной образца. Как видно из вставки к рисунку 1, б, чем больше толщина образца, тем больше расхождение эксперимента и аппроксимации. Этот факт может указывать на наличие одновременно двух каналов проводимости - двумерного и трехмерного, то есть описываться как сумма уравнений (1) и (2). Второй причиной может служить наличие в образце активационного (зонного) механизма или одновременное

проявление упомянутых выше механизмов. Для анализа температурных кривых воспользуемся формулой, которая будет учитывать, как двухмерные и трехмерные квантовые поправки, так и активационный механизм:

$$\sigma = A + B \cdot \sqrt{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot e^{-E/T}, \quad (3)$$

где A , C , D и E – константы; второе слагаемое отвечает за 2D–WL, третье слагаемое – за 3D–WL, а четвертое слагаемое – за активационный механизм. Результаты аппроксимации формулой (3) представлены на рисунке 1 и в таблице. Как видно данная аппроксимация хорошо описывает экспериментальные данные. При этом стоит отметить, что для образца CBNL20 наилучшая аппроксимация наблюдается, когда параметр $B = 0$, то есть проявление трехмерных квантовых поправок не наблюдается. В тоже время для образца CBNL40 наблюдаются все три механизма переноса заряда.

**Параметры аппроксимации температурных зависимостей
нормированной проводимости уравнением 3**

	CBNL20		CBNL40
T , К	2 – 131	131 – 295	2 – 295
A	0,4276±0,0003	0,44±0,02	0,6689±0,0002
B	0±0,000001	0±0,000001	0,0009±0,0001
C	0,08676±0,0001	0,085±0,003	0,0482±0,0002
D	0,12±0,01	0,21±0,01	0,145±0,002
E	296±13	296±15	384±5

На рисунке 2 представлены зависимости слагаемых выражения 3 от температуры. Видно, что при низких температурах доминирующим является независящий от температуры параметр A , влияние которого особенно сильно для образца CBNL40 (рис. 2, б). Вторым по значимости является слагаемое $C \cdot \text{Lg}T$. Вклады $D \cdot \exp(-E/T)$ и $B \cdot \sqrt{T}$ являются слабыми и суммарно составляют не более 8 % и 5 % для образцов CBNL20 и CBNL40 соответственно.

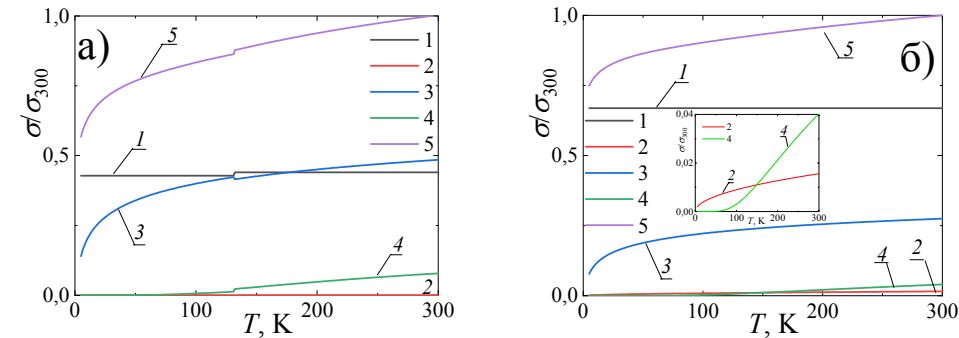


Рис. 2. зависимости слагаемых выражения 3 от температуры для образцов CBNL20 (а) и CBNL40 (б): 1 – A ; 2 – $B \cdot \sqrt{T}$; 3 – $C \cdot \ln(T)$; 4 – $D \cdot \exp(-E/T)$; 5 – экспериментальные зависимости нормированной проводимости от температуры ($\sigma(T)/\sigma_{300}$)

Для описания влияния вкладов на изменение проводимости от температуры удобно использовать производную по температуре (рис. 3). Видно, что независимо от образца при температурах менее 50 К температурная зависимость проводимости

полностью определяется вкладом 2D–WL (кривая 1). При $T > 100$ К вклад от активационного механизма (кривая 2) становится сопоставимым с вкладом двумерной WL (кривая 3). Для образца CBNL40 вклад от 3D–WL является самым слабым и вносит заметное влияние на ход температурной кривой проводимости лишь при низких температурах.

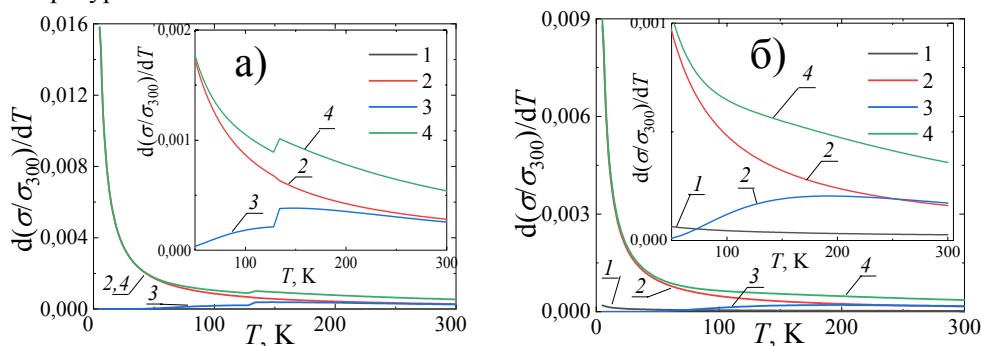


Рис. 3. Скорость изменения слагаемых выражения 3 от температуры для образцов CBNL20 (а) и CBNL40 (б): 1 – $d(B \cdot \sqrt{T})/dT$, 2 – $d(C \cdot \ln(T))/dT$, 3 – $d(D \cdot \exp(-E/T))/dT$, 4 – скорость изменения экспериментальной зависимости нормированной проводимости от температуры ($d(\sigma(T)/\sigma_{300})/dT$)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом доминирующим механизмом проводимости для исследуемых образцов является проводимость Друде в условиях 2D–WL. Температурные изменения проводимости при низких температурах определяются 2D–WL, а при температурах $T > 100$ К комбинацией вкладов 2D–WL и активационного. Увеличение толщины углеродного слоя с 20 нм (CBNL20) до 35 (CBNL40) привело к появлению относительно слабого вклада от 3D–WL.

Работа финансировалась в рамках государственной программы научных исследований «ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», 2021–2025 годы», «Микро- и нанoeлектроника») № г.р. 20212560.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Электротранспортные свойства углеродной наноструктуры, полученной методом усиленного плазмой химического осаждения из газовой фазы, при термоциклировании / А.А. Максименко [и др.] // Журнал БГУ. Физика. – 2020. – № 3. – С. 89–96.
2. Transient absorption spectroscopy as a promising optical tool for the quality evaluation of graphene layers deposited by microwave plasma / E. Rajackaitė [et al.] // Surf. Coat. Int. – 2020. – Vol. 395. – P. 125887 (1–9).
3. The evolution of properties with deposition time of vertical graphene nanosheets produced by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition / E. Rajackaitė [et al.] // Surfaces and Interfaces. – 2021. – Vol. 27. – P. 101529 (1–9).
4. Влияние магнитных частиц Co - CoO на свойства электропереноса в однослойном графене / Ю.А. Федотова [и др.] // ФТТ. – 2020. – Т. 62, № 2. – С. 316–325.
5. Полянская, Т.А. Квантовые поправки к проводимости в полупроводниках с двумерным и трехмерным электронным газом/ Т.А. Полянская, Ю.В. Шмарцев // ФТП. – 1989. – Т. 23, № 1. – С. 3–32.

МАГНЕТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ PECVD

А. А. Харченко, Ю. А. Федотова, А. К. Федотов

*Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, 11, 220006 Минск, Беларусь,
e-mail: XaaTM@mail.ru*

Обнаружено, что в дефектных графитовых слоях толщиной ≈ 20 нм, которые получены методом химического осаждения из газовой фазы, усиленной микроволновой плазмой (PECVD), без использования легирования магнитными ионами наблюдается отрицательный магниторезистивный эффект (ОМР) в поле до 8 Тл при ориентации магнитного поля вдоль плоскости образца. Показано, что наиболее вероятным механизмом ОМР является рассеяние электронов на локализованных магнитных моментах.

Ключевые слова: углеродная наноструктура; магнетотранспорт; механизмы переноса носителей заряда; аномальное магнетосопротивление; органическое магнетосопротивление.

MAGNETOTRANSPORT PROPERTIES OF CARBON NANOSTRUCTURE PRODUCED BY PECVD

А. А. Kharchanka, А. К. Fedotov, J. А. Fedotova

*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Bobruiskaya str., 11,
220006 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. A. Kharchanka (e-mail: XaaTM@mail.ru)*

It has been found that in defective graphite layers with a thickness of ≈ 20 nm, which were obtained by the method of chemical vapor deposition enhanced by microwave plasma (PECVD) without doping with magnetic ions, a negative magnetoresistive (NMR) effect is observed in a field of up to 8 T with the orientation of the magnetic field along the plane of the sample. It has been shown that the most probable mechanism of NMR effect is the scattering of electrons on localized magnetic moments.

Key words: carbon-based nanolayers; magnetotransport; charge carrier transport mechanisms; anomalous magnetoresistance; organic magnetoresistance.

ВВЕДЕНИЕ

Графит и углеродные структуры на его основе привлекают большое внимание исследователей благодаря сильному влиянию на их электрические (и иные) свойства как разнообразных методов получения, а так и наличия множества кристаллоструктурных модификаций: аморфного, монокристаллического, поликристаллического с мелкими и крупными зернами (в том числе наноструктурированных) графита, однолистного графена, вертикального графена и др. Разнообразие свойств углеродных структур и их наноразмерных модификаций позволяет рассчитывать на возможность создания гибридных наноструктур на основе графитоподобных материалов для сен-

сорики, солнечных батарей, приборов электроники, накопителей энергии и др. В литературе имеется обилие научных статей, посвященных получению и исследованию свойств углеродных материалов. В то же время, применительно к электрическим свойствам графитоподобных наноструктурированных материалов, полного понимания поведения подобных наноструктур до сих пор нет. Одним из таких проблемных вопросов является природа возникновения отрицательного магниторезистивного (ОМР) эффекта в тонких углеродных материалах. В большинстве случаев ОМР в случае перпендикулярной ориентации магнитного поля интерпретируется на основе теории квантовых поправок к проводимости Друде. Такая интерпретация не может быть применима при продольной ориентации магнитного поля, а также в сильных перпендикулярных магнитных полях (от 1 до 8 Тл), так как, согласно теории, квантовые поправки должны подавляться уже в полях 50 – 100 мТл. Тем не менее, для двумерных структур в литературе достаточно много исследований, где ОМР наблюдается для таких условий в сильных магнитных полях. Такой аномальный магниторезистивный эффект (АМР), в некоторых работах получивший название «organic magnetoresistance» (OMAR), был эмпирически описан законами типа [1,2]:

$$\Delta R(B)/R \sim B^2/(|B|+B_0)^2 \quad (1)$$

или

$$\Delta R(B)/R \sim B^2/(B^2+B_0^2), \quad (2)$$

где R – сопротивление образца, B – магнитная индукция, B_0 – некое характеристическое магнитное поле. На данный момент АМР не имеет однозначного описания, признанного исследователями. Природа АМР связывается с большим количеством механизмов, которые условно можно разделить на две группы: прыжковые механизмы переноса и рассеяние на магнитных включениях. Целью данной работы является выявление наиболее вероятного механизма ответственного за АМР в дефектных графитовых слоях, получаемых на начальных стадиях синтеза так называемого вертикального графена (vertical graphene (VG) nanosheets).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Выращивание исследуемой структуры производилась методом химического осаждения из газовой фазы, усиленной микроволновой плазмой (PECVD) на установке Innovative Plasma Systems GmbH IPLAS в течении 20 минут (с толщиной 20 ± 2 нм) [3–6]. Магнитополевые зависимости электросопротивления $R(B)$ измерялись на бескриогенной измерительной системе (Cryogenics Ltd) на базе рефрижератора замкнутого цикла в температурном диапазоне $2 < T < 300$ К в продольном магнитном поле с индукцией B до 8 Т.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, природа АМР в углеродных системах чаще всего приписывается механизмам прыжкового типа и связанным с магнитными свойствами. Отметим, что в работе не представлены механизмы, которые дают вклад в ОМР менее 1%.

Среди основных механизмов на основе прыжковых моделей можно выделить:

– механизм электронной проводимости за счет прыжков переменной длины в условиях сильной локализации Андерсона [7]:

$$\sigma(B) = \sigma_0 \operatorname{ch}(\alpha B), \quad (3)$$

где σ – удельная проводимость образца, σ_0 – удельная проводимость образца в нулевом магнитном поле, ch – гиперболический косинус, B – индукция магнитного поля;

– VRH прыжки когерентных электронов по слабо локализованным состояниям с учетом сдвига точки перехода металл - диэлектрик во внешнем магнитном поле [8]:

$$Ln\left(\frac{\rho(T, B)}{\rho(T, 0)}\right) = \left(-Av\frac{1-a}{a}\right)\left(\frac{eB}{\hbar c}n^{-\frac{2}{3}}\right)^{\frac{1}{2v}} Ln\left(\frac{\rho(T)}{\rho_0}\right), \quad (4)$$

где $A \approx 1$ – константа; a может быть равно 2 или 4, в зависимости от того, присутствует или нет кулоновская щель в зависимости плотности локализованных состояний от энергии; v – критический показатель проводимости и корреляционной длины ($v \approx 1/2$); n – концентрация носителей заряда;

– модель прыжкового магнетотранспорта в зависимости от знака ненулевых состояний орбитального магнитного момента с учетом вклада от классического сжатия волновой функции [9]:

$$\sigma(B) = \sigma_m(B) + \sigma_s(B) = \sigma_{m0}\left(1 + \frac{B}{B_m}\right) + \sigma_{s0}e^{\left[-\left(\frac{B}{B_s}\right)^2\right]}, \quad (5)$$

σ_{m0} , σ_{s0} – проводимость в нулевом поле, B_m , B_s – соответствующие характеристические поля;

– механизм, описываемый в рамках функций 1 и 2, за который отвечают прыжки поляронов и образование биполяронов под действием случайных сверхтонких полей ядер водородоподобных примесей и внешнего магнитного поля [2].

Альтернативой ОМС, обусловленному прыжковыми механизмами, является ОМС, связанный с учетом спин-зависимого рассеяния носителей заряда. Согласно [10–12], магнетоспротивление при рассеивании на локализованных магнитных моментах парамагнитных центров описывается соотношениями:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -\left(C \cdot L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)\right)^2 \quad (6)$$

и

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -C \cdot L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (7)$$

где L – уравнение Ланжевена; ρ – удельное сопротивление образца; ρ_0 – удельное сопротивление образца в нулевом магнитном поле; k_b – постоянная Больцмана, B – индукция магнитного поля; T – температура; μ – магнитный момент рассеивающих центров.

Близкое поведение наблюдается и при электрон-магнонном рассеянии, поскольку плотность спиновых волн увеличивается с ростом температуры. Этот эффект был описан в [13] на основе выражения:

$$\Delta\rho_{xx}(T, B) \propto \frac{BT}{D(T)^2} \text{Ln}\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right), \quad (8)$$

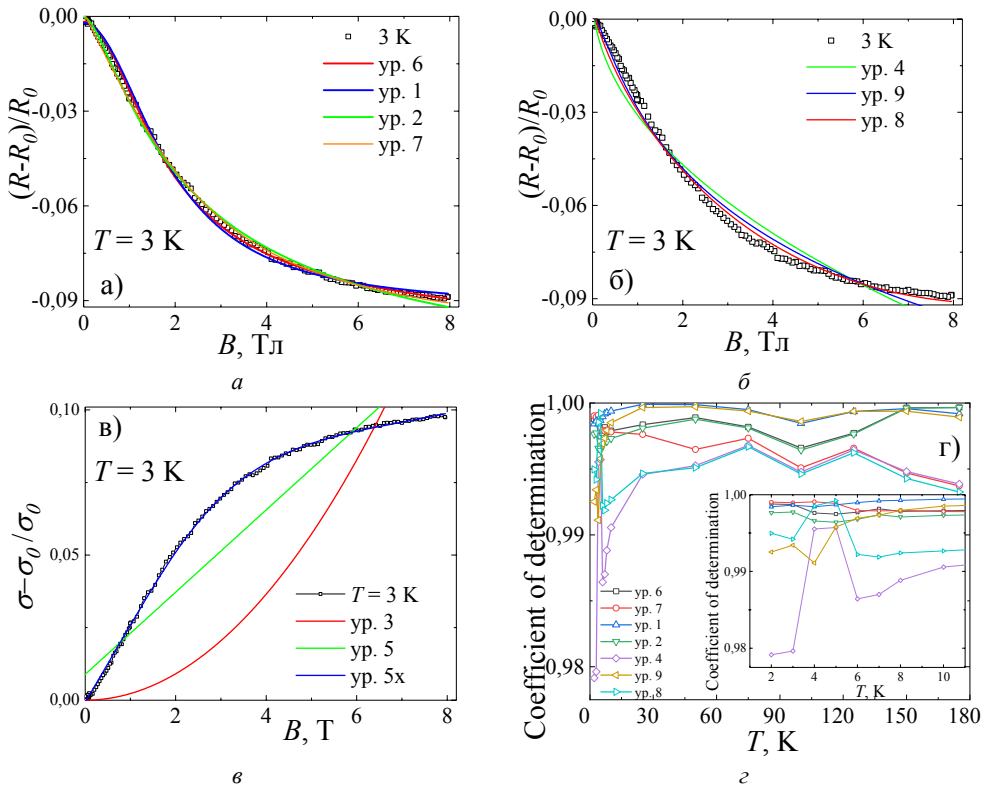
где $D(T)$ – жесткость или масса перенормировки магнона, μ_B – магнетон Бора. Видно, что вклад магнона в магниторезистивный эффект может быть как положительным (при $\mu_B B \geq k_B T$), так и отрицательным ($\mu_B B \leq k_B T$).

Отдельно отметим, что в условиях слабой локализации эффект ОМР может быть описан теорией Аронова-Альтшулера для интерференционных квантовых поправок [14] к слоевой проводимости Друде в виде:

$$\Delta\rho = -\frac{e^2}{\pi h} F(x), \quad (9)$$

где $F(x) = \ln(x) + \psi(0.5+x^{-1})$, а ψ является дигамма-функцией. Здесь параметр $x = B/B_\phi$ определяется отношением индукции внешнего магнитного поля B к некоторому характеристическому полю B_ϕ , описывающему процессы рассеяния без сбоя фазы.

На рисунке представлены зависимости относительного магнетосопротивления $MR(B) = [R(B) - R(0)]/R(0)$ (точки на *a* и *б*) и магнетопроводимости $MC(B) = [\sigma(B) - \sigma(0)]/\sigma(0)$ (точки на *в*). Как видно, все рассматриваемые модели, за исключением моделей 3 и 5 (рис. *в*), описывают экспериментальные данные с приемлемой точностью.



a) аппроксимации уравнениями: 6 (красная кривая), 7 (оранжевая кривая), 1 (зеленая) и 2 (синяя);
б) аппроксимации уравнениями: 8 (красная кривая), 4 (зеленая) и 9 (синяя);
в) аппроксимации уравнениями: 3 (красная кривая), 5 (зеленая) с физически приемлемыми параметрами и 6 со свободными параметрами (синяя)

Магнетополевая зависимость относительного магнетосопротивления (*a*, *б*) и магнетопроводимости (*в*) образца (черные точки) при температурах $T = 7$ K в продольном магнитном поле; температурные зависимости коэффициента детерминации (R^2) для аппроксимаций магнетополевых зависимостей образца различными моделями при продольной ориентации магнитного поля (*г*)

Для более детального анализа на рисунке г показан коэффициент детерминации (R^2) для аппроксимаций зависимостей $MR(B)$ от магнитного поля для образца моделями (1), (2), (4), и (6) – (9). Анализ моделей (3) и (5) на этом графике не приводился, так как, с одной стороны, эти модели были протестированы на полевых зависимостях магнетопроводимости $MC(B)$, а с другой стороны, как отмечено выше, эти модели плохо описывают экспериментальные данные. В грубом приближении модели (1), (2), (4), и (6) – (9) описывают экспериментальные данные с высоким значением R^2 . Однако, как видно из рисунка г, наихудшее согласие во всем диапазоне температур показывают модели (4) и (8). В области относительно высоких температур (> 25 К) хорошее согласие показывает модель (9), характерная для квантовых поправок. Однако эта модель плохо согласуется с экспериментом при температурах ниже $T = 25$ К, поскольку наличие квантовых поправок представляется маловероятным из-за толщины образца, что подтверждается температурной зависимостью проводимости [3].

Оставшиеся модели можно разделить на две группы: (i) модели (1) и (2), характерные для АМР [2] и (ii) модели (6) и (7), связанные с рассеянием на магнитных примесях. Расчеты показали, что модель (1) имеет преимущество перед моделью (2), а (6) перед (7). Стоит отметить, что модели (1) и (6) описывают поведение относительной магнетопроводимости $MC(B)$ в слабых магнитных полях гораздо лучше других рассматриваемых моделей, что также свидетельствует о приоритете моделей (1) и (6) перед другими. При этом мы наблюдаем несколько лучшую аппроксимацию полученных нами зависимостей $MR(B)$ моделью (1) по сравнению с другими механизмами, что может указывать на возможность образования биполяронов [2]. Однако, анализ температурной зависимости проводимости свидетельствует об отсутствии существенного вклада прыжковой проводимости при температурах ниже 50 К (согласно моделированию, он не превышает 0,03 % и экспоненциально уменьшается с понижением температуры) [2]. Поэтому представляется маловероятным, что вклад прыжкового механизма в полное магнитосопротивление $MR(B)$ при низких температурах будет иметь величину около 9%. В противном случае это означало бы, что вклад прыжковой компоненты $MR_{\text{hop}}(B)$ в полное $MR(B)$ составляет ≈ 13000 % при $T = 50$ К и экспоненциально увеличивается с понижением температуры. Исходя из вышеизложенного, на наш взгляд, наиболее вероятной из перечисленных моделей является модель (6), учитывающая спин-зависимое рассеяние при транспорте носителей заряда. Принимая во внимание вышеизложенное, более вероятным представляется механизм рассеяния электронов на локализованных магнитных моментах, обусловленных наличием нескомпенсированных спинов на парамагнитных дефектах в углеродной структуре. В углеродных материалах и структурах образование спиновой подсистемы на парамагнитных центрах (т. е. даже при отсутствии магнитных ионов в образцах) было экспериментально обнаружено в [15] как наблюдение магнитного момента, обусловленного ферромагнитным упорядочением спинов на парамагнитных центрах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом наиболее вероятным механизмом ответственным за ОМР в магнитных полях до 8Тл при продольной ориентации поля в тонких углеродных (графитовых) слоях, полученных методом PECVD, является механизм рассеяния электро-

нов на локализованных магнитных моментах, обусловленных образованием спиновой подсистемы на парамагнитных центрах углеродной структуры.

Работа финансировалась в рамках государственной программы научных исследований «ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», 2021–2025 годы», «Микро- и нанoeлектроника») № г.р. 20212560.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Large magnetoresistance in nonmagnetic π -conjugated semiconductor thin film devices / O. Mermer [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2005. – Vol. 72. – P. 205202 (1–5).
2. Bipolaron Mechanism for Organic Magnetoresistance/ P. A. Bobbert [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 99. – P. 216801 (1–7).
3. Харченко, А.А. Электротранспортные свойства углеродной наноструктуры, полученной методом PECVD / А. А. Харченко, А. К. Федотов, Ю. А. Федотова // *Материалы и структуры современной электроники. XI Международная научная конференция (Минск, 16 – 18 октября 2024 г.)* / БГУ.; редкол.: В.Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2024.
4. Электротранспортные свойства углеродной наноструктуры, полученной методом усиленного плазмой химического осаждения из газовой фазы, при термоциклировании / А.А. Максименко [и др.] // *Журнал БГУ. Физика*. – 2020. – № 3. – С. 89–96.
5. Transient absorption spectroscopy as a promising optical tool for the quality evaluation of graphene layers deposited by microwave plasma / E. Rajackaitė [et al.] // *Surf. Coat. Int.* – 2020. – Vol. 395. – P. 125887 (1–9).
6. The evolution of properties with deposition time of vertical graphene nanosheets produced by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition / E. Rajackaitė [et al.] // *Surf. Interfaces*. – 2021. – Vol. 27. – P. 101529 (1–9).
7. Fukuyama H. Negative magnetoresistance in the Anderson localized states / H. Fukuyama and K. Yosida // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1979. – Vol. 46. – P. 1522–1528.
8. Altshuler B. L. Effects of electron-electron collisions with small energy transfers on quantum localisation / B. L. Altshuler, A. Aronov, and D. Khmelnitsky // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1982. – Vol. 15. – P. 7367.
9. Alexandrov A. S. Hopping magnetotransport via nonzero orbital momentum states and organic magnetoresistance / A. S. Alexandrov, V. A. Dediu, and V. V. Kabanov // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Vol. 108. – P. 186601 (1–5).
10. Negative magnetoresistance behaviour and variable range hopping conduction in insulating NbSi amorphous alloys at very low temperature with magnetic field / A. Sybous [et al.] // *Journal of Modern Physics*. – 2012. – Vol. 3, № 7. – P. 521–528.
11. Toyozawa Y. Theory of localized spins and negative magnetoresistance in the metallic impurity conduction / Y. Toyozawa // *Journal of the physical society of Japan*. – 1962. – Vol. 17. – P. 986.
12. Yosida K. Anomalous electrical resistivity and magnetoresistance due to an s-d interaction in CuMn alloys / K. Yosida // *Phys. Rev.* – 1957. – Vol. 107. – P. 396.
13. Electron-magnon scattering and magnetic resistivity in 3d ferromagnets / B. Raquet [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2002. – Vol. 66. – P. 024433 (1–6).
14. Weak-localization magnetoresistance and valley symmetry in graphene / E. McCann [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 97. – P. 146805.
15. Cervenka J. Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects / J. Cervenka, M. Katsnelson, and C. Flipse // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 97. – P. 146805.

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОДНОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА ВО ВРЕМЕНИ

А. А. Харченко¹, А. К. Федотов¹, Ю. А. Федотова¹,
М. В. Чичков², В. Д. Малинкович²

¹⁾ *Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, 11, 220006 Минск, Беларусь,
e-mail: XaaTM@mail.ru*

²⁾ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский пр-кт, 4, 119049 Москва, Россия,
e-mail: malinkovich@yandex.ru*

Температурные зависимости CVD графена выращенного на медной фольге с последующим переносом на подложку SiO₂ описываются в рамках комбинации двух механизмов: проводимость Друде в условиях слабой локализации и активационного механизма. Показано, что в CVD графене наблюдается изменение характера проводимости во времени, проявляющееся в уменьшении сопротивления и снижении вклада активационного механизма в проводимость.

Ключевые слова: графен; CVD графен; электротранспорт; временные изменения; слабая локализация.

TIME VARIATION OF CONDUCTIVITY OF POLYCRYSTALLINE SINGLE-LAYER GRAPHENE

A. A. Kharchanka¹, A. K. Fedotov¹, J. A. Fedotova¹,
M. V. Chichkov², M. D. Malinkovich²

¹⁾ *Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Bobruiskaya str., 11,
220006, Minsk, Belarus*

²⁾ *National University of Science and Technology MISiS, Leninskiy Prospekt 4,
119049, Moscow, Russia*

Corresponding author: A. A. Kharchanka (XaaTM@mail.ru)

Temperature dependences of CVD graphene grown on copper foil with subsequent transfer to SiO₂ substrate are described within the framework of a combination of two mechanisms: Drude conductivity under weak localization conditions and an activation mechanism. It is shown that in CVD graphene, a change in the nature of carrier transport is observed over time, manifested in the lowering of resistance and a decrease in the contribution of the activation mechanism to conductivity.

Key words: grapheme; CVD grapheme; electric transport; time changes; weak localization.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие графен, одна из важнейших аллотропных модификаций углеродных наноматериалов, широко изучается из-за его необычайных физических свойств. Это инициирует проектирование различных гибридных структур на основе графена для изготовления их новых типов с дополнительными функциональными

возможностями, которые могут быть использованы в магнито- и газочувствительных датчиках и преобразователях, спинтронных устройствах, мемристорах и других электронных устройствах, а также для применения в области хранения энергии, термоэлектричества, магнитной биовизуализации и т. д. При этом используемый материал должен оставаться стабильным на протяжении длительного срока при условиях близких к эксплуатации. Цель работы заключалась в установлении изменений во времени в электротранспортных свойствах CVD графена при хранении образца в нормальных условиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез графена производился на установке PlanarTech G2 методом CVD на медной фольге. В качестве прекурсора использовался ацетилен, а для его разбавления в реактор добавлялся водород в соотношении $C_2H_2:H_2 = 1:4$. Температура процесса составляла $1040^\circ C$, давление 6 Торг. Перенос был произведён с использованием пленки полиметилметакрилата (ПММА) в качестве промежуточной подложки. Жидкий полимер (4 % раствор ПММА в анизоле) наносился на медную фольгу с графеном на центрифуге на скорости 1500 об/мин, и спекался в сушильном шкафу при температуре $150^\circ C$. Травление меди производилось в водном растворе хлорного железа. Полученная пленка ПММА промывалась дважды в деионизированной воде и укладывалась на подложку. После сушки на центрифуге на скорости 3000 rpm, пленка прогревалась до температуры $120^\circ C$ для устранения складок. Удаление ПММА проводилось с помощью ацетона.

Температурные зависимости электросопротивления $R(T)$ измерялись четырехзондовым методом на бескриогенной измерительной системе (Cryogenics Ltd) на базе рефрижератора замкнутого цикла в температурном диапазоне $2 < T < 300$ К в атмосфере газообразного гелия. При исследовании $R(T)$ ток через образец задавался и измерялся с помощью прибора Keithley 6430, который позволял измерять электрическое сопротивление образцов в диапазоне от $100 \mu\Omega$ до $10 \text{ G}\Omega$ с точностью не хуже 0.1 %. Температуру образцов контролировали термодиодами LakeShore, откалиброванными с точностью 0.0005 К и имеющими воспроизводимость 0.001 К, что позволяло стабилизировать и измерить температуру с помощью контроллера LakeShore 331.

Проведено 3 измерения температурных зависимостей сопротивления. Второе измерение (далее измерение 2) проводилось спустя 94 дня после первого (измерение 1). Измерение 3 осуществлялось спустя 237 дней после второго (331 день после первого). Хранение образца между измерениями проводилось в тёмном пространстве в воздушной атмосфере. В процессе хранения контакты не нарушались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперные характеристики (ВАХ) (вставка к рис.1, *a*), измеренные при температурах $T = 300$ К, демонстрируют линейный характер для всех температур и измерений. Это указывает, как на хорошее качество контактов (их «омичность»), так и на то, что контакты слабо деградируют со временем. Изменение наклона ВАХ указывает на падение сопротивления образца со временем. На рис. 1, *a* показано изменение поверхностного сопротивления $R_{\square}$ при $T = 300$ К со временем. Видно, что $R_{\square}$ последовательно уменьшается с каждым измерением: например, изменение сопротивления при последнем измерении относительно первого составило 17,3 %. При

этом более быстрое падение сопротивления образец демонстрирует в первые 100 дней, после чего происходит его замедление.

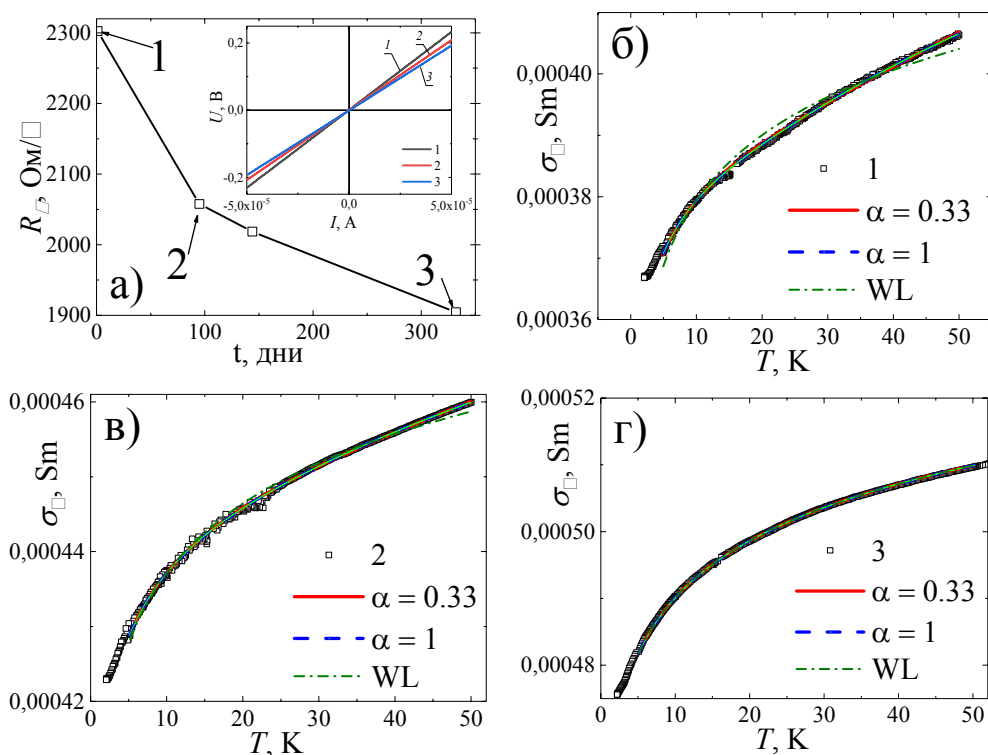


Рис. 1. а – Зависимость изменения поверхностного сопротивления $R_{\square}$ от времени, цифры обозначают соответствие точки номеру измерений (см. методику); б–г – экспериментальные температурные зависимости поверхностной проводимости $\sigma_{\square}$ (черные точки) и их аппроксимация уравнением 1 (зеленая штрихпунктирная линия) и уравнением 3 при $\alpha = 0,33$ (сплошная красная линия) и при $\alpha = 1$ (пунктирная синяя линия) для первого (б), второго (в) и третьего (г) измерений $\sigma_{\square}(T)$.
На вставке вольтамперные характеристики при $T = 300$ К

В работе [1] при анализе магнетопольевых зависимостей сопротивления было показано, что в образце проявляются эффекты, связанные с квантовыми поправками к проводимости Друде в условиях слабой локализации (WL). Температурные зависимости проводимости в предположении наличия WL можно представить [2]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + pG_0 \ln(T), \quad (1)$$

где σ_0 – компонента проводимости, слабо зависящая от температуры, T – температура, $G_0 = e^2/(2\pi^2 \hbar) = 1,23 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$, e – заряд электрона, $\hbar$ – приведённая постоянная Планка.

Аппроксимация температурных зависимостей проводимости уравнением 1 показана на рисунке 1, б–г (зелёная штрихпунктирная кривая). Видно, что аппроксимация не описывает экспериментальные кривые для измерений 1 и 2 (рис. 1, б и в), при этом наблюдается уменьшение расхождения экспериментальных и аппроксимиру-

щих линий с временем хранения. Так для измерения 3 видно, что аппроксимация приемлемо описывает экспериментальную кривую, а коэффициентом детерминации $R^2 = 0,99955$.

Помимо квантовых поправок проводимость в графене может быть связана с прыжковыми или активационными механизмами, и могут описываться выражением:

$$\sigma_h(T) \sigma_{h0} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right], \quad (2)$$

где α , σ_{h0} и T_0 характеризуют прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка (VRH). Так для VRH для двумерной системы параметр α равен 1/3 как для модели прыжковой проводимости Мотта, так и для модели Шкловского-Эфроса. Для зонной модели и прыжковой проводимости с постоянной длиной прыжка параметр $\alpha = 1$.

Отметим, выражение 2 не может описать ход экспериментальных кривых $\sigma(T)$. Если предположить одновременное существование механизмов WL и активационной/прыжковой проводимости, то температурную зависимость проводимости $\sigma(T)$ можно представить как:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + pG_0 \ln(T) + \sigma_{h0} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right]. \quad (3)$$

Как видно из рис. 1, б–в, выражение 3 хорошо описывает экспериментальные кривые проводимости в температурном диапазоне аппроксимирования. Параметры аппроксимации температурных зависимостей проводимости представлены в таблице. Для всех измерений параметр $p \cdot G_0 \approx 1,23 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$, что соответствует механизму рассеяния носителей заряда на дефектах. Отметим, что для измерения 3 компонента связанная с активационной/прыжковой проводимостью отсутствует. Уравнение 3 позволяет описать экспериментальные кривые как при $\alpha = 0,33$, так и при $\alpha = 1$ с близкими значениями коэффициента детерминации R^2 (см. таблицу).

Параметры, полученные из аппроксимации температурных зависимостей проводимости уравнением 3

измерение	α	$\sigma_0, \text{ Ом}^{-1}$	$p \cdot G_0, \text{ Ом}^{-1}$	$\sigma_h, \text{ Ом}^{-1}$	$T_0, \text{ К}$	R^2
1	1	$(3,51 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$(3,88 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$	83 ± 2	0,99918
1	0,33	$(3,51 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$0,0039 \pm 0,0006$	12700 ± 900	0,99863
2	1	$(4,09 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$(2,43 \pm 0,26) \cdot 10^{-5}$	104 ± 5	0,99875
2	0,33	$(4,09 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$0,007 \pm 0,003$	25000 ± 4000	0,99862
3	1	$(4,62 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$(0 \pm 2,4) \cdot 10^{-7}$	-	0,99955
3	0,33	$(4,62 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$(0 \pm 1,7) \cdot 10^{-7}$	-	0,99955

На рисунке 2 представлены температурные зависимости слагаемых в уравнении 3, соответствующие разным вкладам от механизмов проводимости. Видно, что доминирующим механизмом является проводимость Друде в условиях слабой локализации (первые два слагаемых в выражении 3). Вклад при $T = 50 \text{ К}$ от активационного механизма составляет не более 1,9% и 0,7% для измерений 1 и 2 соответственно. Отметим, что при увеличении времени хранения, наблюдается как уменьшение относительного вклада активационного механизма, за счет роста вклада проводимости

Друде в условиях слабой локализации, так и падение абсолютного значения вклада от активационного механизма в проводимость. На рис. 2 и 3 не приводится измерение 3 так как в этом случае экспериментально измеряемая проводимость полностью определяется проводимостью Друде в условиях слабой локализации.

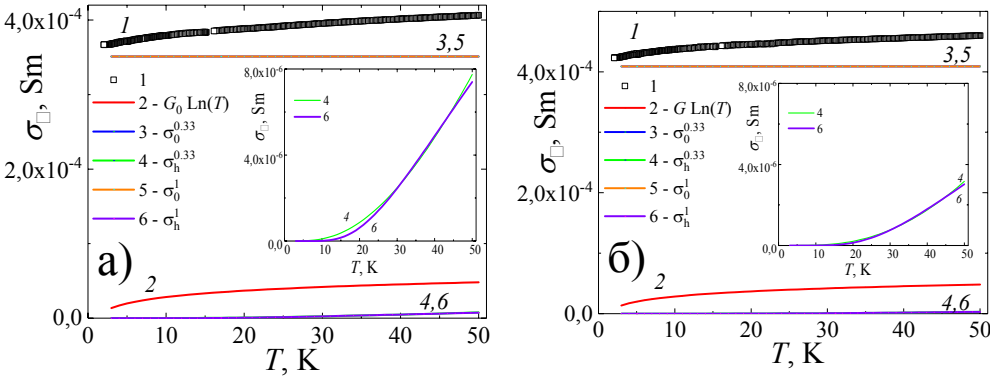


Рис. 2. Температурные зависимости вкладов слагаемых выражения 3 в проводимость для первого (а) и второго (б) измерения: 1 – экспериментальная кривая; 2 – вклад от второго слагаемого; 3 – вклад от первого слагаемого при $\alpha = 0,33$; 4 – вклад от третьего слагаемого при $\alpha = 0,33$; 5 – вклад от первого слагаемого при $\alpha = 1$; 6 – вклад от третьего слагаемого при $\alpha = 0,33$

Для более детального описания влияния вкладов от различных механизмов на изменение зависимости проводимости от температуры удобно использовать производную по температуре (рис. 3). Видно, что независимо от измерения при температурах менее 10 К температурная зависимость проводимости полностью определяется вкладом от WL (кривая 3). При $T > 30$ К вклад в ход температурной кривой от активационного механизма (кривые 5,6) становится сопоставимым с вкладом от WL. Для первого измерения при $T = 50$ К вклад от активационного механизма превышает таковой от WL. Таким образом, не смотря на малое значение вклада от активационного механизма (менее 2 %) данный вклад оказывает заметное влияние на изменение проводимости с температурой.

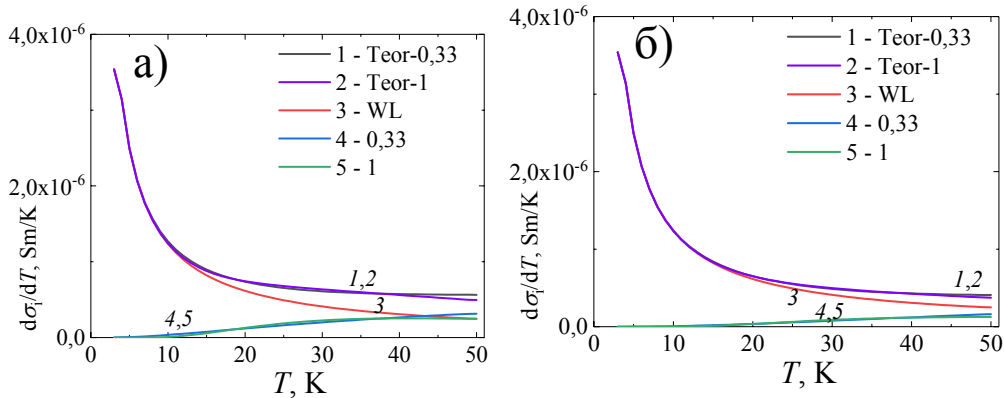


Рис. 3. Температурные зависимости производной проводимости по температуре ($d\sigma_i/dT$) слагаемых выражения 3 для первого (а) и второго (б) измерения. Производные: 1 – суммы всех слагаемых при $\alpha = 0,33$; 2 – суммы всех слагаемых при $\alpha = 1$; 3 – вклада от второго слагаемого; 4 – вклада от третьего слагаемого при $\alpha = 0,33$; 6 – вклад от третьего слагаемого при $\alpha = 1$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в графене, выращенном методом CVD на медной фольге с последующим переносом на подложку SiO₂, при хранении образца в нормальных условиях наблюдается изменение электротранспортных свойств со временем, что проявляется в уменьшении сопротивления на 17,3 % за 331 день. Также наблюдается уменьшение вклада активационной проводимости до полного его исчезновения со временем хранения.

Работа финансировалась в рамках государственной программы научных исследований «ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», 2021–2025 годы», «Микро- и наноэлектроника») № г.р. 20212560.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Влияние магнитных частиц Co - CoO на свойства электропереноса в однослойном графене / Ю.А. Федотова [и др.] // ФТТ. – 2020. – Т. 62, № 2. – С. 316–325.
2. Полянская, Т.А. вантовые поправки к проводимости в полупроводниках с двумерным и трехмерным электронным газом/ Т.А. Полянская, Ю.В. Шмарцев // ФТП. – 1989. – Т. 23, № 1. – С. 3–32.

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДИФФУЗИИ НА РЕШЕТОЧНУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В СВЕРХРЕШЕТОЧНЫХ НАНОПРОВОЛОКАХ Si/Ge

А. Л. Хомец¹, И. В. Сафронов², А. Б. Филонов¹, Д. Б. Мигас^{1,3}

¹⁾ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220089 Минск, Беларусь,
e-mail: migas@bsuir.by

²⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 230030 Минск, Беларусь

³⁾ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Каширское шоссе, 31, 115409 Москва, Россия,

В работе с помощью методов молекулярной динамики проведено исследование влияния диффузионного перемешивания на границах раздела на решеточную теплопроводность сверхрешетчатых Si/Ge нанопроволок с <001>, <110>, <111>, <112> направлениями роста. Показано, что при увеличении толщины диффузионно-перемешанных границ раздела с 0 до 2 моноатомных слоев наибольшее снижение теплопроводности на ~43–57 % до значений порядка ~1.2–1.8 Вт/(м·К) характерно для <001>, <110> и <111> нанопроволок. Обсуждена роль механизмов рассеяния фононов в сверхрешетчатых Si/Ge нанопроволках с различным диффузионным перемешиванием на границе раздела.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы; кремний; германий; нанопроволока; решеточная теплопроводность; молекулярная динамика.

EFFECT OF INTERFACIAL SPECIES MIXING ON THE LATTICE THERMAL CONDUCTIVITY IN SUPERLATTICE Si/Ge NANOWIRES

A. L. Khamets¹, I. V. Safronov², A. B. Filonov¹, D. B. Migas^{1,3}

¹⁾ *Belarusian State University of Informatics and radioelectronics, st. P. Brovki 6, 220089 Minsk, Belarus*

²⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

³⁾ *National Nuclear Research University, «MEPhI» 31, 115409 Moscow, Russia*

Corresponding author: D. B. Migas (migas@bsuir.by)

In this work by means of molecular dynamics we investigated effects of interdiffusion at the interfaces of superlattice Si/Ge nanowires with $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ orientations on the phonon thermal conductivity. It was shown that with an increase in thickness of diffusion-mixed interfaces from 0 to 2 monoatomic layers, the largest decrease in thermal conductivity by $\sim 43\text{--}57\%$ corresponding values of $1.2\text{--}1.8\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ was typical of $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ oriented nanowires. The role of phonon scattering mechanisms in superlattice Si/Ge nanowires with different interdiffusion at the interfaces was discussed.

Key words: thermoelectric materials; nanowire; silicon; germanium lattice thermal conductivity; molecular dynamics.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время поиск перспективных наноматериалов для источников возобновляемой энергии является одним из основных направлений в материаловедении. Известно, что для тепловых двигателей характерно рассеивание большого количество тепла в окружающей среде. В связи с этим значительное внимание направлено на поиск термоэлектрических материалов для эффективного преобразования тепловой энергии в электрическую. Эффективность такого преобразования энергии оценивается с помощью безразмерного коэффициента термоэлектрической добротности ZT [1]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_l + \kappa_e} T, \quad (1)$$

где S – коэффициент Зеебека, σ – электропроводность материала, T – рабочая температура, κ_l и κ_e – решеточная и электронная составляющие теплопроводности материала, соответственно. Из-за взаимосвязанности всех параметров, входящих в формулу (1), достаточно тяжело добиться высокого значения коэффициента ZT [2]. В частности, коэффициент Зеебека определяется эффективной массой и концентрацией носителей заряда. Высокое значение эффективной массы будет приводить к низкой подвижности носителей заряда, что скажется на электропроводности материала. В свою очередь высокая подвижность и концентрация носителей заряда увеличивает общую теплопроводность материала согласно закону Видемана-Франца. Тем не менее, на данный момент существует большое количество высокоэффективных неорганических термоэлектрических материалов с $ZT > 2$ в широком диапазоне температур, к которым в основном относятся халькогениды металлов [3].

В настоящее время к термоэлектрическим материалам предъявляются требования быть не только высокоэффективными, но и дешевыми и нетоксичными [4]. Большое преимущество также будут иметь материалы, совместимые с традиционной кремниевой технологией. По этой причине значительное внимание уделяется именно Si и соединениям на его основе. Однако объемный Si является плохим термоэлектриче-

ским материалом с низким коэффициентом ZT из-за его высокой теплопроводности, равной ~ 140 Вт/(м·К) [5]. Использование систем пониженной размерности, таких как тонкие пленки, нанопроволоки (НП) и квантовые точки, открывает новые возможности для варьирования параметров, входящих в формулу (1) за счет появления эффектов квантового ограничения в подобных структурах [6]. С одной стороны эффекты квантового ограничения позволяют увеличить фактор мощности $S^2\sigma$, а с другой стороны за счет структурных особенностей более эффективно рассеивать фононы в широком диапазоне частот, что позволяет существенно снизить общую теплопроводность материала [6].

С момента появления данной концепции большие усилия направлены на исследование теплового транспорта в низкоразмерных структурах на основе Si, таких как НП. В частности, для улучшения термоэлектрической эффективности за счет снижения теплопроводности предлагаются следующие стратегии: придание структуре НП архитектуры сверхрешетки [7, 8] или ядро/оболочка [9, 10], фасетирование поверхности [11], а также изменение структурного совершенства границ раздела за счет диффузионного перемешивания [12]. Однако, влияние на теплопроводность различной степени диффузионного перемешивания по границам раздела в сочетании с морфологией наноструктур для сверхрешетчатых НП на основе Si до сих пор не исследовалось. В наших предыдущих работах уделялось детальное внимание влиянию на теплопроводность морфологии НП Si/Ge со структурами ядро/оболочка [13] и сверхрешетки [14] для экспериментально наблюдаемых направлений роста НП. Однако, в предыдущих исследованиях рассматривались только случаи с резкими границами раздела. Цель данной работы заключается в теоретическом исследовании роли диффузионного перемешивания по границам раздела Si/Ge в сверхрешетчатых НП Si/Ge на решеточную теплопроводность с корректным учетом морфологии наноструктур методом неравновесной молекулярной динамики.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе были рассмотрены $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$ -ориентированные сверхрешетчатые НП Si/Ge с чередованием сегментов Si и Ge вдоль оси наноструктуры. Морфология НП (см. сечения НП на рисунке) для всех рассматриваемых направлений роста выбиралась в соответствии с результатами, полученными с помощью первопринципных расчетов [15, 16]. При этом для $\{100\}$, $\{112\}$ и $\{113\}$ граней проводилась поверхностная реконструкция с целью исключения наличия атомов с двумя и более оборванными связями. Диаметр поперечного сечения для всех НП составлял ~ 5.5 нм, а период сверхрешетки (L) был фиксирован и равен 8 МС для $\langle 001 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, и 12 МС для $\langle 111 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$ направлений роста НП.

Для всех рассматриваемых структур с помощью метода молекулярной статики, реализованного в программном пакете LAMMPS [17], проводилась полная оптимизация с переменной супер-ячейкой по высоте. При этом для имитации структуры НП применялись трехмерные периодические граничные условия с вакуумным зазором ~ 20 нм в плоскости поперечного сечения НП. Для описания межатомного взаимодействия использовался потенциал Терсоффа [18].

Диффузионное перемешивание атомов на границах раздела (в случае сверхрешетчатой структуры) и во всем объеме НП (в случае НП со структурой сплава) проводилось с помощью гибридного метода Монте-Карло/Молекулярная динамика, реализованного в программном пакете LAMMPS [17]. Моделирование проводилось до

тех пор, пока не был достигнут критерий сходимости для потенциальной энергии. Толщина слоя диффузионного перемешивания (δ) варьировалась от 0 до 2 моноатомных слоев (МС) и имела структуру разупорядоченного твердого раствора замещения SiGe ($\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$). Дальнейшее увеличение δ преобразовывало структуру НП в сплав.

Перед расчетом коэффициента решеточной теплопроводности все рассматриваемые структуры приводились в тепловое равновесие при 300 К с использованием изобарно-изотермического и канонического ансамблей на протяжении 0.9 и 0.1 нс соответственно. После достижения теплового равновесия, с помощью микроканонического ансамбля полная энергия системы поддерживалась постоянной на протяжении 1 нс. Моделирование решеточной теплопроводности при 300 К проводилось с помощью метода неравновесной молекулярной динамики, реализованного в программном пакете LAMMPS [17]. Для создания градиента температуры использовались термостаты Ланжевена. Коэффициент решеточной (фононной) теплопроводности определялся через 3 нс после начала моделирования из закона Фурье:

$$\kappa = \frac{E}{2S \cdot t \cdot (dT/dz)}, \quad (2)$$

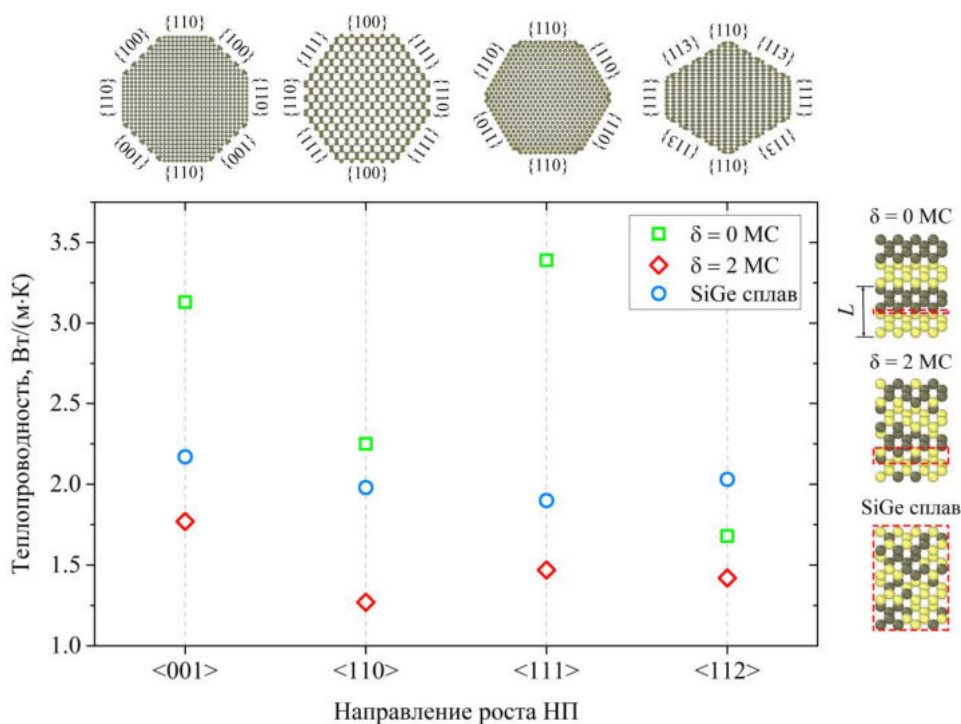
где E – перенесенная тепловая энергия, t – время моделирования, S – площадь поперечного сечения, dT/dz – градиент температуры вдоль направления распространения теплового потока. Площадь поперечного сечения определялась из соотношения объема НП к его высоте. В свою очередь объем НП оценивался через сумму атомных объемов. Следует отметить, что для использования закона Фурье при расчете теплопроводности с помощью метода неравновесной молекулярной динамики необходимо достичь режима линейного отклика между обратными величинами теплопроводности и длины супер-ячейки. Для кристалла Si данное условие начинает выполняться при длине супер-ячейки более 100 нм [19]. По этой причине для всех рассматриваемых структур длина супер-ячейки вдоль направления роста НП составляла ~100 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке приведена решеточная теплопроводность вдоль $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$ направлений роста НП с различной толщиной диффузионно перемешанного слоя на границах раздела: от НП Si/Ge с резкими границами раздела до НП сплава SiGe.

Обнаружено, что увеличение δ с 0 до 2 МС способствует существенному снижению решеточной теплопроводности практически для всех рассматриваемых направлений роста (см. рисунок). Наибольшее (на ~ 57 % или на 1.92 Вт/(м·К)) и наименьшее (на ~ 15 % или на 0.26 Вт/(м·К)) снижение решеточной теплопроводности наблюдается соответственно в случае $\langle 111 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$ НП Si/Ge с $\delta = 2$ МС. При этом значения теплопроводности таких НП лежат в диапазоне от 1.2 до 1.8 Вт/(м·К), что близко к значениям аморфного предела (~1.0 Вт/(м·К)) [20]. Дальнейшее увеличение диффузионного перемешивания до SiGe сплава не приводит к уменьшению значений решеточной теплопроводности. Это может быть обусловлено более короткой средней длиной свободного пробега фононов в структурах с диффузионно-перемешанными границами раздела, так как для них характерно наличие как фонон-сплавного, так и фонон-интерфейсного механизмов рассеяния. Исключение составляет ориентация $\langle 112 \rangle$, для которой решеточная теплопроводность НП сплава выше, чем в сверхрешетчатых НП с $\delta = 0$ МС, что может свидетельствовать о более сильном фонон-интерфейсном рассеянии по сравнению с фонон-сплавным. Также может

сказываться различное влияние морфологии НП на теплопроводность, связанное с интенсивностью фонон-поверхностного рассеяния [13].



Сечения Si/Ge НП (вверху), структурные модели границ раздела между сегментами Si и Ge (справа), а также решеточная теплопроводность при 300 K в зависимости от направления роста НП с различным диффузионным перемешиванием на границе раздела

Обнаружено, что диффузионное перемешивание также влияет на анизотропию решеточной теплопроводности НП: при $\delta = 0$ MC минимальное и максимальное значения теплопроводности характерны для НП с <112> и <111> направлениями роста, а в случае $\delta = 2$ MC – соответственно для <110> и <100> направлений роста. Для НП сплава значения решеточной теплопроводности для всех рассматриваемых направлений роста отличаются несущественно и лежат в диапазоне от 1.97 до 2.17 Вт/(м·К), что свидетельствует о практически изотропном тепловом транспорте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом неравновесной молекулярной динамики было установлено, что в сверхрешетчатых НП Si/Ge диффузионное перемешивание на границах раздела способствует существенному снижению решеточной теплопроводности. При выбранных периодах сверхрешетки, которые составляли 8 MC для <001> и <110>, и 12 MC для <111> и <112> направлений роста, НП с толщиной диффузионно-перемешанных границ раздела $\delta = 2$ MC характеризуются наименьшими значениями решеточной теплопроводности по сравнению с НП с резкими границами раздела и НП сплава. Значения решеточной теплопроводности в случае $\delta = 2$ MC лежат в диапазоне от 1.2 до 1.8 Вт/(м·К) и близки зна-

чениям аморфного предела. Также установлено, что при увеличении параметра δ анизотропия теплопроводности постепенно снижается и практически нивелируется для случая НП сплава. Предполагается, что взаимосвязь между δ и решеточной теплопроводностью может быть обусловлена как более короткой средней длиной свободного пробега фононов в структурах с диффузионно-перемешанными границами раздела из-за наличия большего числа механизмов рассеяния фононов, так и различным влиянием морфологии поверхности НП на теплопроводность, что может отражаться на интенсивности фонон-поверхностного рассеяния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. А. Ф. Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы / Изд. АН СССР, М. – Л., 1956. – 103 с.
2. Review of Si-based thin-film and materials for thermoelectric energy harvesting and their integration into electronic devices for energy management systems / C.R. Ascencio-Hurtado [et al.] // Eng. – 2023. – Vol. 4, – P. 1409–1431.
3. Thermoelectrics: From history, a window to the future / D. Beretta [et al.] // Mater. Sci. & Engineering R. – 2019. – Vol. 138. – P. 210–255.
4. Recent advances on thermoelectric silicon for low-temperature applications / D. Narducci, F. Giulio // Materials. – 2022. – P. 1214 (1–13).
5. Thermal conductivity of silicon from 300 to 1400 K / H. R. Shtraks [et al.] // Phys. Rev. – 1963. – Vol. 130. – № 5. – P. 1743.
6. New directions for low-dimensional thermoelectric materials / M.S. Dresselhaus [et al.] // Adv. Mater. – 2007. – Vol. 19. – P. 1043–1053.
7. Hu, M. Si/Ge superlattice nanowires with ultralow thermal conductivity / M. Hu, D. Poulikakos // Nano Lett. – 2012. – Vol. 12. – P. 5487–5494.
8. A reduction of thermal conductivity of non-periodic Si/Ge superlattice nanowire: molecular dynamics simulation / C.W. Zhang [et al.] // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2019. – Vol. 132. – P. 681–688.
9. Ultralow thermal conductivity in Si/GexSi1-x core-shell nanowires / G. Xie [et al.] // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 113. – № 8. – P. 083501 (1–4).
10. Tailoring thermal conductivity of silicon/germanium nanowires utilizing core-shell architecture / S. Sarikurt [et al.] // J. Appl. Phys. – 2016. – Vol. 119. – № 15. – P. 155101.
11. Sansoz, F. Surface faceting dependence of thermal transport in silicon nanowires / F. Sansoz // Nano Lett. – 2011. – Vol. 11. – P. 5378–5382.
12. Thermal conductivity engineering of bulk and one-dimensional Si-Ge nanoarchitectures / A. Kandemir [et al.] // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2017. – Vol. 18. – № 1. – P. 187–196.
13. Влияние морфологии на фоновую теплопроводность нанопроволок Si, Ge и Si/Ge типа ядро-оболочка / И.И. Холяво [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2022. Т. 56, № 6. – С. 580–586.
14. Effect of morphology on the phonon thermal conductivity in Si/Ge superlattice nanowires / I.I. Khaliava [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2023. – Vol. 62. P. SD1013 (1–5).
15. Migas, D.B. The role of morphology in stability of Si nanowires / D.B. Migas, V.E. Borisenko // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105. – № 10. P. 104316 (1–6)
16. Role of edge facets on stability and electronic properties of III-V nanowires / D.B. Migas [et al.] // Nano Convergence. 2015. – Vol. 2. - № 14. – P. 1–6.
17. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // J. Comp. Phys. – 1995. – Vol. 117. – № 1 – P. 1–19.
18. Tersoff, J. Modeling solid-state chemistry. Interatomic potentials for multicomponent systems / J. Tersoff // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 39. – № 8 – P. 5566.
19. Lattice thermal conductivity of semiconducting bulk materials: atomistic simulations / Y. He [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 14. – P. 16209–16222.
20. Goodson, K. E. Ordering up the minimum thermal conductivity of solids / K.E. Goodson // Science. – 2007. – Vol. 315. – № 5810 – P. 342–343.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ИНТЕГРИРОВАННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОРИСТЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ СТРУКТУР, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Д. Л. Шиманович

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: ShDL@tut.by*

Изучено влияние технологических приемов и режимов электрохимического анодирования Al-сплава АМГ-2М и заполнения пористых каналов Al_2O_3 -покрытий диэлектрическими грунтовочными материалами (электроизоляционным кремнийорганическим лаком КО-921 и полиимидным лаком АД-9103) на параметры интегрированной теплопроводности многослойных алюмооксидных оснований, модифицированных органическими грунтовочными наполнителями. Продemonстрировано увеличение интегрированной теплопроводности таких алюмооксидных оснований по сравнению с немодифицированными и негрунтованными покрытиями, которые не отличались значениями толщины Al_2O_3 и Al. Установлено, что максимальные значения интегрированной теплопроводности (~ 90 Вт/м·К и ~ 87 Вт/м·К) характерны для модифицированных структурных систем «Al– Al_2O_3 » (Al ~ 3 мм; $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 50$ мкм), прошедших одностадийное уплотнение грунтовочными наполнителями АД-9103 и КО-921 соответственно.

Ключевые слова: алюминий; электрохимическое анодирование; пористый оксид алюминия; грунтовочный материал; интегрированная теплопроводность.

CHARACTERIZATION OF INTEGRATED THERMAL CONDUCTIVITY OF MULTILAYER POROUS ALUMINA STRUCTURES MODIFIED BY ORGANIC FILLERS

D. L. Shymanovich

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
P. Brovki str. 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: D. L. Shymanovich (ShDL@tut.by)*

The influence of technological methods and regimes of AMG-2M alloy electrochemical anodizing and Al_2O_3 coatings porous channels filling by dielectric organosilicon varnish KO-921 and polyimide varnish AD-9103) on the integrated thermal conductivity parameters of multilayer alumina bases modified by organic sealing materials was studied. An increase in the integrated thermal conductivity of such alumina bases as compared to unmodified and unsealing coatings, which did not differ in the thicknesses of Al_2O_3 and Al, was demonstrated. It has been established that the maximum values of the integrated thermal conductivity (~ 90 W/m·K and ~ 87 W/m·K) are typical for the modified structural systems «Al– Al_2O_3 » (Al ~ 3 mm; $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 50$ μm) that have undergone one-stage sealing by AD-9103 and KO-921, respectively.

Key words: aluminium; electrochemical anodizing; porous alumina; sealing material; integrated thermal conductivity.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ литературных данных и предварительные исследования [1–3] свидетельствуют о существенном влиянии условий электрохимического анодирования и структурно-морфологических параметров анодного Al_2O_3 на функциональные характеристики и качество формируемых покрытий. Поэтому, благодаря возможности контролирования размера пор, регулирования химическим составом слоев, модификации каналов пор и поверхности пропитывающими материалами и наполнителями, пористые структуры анодного Al_2O_3 представляют большой потенциал для формирования покрытий на несущем алюминии с оптимизированными параметрами теплопроводности и теплоотвода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве вариантов тестовых образцов были представлены основания из Al-сплава АМГ-2М размером 48×60 мм, толщиной 1–3 мм с анодными Al_2O_3 -покрытиями различной толщины (~50–100 мкм), сформированными при различных технологических режимах и модифицированными различными органическими грунтовыми материалами (электроизоляционным кремнийорганическим лаком КО-921 и полиимидным лаком АД-9103).

Химическое обезжиривание исходных Al-оснований осуществлялось в бензине нефрас и в хромовой смеси $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ (1:100) в течение ~2–3 мин. Термоотжиг Al проводился при $T \sim 300^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, а терморихтовка Al-оснований осуществлялась на механическом прессе с усилием сжатия $\sim 2 \cdot 10^5$ кг/см² при $T \sim 100^\circ\text{C}$. Химическое травление дефектного слоя Al проводилось в 5 %-ном водном растворе щелочи NaOH при $T \sim 45\text{--}50^\circ\text{C}$ в течение ~10 мин, а химическая полировка – в растворе $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HNO}_3$ (8:1) при $T \sim 85^\circ\text{C}$ в течение ~3–5 мин.

Далее проводилось электрохимическое анодирование Al-оснований в 3; 5; 7 %-ных водных растворах щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) в потенциостатических режимах при постоянных напряжениях формовки $U \sim 50; 60; 70$ В до формирования Al_2O_3 -покрытий толщиной ~50–100 мкм. Существовали варианты тестовых образцов, подвергнутых влиянию дополнительных операций модификации пор химическим травлением в 5 %-ной H_3PO_4 при $T \sim 40 \pm 3^\circ\text{C}$ в течение $t \sim 13$ мин до операций грунтовки и порозаполнения Al_2O_3 .

Заполнение пористой структуры Al_2O_3 электроизоляционным кремнийорганическим лаком КО-921 осуществлялось в ультразвуковой ванне при частоте ~20–40 кГц при максимальной мощности ~0,5 кВт при температуре $\sim 30^\circ\text{C}$ в течение ~20 мин. Этот технологический прием проводился в 1–3 цикла, а после заполнения излишки лака с поверхности снимались ракелем и обрабатывались раствором толуола. Многостадийная термообработка с целью полимеризации лака КО-921 проводилась при следующих температурных режимах: 1) $T \sim 100^\circ\text{C}$ (нагрев ~45 мин, выдержка ~10 мин); 2) $T \sim 170^\circ\text{C}$ (нагрев ~40 мин, выдержка ~30 мин); 3) $T \sim 200^\circ\text{C}$ (нагрев ~5 мин, выдержка ~30 мин); 4) $T \sim 280^\circ\text{C}$ (нагрев ~60 мин, выдержка ~90 мин).

Заполнение пористых каналов Al_2O_3 полиимидным лаком АД-9103 проводилось либо погружением в растворы полиимидных лаков, либо нанесением слоев на Al_2O_3 -поверхность и центрифугированием. Полиимидная имидизация осуществлялась термически при варьировании температуры и времени выдержки в пределах определенных диапазонов: 1) $T \sim 100\text{--}120^\circ\text{C}$ (~15–30 мин); 2) $T \sim 160\text{--}180^\circ\text{C}$ (~30–60 мин); 3) $T \sim 250\text{--}270^\circ\text{C}$ (~30–60 мин).

На рис. 1 представлены температурные профили многостадийной обработки алюмооксидных покрытий для полимеризации и имидизации грунтовочных материалов на основе кремнийорганических (КО-921) или полиимидных (АД-9103) лаков.

Для определения толщины Al_2O_3 -слоев применялся толщиномер UNI-T UT342. Измерения интегрированной теплопроводности тестовых образцов со структурной системой «несущий Al – Al_2O_3 -покрытие» проводились на стандартном приборе ИТ-λ-400, позволяющем определять значения теплопередачи в диапазоне температур от 15 до 150 °С. В качестве смазки использовалось силиконовое масло. Следует заметить, что тестовые образцы должны были обладать высокой плоскопараллельностью сторон, т.к. воздушные зазоры приводят к существенному занижению показаний коэффициента теплопроводности.

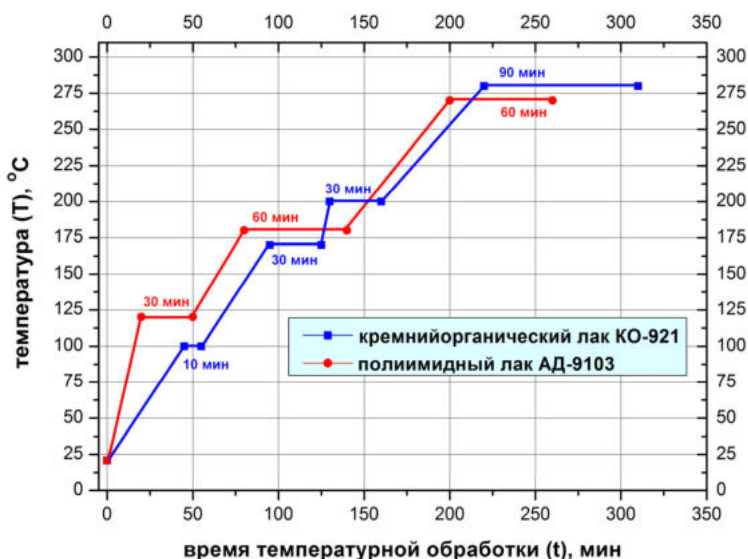


Рис. 1. Температурные профили многостадийной обработки алюмооксидных покрытий для полимеризации и имидизации грунтовочных материалов

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведения научных исследований был проведен сравнительный анализ значений коэффициента интегрированной теплопроводности алюмооксидных покрытий на несущих алюминиевых основаниях в зависимости от технологических режимов и приемов формирования, структурно-морфологических параметров диэлектрических Al_2O_3 -покрытий и методов модификации и заполнения пористой структуры двумя видами органических грунтовочных материалов (электроизоляционным кремнийорганическим лаком КО-921 и полиимидным лаком АД-9103).

Первоначально была установлена зависимость коэффициента интегрированной теплопроводности в структурной системе «Al– Al_2O_3 » от толщины Al-оснований из АМГ-2М (рис. 2, а) и от толщины немодифицированных и негрунтованных алюмооксидных покрытий (рис. 2, б), сформированных в 3–7 %-ной $H_2C_2O_4$ при $U = 50–70$ В.

Было показано, что с увеличением толщины несущего Al от 1 мм до 3 мм и с уменьшением толщины Al_2O_3 -слоев от ~100 до ~50 мкм происходит увеличение параметров теплопередачи. Было продемонстрировано, что значения коэффициента теплопроводности в системе «Al– Al_2O_3 » для варианта Al-сплава толщиной 2 мм варьировались в пределах от ~41 до ~53 Вт/м·К, а толщиной 3 мм – от ~56 до

~73 Вт/м·К при изменении значений толщины Al_2O_3 от ~100 до ~50 мкм. А при изменении значений толщины несущего Al от 1 мм до 3 мм в рамках одинаковой толщины Al_2O_3 (~50 мкм) значения коэффициента интегрированной теплопроводности увеличивались от ~40 до ~73 Вт/м·К.

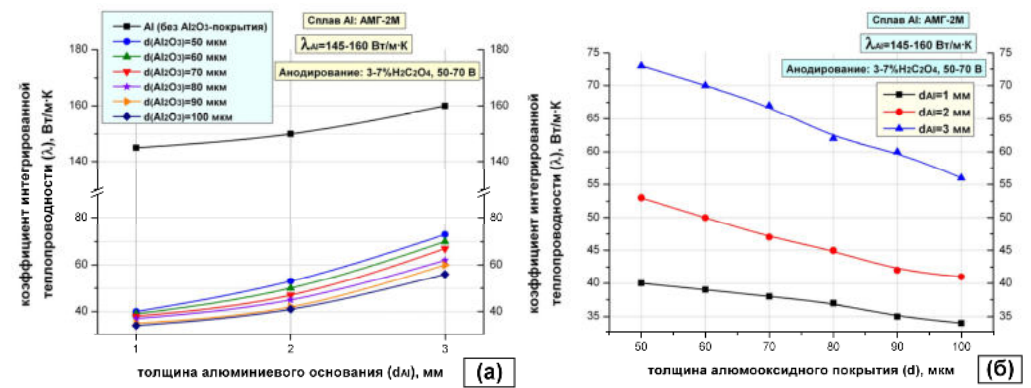


Рис. 2. Зависимость коэффициента интегрированной теплопроводности в структурной системе «Al- Al_2O_3 »: *a* – от толщины оснований из Al-сплава АМГ-2М; *б* – от толщины анодных алюмооксидных покрытий

Было установлено влияние различных вариантов органической модификации Al_2O_3 -покрытий при одностадийном уплотнении грунтовочными материалами на интегрированную теплопроводность алюмооксидных оснований в зависимости от толщины несущего Al (АМГ-2М) (рис. 3, *a*) и толщины анодного Al_2O_3 (рис. 3, *б*), и было показано, что, как и для немодифицированного Al_2O_3 , с уменьшением толщины модифицированного Al_2O_3 от ~100 до ~50 мкм и увеличением толщины Al от 1 мм до 3 мм происходит увеличение значений интегрированной теплопередачи в системе «Al- Al_2O_3 ».

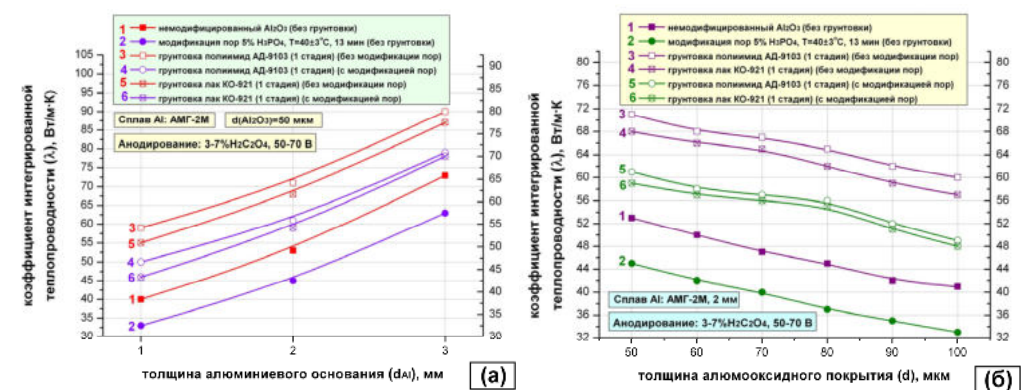


Рис. 3. Влияние толщины несущих Al-оснований (АМГ-2М) (*a*) и толщины анодных Al_2O_3 -покрытий (*б*), немодифицированных и модифицированных химическим расширением пор и уплотнением различными грунтовочными материалами, на интегрированную теплопередачу в структурной системе «Al- Al_2O_3 »

Кроме того, было продемонстрировано увеличение параметров теплопроводности уплотненных грунтовочными лаками алюмооксидных оснований по сравнению с немодифицированными и негрунтованными покрытиями, которые не отличались значениями толщины Al_2O_3 и Al . Так, значения интегрированной теплопроводности в системе « $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ » при толщине 2 мм несущего Al и толщине ~ 50 мкм модифицированного Al_2O_3 составляли ~ 71 Вт/м·К и ~ 68 Вт/м·К при использовании грунтовки соответственно в виде полиимидного лака АД-9103 и кремнийорганического лака КО-921, тогда как значение характеристики теплопередачи немодифицированных алюмооксидных структур с теми же параметрами толщины Al и Al_2O_3 составляло ~ 53 Вт/м·К.

На рис. 4, а и б представлены графики влияния толщины анодных алюмооксидных покрытий, модифицированных различными грунтовочными наполнителями в течение 1–2 стадий, на параметры интегрированной теплопередачи на основаниях из алюминиевого сплава АМГ-2М толщиной 2–3 мм и сравнительный анализ влияния количества технологических стадий грунтовки органическими материалами (АД-9103 и КО-921) на коэффициент интегрированной теплопроводности многослойных алюмооксидных покрытий толщиной ~ 50 мкм на основаниях из алюминиевого сплава АМГ-2М толщиной 2–3 мм.

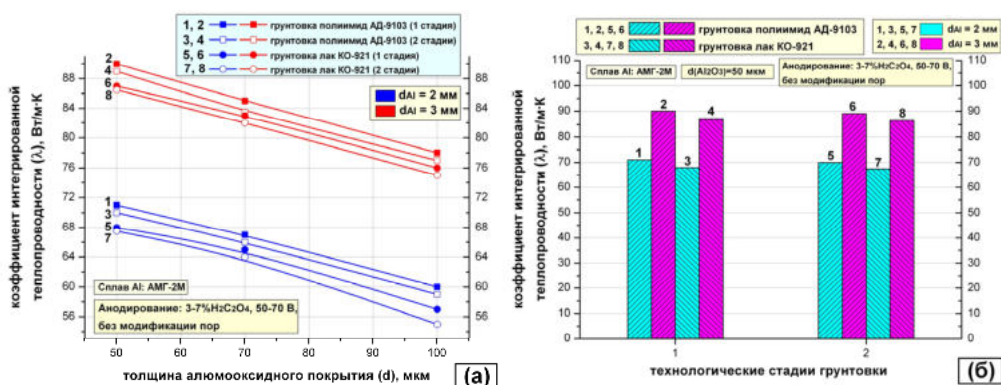


Рис. 4. Сравнительная гистограмма влияния толщины Al_2O_3 -покрытий (а) и количества технологических стадий органической грунтовки (АД-9103 и КО-921) (б) на коэффициент интегрированной теплопроводности многослойных алюмооксидных покрытий на основаниях из Al -сплава АМГ-2М толщиной 2–3 мм

Было установлено, что применение грунтовочного полиимидного лака АД-9103 приводит к увеличению значений интегрированной теплопроводности алюмооксидных структур на ~ 3 –5 % по сравнению с кремнийорганическим лаком КО-921.

Однако было замечено, что тестовые образцы с алюмооксидными покрытиями, модифицированными грунтовочными составами в две и три стадии, имели незначительно более низкие показатели интегрированной теплопроводности по сравнению с Al_2O_3 -слоями, прошедшими одностадийное уплотнение, что может быть связано с наличием слоя остаточных грунтовочных материалов непосредственно на поверхности тестовых образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, была исследована зависимость параметров интегрированной теплопроводности модифицированных алюмооксидных оснований от технологических приемов и режимов электрохимического анодирования Al-сплава АМГ-2М и заполнения пористых каналов Al_2O_3 -покрытий диэлектрическими грунтовочными материалами (электроизоляционным кремнийорганическим лаком КО-921 и полиимидным лаком АД-9103). Было показано увеличение интегрированной теплопроводности таких алюмооксидных оснований по сравнению с немодифицированными и негрунтованными покрытиями, которые не отличались значениями толщины Al_2O_3 и Al.

Было установлено, что максимальные значения интегрированной теплопроводности (~ 90 Вт/м·К и ~ 87 Вт/м·К) характерны для модифицированных структурных систем «Al– Al_2O_3 » (Al ~ 3 мм; $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 50$ мкм), прошедших одностадийное уплотнение грунтовочными наполнителями АД-9103 и КО-921 соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Preparation and morphology-dependent wettability of porous alumina membranes / D.L. Shimanovich [et al.] // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2018. – Vol. 9. – P. 1423–1436
2. Шиманович, Д.Л. Технологические режимы для снижения внутренних напряжений, улучшения термической устойчивости к образованию трещин и повышения электрической прочности в анодных структурах Al– Al_2O_3 / Д.Л. Шиманович // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2015. – Том 15, № 3. – С. 79–82.
3. Шиманович, Д.Л. Электрохимическая алюмооксидная технология для приборов силовой электроники / Д.Л. Шиманович, В.А. Яковцева // Доклады БГУИР. – 2019. – № 3 (121). – С. 5–11.

ИНТЕРПОЗЕРЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМООКСИДНЫХ ПЛАСТИН СО ВСТРОЕННОЙ СИСТЕМОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Д. Л. Шиманович

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: ShDL@tut.by*

Изучены и оптимизированы технологические приемы и режимы формирования интерпозеров на основе однослойных и двухслойных мембранных алюмооксидных пластин со встроенной внутри диэлектрического объема системой алюминиевых пассивных элементов, коммутационных межсоединений и сквозных переходных элементов, полученных локальным односторонним и двухсторонним сквозным анодированием с использованием дополнительного биполярного анодирования. Изготовлены однослойные и двухслойные интерпозеры размером соответственно $1,2 \times 1,2$ см и $1,0 \times 1,0$ см. Показано, что конструктивно-технологически толщина Al_2O_3 -интерпозеров может варьироваться от ~ 30 до 100 мкм. Продемонстрировано, что толщина имплантированных Al-проводников может составлять от ~ 5 до ~ 100 мкм, причем возможна различная глубина их залегания в объеме мембранных Al_2O_3 -пластин.

Ключевые слова: алюминий; электрохимическое анодирование; пористый оксид алюминия; грунтовочный материал; интегрированная теплопроводность.

INTERPOSERS BASED ON ALUMINA PLATES WITH BUILT-IN ALUMINUM METALLIZATION SYSTEM

D. L. Shymanovich

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,

P. Brovki str. 6, 220013 Minsk, Belarus

Corresponding author: D. L. Shymanovich (ShDL@tut.by)

The technological methods and regimes of interposers formation based on single-layer and double-layer membrane alumina plates with a system of aluminum passive elements, conductive interconnections and through transition elements built inside the dielectric body, obtained by local one-sided and two-sided through thickness anodizing using additional bipolar anodizing, were studied and optimized. Single-layer and double-layer interposers with dimensions of $1,2 \times 1,2$ cm and $1,0 \times 1,0$ cm, respectively, were fabricated. It was shown that the thickness of Al_2O_3 interposers can be changed from ~ 30 to 100 μm in terms of design and technology. It was demonstrated that the thickness of implanted Al conductors can be from ~ 5 μm to ~ 100 μm , and different depths of their location inside Al_2O_3 membrane plates are possible.

Key words: aluminum; electrochemical anodizing; porous alumina; membrane; interposer; conductive interconnections.

ВВЕДЕНИЕ

На основании анализа современных мировых разработок, возможностей алюмо-оксидной технологии [1–3] и предварительных исследований замечено, что пористый анодный оксид алюминия является весьма перспективным материалом для передовых технологий 2.5 D и 3 D микроэлектронных устройств в части создания промежуточных пластин (интерпозеров) для объемной сборки кристаллов в единую микроэлектронную систему из-за термостойкости Al_2O_3 , его низких электрических потерь, механической твердости, низкой стоимости и т.д. Новым научным и технологическим решением является такое, когда, используя комбинированное сочетание процессов фоторезистивного маскирования, одностороннего или двухстороннего сквозного анодирования, можно одновременно формировать несущие основания (мембранные пластины интерпозеров), межэлементную диэлектрическую среду и систему встроенных Al-межсоединений с двухсторонним выходом на поверхность контактных переходов [4].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Общая реализация технологического подхода формирования интерпозеров на основе однослойных Al_2O_3 -мембран со встроенной Al-металлизацией включала в себя следующие операции: предварительную температурную, механическую подготовку и химическую обработку (очистку) исходной Al-фольги; химическую или электрохимическую полировку Al-фольги; одностороннее фоторезистивное маскирование в местах формирования коммутационных элементов (контактных площадок и проводников); одностороннее электрохимическое анодирование в локально незащищенных местах до полного сквозного прокисления подготовленных пластин Al-фольги; снятие фоторезистивных масок.

Общая реализация технологического подхода формирования интерпозеров на основе двухслойных Al_2O_3 -мембран со встроенными Al-элементами включала в себя следующие операции: предварительную температурную, механическую подготовку и химическую обработку (очистку) исходной Al-фольги; химическую или электрохимическую полировку Al-фольги; двухстороннее фоторезистивное маскирование в местах формирования коммутационных элементов с различной температурой задубливания для контактных площадок и проводников; двухстороннее электрохимическое анодирование в локально незащищенных местах на некоторую глубину; химическое травление сформированного Al_2O_3 ; снятие слабозадубленных фоторезистивных масок (с топологических мест проводников); двухстороннее электрохимическое анодирование в локально незащищенных местах до полного сквозного прокисления пластин Al-фольги; снятие сильнозадубленных фоторезистивных масок (с топологических мест контактных переходов и площадок).

В качестве исходного материала использовалась фольга из Al (99,99 %) различной толщины ~30–100 мкм. После механической вырезки Al-пластин химическое обезжиривание осуществлялось в хромовой смеси $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ (1:100) в течение ~2–3 мин. Термоотжиг Al проводился при $T \sim 350^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, а терморихтовка Al-пластин осуществлялась на механическом прессе с усилием сжатия $\sim 2 \cdot 10^5$ кг/см² при $T \sim 100^\circ\text{C}$. Химическая полировка проводилась в растворе $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HNO}_3$ (8:1) при $T \sim 85^\circ\text{C}$ в течение ~3–5 мин.

Нанесение позитивного фоторезиста SPR-2FX осуществлялось центрифугированием (скорость ~2500 об/мин; толщина фоторезистивного слоя ~2–3 мкм). Сушка фоторезиста проводилась при $T \sim 90^\circ\text{C}$ в течение ~15 мин. После этого проводился процесс фотолитографии, включающий экспонирование (~45 с) фоторезистивного слоя с использованием разработанных фотошаблонов, проявление фоторезистивных масок в 0,9% KOH в течение ~1 мин и их задубливание при определенных температурах, указанных ниже.

Для формирования сквозных алюмооксидных структур с Al-металлизацией толстослойное анодирование в присутствии фоторезистивных масок необходимо проводить в 3–7%-ных щавелевокислых ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) или в 15–20%-ных сернокислых (H_2SO_4) электролитах либо в гальваностатических режимах при плотности тока ~20–30 мА/см², либо в потенциостатических режимах при вариантах постоянного напряжения в диапазоне ~45–65 В и ~15–20 В, соответственно, для двух типов электролитов с обязательным их охлаждением.

Удаление фоторезистивных масок осуществлялось в смеси диметилформамида и моноэтаноламина (5:1) при $T \sim 80^\circ\text{C}$ в течение 20–25 мин.

Одним из технологических вариантов формирования интерпозеров на основе двухслойных мембранных алюмооксидных пластин может быть следующий. Вначале на предварительно подготовленную и отполированную Al-пластину необходимо нанести в два этапа фоторезистивные маски проводников и контактных площадок по схеме разнотемпературного задубливания (соответственно $T = 120^\circ\text{C}$ и $T = 180^\circ\text{C}$). Затем открытые места Al необходимо анодировать на заданную толщину в 7%-ной щавелевой кислоте ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) при температуре ~16–18 $^\circ\text{C}$ в гальваностатическом режиме при плотности тока ~25 мА/см². Далее, селективным химическим травлением в растворе $\text{CrO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}$ при температуре ~85 $^\circ\text{C}$ необходимо удалить выращенный Al_2O_3 с образованием микрорельефа. Затем

необходимо осуществить вторую стадию анодирования в том же электролите, для чего необходимо снять слабозадубленные фоторезистивные маски с мест формируемых встроенных проводников и провести двухстороннее сквозное анодирование уже всей открытой поверхности оснований. Так как толщина Al в местах, соответствующих будущим зонам межэлементного разделения меньше, то они будут анодироваться полностью до смыкания встречнорастущих Al_2O_3 -слоев, а на других участках анодирование будет прекращено с образованием встроенных внутри оксида проводников. Причем, какой величины будет сделан уступ микрорельефа, такой же толщины будут формироваться Al-проводники внутри Al_2O_3 -пластин. Сильнозадубленные фоторезистивные маски, соответствующие контактными площадкам и переходным проводникам, необходимо снимать после завершения анодирования с образованием выхода Al на поверхность конечных структур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изготовленные интерпозеры представляли собой пластины однослойных и двухслойных Al_2O_3 -мембран размером соответственно $1,2 \times 1,2$ см и $1,0 \times 1,0$ см со встроенной системой алюминиевых коммутационных межсоединений внутри диэлектрического объема толщиной $\sim 30\text{--}100$ мкм.

Для первого технологического варианта интерпозеров (рис. 1, а) топологический рисунок металлизации представлял собой набор внешних контактных площадок диаметром 400 мкм в количестве 48 шт., расположенных по периметру интерпозеров и соединенных лучеобразными Al-проводниками с набором внутренних контактных площадок размером 100×400 мкм в количестве 48 шт., расположенных в центральной части интерпозеров по периметру зоны $0,4 \times 0,4$ см. Толщина Al-металлизации определялась толщиной исходной Al-фольги, а топологический рисунок с обеих сторон интерпозеров совпадал и являлся сквозным через всю толщину Al_2O_3 -пластин.

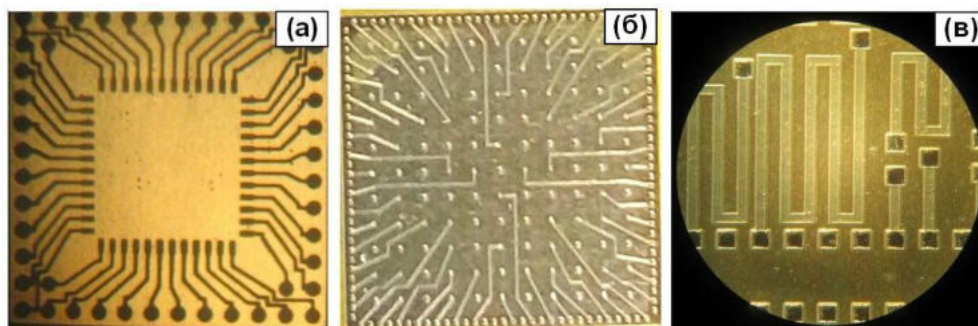


Рис. 1. Фото интерпозеров на основе мембранных Al_2O_3 -структур и встроенной Al-металлизации:
 а – однослойные при одностороннем сквозном анодировании;
 б – двухслойные при двухстороннем сквозном анодировании;
 в – имплантированные проводники и сквозные контактные переходы

Для второго технологического варианта интерпозеров (рис. 1, б) количество внешних односторонних контактных площадок (размером 100×100 мкм) составляло 124 шт., а количество внутренних контактных площадок составляло 121 шт. с вариантами одностороннего и двухстороннего выхода на поверхность. Толщина алюми-

ниевых имплантированных проводников (рис. 1, в) могла варьироваться от ~5 мкм до ~100 мкм, причем возможна различная глубина их залегания в объеме двухслойных мембранных Al_2O_3 -пластин.

Было замечено, что в двухслойных алюмооксидных коммутационных пластинах, полученных двухсторонним сквозным анодированием на стыке между двумя барьерными слоями Al_2O_3 могут оставаться островковые алюминиевые вкрапления (рис. 2) из-за различия в толщине исходных алюминиевых пластин и поверхностных микродефектов. Такие вкрапления Al могут образовывать мостики закорачивания между встроенными проводниками и межсоединениями, приводящими к потере функциональной нагрузки конечных изделий.

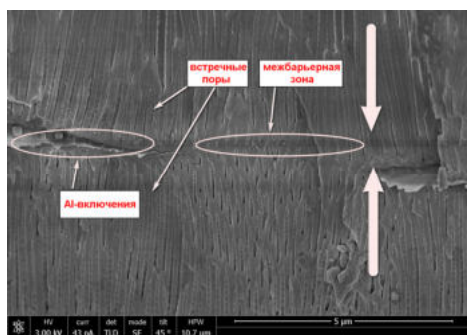


Рис. 2. СЭМ-фото поперечного разреза двух-
слойной мембранной Al_2O_3 -структуры
интерпозеров, сформированных
двухсторонним сквозным анодированием,
с наличием дефектных Al-включений

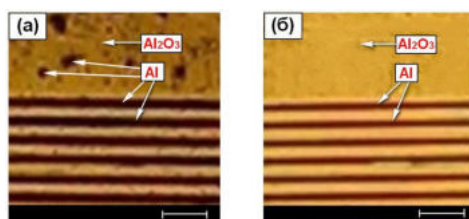


Рис. 3. Фото Al_2O_3 -пластин:
а – до проведения процесса биполярного
анодирования; б – после процесса
для устранения дефектных Al-включений

Было показано, что устранение этих Al-вкраплений можно осуществить дополнительным технологическим приемом на основе биполярного анодирования. Алюмооксидная коммутационная мембранная пластина устанавливалась в двухкамерной электрохимической ванне в качестве изолирующей перегородки. В катодную камеру заливался электролит анодирования, а в анодную – буферный электролит, и на электроды подавалось напряжение, равное или несколько большее предшествующему при двухстороннем сквозном анодировании. В качестве буферного электролита использовался 25 %-ный раствор сульфата меди. При включении тока и замыкании электрической цепи на одной стороне алюмооксидной пластины напротив Al-включений появлялся положительный заряд, она становилась анодом, и проходил процесс анодного доокисления (анодирования) этих включений в области стыка барьерных слоев Al_2O_3 , а вторая заряжалась отрицательно, становилась катодом, и наблюдался процесс восстановления катионов буферного электролита (Cu^{2+}) в виде медных налетов на катодной стороне напротив Al-включений с гарантированным отсутствием искрений и прожогов окисленного слоя в таких зонах. Al во вкраплениях анодировался, а в местах без вкраплений, благодаря буферному электролиту, создавалось электрическое сопротивление цепи, равное сопротивлению анодирования, что исключало пробой Al_2O_3 -мембраны. Процесс проводился до полного сквозного анодирования этих Al-вкраплений.

Была проведена сравнительная оценка эффекта применения биполярного анодирования, учитывающая различную продолжительность технологического процесса, которая зависела от величины островковых Al-включений, толщины мембранных пластин и варьировалась от ~10 до ~50 мин. На рис. 3, а и б представлены фото Al₂O₃-пластин до и после проведения процесса биполярного анодирования в течение ~25 мин для устранения дефектных Al-включений. Процесс осветления конечных алюмооксидных пластин проводился путем химического травления восстановленных медных налетов в азотной кислоте в течение ~2–3 мин

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были разработаны и оптимизированы технологические приемы и режимы формирования интерпозеров на основе несущих однослойных и двухслойных мембранных Al₂O₃-оснований (толщиной ~30–100 мкм) со встроенной внутри диэлектрического тела системой токопроводящих алюминиевых межсоединений и пассивных элементов (толщиной ~5–100 мкм), полученных локальным односторонним и двухсторонним сквозным анодированием с использованием дополнительного биполярного анодирования.

Было продемонстрировано, что связанное с этим научное направление является весьма актуальным, если учесть, что исключается применение процессов вакуумного напыления или электрохимического осаждения металлических пленок, а, варьируя технологическими режимами, можно добиваться различной толщины имплантированных Al-элементов и их расположения по глубине в объеме мембранных Al₂O₃-пластин. Были изготовлены однослойные и двухслойные интерпозеры размером соответственно 1,2×1,2 см и 1,0×1,0 см. Было показано, что разработанные структуры являются перспективными для использования в качестве интерпозеров с пассивной элементной базой для объемной сборки микроэлектронных систем, 2.5 D и 3 D-конструкций многокристалльных модулей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Шиманович, Д.Л. Электрохимический синтез пористых мембран на основе наноструктурированного оксида алюминия / Д.Л. Шиманович // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. – 2014. – Том 5, № 4. – С. 18–22.
2. Шиманович, Д.Л. Методы электрохимического формирования однослойных и двухслойных мембранных структур на основе наноструктурированного анодного оксида алюминия / Д.Л. Шиманович, В.А. Сокол, Д.И. Чушкова // Известия НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2014. – № 2. – С. 19–23.
3. Preparation and morphology-dependent wettability of porous alumina membranes / D.L. Shimanovich [et al.] // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2018. – Vol. 9. – P. 1423–1436.
4. Шиманович, Д.Л. Методы создания встроенных алюминиевых коммутационных элементов в объеме свободных анодных Al₂O₃-оснований / Д.Л. Шиманович // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2013. – Т. 13, № 3. – С. 186–189.

ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПЛЕНКИ КАК АКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СЕНСОРОВ

Э. М. Шпилевский, С. А. Филатов

*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: eshpilevsky@rambler.ru; fil@hmti.ac.by*

Изучены тензoeлектрические, термоэлектрические и оптические свойства фуллеренсодержащих тонких пленок металлов (Au, Cu, Sn, Ti). Показано, что пленки этих металлов с небольшим содержанием (до мас. 2 %) фуллеренов могут быть использованы в качестве датчиков в электронике, оптоэлектронике, биомедицине при этом значительно увеличивая чувствительность и расширяя возможности инструментов и механизмов.

Ключевые слова: тензoeлектрические; термоэлектрические; оптические свойства; фуллерены; сенсоры; фуллеренсодержащие пленки.

FULLERENE-CONTAINING FILMS AS ACTIVE SENSOR ELEMENTS

E. M. Shpilevsky, S. A. Filatov

*A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, NAS of Belarus, Minsk, Belarus
Corresponding author: E. M. Shpilevsky (eshpilevsky@rambler.ru)*

The tensoelectric, thermoelectric and optical properties of fullerene-containing thin films of metals (Au, Cu, Sn, Ti) have been studied. It has been shown that films of these metals with a small content (up to 2 wt %) of fullerenes can be used as sensors in electronics, optoelectronics, and biomedicine, significantly increasing sensitivity and expanding the capabilities of instruments and mechanism.

Key words: tensoelectric; thermoelectric; optical properties; fullerene-containing films; fullerenes; sensors.

ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены являются мощным инструментом модификации металлов, позволяющим значительно расширить границы их свойств и возможности применения. В своих предыдущих публикациях авторами разработаны эффективные методы, которые обеспечивают конструировать фуллеренсодержащие наноструктурированные материалы с новыми физическими и физико-химическими свойствами [1, 2]. Показано, что введение фуллеренов в металлические и оксидокерамические матрицы в небольших долях (до 1,0 мас. %) существенно (в некоторых случаях в разы) изменяют их электрические, оптические, гальваномагнитные, физико-механические (повышение прочности) и трибологические свойства (снижение коэффициентов трения и износа) [3, 4]. Металлфуллереновые покрытия обладают необходимым сочетанием свойств для практических применений [3, 5].

В настоящей работе рассмотрены возможности применения металлфуллереновых пленок в качестве активных элементов сенсоров, основываясь на их тензо- и термоэлектрических свойствах, а также явлении поверхностного резонансного плазмонного поглощения (ПРПП).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Получение композиционных плёнок Me-C₆₀ осуществлялось в вакууме при остаточном давлении воздуха не более $1 \cdot 10^{-4}$ Па из двух испарителей, расположенных рядом, аналогично как в работе [2]. Необходимая концентрация фуллеренов в плёнке обеспечивалась поддержанием определенного соотношения скоростей поступления фуллерена и металла. Плотности потока молекул фуллерена и атомов металлов определялись с помощью экспериментально построенных номограмм температурной зависимости скоростей испарения металлов и фуллеренов.

Исследовались электрические, тензoeлектрические, термоэлектрические и оптические свойства тонких пленок чистых металлов (Au, Cu, Sn, Ti) и композитов металлов и фуллеренов (Au-C₆₀, Cu-C₆₀, Sn-C₆₀, Ti-C₆₀). Пленки осаждали на подложки из оксидированного кремния и плавленого кварца, которые при необходимости контролируемо нагревались. Значения удельного электрического сопротивления, коэффициентов тензочувствительности и термоэдс пары «свинцовый провод – тонкая пленка» определялись из измерений разности потенциалов, выполненных компенсационным методом с использованием низкоомного и высокоомного потенциометров. Деформация пленок при изучении тензoeлектрических свойств определялась по стреле прогиба середины образца (в месте приложения деформирующей силы). Поскольку важной особенностью наноструктур является проявление размера как кинетического и термодинамического параметра свойств, то исследовались и толщинные зависимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

- Тензочувствительные элементы.

Диаметр зерна (*d*), электросопротивление (*R*) и коэффициент тензочувствительности (*γ*) металл-фуллереновых плёнок

Система	Мас.доля C ₆₀ , %	<i>d</i> , нм	<i>R</i> □, Ом/□	<i>γ</i>
Au-C ₆₀	3,0	25	29,4	8,9
	6,0	10	119	12,2
Cu-C ₆₀	3,0	20	6,60	6,9
	6,0	15	112	10,2
Sn-C ₆₀	3,0	30	39,4	7,3
	6,0	20	319	9,9
Ti-C ₆₀	6,0	25	52,0	6,2
	12,0	10	418	9,1

Тензoeлектрические измерения проводились на образцах Me-C₆₀, которые имели геометрические размеры 10×80 мм, а толщины пленок *d* менялись в разных сериях закладок. Концы образцов закреплялись так, что рабочая длина для измерения электросопротивления и стрелы прогиба при деформации составляла 70 мм. Деформирование образца осуществлялось путем приложения силы через шелковую нить к середине образца. Металл-фуллереновые пленки показали высокий коэффициент тензочувствительности (более 10, в то время как самый высокий для металлов – для платины – 1,6) [6]. Коэффициенты тензочувствительности (*α*) и характеристики металл-фуллереновых плёнок приведены в таблице.

- Измерители температуры.

Термоэлектрические свойства металлов и металлов, содержащих фуллерены изучались с нашим участием в работах [2, 6–8]. Значение термоэдс покрытий Me-C_{60} сильно зависят от долевого отношения $n_{\text{Me}}/n_{\text{C}_{60}}$ и существенно отличаются от термоэдс чистых металлов. Например, значение термоэдс чистого титана при комнатной температуре в паре со свинцом равно $\alpha = -3$ мкВ/К. Плёнки из титана толщиной $d = 100$ нм имеют отрицательное значение $\alpha = -5,6$ мкВ/К. Внедрение молекул фуллерена в титан даже в небольших количествах, приводит к изменению знака и увеличению значения термоэдс. Зависимость термоэдс от долевого соотношения $n_{\text{Me}}/n_{\text{C}_{60}}$ для плёнок Ti-C_{60} приведены на рис. 1

Графики термоэдс имеют два участка. Участок с долевыми соотношениями от $n_{\text{Me}}/n_{\text{C}_{60}} = 860$ до $n_{\text{Me}}/n_{\text{C}_{60}} = 120$, на котором термоэдс плавно изменяется с изменением концентрации и участок с долевыми соотношениями менее $n_{\text{Me}}/n_{\text{C}_{60}} = 120$, где начинается более сильный рост.

- Поверхностный резонанс плазмонного поглощения (ПРПП).

Суть поверхностного резонанса плазмонного поглощения, открытого в 1980-е годы, заключается в возникновении резонанса между световыми волнами, направленными на поверхность раздела между металлом и диэлектриком, и поверхностными электронами, осциллирующими под действием света (плазмонами - волнами плотности электронов). Явление ПРПП нашло применение для лечения опухолей, для чего в злокачественное новообразование вводят плазмонные частицы, а затем облучают инфракрасным лучом лазера. Резонансное поглощение энергии ИК-луча наночастицами разогревает новообразование так, что раковые клетки погибают, при этом здоровая ткань остаётся неповрежденной [9]. В наших экспериментах исследовались островковые наноструктуры чистых металлов и композитов металлов и фуллеренов C_{60} . Для примера на рис. 2 представлены АСМ-изображения наноструктур Au и Au-C_{60} .

При исследовании спектров пропускания сверхтонких слоев Au-C_{60} , Ag-C_{60} , Cu-C_{60} и Sn-C_{60} в видимом и ближнем ИК диапазонах установлено, что спектральное положение и интенсивность полосы резонансного плазмонного поглощения зависят от параметров наноструктур, условий их получения и длительности хранения на воздухе [10, 11]. В наноструктурах Me-C_{60} проявление полос плазмонного резонанса наблюдается лишь при достижении пороговых значений поверхностной плотности металла. Полосы ПРПП для наноструктур Me-C_{60} смещены в коротковолновую область по сравнению со структурами чистого металла. Спектральное положение, форма и интенсивность полос ПРПП для металл-фуллереновых образцов зависят от долевого соотношения компонентов и поверхностной плотности материалов.

Оптические спектры сформированных на подложках оксидированного кремния в вакууме наноструктур Me-C_{60} с различными долевыми соотношениями компонентов и значениями поверхностной плотности материалов, характеризуются изменениями ширины и интенсивности полос ПРПП, спектрального положения максимума поглощения. На рис. 3 представлены зависимости спектрального положения максимумов полос плазмонного поглощения на спектрах образцов пленок чистого золота и пленочных композитов Au-C_{60} с разными значениями поверхностной плотности компонентов.

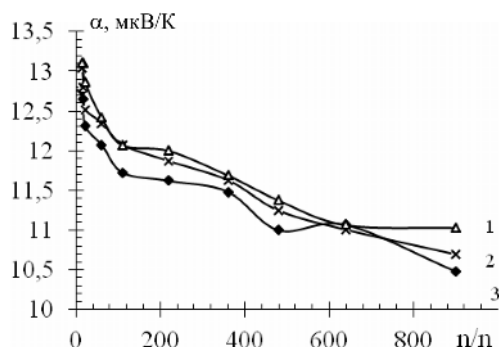


Рис. 1. Зависимость термоЭДС от долевого отношения Ti/C_{60} для разных толщин: 1 – $d = 150$ нм; 2 – $d = 110$ нм, 3 – $d = 86$ нм

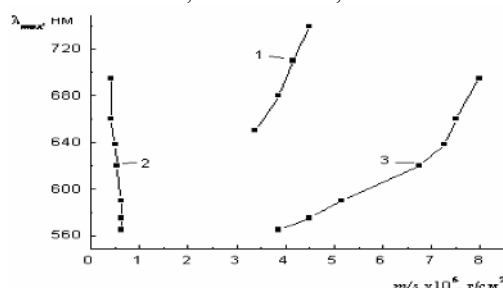
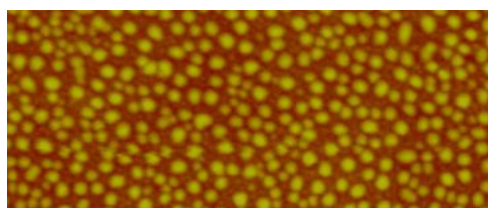
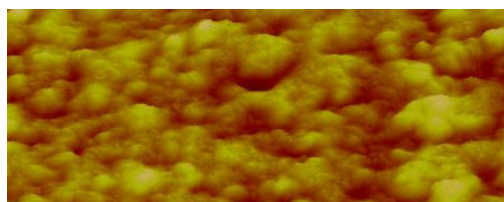


Рис. 3. Спектральное положение максимума полосы плазмонного поглощения Au (1) и Au – C_{60} (2, 3) для разных значений поверхностной плотности компонентов (толщина наноструктур Au – $\text{C}_{60} \sim 6$ нм)



а



б

Рис. 2. Пленочные структуры: а – островковая пленка Au, б – пленка Au- C_{60}

Различия в положении максимумов поглощения обусловлено изменениями размера островков, степени заполнения поверхности подложки, внутренних механических напряжений и условий на границах наночастиц металл-фуллерит. Варьирование толщины наноструктур может позволить и при одинаковых долевых соотношениях компонентов получать дополнительные возможности по управлению характеристиками полос резонансного плазмонного поглощения, что обеспечивает создание оптических устройств с разным диапазоном характеристик.

Коэффициент пропускания наноструктур $\text{Me}-\text{C}_{60}$ в коротковолновой области 300–550 нм с увеличением массовой доли металлических наночастиц уменьшается. Однако для некоторых долевых соотношений компонентов такая закономерность нарушается. Отклонения от монотонной зависимости уменьшения пропускания при увеличении массовой доли золота наблюдались нами не только в области сильной полосы поглощения фуллерита на длине волны ~ 340 нм, но и на длинах волн 400–500 нм, т.е. недалеко от полосы ПРПП. В коротковолновом диапазоне длин волн определяющее влияние на оптические спектры оказывает поглощение, обусловленное суммарным эффектом межзонных переходов у металлов и фуллерита. При прохождении электромагнитного излучения через наноструктуры разного состава может измениться вклад рассеяния. Нельзя исключить также и возможного влияния ряда более тонких факторов, связанных с особенностями взаимного расположения атомов и нанокластеров металлов и молекул C_{60} при формиро-

вании наноструктур Me-C_{60} , в том числе и образования ковалентных связей между атомами углерода и металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящим исследованием показана возможность контролируемо управлять свойствами функциональных систем на наноразмерном уровне. Уникальные электрофизические и трибологические характеристики пленочных структур открывают перспективы их использования в качестве активных элементов сенсоров. Тип металла, долевые соотношения металлического и фуллеренового компонентов, размер наночастиц позволяют в широких пределах изменять такие физические характеристики как тензочувствительность, коэффициент термоэдс, спектральное положение максимума резонансного плазмонного поглощения, ширину и интенсивность линий поглощения, которые в свою очередь способны откликаться на внешние условия.

Уникальность электрических, тензоэлектрических, термоэлектрических свойств металл-фуллереновых пленок, а также особенность проявления поверхностного резонансного плазмонного поглощения позволяют применять их структуры в качестве чувствительных элементов сенсоров нового поколения. Характерными свойствами таких сенсоров являются: чрезвычайная локальность (от единиц до десятков нм), малое время отклика (по крайней мере на порядок быстрее, чем у классических твердотельных датчиков), высочайшая чувствительность практически ко всем физическим, физико-химическим, химическим и биохимическим параметрам, низкое влияние на объект контроля своим присутствием, что очень важно для нанотехнологий и при изучении нанообъектов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Шпилевский, Э.М. Структура и физические свойства металл-фуллереновых тонких пленок / Э.М. Шпилевский. // Вакуумная наука и технология/ 2014. – Т.23, №1. С. 73–77.
2. Шпилевский, Э. М. Композиционные материалы на основе металлов и фуллеренов // Актуальные проблемы прочности: монография в 2 т. –Витебск : ВГТУ, 2018. – Т.2. – С. 428–454.
3. Shpilevsky, E. M. Containing carbon nanoparticles materials in hydrogen nergy./E. M.Shpilevsky, S. A.Zhdanok, D. V.Schur.//Hydrogen Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems – II. Dordrecht: Springer Sci., 2011. – P. 23–33.
4. Shpilevsky, E. M. Modification of materials by carbon nanoparticles / E. M.Shpilevsky, O. G. Penyazkov, S. A. Filatov [et. al.] // Solid State Phenomena Shweizarland, 2018.– V. 271. –P. 70–75.
5. Shpilevsky, E.M. Properties and some applications of fullerene - containing materials. /E.M. Shpilevsky, S.A. Filatov // Exploratory materials science research. –2022, – V.4, №1. – P. 37-49.
6. Шпилевский, Э.М. Термоэлектрические свойства металлфуллереновых пленок. / Э.М. Шпилевский, С.А. Филатов, А.Д. Замковец [и др.] // Сб. науч. Статей. Минск: ИТМО имени А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2021. – С. 317–324.
7. Shpilevsky E.M. Properties of metal-fullerene composites / E.M. Shpilevsky, S.A Filatov, G. Shilagardi [et.al.] // Solid State Phenomena. 2019. – Т. 288. – С. 124–129.
8. Shpilevsky E.M. Metal-fullerene materials for electronics./E.M. Shpilevsky, P. Tuvshintur, Zh. Davaasabuu // Nanoscience and Technology. 2019, № 10. – P.303–309.
9. Егоров В.И. Оптимизация параметров металл-диэлектрических наноструктур для сенсорных применений / В.И. Егоров, И.В. Звягин, Е.Д. Карпенко, Д.А. Клюкин, А.И. Сидоров // Науч.-техн. Вестн. информ. Технологий, механики оптики. 2014. Т. 92. № 14. –С. 69–73
10. Шпилевский, Э.М. Влияние поглощения на резонансные взаимодействия в металлофуллереновых наноконпозициях / Э.М. Шпилевский, А.Д. Замковец // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах // Сб. науч. Статей. Минск: ИТМО имени А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2021. – С. 309–316.
11. Dynich, R.A. Dependence of a surface plasmon resonance band on concentration of copper nanoparticles in transparent and carbon-bearing matrices / R.A. Dynich, A.D. Zamkovets, A.N. Ponyavina, E.M. Shpilevsky // Intern. Journ. of Nanoscience. – 2019. – V. 18, №. 3&4. – P. 1940029-(1–4).

РАЗРАБОТКА ФОТОРЕЗИСТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ СВЧ КОПЛАНАРНЫХ ЛИНИЙ

Е. И. Юртова, А. И. Бобров, Д. Е. Николичев

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23,
603022 Нижний Новгород, Россия,
e-mail: yurtova@unn.ru*

Исследован фотолитографический процесс формирования топологических элементов совместно с плазмохимическим травлением в рамках разработки УФ-отверждаемого материала, способного формировать копланарные линии строгой геометрии по thin film imaging (TFI) -технологии. Поиск материалов проводился на основе стандартных решений создания объектов микромасштаба. Негативные фоторезисты L-1 и ФН-16У обладают большей устойчивостью к воздействию плазмохимического травления в то время, как позитивный ФП-2550 показывает плохую воспроизводимость. Фоторезист SU-8 зарубежного производства выступал в качестве реперного материала при отработке методики формирования фоторезистивной маски для создания копланарных линий.

Ключевые слова: копланарные линии; фотолитография; фоторезист; полимерные материалы; плазмохимическое травление; растровая электронная микроскопия; СВЧ-техника.

DEVELOPMENT OF PHOTORESISTIVE MATERIAL FOR THE FORMATION TECHNOLOGY OF UHF COPLANAR LINES

E. I. Yurtova, A. I. Bobrov, D. E. Nikolichev

*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Gagarin av.23, 603022 Nizhny Novgorod, Russia
Corresponding author: E. I. Yurtova (yurtova@unn.ru)*

Photolithographic process of formation of topological elements in combination with inductively coupled plasma etching was studied within the framework of development of UV-solidifying material capable of forming coplanar lines of strict geometry by thin film imaging technology. The material search was based on standard decision for microscale object formation. Negative photoresists L-1 and FN-16U are more resistant to plasma chemical etching, but positive FP-2550 shows poor reproducibility. The foreign-made photoresist SU-8 served as a reference material for developing the technique of coplanar line formation.

Key words: photolithography; coplanar lines; photoresist; polymeric materials; inductively coupled plasma etching; scanning electron microscopy; UHF-technique.

ВВЕДЕНИЕ

Важную роль в развитии микроэлектроники играет техника, работающая в диапазоне сверхвысоких частот, для применения в телекоммуникационных и радиолокационных системах: в усилителях, фотодетекторах и модуляторах сигнала. Актуальной задачей является разработка устройств для высокоэффективной передачи радиосигнала с возможностью управления им. Одним из перспективных подходов для

формирования передающего устройства является создание копланарных линий, формируемых на поверхности полупроводниковой или диэлектрической подложки в виде полосковых электродов. Электромагнитная волна распространяется между центральным полоском, на который подается управляющее питание, и заземленными боковыми электродами.

Для того, чтобы сигнал распространялся вдоль токонесящего канала копланарной линии с минимальными потерями, необходимо соблюдать точную геометрию электродов при их формировании. Высокое аспектное соотношение сторон, гладкость, бездефектность стенок и их строгая вертикальность являются определяющими факторами эффективной работы радиочастотного волновода. В [1] продемонстрировано, что электроды шириной 8 мкм, толщиной 20 мкм и длиной до 5 см являются наиболее общим примером копланарной линии для микрочипов, формируемых на подложках из ниобата лития (LiNbO_3).

Стандартным решением создания копланарной линии является использование фотолитографической технологии с применением негативного толстопленочного фоторезиста на эпоксидной основе SU-8, разработанного американской компанией MicroChem (патент США № 4882245 1989 г. компания IBM). Факторами, усложняющими применение фоторезиста SU-8, являются высокие требования к уровню технологической культуры для его использования, а также наличие ограничений на поставку соответствующего материала на территорию Российской Федерации. Предложенный в [2] технологический подход перенесения изображения через тонкую пленку (Thin Film Imaging – TFI) способен нивелировать требовательность SU-8 к уровню организации фотолитографического процесса, а также увеличить пространственное разрешение получаемых с его помощью фоторезистивных масок. Кроме того, с использованием TFI-технологии формируются предпосылки для создания отечественного аналога SU-8. Таким образом, целью исследования является разработка отечественного фоторезистивного материала аналогичного по своим характеристикам SU-8 и подходящего для TFI - технологии. Основной задачей работы была отработка технологии формирования по фоторезисту (ФР) топологического рисунка маски с использованием TFI процесса и метода плазмохимического травления (ПХТ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Фоторезист SU-8 можно использовать в рамках стандартного фотолитографического процесса, включающего: 1) нанесение фоторезиста с помощью центрифугирования, 2) сушку, 3) экспонирование через фотошаблон, 4) температурную обработку после экспонирования, 5) проявление, 6) промывку, 7) дублирование. Однако для успешного осуществления указанного процесса требуется высокий уровень технологической культуры вследствие высокой требовательности SU-8 к уровню проведения перечисленных выше операций. TFI-технология позволяет снизить требования к материально-техническому обеспечению технологического участка, фоточувствительности фоторезиста, а также увеличить топологическое разрешение фоторезистивной маски. Соответствующий эффект достигается за счёт добавления к стандартному технологическому процессу трёх операций: 1) формирования поверх толстопленочного фоторезиста слоя алюминия, 2) выполнения процесса фотолитографии по слою алюминия, 3) формирования в толстоплёночном фоторезисте пробельных окон методом ПХТ через алюминиевую маску.

На рисунке 1 представлен схематичный вид TFI-технологии получения копланарной линии, которая должна характеризоваться высоким аспектным соотношением сторон, гладкостью и бездефектностью стенок и их строгой вертикальностью. До-

полнительный затравочный слой на подложке LiNbO_3 в нашей технологии формируется методом электронно-лучевого испарения последовательно Ti и затем Au .

Для отработки технологии были заданы топологические параметры тестового рисунка полосков, повторяющего шаблон геометрии электродов копланарной линии (КЛ). Так как полоски КЛ должны характеризоваться толщиной не менее 20 мкм для эффективного распространения сигнала на дистанцию до 5 см, то необходимая толщина слоя наносимого фоторезиста должна быть также не менее 20 мкм. Для экспрессного определения геометрических параметров полимерной пленки, форма элементов топологии фотошаблона была упрощена до одной ступени на поверхности подложки.

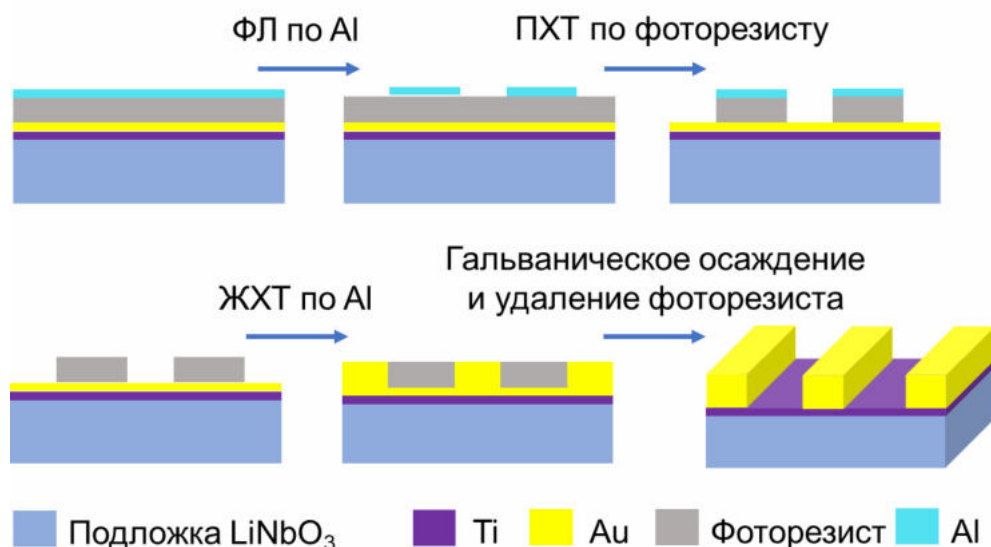


Рис. 1. Схематичный вид технологии получения копланарной линии:
ФЛ – фотолитография; ПХТ – плазмохимическое травление;
ЖХТ – жидкостное химическое травление

Топография полученных структур контролировалась с помощью оптической микроскопии. Определение качества поверхности полученных электродов и нахождение высоты формируемого фоторезистивного слоя производилось с использованием метода растровой электронной микроскопии (РЭМ).

За критерии оценки качества разрабатываемого материала принимались: тип протекающих под воздействием УФ-излучения химических реакций в фоторезисте, визуально определяемая шероховатость стенок и их вертикальность (аспектное отношение). Эти параметры в совокупности с численным значением высоты слоя ФР, определяли итоговое качество испытываемого материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РЭМ-изображения структур, предназначенных для испытания выборки доступных отечественных фоторезистивных материалов, приведены на рисунке 2. Из представленного рисунка видны очевидные различия в топографии сформированных фоторезистивных стенок. Позитивный фоторезист с маркировкой ФП-2550 в результате

испытаний показал худшую воспроизводимость технологии: нарушена целостность и вертикальность стенок, высота ступеньки не превышает 10 мкм.

При использовании негативных фоторезистов с маркировкой L-1 и ФН-16У получились удовлетворительные результаты: сформировались вертикальные стенки со средним значением толщины 18 мкм, но с развитой шероховатостью. Следует отметить, что фоторезист ФН-16У обладает наиболее близкими к зарубежному SU-8 физико-химическими свойствами.

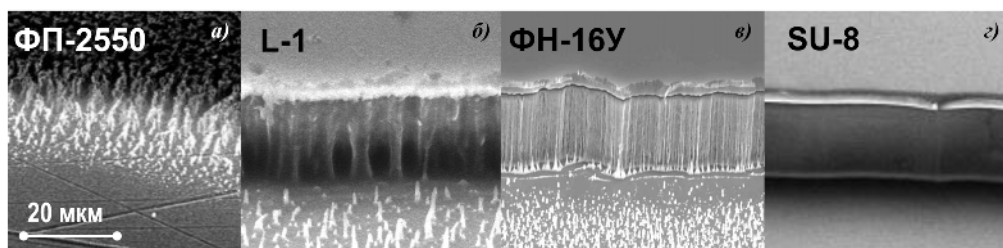


Рис. 2. Результат воспроизведения TFI-технологии с использованием отечественных фоторезистов маркировки: а – ФП-2550; б – L-1; в – ФН-16У; г – иностранного фоторезиста с маркировкой SU-8

Для получения более достоверного результата о качестве испытанных УФ-отверждаемых материалов при формировании топологического рисунка с высоким разрешением по TFI-технологии в следующих работах будет проведено численное определение шероховатости поверхности с использованием атомно-силовой микроскопии на поперечном срезе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных работ были исследованы 3 вида отечественных материалов смол для создания копланарных линий с высоким аспектным соотношением по технологии TFI. Два из них продемонстрировали удовлетворительное воспроизведение технологии: материал L-1 и ФН-16У. При этом ФН-16У показал результаты, аналогичные результатам, полученным с применением SU-8.

Благодаря проведенным исследованиям удалось заключить, что фоторезист для создания копланарных линий по TFI-технологии по типу фотохимических реакций должен быть негативным вследствие обладания лучшей стойкостью к воздействию плазмохимического травления. Этот вывод является одним из важных требований, предъявляемых к рецептуре разрабатываемого отечественного фоторезистивного материала.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FSWR-2022-0007.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Chen A., Murphy E.J. "Broadband optical modulators". Boca Raton: CRC Press, 2011
2. Vora K.D., Holland A.S., Ghantasala M.K., Mitchell A. "Patterning of SU-8 resist structures using CF₄". Proc. SPIE, Device and Process Technologies for MEMS, Microelectronics, and Photonics III, т. 5276, pp. 162-172, 2004

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ И РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТЫ В МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИИ И ЭФФЕКТЕ ХОЛЛА ТОНКИХ МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ ПЛЕНОК ПЕРМАЛЛОЯ

А. В. Ющик, Лю Динчэн, М. Г. Лукашевич

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь
e-mail: yuschick111alex@gmail.com*

В тонких магнитоупорядоченных пленках пермаллоя в виде диска Корбино, а также диска и прямоугольного параллелепипеда с токовыми и холловскими контактами изучены магниторезистивный эффект и эффект Холла при разных углах между направлением магнитного поля и плоскостью образца. Величина отрицательного магниторезистивного эффекта не зависит от геометрических размеров образца и величины холловской разности потенциалов, определяемой как наличием магнитного упорядочения, так и внешним магнитным полем. Показано, что в геометрии эффекта Холла петли гистерезиса магнитосопротивления закрыты, а уменьшение угла плоскость образца-магнитное поле приводит к открытию с большей величиной остаточного сопротивления, в то время как петли холловского сопротивления остаются закрытыми.

Ключевые слова: пермаллой; магнитосопротивление; эффект Холла; пленка; диск Корбино; прямоугольный параллелепипед; магнитное упорядочение.

GEOMETRICAL AND DIMENSIONAL EFFECTS IN THE MAGNETORESISTANCE AND HALL EFFECT OF THIN MAGNETICALLY ORDERED PERMALLOY FILMS

A. V. Yushchik, Liu Dingcheng, M. G. Lukashevich

*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. V. Yushchik (yuschick111alex@gmail.com)*

In thin magnetically ordered permalloy films in the form of a Corbino disc, as well as a disc and a rectangular parallelepiped with current and Hall contacts, the magnetoresistive effect and the Hall effect have been studied at different angles between the direction of the magnetic field and the sample plane. The magnitude of the negative magnetoresistive effect does not depend on the geometrical dimensions of the sample and the magnitude of the Hall potential difference, which is determined both by the presence of magnetic ordering and the external magnetic field. It is shown that in the geometry of the Hall effect the magnetoresistance hysteresis loops are closed, and the decrease of the sample-magnetic field direction angle leads to an opening with a larger magnitude of the residual resistance, while the Hall resistance loops remain closed.

Key words: permalloy; magnetoresistance; Hall effect; film; Corbino disc; rectangular parallelepiped; magnetic ordering.

ВВЕДЕНИЕ

Проявление геометрических и размерных эффектов в гальваномагнитных явлениях твердых тел достаточно полно и всестороннее исследовано в диамагнетиках с положительным знаком и лоренцевским магниторезистивным эффектом, обусловленным действием силы Лоренца на движущиеся носители заряда [1, 2]. В этом случае изменение отношения длины образца к ширине приводит к изменению компенсирующего действия поля Холла, которое линейно зависит от напряженности внешнего магнитного поля. Значительно меньше исследований этих эффектов для отрицательного [3,4] и положительного при прыжковом механизме переноса магнитосопротивления (МС) [5]. Если в случае лоренцевского МС продольный эффект равен нулю, то в данных случаях он лишь незначительно отличается от поперечного. Решение этой задачи значительно усложняется анизотропией сопротивления магнитоупорядоченной среды, зависимостью знака МС от ориентации протекающего тока и направления намагниченности, нелинейной зависимостью холловского напряжения от магнитного поля, зависимостью размагничивающего фактора образца от его формы и размеров, а также перестройкой доменной структуры при увеличении магнитного поля. Кроме того, если в диамагнитных токопленочных структурах вращение образца в магнитном поле вокруг линий тока приводит лишь к изменению отношения длины образца к его эффективной ширине, то в магнитоупорядоченной пленке в зависимости от типа магнитной анизотропии изменяется величина размагничивающего фактора, угол между протекающим током и направлением намагниченности, а также величина поля насыщения намагниченности. Ранее в [6] изучены магнитная микроструктура и особенности МС пермаллового диска Корбино, обусловленные перестройкой доменной структуры при его перемагничивании. Целью данной работы явилось изучение МС и эффекта Холла в пленках пермаллоя при изменении геометрических размеров образца от диска Корбино до обычного диска с токовыми и холловскими контактами и прямоугольного параллелепипеда и разных углах между плоскостью образца и направлением магнитного поля.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки пермаллоя ($\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$) с магнитным упорядочением были получены методом ионно-лучевого распыления мишени на ситалловую диэлектрическую подложку во внешнем магнитном поле с индукцией $B = 0,01$ Тл. Толщина пленок варьировались в пределах $d = (80\text{--}280)$ нм. Образцы в виде диска диаметром 5 мм и прямоугольного параллелепипеда с отношением длины к ширине 10:1 изготавливались методом фотолитографии и травления. Диск Корбино изготавливался нанесением точечного омического контакта в центре диска и протяженного по его периферической окружности легкоплавким припоем. На такой же диск и прямоугольный образец наносились по два точечных токовых и холловских контакта к которым припаивались медные проволочки. Для исследуемых пленок характерен металлический механизм переноса электронов и перпендикулярная магнитная анизотропия [6].

Магниторезистивный эффект и эффект Холла измерялись в режиме генератора тока при комнатной температуре и сканировании магнитного поля в двух направлениях до $B = 1,5$ Тл. Измерения проводились при разных углах между направлением магнитного поля и плоскостью образца. Погрешность измерения индукции магнитного поля и установки угла магнитное поле–плоскость образца не превышала 1,5 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, *а*, *б* и *в* показаны петли гистерезиса МС пермаллоевой пленки с толщиной $d = 140$ нм в виде диска Корбино (*а*), диска такого же диаметра с точечными токовыми и холловскими контактами (*б*), а также в виде прямоугольного параллелепипеда (*в*) с токовыми и холловскими контактами при комнатной температуре и разных углах φ между направлением магнитного поля и плоскостью образца.

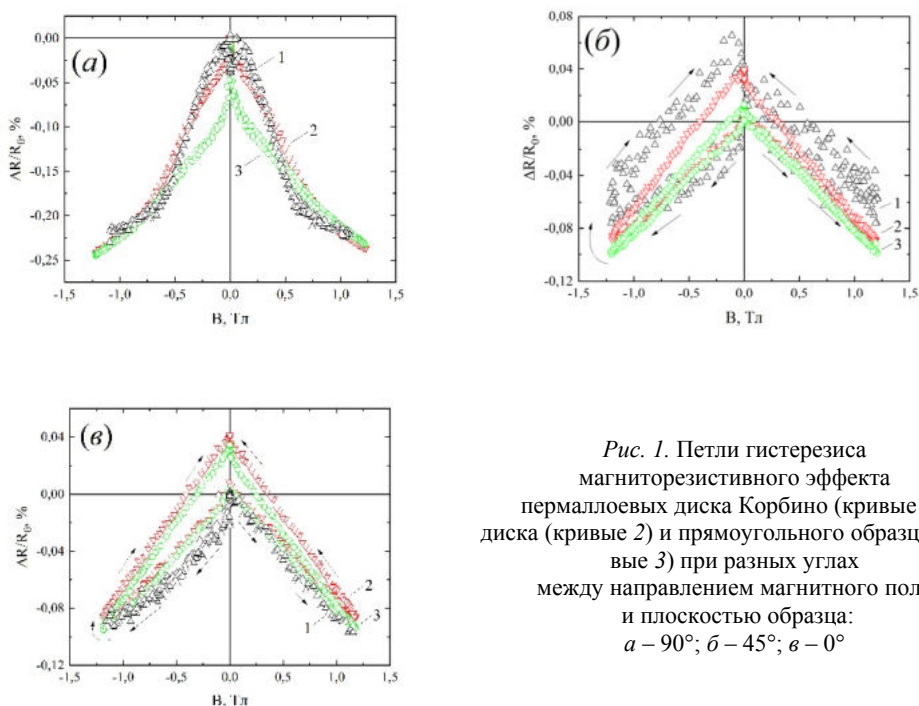


Рис. 1. Петли гистерезиса магниторезистивного эффекта пермалловых диска Корбино (кривые 1), диска (кривые 2) и прямоугольного образца (кривые 3) при разных углах между направлением магнитного поля и плоскостью образца:
а – 90° ; *б* – 45° ; *в* – 0°

Можно видеть, что независимо от геометрии образца магниторезистивный эффект отрицателен и наибольшая величина отрицательного МС (ОМС) наблюдается при взаимно перпендикулярной ориентации магнитное поле-плоскость образца. Так как для пленок характерна перпендикулярная магнитная анизотропия, то во всех образцах при $\varphi = 90^\circ$ линии тока перпендикулярны направлению намагниченности и в них до магнитного поля технического насыщения намагниченности доминирует анизотропное ОМС.

При $\varphi = 90^\circ$ в поле $B > 0,75$ Тл наблюдается отклонение магнитополевого зависимости от линейной и уменьшение величины ОМС, в то время как при $\varphi > 45^\circ$ она практически линейна. Уменьшение величины ОМС в поле $B > 0,75$ Тл вызывается достижением насыщения намагниченности и дополнительным вкладом положительной компоненты лоренцевского МС, величина которого в данной геометрии измерений максимальна [1].

Видно также, что в диске Корбино и диске с точечными контактами магнитолевые зависимости практически совпадают. В тоже время в прямоугольном параллеле-

пипеде до поля насыщения намагненности величина ОМС несколько больше, а в большем поле они также совпадают, что может быть связано с разным размагничивающим фактором диска и прямоугольного пераллепипеда. Уменьшение величины ОМС при уменьшении φ обусловлено переориентацией направлений линий тока в обоих дисках и направления их намагненности. При измерении МС в геометрии Холла все линии тока в дисках перпендикулярны намагненности, в то время как при $\varphi = 0^\circ$ перпендикулярной остается значительно меньше, что и приводит к уменьшению отрицательной компоненты анизотропного ОМС. Кроме того, уменьшение магнитного поля насыщения намагненности приводит к доминированию в области сильных полей линейной по полю маггонной компоненты ОМС [7].

Отметим также, что уменьшение φ приводит к трансформации практически закрытой (рис. 1, *а*) петли гистерезиса МС к открытой (рис. 1, *б, в*). При этом величина сопротивления образца при уменьшении поля от максимальной величины до нуля становится большей, что свидетельствует о существенно большей перестройке доменной структуры при пермагничивании пленки под углом к плоскости, что согласуется с наличием перпендикулярной магнитной анизотропией исследуемых пленок.

На рис. 2, *а–в*) показаны петли гистерезиса холловского сопротивления круглого (кривые 1) и прямоугольного (кривые 2) образцов при разных углах между направлением магнитного поля и плоскостью образца.

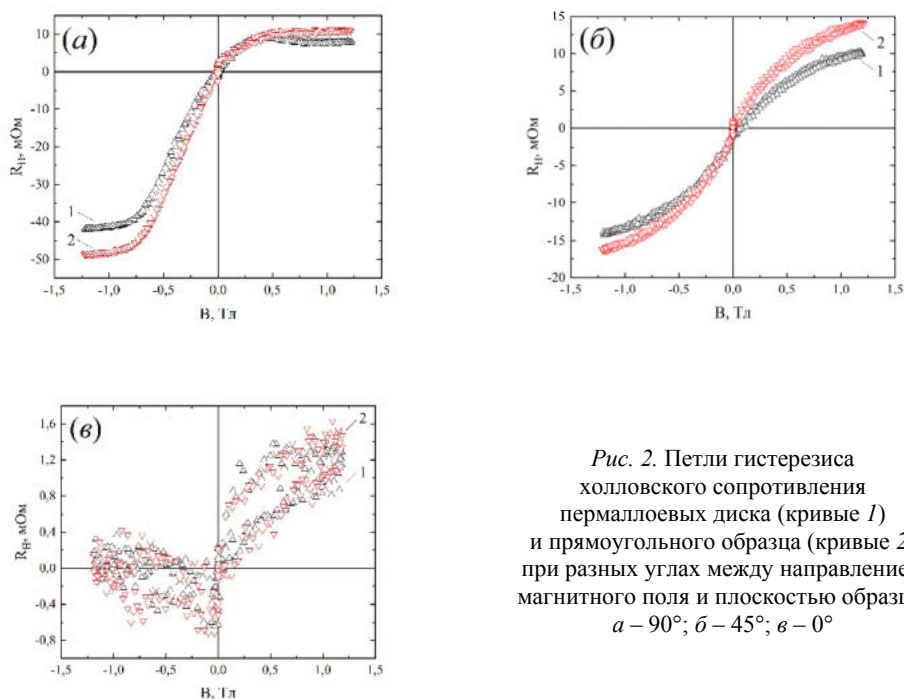


Рис. 2. Петли гистерезиса холловского сопротивления пермалловых диска (кривые 1) и прямоугольного образца (кривые 2) при разных углах между направлением магнитного поля и плоскостью образца: *а* – 90° ; *б* – 45° ; *в* – 0°

Независимо от φ они закрыты, а при $\varphi = 90^\circ$ холловское сопротивление показывает как минимум пятикратную асимметрию из-за анизотропии сопротивления магнитоупорядоченной среды при измерении в направлениях $B+$ и $B-$, а также доминирование экстраординарного и обычного эффекта Холла в поле до и после насыщения намагнитченности, величина которой при $\varphi = 90^\circ$ около 0,75 Тл и уменьшается до 10 мТл при $\varphi = 0^\circ$. Как и следовало ожидать, уменьшение нормальной составляющей магнитного поля к плоскости холловского образца приводит к уменьшению холловского сопротивления и при $\varphi = 45^\circ$ практически симметричной петле гистерезиса, а также сдвигу изменения наклона магнитопольевой зависимости в область слабых полей из-за изменения размагничивающего фактора образца. Отметим, что при измерении холловского сопротивления в геометрии планарного эффекта ($\varphi = 0^\circ$) измеряется не холловская разность потенциалов, а продольный магниторезистивный эффект между холловскими контактами, что вследствие анизотропии сопротивления магнитоупорядоченной среды, приводит к его разной величине при измерении в направлении $B+$ и $B-$ (рис. 2, в) и практически линейной зависимости в направлении $B+$. Асимметрия холловской разности потенциалов при измерении в направлении $B+$ и $B-$ не коррелирует с равной величиной магниторезистивного эффекта в этих направлениях, что может служить дополнительным подтверждением отсутствием влияния эффекта Холла на величину отрицательного магниторезистивного эффекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изменение геометрических размеров тонкопленочного магнитоупорядоченного образца пермаллоя от диска Корбино до диска и прямоугольного параллелепипеда и измерение магнитопольевых зависимостей магнитосопротивления и эффекта Холла при разных углах между направлением магнитного поля и плоскостью образца показывают, что как экстраординарный, так и обычный эффект Холла не влияют на величину отрицательного магниторезистивного эффекта. Показано, что в пленках с перпендикулярной магнитной анизотропией петли гистерезиса магниторезистивного эффекта во всех образцах при измерении в геометрии Холла являются закрытыми, а уменьшение угла поле–плоскость образца приводит к открытию петли с большим остаточным сопротивлением, в то время как петли гистерезиса холловского сопротивления остаются закрытыми.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Lippman, H. J. Der geometrieinflus auf den transversalen magnetischen widerstandseffekt bei rechteckförmigen halbleiterplatten / H. J. Lippman, F. Kurt // *Zs. Naturforsch.* – 1958. – Vol. 13 a, № 6. – P. 462–474.
2. Киреев, П. С. Физика полупроводников / П. С. Киреев. – М.: Высшая школа, 1975. – 583 с.
3. Полянская, Т. А. О влиянии формы образца и контактов на характер поведения отрицательного магнитосопротивления в области слабых магнитных полей / Т. А. Полянская, И. И. Сайдышев // *ФТП.* – 1975. – Т. 3, № 1. – С. 153–158.
4. McGuire, T. R. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys / T. R. McGuire, R. I. Potter // *IEEE Trans. on Magnetics.* – 1975. – Vol. 11, № 4. – P. 1018–1034.
5. Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, Ф. Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
6. Головчук, В.И. Магнитная микроструктура и магниторезистивный эффект в диске корбино с магнитным упорядочением / В.И. Головчук, М.Г. Лукашевич // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика.* – 2018. – № 3. – С. 46–53.
7. Electron-magnon scattering and magnetic resistivity in 3d ferromagnets / B.Raquet [et al.] // *Physical Review B.* – 2002. – Vol.66, №2. – P. 024433.

МОДУЛЯЦИЯ ФАКТОРА УСИЛЕНИЯ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ МАССИВОВ СТОЛБИКОВ ОКСИДА ЦИНКА С НАНЕСЕННЫМИ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ПОКРЫТИЯМИ ИЗ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА

К. О. Янушкевич¹, Е. Б. Чубенко¹, В. П. Бондаренко¹

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

Методами химического, электрохимического и фотохимического осаждения получены наноструктуры оксид цинка/серебро. Данные наноструктуры исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния. Полученные результаты демонстрируют различия морфологии серебряных частиц, в зависимости от метода осаждения. По спектрам комбинационного рассеяния, зарегистрированным для аналита родамин 6G, показано, что все сформированные наноструктуры обладают эффектом гигантского комбинационного рассеяния. Наибольший коэффициент усиления, достигающий $3,9 \cdot 10^7$, был получен при использовании электрохимического метода осаждения серебра.

Ключевые слова: оксид цинка; наночастицы; электрохимия; фотохимия; серебряное зеркало; ГКР.

SILVER COATED ZnO NANORODS: EFFECT OF SILVER DEPOSITION METHODS ON ENHANCED FACTOR

К. О. Yanushkevich¹, Е. В. Chubenko¹, V. P. Bondarenko¹

*Belarusian State University of Radioelectronics and Informatics, P. Brovki st. 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: K. O. Yanushkevich (k.yanushkevichh@bsuir.by)*

Ag/ZnO nanostructures were obtained by chemical, electrochemical and photochemical deposition methods. These nanostructures were characterized by SEM, XRD and Raman spectroscopy. The results demonstrate differences in the morphologies of silver particles depending on the deposition method. The results of the Raman spectroscopy of R6G showed, that all the formed nanostructures demonstrate the effect of Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). The best enhanced factor (EF) was exhibited for Ag/ZnO prepared by electrochemical method of silver deposition.

Key words: zinc oxide; silver nanoparticles; chemical mirror; photoreduction; electro-deposition; SERS.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка является прямозонным полупроводником с большой шириной запрещенной зоны в диапазоне 3,2–3,4 эВ и энергией связи экситонов около 30 мэВ, а получаемые на его основе наноматериалы ZnO могут быть сформированы в различных морфологиях, включая наносферы, нанопроволоки, наностолбики и наноиглы [1]. Кроме того, оксид цинка обладает рядом отличительных свойств, среди которых

биосовместимость, настраиваемые физические, электрические и оптоэлектрические свойства, химическая стабильность, супергидрофобность и фотокаталитический эффект самоочищения [2]. Такое обилие доступных морфологий наноструктур их свойств открывает пути для исследования оксида цинка в качестве подложек для формирования датчиков на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). В исследовании [3] ГКР-активные подложки на основе оксида цинка (ZnO) демонстрируют ряд спектральных полос при исследовании образцов крови человека, в то время как для подложек на основе благородных металлов, характерно сокращение данных полос при значительном усилении других. Однако, несмотря на все свои достоинства, оксид цинка характеризуется крайне низким коэффициентом усиления (порядка $10-10^3$), что является главным недостатком и становится основным препятствием в использовании полупроводникового ZnO в качестве подложки датчиков на основе эффекта ГКР. В настоящее время для увеличения эффективности комбинационного рассеяния на полупроводниковых наноструктурах ZnO применяются два подхода: легирование полупроводника для усиления эффекта переноса заряда [4] и формирование гетероструктур оксида цинка в комбинации с благородными металлами [3]. Совмещая отличительные свойства чистого оксида цинка с интенсивностью эффекта ГКР благородных металлов, возможно получение уникальных multifunctional сенсоров крайне высокой чувствительности [5].

Среди группы благородных металлов наиболее выгодно выделяется серебро (Ag), сочетающее в себе высокую интенсивность и относительно других металлов невысокую стоимость прекурсоров. Кроме того, длина возбуждения плазмонного резонанса находится в видимом диапазоне (от 300 до 1200 нм) [6]. Для синтеза гетероструктур ZnO/Ag могут использоваться методы физического и химического осаждения [7]. Среди химических методов выделяют химическое осаждение из водной фазы, фотохимическое и электрохимическое осаждение наночастиц металла. Данные подходы характеризуются меньшим количеством затрат как на подготовку, так и на реализацию самого процесса.

В рамках данной работы авторами проведено сравнение методов химического, фотохимического и электрохимического формирования массивов металлических частиц на поверхности наноструктурированного оксида цинка для увеличения коэффициента усиления гигантского комбинационного рассеяния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Массивы столбиков оксида цинка были сформированы электрохимически на подложках монокристаллического кремния марки ЭКЭС-0,01 (111) из водного раствора 0,05 М нитрата цинка ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) в двухэлектродном режиме при постоянной катодной плотности тока 0,5 мА/см² и времени осаждения 600 с, температуре ванны 80 °С и рН раствора равным 6,2.

Химическое формирование массива частиц серебра происходило с помощью классического метода «серебряного зеркала» в присутствии кристаллогидрата сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) в качестве восстановителя металла при комнатной температуре (25 °С). Основной раствор содержит 0,035 М нитрата серебра ($\text{Ag}(\text{NO}_3)$) растворенного в деионизованной воде, к которому добавлен 0,1 М гидроксид натрия 0,1 М (NaOH) – из раствора выпадают коричневые хлопья. К приготовленному раствору добавлено 0,3 М аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), что приводит к образованию комплекса гидроксила диаминсеребра – раствор обесцвечивается. Непосредственно перед

осаждением в приготовленный раствор добавляется 0,4 М сегнетовой соли, после чего в раствор сразу опускается подложка с оксидом цинка. По истечении 10 минут подложка извлекается из раствора и несколько раз последовательно промывается в деионизованной воде и растворе этанола. Процесс завершается высушиванием в вакуумном эксикаторе.

Фотохимическое формирование частиц серебра происходило из водного раствора 0,1 М AgNO_3 при комнатной температуре (25 °С). Фотостимулирование производилось источником УФ-излучения с максимумом излучения на длине волны 254 нм и мощностью 8 Вт. Подробно механизм описан в [8].

Электрохимический синтез частиц серебра происходил из водного раствора 10 мМ нитрата серебра, содержащего 10 мМ цитрата натрия и 0,1 М нитрата натрия в качестве поддерживающего электролита. Осаждение проводилось в стандартной двухэлектродной ячейке, при комнатной температуре в гальваностатическом режиме. Плотность тока составила 0,3 мА/см² при времени осаждения 50 с. В качестве рабочего электрода – кремниевая пластина с ранее осажденным оксидом цинка, встречный электрод – платиновая проволока. После образец промывался в деионизованной воде и высушивался в вакуумном эксикаторе.

Исследование структуры и морфологии полученных образцов проводилось с использованием методов сканирующей электронной спектроскопии на микроскопе Hitachi S-4800. Рентгеновские дифрактограммы были сняты на дифрактометре ДРОН-3М. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния использовался лазерный 3D-сканирующий рамановский спектрометр SOL Instruments Confotec NR500. Спектры регистрировались при возбуждении синим лазером с длиной волны 473 нм и мощностью падающего на образец излучения 1,82 мВт при комнатной температуре. В качестве модельного вещества использовался органический краситель родамин 6G (R6G) в концентрации 10⁻⁶ М.

Оценка эффективности усиления EF (Enhanced Factor) проводилась путем расчета коэффициента усиления по формуле:

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}}}{I_{\text{normal}}} \cdot \frac{C_{\text{normal}}}{C_{\text{SERS}}}, \quad (1)$$

где I_{SERS} и I_{normal} – интенсивности одного и того же пика для случаев ГКР-усиления и без усиления соответственно, C_{SERS} и C_{normal} – концентрации аналита соответственно для случая с усилением и без.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования морфологии полученных образцов приведены на рисунке 1. Базовый слой оксида цинка, в последующем используемый для формирования массива частиц металла различными методами, представляет собой массив конусообразных столбиков средним диаметром 150 нм (рис. 1, а).

В случае электрохимического осаждения (рис. 2, б), частицы серебра, представляющие собой сферические агломераты диаметром около 500 нм, расположенные внутри массива столбиков базового слоя. Результат фотохимического восстановления серебра представлен на рис. 2, в. Из изображения поверхности заметно, что кинетика осаждения такова, что восстановление частиц металла происходит единожды на грань столбика оксида цинка и лишь после заполнения некоторого количества граней, будет происходить уже повторное осаждение в той же области. Для образца,

сформированного химическим способом по реакции «серебряного зеркала» (рис. 2, *з*), на поверхности оксида цинка не наблюдается отдельных частиц серебра. Однако далее будет показано, что такие подложки обладают ГКР-эффектом, на том уровне, который невозможен без наличия частиц металла.

По данным рентгеновской дифрактометрии базовый слой состоит из кристаллического оксида цинка, так как набор полученных рефлексов на дифрактограмме по данным базы спектров рентгеновской дифракции JCPDS 36-1451 соответствует именно этому материалу (рис. 2).

Проведено исследование способности полученных образцов демонстрировать эффект ГКР, в ходе которого зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния для красителя R6G в концентрации 10^{-6} М на исследуемых образцах. Нормализованный результат представлен на рис. 3. Для сравнения эффективности проведен расчет коэффициента усиления, получаемого для каждого типа образца по формуле (1). Регистрация нормальной величины (без усиления) производилась для того же анализата, но в концентрации 0,2 М и на стеклянной подложке (предметное стекло).

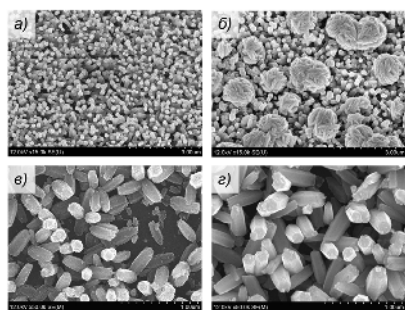


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности образцов:

а – базовый слой оксида цинка;
б – структура с осажденным слоем серебра, полученным электрохимически;
в – фотохимически;
г – химическим способом

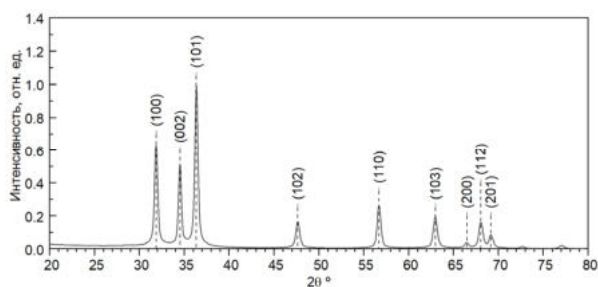


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма исходного массива столбиков оксида цинка на кремниевой подложке

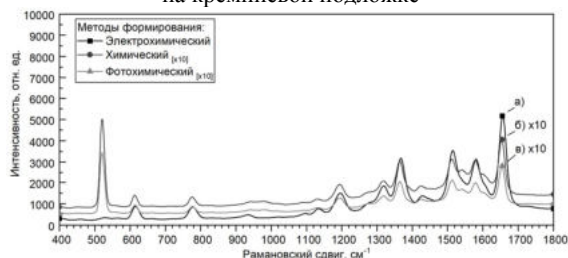


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния родамина для образцов с различными методами формирования слоя серебра: *а* – электрохимический; *б* – химический; *в* – фотохимический

Рассчитанные коэффициенты усиления для электрохимического, химического, фотохимического методов формирования частиц серебра составили соответственно $3,9 \cdot 10^7$, $6,3 \cdot 10^5$ и $2,1 \cdot 10^5$.

Показано, что при использовании некоторых приведенных стандартных режимов для каждого из метода, наиболее эффективным является метод электрохимического осаждения серебра. Этот метод наиболее подходящий для изготовления ГКР-активных подложек, с учетом низких затрат на подготовку оборудования и химических прекурсоров, необходимых для процесса (включает только неорганические

соли), кроме того, он полностью совместим с использованным технологическим процессом формирования массива столбиков оксида цинка.

В то же время, фотохимический и химический методы также являются эффективными методами для формирования ГКР-структур на поверхности столбиков оксида цинка, что позволяет достигать высоких показателей коэффициента усиления порядка 10^8 и 10^{11} [5, 9], однако для достижения этих показателей необходима продолжительная разработка режимов осаждения, включающая многофакторный эксперимент и часто формирование композитных структур. Фотохимический метод оказался примечателен тем, что позволяет формировать одиночные частицы металла на поверхности отдельных граней столбиков оксида цинка, при этом, даже учитывая очень малое количество металла, имеется относительно мощное усиление.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы ГКР-активные структуры на основе оксида цинка, декорированного частицами серебра. Наностолбики оксида цинка сформированы электрохимически на поверхности кремниевой пластины. Поверх нанесен слой частиц серебра, сформированный различными методами: химического, электрохимического, фотохимического осаждения. Исследование ГКР-активности проводилось в идентичных условиях в единый временной промежуток для унификации результатов исследования. Электрохимический метод формирования частиц серебра показал наибольшую эффективность: сформированные им структуры обладают коэффициентом усиления для красителя родамина равным $3,9 \cdot 10^7$, а химический и фотохимический методы – $6,3 \cdot 10^5$ и $2,1 \cdot 10^5$ соответственно.

Данная работа выполнена в рамках задания 2.19 ГПНИ Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications / J. Theerthagiri [et al.] // *Nanotechnology*. – 2019. – Vol. 30, №39. – P. 392001 (1–27).
2. Particle-on-Film Gap Plasmons on Antireflective ZnO Nanocone Arrays for Molecular-Level Surface-Enhanced Raman Scattering Sensors / Y. Lee [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – Vol. 7, №48. – P.26421–26429.
3. Fabrication of Semiconductor ZnO Nanostructures for Versatile SERS Application / L. Yang [et al.] // *Nanomaterials* (Basel, Switzerland). – 2017. – Vol. 7, №11. – P.398 (1–27).
4. Engineering metal oxide semiconductor nanostructures for enhanced charge transfer: fundamentals and emerging SERS applications / Samriti [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – Vol. 10, №1. – P.73–95.
5. Silver-decorated ZnO nanorods by photoreduction using a solution with and without previously formed Ag nanoparticles for SERS substrates / M.G. Soriano-Rosales [et al.] // *MRS Advances*. – 2023. – Vol. 8, №22. – P.1254–1260.
6. ZnO/Ag nanorods as a prominent SERS substrate contributed by synergistic charge transfer effect for simultaneous detection of oral antidiabetic drugs pioglitazone and phenformin / C. Liu [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2020. – Vol. 307. – P.127634 (1–26).
7. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods / S. Iravani [et al.] // *Research in Pharmaceutical Sciences*. – 2014. – Vol. 9, №6. – P.385–406.
8. Photochemical Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles-A Review / N. Jara [et al.] // *Molecules* (Basel, Switzerland). – 2021. – Vol. 26, №15. – P. 4585 (1–24).
9. Plasmonic Ag/ZnO Nanoscale Villi in Microstructure Fibers for Sensitive and Reusable Surface-Enhanced Raman Scattering Sensing / Z. Sun [et al.] // *ACS Applied Nano Materials*. – 2023. – Vol. 6, №1. – P.714–719.

ВОПРОСЫ ПРЕПОДАВАНИЯ И ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ. СОЦИАЛЬНО- ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

USING MULTIMEDIA TO EXPLAIN SEMICONDUCTOR PHYSICS TO STUDENTS

R. A. Ametov

*Nukus State Pedagogical Institute named after Ajiniyaz,
P. Seytov str., 230105, Nukus city, Republic of Uzbekista
Corresponding author: R. A. Ametov (ruslan.physic@mail.ru)*

This article is discusses the problems of teaching with multimedia in the explanation of semiconductor physics to the students of higher educational institutions. In the course of the research, analytical results were given taking into account specifics and components of semiconductor physics and peculiarities of students' interest, level of knowledge and views on science teaching

Key words: multimedia; higher education; multimedia technology; semiconductor physics; information communication; educational programmes.

INTRODUCTION

The semiconductor industry is becoming a significant factor influencing national economies and national strategic industries around the world. In the last 60-70 years, with the rapid development of semiconductor science and related fields and the updating of knowledge, this has caused major new and higher demands on semiconductor physics in higher education. When undergraduate semiconductor physics students are taught about the role of semiconductor devices in integrated circuit applications, it is clear that their knowledge is insufficient. The reason is that students can only understand it through imagination, without intuition, because the impact of the knowledge they receive on the audience is weak. Even in China, which is considered a developed country, X. Yidong, C. Wei and Y. Weiguojian have suggested that the traditional form of training can no longer meet the needs of China's semiconductor industry development [1]. In order to meet the need for talent in scientific and technical knowledge, innovative abilities and general quality in the new century, an educational reform of the physics of semiconductors and devices specialisation is underway.

Multimedia education refers to the rational use of modern educational tools in the educational process by selecting and designing education according to the educational objectives and characteristics of the educational objects as well as traditional educational tools, indicates the need to be connected and participate in the whole educational process.

Multimedia technology does the following: increases the informativeness of the lecture, increases the motivation and presentation of the lesson by using learning material in a

variety of forms, and allows the hard-to-understand information of the lecture to be returned.

It is necessary to teach students how to act in different information and communication technologies, to form a basic structure of the learning process, to use a pre-prepared multimedia training programme to implement the learning process with multimedia using modern computer technology. Multimedia learning demonstrates many advantages and features in this area, such as intuition, interaction, individuality, evaluation, extension, etc. [2].

It is known that most information is acquired through the senses of sight (~80%) and hearing (~15%). Multimedia learning helps these important senses to work simultaneously. Take intuition as an example: the intervention of information and communication technology significantly reduces the distance between students and textbooks. A comprehensive reform of learning media not only provides the opportunity and basis for optimising and reorganising learning content, but also guarantees the implementation of optimised and reorganised learning content.

RELEVANCE OF THE SUBJECT SEMICONDUCTOR PHYSICS

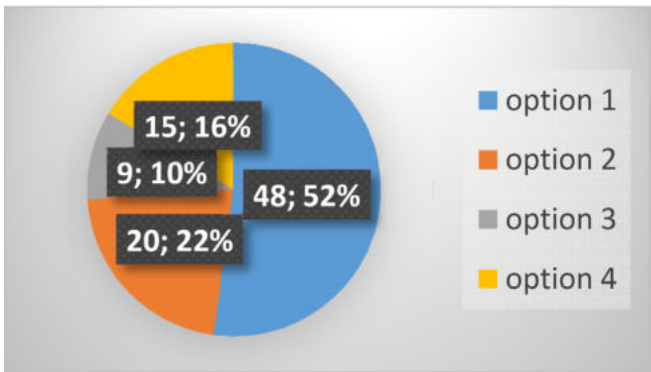


Fig. 1. Investigating learners' attitudes towards multimedia lessons

The study of the specific characteristics of semiconductor elements plays an important role in the research and development of new materials based on them [3].

The Physics of Semiconductors course not only helps improve students' theoretical knowledge, but also helps them understand the characteristics of suitable materials in theory. It also provides a clearer and deeper understanding of the use of

photovoltaic devices and microelectronic devices. Compared to photovoltaic technology, modern microelectronics technology is used in more fields.

Combining microelectronics with other sciences has become an important area of technological development. Therefore, it is necessary to teach semiconductor physics students using multimedia technology and to reform their learning process to meet the needs of interdisciplinary development.

Multimedia learning vividly reflects the internal structure of semiconductor materials and the movement of current carriers in them, which prevents teachers from telling long, abstract stories and using boring educational technology in their lessons. Multimedia learning can dynamically show the flow of signals in a circuit.

Multimedia technology allows a large number of graphs, images and words to be stored on the computer in advance, so using multimedia to teach this subject can significantly reduce the teacher's normal teaching time in the classroom. In this way, teachers can focus more effort and time on explaining basic knowledge and important analytical methods.

THE BENEFITS OF MULTIMEDIA TRAINING

It can be seen that the use of multimedia technology in teaching has incomparable advantages over traditional teaching methods in enhancing learning effectiveness, expanding the scope of information, combining audio-visual, graphic, textual and animated materials, stimulating students' emotions and reducing teachers' workload. In particular, it resolves the conflict between learning content and classroom hours. A survey of learners' attitudes towards multimedia lessons is presented in Figure 1.

A total of 92 students took part in the survey, of whom 10% (9 people) did not like it, 16% (15 people) were indifferent, 22% (20 people) liked it, and 52% (48 people) did not answer.

When designing and producing multimedia learning software, it is necessary to maintain a 'learner-centred and teacher-driven' design mode and try to use various interactive tools so that the multimedia learning programme complies with the Education Act and achieves good results.

ANALYTICAL RESULTS

In the future, our university will make more creative efforts in many ways. When studying the subject of Semiconductor Physics, we can stimulate students' enthusiasm as much as possible, use their free time to prepare appropriate teaching materials, and then explain them to students. It reflects the requirement to "encourage students' active participation, willingness to research, diligence in work, develop students' ability to gather and process information, acquire new knowledge, analyse and solve problems, communicate and collaborate".

The rapid development of various modern computer technologies and their application has led to improvements in the education system. The rapid development of multimedia technology and networking has had a great impact on teaching methods. Data from an analysis of the effects of using multimedia learning programmes are presented in Figure 2. Teachers should use multimedia flexibly according to the actual situation so that multimedia teaching can be a powerful weapon in reforming the curriculum of our higher education institutions.

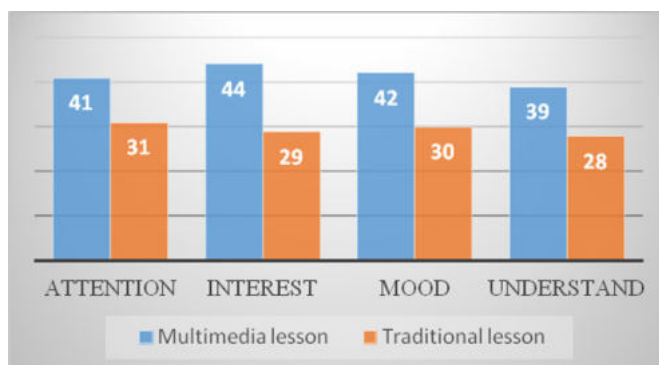


Fig. 2. Data analysis of the effects of using multimedia training programmes

CONCLUSION.

Combining the practice of teaching semiconductor physics and the state of semiconductor industry development, this article realises the real reform and innovation of semiconductor materials and devices together with multimedia technology. It is hoped that it can increase students' interest in learning, improve the quality of classroom teaching,

improve students' analytical ability and develop well-rounded talents with the ability of independent learning, scientific research and practical ability. There are still many issues to be discussed and explored in the application of multimedia technology in education. For example, how to understand the level of visibility of learning and the development of abstract thinking ability, to give way to teachers' creativity in new teaching methods, to combine the unique advantages of traditional teaching methods with multimedia technology, respectively all these require us to explore and discuss in depth.

REFERENCES

1. Yidong X., Wei C., Weiguojian Y., et al. Teaching Reform of Civil Engineering Materials Course Based on Project-Driven Pedagogy[J]. IOP Conference Series Earth and Environmental Science, 2018, 153.
2. Marchioro A. Recent Advances in Understanding Delayed Photoluminescence in Colloidal Semiconductor Nanocrystals[J]. CHIMIA International Journal for Chemistry, 2017, 71(1):13–17.
3. Аметов Р. А. Значение проверочных вопросов и задач в преподавании физики полупроводников студентам высшего образования. – 2022.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОГРАММИРУЕМЫХ ТАЙМЕРОВ-СЧЕТЧИКОВ В ДИСЦИПЛИНЕ «СХЕМОТЕХНИКА, ПРОГРАММИРОВАНИЕ МИКРОКОНТРОЛЛЕРОВ И АВТОМАТИЗАЦИЯ»

С. А. Абрамов, И. И. Азарко, И. А. Карпович, В. Б. Оджаев

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

В докладе рассматриваются вопросы применения встроенных программируемых таймеров-счетчиков для управления внешними нагрузками в рамках лекционного курса и лабораторного практикума дисциплины «Схемотехника, программирование микроконтроллеров и автоматизация» для специальности «Компьютерная физика».

Ключевые слова: схемотехника; программирование микроконтроллеров; автоматизация.

USING PROGRAMMABLE TIMERS-COUNTERS IN DISCIPLINE "CIRCUIT DESIGN, MICROCONTROLLER PROGRAMMING AND AUTOMATION"

S. A. Abramov, I. I. Azarko, I. A. Karpovich, V. B. Odzaev

*Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: I. A. Karpovich (karpovich@bsu.by)*

The report discusses the use of a built-in programmable timer-counters to control external loads within the framework of a lecture course and laboratory workshop in the discipline "Circuit design, microcontroller programming and automation" for the specialty "Computer Physics".

Key words: circuit design; microcontroller programming; automation.

ВВЕДЕНИЕ

Проникновение микроконтроллерных систем во все сферы жизнедеятельности людей вызывает необходимость подготовки высококвалифицированных специалистов, способных разрабатывать и программировать микроконтроллерные системы и интеллектуальные датчики для приложений в области нанотехнологий, например при реализации измерительных и управляющих систем для регулирования и поддержания заданных параметров. В работе рассматриваются вопросы содержания материала раздела «Таймеры-счетчики» лекционного курса и лабораторного практикума «Программирование микроконтроллеров» [1], разработанных для специальности 1-31 04 08 Компьютерная физика.

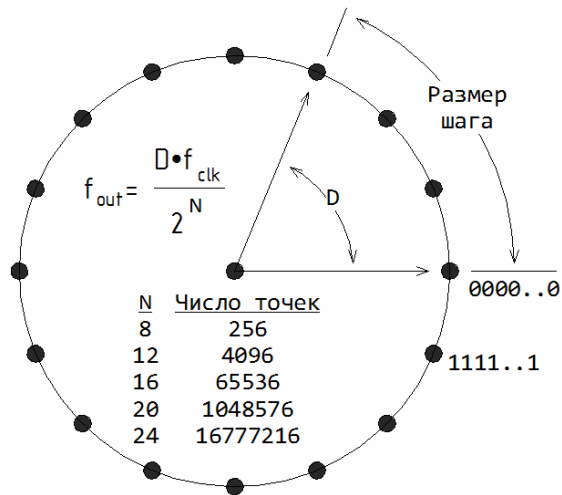
МЕТОДИКА ПРИМЕНЕНИЯ ВСТРОЕННЫХ ПРОГРАММИРУЕМЫХ ТАЙМЕРОВ-СЧЕТЧИКОВ

Учебный материал излагается по модульному принципу, позволяющему использовать последние достижения в области электроники, программного обеспечения и учитывать сферы применения микроконтроллеров в современном оборудовании.

Зачастую, при создании программного кода для управления внешними нагрузками, такими как бесколлекторные двигатели, использование встроенных в микроконтроллер таймеров-счетчиков является достаточно сложной задачей для начинающих программистов. Например, при реализации режимов цифровых методов генерации синусоидальных сигналов (DDS-сигналов), которые используются при создании генераторов и устройств частотных приводов для управления электродвигателями большой мощности, работающих от источников постоянного либо переменного тока.

Существует достаточно много библиотек сторонних разработчиков для работы с встроенными таймерами-счетчиками микроконтроллеров семейства архитектуры AVR. Это позволяет обучающимся реализовывать в программном коде функции длительных временных задержек для управления процессами технологического оборудования, реализации управления внешними нагрузками при помощи режимов широтно-импульсной модуляции (ШИМ) и обработки нажатия клавиш (клавиатур). В данном случае очень удобно использовать таймеры в качестве настраиваемых источников тактирующего сигнала.

Однако в литературе мало описаны принципы настройки и использования таймеров для работы с бесколлекторными двигателями. Известный метод прямого синтеза



Метод выборки амплитуды синусоидального сигнала из табличных значений.

Составлено по: [3]

многочастотного сигнала на основе одной опорной частоты, так называемый метод Direct Digital Synthesis (DDS) [2].

Теоретические исследования в этой области показывают [3,4], что наиболее корректным методом формирования синусоидальных сигналов является табличные способы выборки амплитуды синуса с помощью так называемого «фазового колеса» или фазового аккумулятора. Данный метод представлен на рисунке.

Разрядностью аккумулятора фазы (N) определяется общее число возможных значений фазы, что в свою очередь обуславливает разрешение сетки частот синтезатора DDS.

Для 28-разрядного аккумулятора фазы при $M = 0000\dots0001$ аккумулятор будет переполняться после 228 циклов (тактовых импульсов). При $M = 0111\dots1111$ аккумулятор фазы будет переполняться всего за 2 цикла (это минимальное число циклов, удовлетворяющее критерию Найквиста). Эти соотношения описываются следующей простой формулой:

$$f_{\text{out}} = (D * f_{\text{clk}})/2^N, \quad (1)$$

где f_{out} – частота выходного сигнала DDS; D – двоичное число, определяющее частоту сигнала; f_{clk} – частота сигнала тактирования.

При изменении значения D частота на выходе синтезатора меняется сразу, и при этом сигнал не имеет разрывов. Здесь отсутствует переходный процесс захвата частоты, присущий генераторам с петлёй.

Важным параметрами DDS является разрешающая способность по частоте:

$$\Delta f = f_{\text{clk}}/2^N. \quad (2)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные преимущества метода DDS:

- цифровое управление частотой и фазой выходного сигнала;
- очень высокое разрешение по частоте и фазе;
- экстремально быстрый переход на другую частоту (или фазу), перестройка по частоте без разрыва фазы, без выбросов и других аномалий, связанных с временем установления;

- цифровой интерфейс легко позволяет реализовать микроконтроллерное управление.

С процессом дискретизации и цифро-аналогового преобразования, который имеет место в DDS, связаны и некоторые ограничения:

- максимальная выходная частота не может быть выше половины тактовой (на практике она еще меньше);
- спектральная чистота выходного сигнала DDS сильно зависит от качества ЦАП;
- потребляемая DDS мощность практически прямо пропорциональна тактовой частоте и может достигать сотен милливатт.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Карпович И.А. Основы схемотехники и программирования микроконтроллеров: учебная программа УВО по учебной дисциплине для специальности 1-31 04 08 Компьютерная физика. № УД-10854/уч. <https://elib.bsu.by/handle/123456789/284567>.
2. <https://microsin.net/programming/dsp/mt-085-fundamentals-of-direct-digital-synthesis.html>
3. <http://www.labfor.ru/guidance/fpga-dsp/dds>
4. <https://kit-e.ru/vsyo-o-sintezatorah-dds>

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОНИКИ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ

Н. Н. Ворсин¹, А. А. Гладышчук², Т. Л. Кушнер³,
Н. П. Тарасюк³, С. В. Чугунов³

¹⁾ Брестский государственный технический университет, ул. Московская, 267,
224017 Брест, Беларусь, e-mail: vorsin@gmail.com

²⁾ Брестский государственный технический университет, ул. Московская, 267,
224017 Брест, Беларусь, e-mail: gaa.phys@tut.by

³⁾ Брестский государственный технический университет, ул. Московская, 267,
224017 Брест, Беларусь, e-mail: phys@bstu.by

В течение многих лет в учреждении образования «Брестский государственный технический университет» ведется подготовка инженеров по специальности «Промышленная электроника». В последние два года набор студентов осуществляется на специальность «Электронные системы и технологии». В статье представлена информация об использовании некоторых результатов научно-исследовательских работ в учебном процессе.

Ключевые слова: моделирование; элементы электроники; учебный процесс.

USING THE RESULTS OF MODELING SOME ELEMENTS OF ELECTRONICS IN THE EDUCATIONAL PROCESS

N. N. Vorsin, A. A. Gladyschuk, T. L. Kushner, N. P. Tarasiuk, S. V. Chugunov

Brest State Technical University, Moskovskaja str. 267, 224017 Brest, Belarus

Corresponding author: T. L. Kushner (phys@bstu.by)

For many years Brest State Technical University has been training engineers in the specialty «Industrial Electronics». In the last two years, students have been enrolled in the specialty «Electronic Systems and Technologies». The article provides information about using of some results of scientific research in the educational process.

Key words: modeling; electronic elements; educational process.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач, стоящих перед техническими университетами, является формирование контингента инженеров, способных создавать и развивать высокотехнологичную экономику. Необходимым условием решения этой задачи является инновационность образования. Под этим термином следует понимать формирование специалиста, способного осуществлять инженерную деятельность новейшими, актуальными в настоящее время методами и средствами. Современность образования обеспечивается, в том числе, использованием результатов научных исследований в учебном процессе, привлечением студентов к научно-исследовательской работе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Физика по-прежнему сохраняет роль фундамента естествознания, определяя стиль и уровень научного мышления человечества. Именно физика наиболее полно

выражает способность человеческого разума к анализу сложных ситуаций, введению языка для их описания, выявлению фундаментальных качественных и количественных аспектов и доведению уровня понимания до возможности предсказания, характера и результатов развития во времени. В процессе изучения физики происходит формирование научного типа мышления, которое является универсальным, обеспечивает объективность результатов в любой деятельности. Кроме дисциплины «Физика» на одноименной кафедре учреждения образования «Брестский государственный технический университет» преподаются и другие закрепленные за ней дисциплины. Так для студентов специальности «Промышленная электроника» был организован учебный процесс по дисциплине «Физические основы электронной техники». В дальнейшем в связи с изменением учебных планов указанная дисциплина была исключена, однако, появилась другая – «Физические основы промышленной электроники». В последние два года набор студентов осуществляется на специальность «Электронные системы и технологии», для которой в учебных планах предусмотрена дисциплина «Физико-химические основы микро- и нанoeлектроники».

Как на стадии образования по общеобразовательной дисциплине «Физика», так и при обучении общепрофессиональным дисциплинам преподаватели стараются закладывать в знания учащихся результаты научно-исследовательской деятельности в контексте изучаемых тем. Несомненно, в этом случае полезным является собственный опыт преподавателей в проведении научных работ, что позволяет при чтении лекций, например, рассматривать некоторые важные результаты исследований и перспективы их применения [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В парадигме системы высшего образования Республики Беларусь научно-исследовательская работа является неотъемлемой частью деятельности преподавателя. В настоящее время на кафедре физики ведутся научные исследования в рамках ГПНИ «Фотоника и оптоэлектроника для инноваций». Кафедра сотрудничает с государственным научным учреждением «Институт физики имени Б.И.Степанова Национальной академии наук Беларуси» при выполнении задания «Разработка и исследование технологий роста нитридных гетероструктур, технологий изготовления компонентов и устройств опто-, СВЧ- и силовой электроники на основе полупроводниковых материалов и структур». Темой исследований преподавателей кафедры является «Моделирование физических процессов в $p-i-n$ и Шоттки диодах и транзисторах на основе гетероструктур AlGaIn». В ходе выполнения работ используются различные программные продукты [2]. К проведению исследований привлекаются студенты [3, 4].

Очевидно, что кроме использования результатов научных исследований в учебном процессе необходимым атрибутом развития образования в области технических дисциплин является постоянное обновление лабораторного практикума. С целью оснащения лабораторий, в которых проходили занятия по дисциплине «Физические основы промышленной электроники», закупалось как готовое оборудование традиционных производителей, так и разрабатывалось собственное [5]. Базовым компонентом имеющихся лабораторных работ является реализация и исследование физических явлений. Введение новой дисциплины «Физико-химические основы микро- и нанoeлектроники» потребует существенной модернизации лабораторного практикума.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При реализации программы высшего образования по дисциплине «Физико-химические основы микро- и наноэлектроники» важным аспектом является внедрение результатов научных исследований в учебный процесс. Так на лекционных занятиях студенты имеют возможность познакомиться с некоторыми итогами научно-исследовательских работ, выполняемых на кафедре физики. Отмечается, что применение моделирования на этапе подготовки опытных образцов, элементной базы электроники, является эффективным. Моделирование и оптимизация играют существенную роль в технологии при создании новых материалов, гетероструктур, электронных устройств на их основе.

Преподавателями кафедры разработаны: модель $p-i-n$ -фотодиода на основе $Al_xGa_{x-1}N$, включая его ВАХ, спектральную чувствительность принимаемого излучения и коэффициента поглощения как функции доли алюминия и толщины обедненного слоя [6, 7]; модель гетеропереходного полевого транзистора на основе $Al_xGa_{x-1}N$, включая его ВАХ и другие параметры [8]. Полученные результаты научных исследований внедрены в учебный процесс, что способствует повышению качества подготовки специалистов в области электроники.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Photoelectric Properties of the In/CuIn₃Se₅ and In/CuGa₃Se₅ Structures / I.V. Bodnar [et al.] // Journal of Appl. Spectroscopy. – 2002. – Vol. 69. – P. 602–605
2. Чугунов, С.В. Современные программные продукты в учебной и исследовательской деятельности студентов / С.В. Чугунов, А.С. Чугунов, Э.В. Чугунова // Физика в учреждениях общего среднего и высшего образования: традиции и инновации: матер. Республ. науч.-метод. конф., Брест 14–15 октября 2021 г. / редкол.: Т.Л. Кушнер (отв. ред.) [и др.]. – Брест: БрГТУ, 2021. – С. 165–168.
3. Чугунов, С.В. Моделирование распределения концентрации носителей в НЕМТ-транзисторах на основе GaN / С.В. Чугунов, А.С. Чугунов // Актуальные вопросы физики и техники: матер. VIII республ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 25 апр. 2019 г. / редкол.: Д.Л. Коваленко (гл. ред.) [и др.]. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2019. – С. 151–153.
4. Тарасюк, Н.П. Применение метода матриц переноса для расчетов многослойных волноводных структур / Н.П. Тарасюк, Е.Н. Тарасюк, В.А. Кузуб // Современные проблемы математики и вычислительной техники : матер. XIII Республ. науч. конф. молодых ученых и студентов, Брест, 23–24 ноября 2023 г. / редкол.: В.А. Головки (гл. ред.) [и др.]. – Брест: БрГТУ, 2023. – С. 192–194.
5. Величко, Л.А. Принципы построения аппаратуры для учебных лабораторных опытов физического практикума / Л.А. Величко, Н.Н. Ворсин, Т.Л. Кушнер // Высшее техническое образование: проблемы и пути развития : материалы VIII Междунар. науч.-методич. конф., Минск, 17–18 ноября 2016 г. : в 2 ч. / редкол.: Е.Н. Живицкая (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2016. – Ч. 1. – С. 60–62.
6. Моделирование и разработка AlGaIn $p-i-n$ фотодиодов / Н.Н. Ворсин [и др.] // Вестник БрГУ имени А.С. Пушкина. – 2020. – № 5 (107): Физика, математика, информатика. – С. 5–14.
7. Modeling AlGaIn $p-i-n$ photodiodes / N. Vorsin [et al.] // Доклады БГУИР. – 2021. – Т. 19, № 8. – С. 50–57.
8. Моделирование и разработка AlGaIn гетеропереходного полевого транзистора / Н.Н. Ворсин [и др.] // Вестник БрГТУ. – 2023. – № 1 (130). – С. 76–82.

ПРИНЦИПЫ ФРАГМЕНТАРНОГО ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ

О. Г. Жевняк

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь
e-mail: zhevnyakog@mail.ru*

В настоящей работе кратко проанализированы причины ухудшения уровня овладения физикой современных абитуриентов. Показано влияние на это новых высокотехнологичных систем получения информации, которые приводят к формированию у абитуриентов фрагментарных, не связанных знаний. Изложены принципы фрагментарного обучения физике, позволяющие эффективно использовать имеющиеся у современных студентов навыки. К ним относятся принципы дифференцирования материала, аналитического структурирования, философско-диалектический, схематичной фрагментарности и синтетического структурирования

Ключевые слова: обучение физике; принципы обучения; философско-диалектический принцип.

PRINCIPLES OF FRAGMENTED TEACHING OF PHYSICS

O. G. Zhevnyak

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: O. G. Zhevnyak (zhevnyakog@mail.ru)*

In present work the reasons of the deterioration of physics knowing among modern applicants are analyzed. The influence of new high-tech systems for obtaining information on that is shown. They lead to the formation of fragmented unrelated knowledge. The principles of fragmented teaching of physics are outlined which make it possible to effectively use the skills that modern students have. These are the principle of material differentiation, the principle of analytical structuring, the philosophical-dialectical principle, the principle of schematic fragmentation, the principle of synthetic structuring.

Key words: physics teaching; teaching principles; the philosophical-dialectical principle.

ПРОБЛЕМА

Для современных вузовских преподавателей физики, особенно имеющих солидный стаж ее преподавания, совершенно очевидно, что сегодняшнее поколение абитуриентов и младших студентов имеет не просто самый низкий уровень знаний и умений в области физики, но и демонстрирует самые слабые способности к ее обучению. Они владеют отрывочными знаниями по физике, в большинстве своем не связанные в цельную картину. Они почти не имеют навыков применять эти отрывочные знания для решения задач. Они крайне слабо знакомы с философско-логическими приемами анализа и сравнения данных и явлений. Они совершенно не усидчивы и не приучены к проведению более-менее длительных математических вычислений. И все это усугубляется исчезновением в современном обществе ценности получения глубоких знаний по физике.

Данная ситуация обусловлена не снижением интеллектуального уровня абитуриентов и их умственных способностей, и даже не ухудшением качества преподавания

физики в школе – она обусловлена, в основной своей массе, той системой получения информации, в которой современные абитуриенты воспитывались с самого раннего своего детства. Главный источник получения информации для них был Интернет, выход в который обеспечивался с помощью смартфона, реже ноутбука. При этом львиная доля сайтов и аккаунтов, посещаемых ими, были связаны с социальными сетями, Youtube, Инстаграм, Вконтакте, Одноклассники и т. п. Информация, на которой они выросли, была ориентирована на разнообразие, оригинальность и развлечение. В то же время логичность, научность, обоснованность – редко в каких случаях были среди главных принципов построения этой впитываемой ими информации. Главная ее особенность заключается в фрагментарности и обособленности. Единица впитываемой ими информации – это страница, отображаемая экраном смартфона (ноутбука). Изображаемое на одной странице должно быть образно, лаконично и закончено. Чаще всего выводится картинка-рисунок, под ней даются краткая схема-выражение, объясняющая (поясняющая) рисунок и одно-два предложения, комментирующее передаваемую информацию. Именно в таком виде современное поколение школьников и привыкло получать и обрабатывать информацию. Т. е. процесс образования идет быстро, путем просмотра больших кусков информации, которые не систематизированы, не связаны, подчас нелогичны, с обязательным образно-художественным осмыслением чередующихся рисунков. Старые традиционные схемы получения информации, на которых выросли мы, современные преподаватели физики, т. е. долгое, усидчивое чтение книг и просмотр образовательных и научно-популярных телепередач, не просто не распространены – они уже исключены: нынешние школьники на 99 % книг не читают и телевизор не смотрят.

Но хорошо известно, что мозг человека имеет левое полушарие, отвечающее за рационально-математическое мышление, и правое, отвечающее за художественно-образное восприятие мира. Совершенно очевидно, что у современных школьников не натренировано левое полушарие, откуда и идут все проблемы с обучением физике.

Итак, вузовские преподаватели практически не в состоянии сегодня повлиять на уровень подготовки приходящих в вузы на физические специальности студентов. Они полностью сформированы новейшими тенденциями развития средств информации, и изменить ситуацию в этой сфере мы не в состоянии. Наши студенты другими уже не будут – поэтому именно мы, вузовские преподаватели, должны перестраивать наши методы преподавания под умения и навыки подрастающего поколения, чтобы иметь возможность дать им соответствующие знания по дисциплинам физики.

ПРИНЦИПЫ РЕШЕНИЯ

В настоящей работе нами предлагаются пять следующих принципов фрагментарного обучения физике. Они соотносятся с тем, что нынешние школьники только фрагментарным образом и способны воспринимать информацию.

- *Принцип дифференцирования материала.* В соответствии с этим принципом материал дисциплины следует разбить на три части в соответствии с известной традиционной схемой оценивания: минимальный уровень знаний (удовлетворительно), средний уровень знаний (хорошо) и высокий уровень знаний (отлично). Аудиторно излагаться должен объем материала, соответствующий среднему уровню. При этом при изложении должен выделяться минимально-необходимый уровень знаний, а высокий уровень в виде сообщения тем, заданий, рефератов переноситься в режим самостоятельной работы.

• *Принцип аналитического структурирования.* Данный принцип предполагает разбиение материала на вопросы и темы, которые будут в полном объеме изложены в течение одной лекции (занятия) — не более двух вопросов на лекцию. Разбиение вопроса на два занятия недопустимо. При этом каждый вопрос должен быть максимально самостоятелен (очень мало зависеть от предыдущих).

• *Философско-диалектический принцип.* В соответствии с ним изложение каждого вопроса должно рассматриваться в виде тройственной конструкции: ПРИЧИНА → ЯВЛЕНИЕ (условия, параметры, свойства) ⇒ РЕЗУЛЬТАТ. При этом обязательно разъяснение (пояснение) действия данной конструкции на очевидных и простых практических примерах.

• *Принцип схематичной фрагментарности.* Каждая разъясняемая сущность (причина, явление, физические параметры, результаты) должна поясняться несложным рисунком, не содержащим много элементов, набором связанных с рисунком и поясняющих его физических параметров (величин), а также одной-тремя, желательно не более простых формул, объединяющих приведенные физические параметры.

• *Принцип синтетического структурирования.* Этот принцип – фактически антитеза фрагментарности. Он требует после окончания рассмотрения большой темы представить все изученные вопросы-фрагменты этой темы как взаимодополняющие единую цельность, как связанные друг с другом общим законом (закономерностями).

Все данные принципы, казалось бы, очень хорошо вписываются в традиции использования электронных презентаций лекций. Однако в большинстве случаев они нежелательны, так как фрагментарное обучение и базируется на том, чтобы выделять и акцентировать внимание обучающихся на том или ином параметре, явлении, причине, подчёркивать их роль и значимость и т. п. При использовании мела и доски это сделать проще и продуктивнее, чем при электронной презентации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе изложены основные принципы фрагментарного обучения физике. Имеющийся у автора опыт преподавания дисциплин общефизического цикла показывает его эффективность по сравнению с традиционным преподаванием физики.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА ПОЛУПРОВОДНИКАМИ

**Е. К. Дорожок, Н. М. Лапчук, А. А. Руженко,
Т. С. Харитонович, М. Ю. Лапчук**

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь
e-mail: Lapchukn@gmail.com*

Представлена разработка лабораторного измерительного комплекса для изучения процессов поглощения света полупроводниковыми материалами, используя принцип работы основных фотоприемников – фоторезисторов и фотодиодов. Рассмотренные в данной работе результаты исследований позволяют решить проблему миниатюризации лабораторного оборудования, используемого в лабораторном практикуме для

студентов начальных курсов обучения на специализирующей кафедре физики полупроводников и наноэлектроники или в общем практикуме по физике и оптике кристаллических сред.

Ключевые слова: лабораторный измерительный комплекс; фотоприемники; монохроматор на основе светодиодов.

LABORATORY MEASURING COMPLEX FOR STUDYING LIGHT ABSORPTION BY SEMICONDUCTORS

E. K. Dorozhok, N. M. Lapchuk, A. A. Ruzhenko,
T. S. Kharitonovich, M. Yu. Lapchuk

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: N. M. Lapchuk (Lapchukn@gmail.com)

The development of a laboratory measuring complex for studying the processes of light absorption by semiconductor materials is presented, using the operating principle of the main photodetectors – photoresistors and photodiodes. The research results considered in this paper allow us to solve the problem of miniaturization of laboratory equipment used in laboratory practical training for students of the initial courses of study at the specialized department of physics of semiconductors and nanoelectronics or in general practical training on physics and optics of crystalline media.

Key words: laboratory measuring complex; photodetectors; monochromator based on LEDs.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы поглощения света полупроводниковыми материалами включаются в учебные программы специальных дисциплин, и исследуются студентами в процессе научной работы при выполнении курсовых и дипломных работ на кафедре.

Неотъемлемой частью учебного процесса на специализирующих кафедрах являются лабораторные работы, позволяющие студентам подтвердить свои теоретические знания на практике. Лабораторные работы как метод обучения во многом носят исследовательский характер и могут быть отнесены к числу методов, активизирующих и мотивирующих учебно-познавательную деятельность учащихся. В процессе выполнения лабораторных работ студенты являются активными участниками учебного процесса и сами добывают новые знания или закрепляют уже полученные. Учебно-исследовательские лабораторные практикумы для специальных дисциплин позволяют студентам приобрести навыки научно-исследовательской работы, обработки и оформления результатов эксперимента, представления результатов работы в форме научного доклада и отчета.

На данный момент существует потребность учебного процесса в разработке и создании для студентов младших курсов лабораторной работы «Поглощение света полупроводниками», которая позволит изучить явление возникновения проводимости в полупроводниковых материалах на базе простого оборудования с использованием нового метода регистрации наблюдаемых эффектов [1, 2].

Цель исследования – разработка лабораторного измерительного комплекса для изучения процессов поглощения света полупроводниковыми материалами, используя принцип работы основных фотоприемников – фоторезисторов и фотодиодов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотренные в данной работе результаты исследований позволяют решить проблему миниатюризации лабораторного оборудования, используемого в лабораторном практикуме для студентов начальных курсов обучения на специализирующей кафедре физики полупроводников и нанoeлектроники или в общем практикуме по физике и оптике кристаллических сред. С этой целью был разработан источник монохроматического излучения на основе светодиодов, входящего в состав миниатюрного лабораторного измерительного комплекса для изучения поглощения света полупроводниками.



Рис. 1. Общий вид лабораторного комплекса для изучения механизмов поглощения света полупроводниками

Для исследования фотопроводимости полупроводников в работе был реализован монохроматор видимого света на основе 6 светодиодов, среди них три трехцветных светодиода BL-L 515RGBC-CA с общим катодом с возможностью использования только одного

цвета для конкретного светодиода. Для этих светодиодов реализована возможность включения следующих цветов:

- красного (с длиной волны 630 нм);
- голубой (с длиной волны 430 нм);
- светло-зеленого (с длиной волны 525 нм).

Также используются одноцветные светодиоды:

- синий GNL-5013UBC (с длиной волны 470 нм);
- зеленый EL-7383-V7C3-ASTA-MS (с длиной волны 579 нм);
- желтый BL-L522UYC (с длиной волны 590 нм).

Выбор именно этих светодиодов обоснован тем, что сила излучаемого ими цвета равна 2000 мкКд для всех светодиодов, кроме светодиода с длиной волны 525 нм, такой светодиод обладает силой света в 5000 мкКд. Подбор светодиодов с близкой по значению силой света позволяет получить максимальную точность измерения. Для того, чтобы в ходе работы была возможность управления подаваемым на светодиоды напряжением, они подключены к ШИМ пинам Arduino [3]. Каждый светодиод

подключен к RC-фильтру, для всех светодиодов подключены электролитические конденсаторы емкостью 470 мкФ, резисторы используются следующих номиналов: 100 Ом для синего, голубого и зеленого цвета, 91 Ом для яркого зеленого цвета, 130 Ом для желтого и красного цвета. На рисунке 1 представлен общий вид лабораторного комплекса для изучения механизмов поглощения света полупроводниками.

Особенность лабораторного комплекса заключается в том, что существует перспектива совершенствования монохроматического источника излучения. В дальнейшем усовершенствовать источник монохроматического излучения можно путем использования принципа дифракции Грейзера – метода, используемого для разделения спектральных линий в узкополосной спектроскопии. Он основан на принципе дифракции решетки, но в отличие от обычной решетки, Грейзерова решетка имеет очень маленький период, что позволяет дифрагировать световые волны в узкие углы. Грейзерова решетка состоит из большого числа параллельных плоских зеркал, кото-

рые расположены на маленьком расстоянии. Это создает эффект дифракции, при котором световые волны дифрагируются под углом, зависящем от длины волны. В результате, каждая длина волны изображается в виде отдельной точки на плоскости детектора. Для реализации этого проекта на базе Arduino, помимо уже упомянутых компонентов, таких как светодиоды, фотодиод и фоторезистор, необходимо использовать также дополнительный компонент – двигатель (шаговый или сервопривод) для движения решетки

Грейзера и переключения между длинами волн. В программном коде необходимо описать алгоритмы движения двигателя, управления светодиодами и фотодиодом, а также обработку и анализ данных, полученных с фотодиода.

Одним из важных аспектов в проекте монохроматора на основе принципа дифракции Грейзера является калибровка устройства. Для этого необходимо провести измерения интенсивности света при разных длинах волн и построить калибровочную кривую. Эта кривая позволит определить соответствие между сигналом от фотодиода и длиной волны.

На рисунке 2 приведены графики зависимости сопротивления фоторезистора от напряжения на светодиоде с длиной волны 430 нм, 579 нм и 590 нм, полученные на лабораторном измерительном комплексе для изучения поглощения света полупроводниками.

Экспериментальные результаты могут быть получены студентами, как в ручном режиме измерений, так и в автоматическом режиме. При этом изучаются зависимости сопротивления фоторезистора и фотодиода от напряжения на светодиоде.

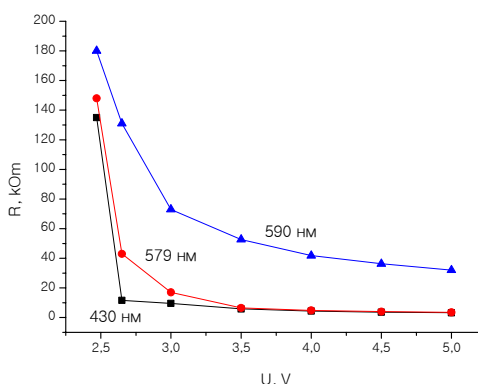


Рис. 2. Зависимость сопротивления фоторезистора от напряжения на светодиоде с длиной волны: 590 нм, 579 нм и 430 нм

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в данной работе результаты исследований позволяют решить проблему миниатюризации лабораторного оборудования, используемого в лабораторном практикуме для студентов начальных курсов обучения на специализирующей кафедре физики полупроводников и нанoeлектроники или в общем практикуме по физике и оптике кристаллических сред.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Астайкин, А.И. Основы оптоэлектроники / А.И. Астайкин, М.К. Смирнов. – М. : Высшая школа, 2007. – 277 с.
2. Самохвалов М.К. /Элементы и устройства оптоэлектроники - ИПК «Венец» УлГТУ, 2005. – 220 с.
3. Соммер У. Программирование микроконтроллерных плат Arduino/Freeduino / У. Соммер. – СПб.: БХВ-Петербург, 2012. – 256 с.

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ РАСПОЗНАВАНИЯ ОБРАЗОВ В ДИСЦИПЛИНЕ «ИНЖЕНЕРНАЯ ГРАФИКА»

Ю. В. Сидоренко¹, В. И. Яшкин²

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

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

В докладе рассматриваются вопросы содержания материала раздела «Распознавание образов» лекционного курса и лабораторного практикума дисциплины «Инженерная графика» для специальности «Физика наноматериалов и нанотехнологий».

Ключевые слова: инженерная графика; Фурье-дескриптор; формирование признаков; инвариантность к преобразованиям изображения.

THE ELEMENTS OF IDENTIFICATION THEORY IN THE DISCIPLINE «ENGINEERING DRAWING»

Y. V. Sidorenko, V. I. Yashkin

*Belarusian State University, Nizavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: V. I. Yashkin (yashkin@bsu.by)*

The report deals with the content of lecture course material and laboratory practical work in the course «Engineering Drawing» for the specialty «Physics of nanomaterials and nanotechnologies».

Key words: engineering drawing; Fourier descriptor; formation of features; invariance to image transformations.

ВВЕДЕНИЕ

В работе рассматриваются вопросы содержания материала раздела «Распознавание образов» лекционного курса и лабораторного практикума «Инженерная графика».

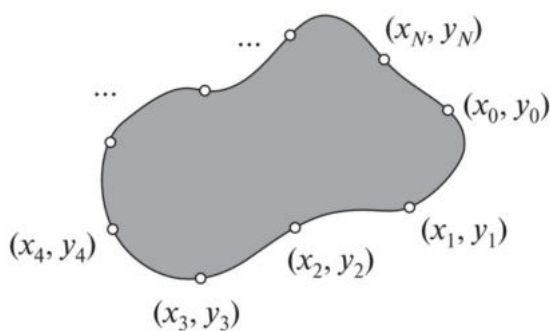
ка» [1], разработанных для специальности 1-31 04 07 Физика наноматериалов и нанотехнологий. Содержание учебного материала строится по модульному принципу, позволяющему учитывать динамику достижений в области электроники, программного обеспечения и учитывать современные потребности в инженерном образовании студентов-физиков.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Существует несколько основных подходов к формированию признаков: статистический, геометрический, структурный (морфологический), лингвистический, нейросистемный. Главное требование к признаку – инвариантность к любым преобразованиям изображения.

Теоретические исследования в области цифровой обработки изображений первоначально были связаны в основном с задачами дистанционного зондирования земной поверхности. С течением времени круг задач существенно расширился.

Несмотря на существующие ограничения, связанные с первичным представлением контуров в виде двумерного массива на равномерной сетке отсчётов, инвариантность признаков, основанных на Фурье-дескрипторах, делает их весьма предпочтительными. Поэтому рассмотрим особенности представления контуров



Границы объекта

объектов на основе Фурье-дескрипторов. Под образом подразумевается некоторая упорядоченная совокупность дескрипторов или признаков. Классом образов (или просто классом) называется совокупность образов, обладающих некоторыми общими свойствами. Под машинным распознаванием образов понимаются методы, позволяющие относить образы к тем или иным классам – автоматически или с минимальным вмешательством человека.

Значения Фурье-дескрипторов вычисляют с помощью преобразования Фурье изображения контуров объектов. Они представляют собой форму описания объекта в частотной области [2].

Пусть цифровые границы объекта заданы на плоскости Oxy (рисунок). Начиная с ее произвольной точки (x_0, y_0) , будем обходить границу, в положительном направлении и обозначим координаты точек границы (x_0, y_0) , (x_1, y_1) , (x_2, y_2) , ..., (x_N, y_N) . Запишем координаты в виде $x(k) = x_k$ и $y(k) = y_k$. Тогда, границу объекта можно представить в виде последовательности координатных пар $[x(k), y(k)]$, где $k = 0, 1, 2, \dots, N$.

Каждую пару координат будем рассматривать как комплексное число:

$$f(k) = x(k) + iy(k), \quad (1)$$

Выражение дискретного преобразования Фурье для конечной последовательности задается равенством:

$$\tilde{F}(u) = \frac{1}{N+1} \sum_{k=0}^N f(k) \exp\left(-i \frac{2\pi uk}{N+1}\right), \quad (2)$$

для $u = 0, 1, 2, \dots, N$. Комплексные коэффициенты $\tilde{F}(u)$ называются Фурье-дескрипторами границы.

Обратное преобразование Фурье, примененное к этим коэффициентам, позволяет восстановить границу $f(k)$:

$$f(k) = \frac{1}{N+1} \sum_{u=0}^N \tilde{F}(u) \exp\left(-i \frac{2\pi uk}{N+1}\right), \quad k = 0, 1, 2, \dots, N. \quad (3)$$

Фурье-дескрипторы однозначно описывают границы объекта. Дескрипторы нижних частот описывают общие сведения о форме контуров, а дескрипторы высоких частот – мелкие детали. Дескрипторы должны быть как можно менее чувствительными к параллельному переносу, повороту и изменению масштаба объектов. В тех случаях, когда результат зависит от порядка обработки точек границы, ставится дополнительное требование, чтобы дескрипторы не зависели от выбора начальной точки. На основе Фурье-дескрипторов, используя простые преобразования, можно получить инвариантные признаки. Главное требование к признаку – это инвариантность к любым преобразованиям изображения: плоскопараллельному смещению, повороту вокруг оси объектива, масштабированию, перспективным преобразованиям, деформированию, изменению яркости/цвета/контраста. Кроме инвариантности к описанным преобразованиям, признак должен быть индивидуальным, четко определенным, постоянным во времени. Обеспечение этих требований является такой же сложной задачей, как и распознавание образов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С большей точностью описать объект и в дальнейшем классифицировать его не только по сопоставлению внешнего контура, но и по сравнению внутреннего контента, можно с помощью иерархической структуры. Построение иерархии контуров позволяет нам проводить различную пост обработку полученного дерева, одним из возможных вариантов пост обработки является свертывание в группы различных похожих объектов на одном уровне иерархии. Данный фильтр позволяет сократить алгоритмическую сложность при сравнении и поиске схожих иерархических структур при сравнении объектов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Яшкин, В. И. Инженерная графика : пособие / В. И. Яшкин, Ю. В. Сидоренко. – Минск : БГУ, 2022. – 191 с.
2. Методы анализа данных на основе Фурье-дескрипторов с применением автоматической векторизации / Н. С. Коваленко [и др.] // Веб-программирование и интернет-технологии WebConf2021 : матер. V Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 18–21 мая 2021 г. / БГУ, Механико-математический фак. – Минск : БГУ, 2021. – С. 103–106

ГЕНЕЗИС КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И МЕТОДИКА ЕЁ ПРЕПОДАВАНИЯ ПОСРЕДСТВОМ ИНДУКТИВНО-ИСТОРИЧЕСКОГО ПОДХОДА

В. Н. Хильманович¹, С. В. Гапоненко²

¹⁾ Гродненский государственный медицинский университет, ул. Горького, 80, 230009,
Гродно, Беларусь, e-mail: valentina-gr@yandex.ru

²⁾ Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости, 68, 220050,
Минск, Беларусь, e-mail: nanoscience@tut.by

На основании подобия процессов познания и обучения предлагается методика преподавания основ квантовой механики в высшей школе с применением индуктивно-исторического подхода. Основная идея подхода состоит в связи генезиса квантовой механики и способов получения знаний в ходе её становления как науки. Основу методики составляет система оптических аналогий квантовых явлений, которые были использованы учёными-основателями квантовой механики в разное время в ходе её зарождения и развития. Показан также обратный процесс: влияние квантовой механики на развитие оптики. Приведены примеры оптических явлений, открытых на основе аналогий в квантовой теории.

Ключевые слова: квантовая механика; методика преподавания; индуктивно-исторический подход; система аналогий.

GENESIS OF QUANTUM MECHANICS AND METHOD OF ITS TEACHING THROUGH AN INDUCTIVE-HISTORICAL APPROACH

V. N. Khilmanovich¹, S. V. Gaponenko²

¹⁾ Grodno State Medical University, Gorkogo str. 80, 230009, Grodno, Belarus

²⁾ B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
Nezavisimosti Ave. 68-2, 220050, Minsk, Belarus

Corresponding author: V. N. Khilmanovich (valentina-gr@yandex.ru)

Based on the similarity of the processes of cognition and learning, a methodology for teaching the fundamentals of quantum mechanics in higher education using an inductive-historical approach is proposed. The main idea of the approach is the connection between the genesis of quantum mechanics and the methods of obtaining knowledge during its formation as a science. The basis of the methodology is a system of optical analogies of quantum phenomena, which were used by the founding scientists of quantum mechanics at different times during its inception and development. The reverse process is also shown: the influence of quantum mechanics on the development of optics. Examples of optical phenomena discovered on the basis of analogies in quantum theory are given.

Key words: quantum mechanics; teaching methods; inductive-historical approach; system of analogies.

ВВЕДЕНИЕ

Практическое применение многочисленных достижений физики в технике, информатике, медицине, сельском хозяйстве невозможно без знания основ

квантовой механики. Приложения квантовой механики составляют основу микроэлектроники, полупроводниковых оптических приборов, лазерной техники, материаловедения. Квантовые технологии дали толчок новым направлениям в науке, таким как квантовые вычисления, квантовая криптография, квантовая оптика, нано-фотоника и др.

Квантовая механика выступает ядром в понимании строения вещества и является научной основой таких учебных дисциплин высшей школы, как «Физика атома», «Основы строения вещества», «Физика твердого тела», «Основы полупроводниковой электроники». Как учебная дисциплина высшей школы она является самой сложной для понимания с точки зрения обучающихся. Во-первых, у студентов преобладает наглядно-образное мышление, а квантовые явления традиционно считаются ненаглядными. Отсутствие элементов наглядности затрудняет процесс восприятия. Во-вторых, несмотря на важность этой дисциплины в современной физике и технике, количество часов на ее изучение недостаточно. Если студенты классических и педагогических университетов изучают отдельный курс квантовой механики, то студенты технических вузов ограничиваются ее основами, включенными в классические разделы физики. Это не позволяет сформировать у обучающихся комплекс глубоких теоретических представлений по наиболее перспективной отрасли современной физической науки. В-третьих, преобладание классических представлений, основы которых заложены еще в школьном курсе физики, делают квантовые явления оторванными от общей физической картины макромира.

Таким образом, необходимо применить такой подход в преподавании квантовой механики, чтобы сделать её наглядной и понятной широкой аудитории студентов, а также сформировать у обучающихся естественнонаучное мировоззрение.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Теоретической основой методики преподавания квантовой механики в высшей школе выступает концепция единства и подобия процессов познания и обучения, заложенная в работах С.А. Шапоринского [1], В.Н. Мошанского [2], Г.М. Голина [3] и др. Идея концепции состоит в сближении методов обучения и методов науки, что позволяет обеспечить развитие теоретического мышления у обучающихся. В качестве основного методического подхода нами выбран индуктивно-исторический подход, основным методом выступает метод аналогий.

Чтобы не разрушить представления о физике как о системе взаимосвязанных теорий, необходимо раскрыть исторический переход от классической к квантовой физике и показать границы применимости законов, описывающих основные процессы. Индуктивно-исторический подход заключается в анализе фактов и понятий в ходе естественного развития науки. Но история науки не может служить основой построения современного курса физики. Она помогает сформировать эмпирическое, теоретическое и творческое мышление, показать явление или процесс в логическом ракурсе, дедуктивно получить выводы.

Генезис квантовой механики показывает, что на ранней стадии её становления оптические и оптико-механические аналогии имели определяющее значение для интуитивного формирования новых понятий и представлений. Так, установленная в 1824 г. Гамильтоном аналогия между механикой и оптикой сыграла определяющую роль в появлении основного уравнения квантовой механики – уравнения Шрёдингера. На использование оптических аналогий указывают работы основателей кванто-

вой механики: М. Планка, Л. де Бройля, М. Борна, В. Гейзенберга и др. Глубокое проникновение оптических представлений в генезисе квантовой механики не могло не вызвать проведения аналогий между вновь открытыми эффектами новой теории и давно изученными явлениями оптики. Объединив квантовые явления и соответствующие им оптические аналогии, мы получили систему оптических аналогов квантовых эффектов, которые обладают наглядностью и просты в восприятии.

Приведем несколько примеров ранних указаний на наличие оптических аналогий у квантовых эффектов, которые могут использоваться в учебном процессе. Аналогом плавного затухания волновой функции частицы под барьером конечной высоты является проникновение света за границу раздела двух сред при полном внутреннем отражении. На эту аналогию впервые указал в 1929 г. М. Планк [4]. Принципиальным физическим результатом, прямо вытекающим из волновых свойств квантовой частицы, является квантовый туннельный эффект. Его оптическими аналогами являются прохождение света через тонкую металлическую пленку и нарушенное полное внутреннее отражение. Первая работа, указавшая на возможность проникновения волновой функции за потенциальный барьер, была опубликована в 1928 г. Л.И. Мандельштамом и А.М. Леонтовичем [5]. Впоследствии Г. Гамов использовал этот эффект при построении теории альфа-распада ядер. Интересным является и тот факт, что явление нарушенного полного внутреннего отражения как экспериментально, так и теоретически было также исследовано Л.И. Мандельштамом и описано в статьях 1914 г. и 1916 г. На аналогию квантового туннельного эффекта с прохождением света сквозь тонкую металлическую пленку впервые указал в 1932 г. В. Гейзенберг [6]. Следующий оптический аналог можно обнаружить, рассмотрев одномерную задачу для двойного потенциального барьера. В одномерном случае двойного потенциального барьера узкая центральная потенциальная яма обладает квазистационарными связанными состояниями, имеющими определенные значения энергии. Если энергия падающих электронов совпадает с этими энергиями, то электроны туннелируют через оба барьера без всякого отражения, и можно получить для определенной энергии выполнение резонансного условия полного прохождения электронов при любой толщине двух барьеров. Аналогичная ситуация реализуется в оптике в интерферометре Фабри-Перо. Большая величина коэффициента прохождения возникает из-за того, что для определенных длин волн отраженные внутри волны интерферируют с падающей волной и гасятся так, что остается прошедшая волна. На существование этой аналогии указывал Л. Эсаки, получивший Нобелевскую премию по физике в 1973 г. за экспериментальные работы, сделанные им в 1956–1957 гг. по открытию туннельных явлений в полупроводниках [7]. Все представленные аналогии имеют математическое обоснование. Оно построено на изоморфизме уравнений Шрёдингера и Гельмгольца.

Интересным является влияние квантовой механики на развитие оптики. Квантовая механика очень быстро ушла вперед по сравнению с оптикой, так как ей пришлось решать задачи, аналогичные задачам волновой оптики, но не ставившиеся ранее в оптике. Достижения квантовой механики привели к предсказанию целого ряда новых оптических явлений при распространении электромагнитного излучения в сложных средах, что продемонстрировано в таблице ниже.

Перенос представлений из квантовой теории в оптику

Явления	Квантовая теория	Оптика
Энергетические зоны в кристаллах	Электронная теория твердых тел, 30-е годы XX века	80-е годы XX века
Локализация в случайном потенциале	Андерсоновская локализация электронов, 1958 г.	Андерсоновская локализация электромагнитных волн, 1984 г.
Квантовая интерференция в сложном потенциале	Слабая локализация электронов, 1982 г.	Когерентное обратное рассеяние, 1985 г.
Фрактальный энергетический спектр в квазипериодическом потенциале	Фрактальный энергетический спектр квазикристаллов, 1983 г.	Фрактальный спектр пропускания фильтров Фибоначчи, 1994 г.

Перенос представлений из квантовой теории твердого тела в оптику стал одним из факторов, обеспечивших формирование, становление и развитие новой области науки и техники – нанофотоники. Она возникла на стыке оптики, лазерной физики и химии твердого тела.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, анализ истории тесного взаимодействия двух разделов физической науки – оптики и квантовой механики позволяет утверждать о формировании на рубеже XX–XXI вв. системы квантово-оптических аналогий, которая может использоваться для преподавания квантовой механики и её основ в высшей школе. Приводятся примеры «барьерных» задач квантовой механики, существенных для преподавания физики полупроводниковых структур и электроники, которые имеют ясные оптические аналогии, и показано, как оптические аналогии помогают сформировать своеобразную «квантовую интуицию» у будущих специалистов в области полупроводниковой электроники [8]. Обучающиеся могут самостоятельно выделять пары аналогичных оптических и квантовых явлений, которые являются следствиями волновой природы света и квантовых частиц, понимая, что каждая пара аналогичных эффектов связана с проявлением одного или нескольких основных явлений: отражением волны на скачках показателя преломления или потенциала, интерференции волн, существованием экспоненциального затухания волн в т. н. «классически запрещенных» областях.

Применяя данную методику, можно также привести к одинаковому виду формулы, описывающие основные характеристики квантовых и оптических эффектов, путем введения в формулы квантовой механики показателя, аналогичного относительному показателю преломления для электромагнитной волны [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемая методика может быть использована для преподавания основ квантовой механики в классических и педагогических университетах; в курсе «Физика» в технических вузах, а также в спецкурсах, читаемых для студентов, специализирующихся в области физики полупроводников, микро- и наноэлектроники, электронного

приборостроения при изложении электронной теории полупроводников, принципа работы туннельных диодов и других приборов на квантовых эффектах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Шапоринский, С.А. Обучение и научное познание / С.А. Шапоринский. – М.: Педагогика, 1981. – 208 с.
2. Мощанский, В.Н. Формирование диалектико-материалистического мировоззрения на уроках физики / В.Н. Мощанский. – М.: Высшая школа, 1983. – 88 с.
3. Голин, Г.М. Образовательные и воспитательные функции методологии научного познания в школьном курсе физики / Г.М. Голин. – М.: МОПИ, 1986. – 95 с.
4. Планк, М. Картина мира современной физики / М. Планк // УФН. – 1929. – Т.9, вып. 4. – С. 407–436.
5. Mandelstam, L. Zur Theorie der Schrödingerschen Gleichung / L. Mandelstam, M. Leontowitsch // Zs. f. Phys. – 1928. – Bd. 47. – S. 131–138.
6. Гейзенберг, В. Иллюстрация соотношений неопределенностей на различных измерительных приборах / В. Гейзенберг // Физические принципы квантовой теории / В. Гейзенберг – Л.; М., 1932. – С. 34–40.
7. Эсаки, Л. Путешествие в страну туннелирования. Нобелевские лекции по физике 1973г. / Л. Эсаки // УФН. – 1975. – Т. 116, вып. 4. – С. 569–582.
8. Гапоненко, С.В. Оптические аналогии квантовых явлений: учеб.-метод. пособие. / С.В. Гапоненко, С.В. Жуковский, В.Н. Хильманович. – Минск: РИВШ, 2009. – 88 с.

ГЛОБАЛЬНАЯ ПРОБЛЕМА УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМИ ОТХОДАМИ И ОСОБЕННОСТИ ЕЕ РЕШЕНИЯ В БЕЛАРУСИ

И. И. Хлудеев¹, Л. К. Герасимова², О. Д. Бичан³

¹⁾ *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск, Беларусь, e-mail: ivan2khl@mail.ru*

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

³⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь, e-mail: bichan@bsu.by*

Проведен анализ изменений в области управления электронными отходами в развитых и развивающихся странах мира, а также в государствах СНГ за последнее десятилетие. Изучена динамика роста производства электрических и электронных товаров в странах с различным благосостоянием в зависимости от наличия законов, регламентирующих обращение с электронными отходами, и развитости сетей по их сбору и утилизации. Отмечено существенное повышение роли научно-технического сообщества в поиске решений данной проблемы, подтверждаемое результатами анализа баз данных патентных организаций, который выявил бурный рост числа подаваемых заявок на патенты. Установлены различия в правовом администрировании управления электронными отходами в странах ЕС и СНГ. Отмечается специфика законодательства Республики Беларусь и роль вузовской науки в успешном решении проблемы электронных отходов. Полученные результаты используются в лекционных материалах ряда учебных дисциплин, связанных с техносферной безопасностью, «зелёной» энергетикой и экологией.

Ключевые слова: электронные отходы (ЭО); утилизация; управление электронными отходами; патентная заявка.

THE GLOBAL PROBLEM OF ELECTRONIC WASTE MANAGEMENT AND FEATURES OF ITS SOLUTION IN BELARUS

I. I. Khludeev¹, L. K. Gerasimova², O. D. Bichan²

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

²⁾ *Belarusian State University, pr. Nezavisimosti, 4, 220030, Minsk, Belarus*

Corresponding author: I. I. Khludeev (ivan2khl@mail.ru)

The article analyzes changes in the field of electronic waste management in developed and developing countries, as well as in the CIS countries over the past decade. The article studies the growth dynamics of electrical and electronic goods production in countries with different levels of prosperity depending on the availability of laws regulating the handling of electronic waste and the development of networks for their collection and disposal. It notes a significant increase in the role of the scientific and technical community in finding solutions to this problem, confirmed by the results of the analysis of patent organization databases, which revealed a rapid increase in the number of patent applications filed. Differences in the legal administration of electronic waste management in the EU and the CIS countries are established. The article highlights the specifics of the legislation of the Republic of Belarus and the role of university science in successfully solving the problem of electronic waste. The results obtained are used in lecture materials for a number of academic disciplines related to technosphere safety, green energy and ecology.

Key words: electronic waste (EW); recycling; E-waste management; patent application.

Человечество переживает значительную электронизацию, включая цифровую трансформацию, с технологиями, глубоко меняющими все аспекты нашего образа жизни: быт, учеба, общение, работа. Использование нескольких электронных устройств, подключенных к Интернету, становится нормой. В их число, помимо привычных компьютеров и телефонов, добавляются электросамокаты, бытовая техника, электроника, инструменты, различные датчики, а также энергосберегающее оборудование (светодиоды, фотоэлектрические элементы).

Это, в свою очередь, привело к резкому росту количества так называемых электронных отходов (ЭО) или отходов электрического и электронного оборудования (ЭЭО), при утилизации которых возникает масса компонентов, содержащих как опасные, так и ценные материалы. Объем производства ЭО в мире вырос с 34 млн т в 2010 году до 62 млн т в 2022 году, увеличиваясь ежегодно в среднем на 2,3 млн т. Уровень сбора и переработки за тот же период времени увеличился с 8 млн т (2010 г) до 13,8 млн т (2022 г) при среднегодовой скорости роста 0,5 млн т. Таким образом, рост образования ЭО опережает рост официальной переработки почти в 5 раз.

Основные причины этого – технологический прогресс, рост потребления и электронизации, короткий жизненный цикл электрического и электронного оборудования, ограниченные возможности их ремонта и недостатки инфраструктуры управления ЭО. По данным Международного союза электросвязи ООН и ЮНИТАР в 2022 году произведено около 62 млн т ЭО, из которых только 13,8 млн т были официально собраны и переработаны экологически безопасным способом. 16 млн т ЭО

собираются и перерабатываются вне формальных систем в высокоразвитых странах с эффективной инфраструктурой управления ЭО. Еще 18 млн т ЭО будут обрабатываться в бедных странах в основном неформальным сектором. Около 14 млн т ЭО утилизируются как остаточные отходы, основная масса которых захоранивается на свалках по всему миру. Глобальный процент сбора ЭО от произведенного количества составил чуть более 22% (Европа – 42,8%, Океания – 41,4%, Северная и Южная Америка – 30%, Азия – 11,8%, Африка – 0,7%) [1].

ООН прогнозирует к 2030 году ужесточение проблемы ЭО из-за взрывного роста таких отходов. Так, реализация планов по переходу от ископаемого топлива к возобновляемым источникам энергии в конечном итоге приведут к образованию большего количества ЭО. Например, ожидается, что ЭО от фотоэлектрических панелей вырастут в 4 раза с 0,6 млн т в 2022 году до 2,4 млн т в 2030 году, что необходимо учитывать при внедрении «зеленой» энергетики.

Поэтому были разработаны 3 различных сценария развития – обычный, прогрессивный и амбициозный. Прогнозируется, что в 2030 г. будет произведено 82 млн т электронных отходов.

- В сценарии обычного развития, основанном на данных предыдущих лет, глобальный показатель сбора и переработки ЭО снизится до 20 % в 2030 г и мир не сможет достичь 30-процентного целевого показателя на 2023 г., установленного Международным союзом электросвязи.

- В прогрессивном сценарии глобальный уровень сбора и переработки увеличится до 38 процентов к 2030 году. Это может быть достигнуто, если страны с высоким уровнем дохода, имеющие инфраструктуру и законодательство по управлению ЭО, достигнут уровня сбора в 85 % к 2030 году (целевой показатель в законодательстве ЕС об ЭО), а другие страны добьются уровня в 10 %.

- Амбициозный сценарий предполагает рост глобального уровня сбора и переработки до 60 % к 2030 году.

Решение данной проблемы требует усилий со стороны государств в сфере развития законодательной базы в отношении ЭО, так и со стороны научного сообщества по разработке экологических и экономических методов переработки ЭО.

Растет число стран, реализующих политику, законодательство или регулирование в отношении ЭО. На июнь 2023 года – это 81 страна из 193 (42 % всех стран, или 72 % населения). Из них 67 стран имели правовой документ, регулирующий политику, законодательство или регулирование в отношении ЭО, в 67 странах имеются правовые положения о расширенной ответственности производителя (РОП) для ЭО. В 36 странах в рамках реализации политики РОП имеется широкая сеть пунктов для раздельного сбора ЭО, механизмы финансирования, инфраструктур управления ЭО, установлены целевые показатели уровня переработки.

Следует отметить, что производители электронного оборудования, научно-техническое сообщество и иные структуры пытаются внести свой вклад в решение данной проблемы. Важным показателем этого является патентование новых технических решений в этой сфере.

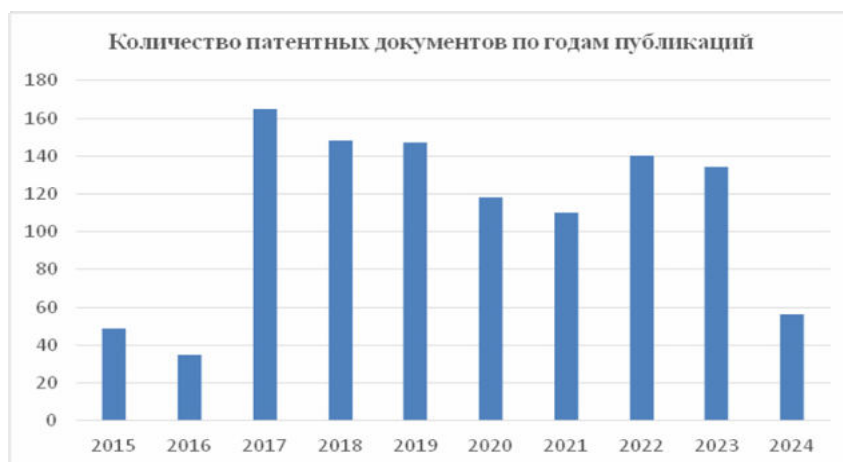
Поиск международных заявок на изобретения, распространяющихся на 157 стран по международной процедуре в соответствии с договором о патентной кооперации (РСТ), на 24.08.2024г. по теме «electronic waste» («электронные отходы») в базе ВОИС патентно-информационной системы PATENTSCOPE [2] выявил 1299 патент-

ных документов из разных стран из 118,3 млн патентных документов в базе. Анализ отобранной информации свидетельствует о том, что лидером в патентовании по данной тематике является Китай – 884 РСТ-заявки, за ним следуют США – 97 заявок, далее Индия – 68, Республика Корея – 24 заявки.

В целом, доля патентных заявок на управление электронными отходами выросла со 148 на миллион заявок в 2010 году до 787 на миллион в 2022 году, однако большинство из них были связаны с технологиями переработки электрических кабелей. Число патентов, поданных на технологии, связанные с извлечением критического сырья, например, редкоземельных элементов, невелико. Несмотря на то, что роль таких элементов имеет решающее значение для будущих технологий, переработка занимает всего около 1 процента от текущего спроса на них. Это связано с изкой рыночной ценой на редкоземельные элементы, что сдерживает привлечение крупномасштабных коммерческих вложений в переработку электронных отходов.

В тоже время наблюдается иной подход к переработке ЭО, например, создание биоразлагаемых материалов и электронных плат (евразийские патенты №ЕА 042080В1, №ЕА202090626А1 и др.).

Анализ патентных документов по годам публикации в виде динамического ряда патентования, представленного на рисунке, позволил выделить периоды интенсивного патентования по рассматриваемой тематике.



Динамика патентования по годам

Как следует из рисунка, начиная с 2017 года количество подаваемых РСТ-заявок на изобретения по тематике «электронные отходы» возросло в 3 раза по сравнению с предыдущими годами и остается стабильно высоким, что может свидетельствовать о высокой заинтересованности в решении рассматриваемой проблемы.

Данные регионального мониторинга стран СНГ и Грузии показывают, что объёмы ЭО на свалках в этих странах суммарно выросли примерно на 50 % за последние 10 лет. При этом безопасно утилизировано всего 3,2 % ЭО, что в 7 раз ниже среднемирового показателя. По оценкам мониторинговой группы в 2019 году ЭО в странах СНГ и Грузии содержали 10 т золота, 1 млн т железа, 85000 т меди, 136 000 т алюминия и 700 т кобальта, общая стоимость которых составляет около \$2,6 млрд [3].

Среди стран СНГ Беларусь занимает 6 место по количеству электрического и электронного оборудования, размещенного на рынке (110 000 т), 5 место по количеству образовавшихся ЭО (71 000 т), и второе место по экологически безопасному обращению с ЭО (23 000 т). Беларусь единственная в СНГ имеет хорошо развитую систему сбора всех электронных отходов. Заводы по переработке ЭО имеются лишь в 4 странах СНГ, включая Беларусь, а также Россию, Казахстан и Украину.

Республика Беларусь при решении вопросов управления ЭО руководствуется положениями «Соглашения о сотрудничестве государств – участников СНГ в области обращения с отходами электронного и электротехнического оборудования», утвержденного постановлением Совета Министров РБ №286 от 22 мая 2021 г. Двенадцать стран СНГ имеют хорошо развитую нормативно-правовую базу в области управления отходами. Грузия, Молдова и Украина имеют специальное законодательство или нормативные акты по ЭО, в то время как Беларусь, Казахстан и Россия регулируют ЭО посредством подзаконных актов в национальном законодательстве.

В Беларуси управление электронными отходами регулируется в рамках категории опасных отходов. Нормативно-правовая база, касающаяся обращения с ЭО в Беларуси, включает в себя Закон Республики Беларусь от 20 июля 2007 г. № 271-З «Об обращении с отходами» (в редакции 2019 г.), который отражает современные принципы обращения с отходами, включая предотвращение образования отходов, важность вторичной переработки и снижение негативного воздействия отходов на здоровье человека и окружающую среду. Также имеются постановления Министерств природных ресурсов и охраны окружающей среды, промышленности, инструкции о порядке учета, хранения, сдачи и приемки лома и отходов, содержащих драгоценные металлы. Указом Президента страны от 17 января 2020 г. № 16 был введен принцип Расширенной Ответственности Производителя (РОП), в соответствии с которым в Беларуси регулируется обработка электронных отходов. Система РОП покрывает 53 кода УООН и 100 процентов общей массы электронных отходов. В Беларуси целевой показатель сбора электронных отходов от объёма реализации электрического и электронного оборудования на рынке с 2020 года составляет 30 %.

Единой формы статистической отчётности, позволяющей количественно определять образование отходов по всем источникам, в Беларуси не существует, но ведётся работа по совершенствованию ведомственных форм сбора данных в области обращения с электронными отходами.

В феврале 2022 г. в Республике Беларусь введены в действие 6 государственных стандартов, которые устанавливают требования к сбору, логистике и обработке отходов ЭЭО, а также к мониторингу загрязнения окружающей среды, которое может возникнуть в процессе осуществления такой деятельности. В частности, СТБ 2598-2021 устанавливает общие требования к процессам: приема, сортировки и хранения отходов ЭЭО перед обработкой, очистки от веществ, препятствующих экологически безопасной подготовке к повторному использованию. В стандартах СТБ EN 50625-2-1, СТБ EN 50625-2-2 и СТБ EN 50625-2-3 конкретизированы требования в отношении ламп; отходов ЭЭО, в составе которого имеются электронно-лучевые трубки и плоскостовые дисплеи; отходов теплообменного оборудования и других отходов ЭЭО, содержащих летучие фторуглеводороды и (или) летучие углеводороды в хладагентах или вспенивающих агентах (порофорах). Стандарты подгруппы СТБ

CLC/TS 50625-3 охватывают процесс мониторинга устранения загрязнений окружающей среды и определяют виды методологии мониторинга эффективности очистки.

Электронные отходы в Беларуси делятся на 3 группы:

- крупногабаритные электронные отходы (такие как холодильники, морозильники, стиральные, посудомоечные и сушильные машины, газовые и электрические плиты и другое оборудование, размеры которого превышают 160 сантиметров в трёх измерениях);

- среднегабаритные электронные отходы (включая телевизоры, мониторы, системные блоки компьютеров, принтеры, копиры, сканеры, ноутбуки, звукозаписывающее или звуковоспроизводящее, видеозаписывающее или видеовоспроизводящее оборудование, кондиционеры, вентиляторы, микроволновые печи, обогреватели, электрические накопительные водонагреватели, пылесосы, пишущие и швейные машины и другое оборудование, размеры которого составляют от 80 до 160 сантиметров в трёх измерениях);

- малогабаритные электронные отходы (включая электронные отходы, не относящиеся к первым двум категориям, размеры которых в сумме составляют не более 80 сантиметров в трёх измерениях).

Свой вклад в решение проблем, связанных с обращением электронных отходов, вносят вузы Республики Беларусь – это научно-исследовательская и производственная деятельность, а также образовательный процесс. Так, в состав комплекса БГУ входит Научно-производственное республиканское унитарное предприятие «Унидрагмет БГУ» (УП «Унидрагмет БГУ», <https://bsu.by/structure/enterprises/>). Основная деятельность предприятия связана с пополнением Государственного фонда драгоценных металлов и драгоценных камней Республики Беларусь драгоценными металлами, полученными в результате переработки вторичного сырья. Одним из видов его деятельности является прием и утилизация электронного оборудования, содержащего драгоценные металлы у юридических лиц.

В учебных планах вузов предусмотрено изучение учебных дисциплин, в которых рассматриваются также вопросы обращения с отходами, включая электронные. В частности это дисциплина «Техносферная безопасность» (БГУИР), а также раздел «Основы экологии» в дисциплине Безопасность жизнедеятельности человека» (БГУ, БГУИР).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Balde, C.P. Global E-waste Monitor 2024 / C.P. Balde et al. // International Telecommunication Union (ITU) and United Nations Institute for Training and Research (UNITAR). Geneva/Bonn. – 2024. – 148 p.
2. Сайт Всемирной организации интеллектуальной собственности // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://patentscope.wipo.int/search> – Дата доступа: 24.08.2024.
3. Balde, C.P., Iattoni, G., Luda di Cortemiglia, V., Nnorom, I.C., Pecheniuk, O., Kuehr, R. Regional E-waste Monitor for the CIS + Georgia - 2021. United Nations University (UNU) / United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) - co-hosting the SCYCLE Programme, Bonn, Germany. – 222 p.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Николай Александрович Поклонский – Поздравления юбиляру.....</i>	3

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

<i>Ismaylov B. K., Zikrillayev Z. N., Ismailov K. A., Kenzhaev Z. T., Saparov S. A. Migration of impurity Ni atomic clusters in Si lattice.....</i>	6
<i>Zalamai V. V., Tiron A. V. Optical activity in Mn doped As₂S₃ glasses.....</i>	9
<i>Ван Тин, Комаров Ф. Ф., Пархоменко И. Н., Мильчанин О. В., Харлович Ю. В. Поглощение инфракрасного излучения в кремнии с энергетической подзоной, имплантированном селеном с последующей импульсной лазерной обработкой....</i>	14
<i>Азарко И. И., Грибанова Е. А., Мямин В. Е., Курченко В. П., Карпович И. А. Спин-зависимые электронные процессы тирозин – Fe комплексов при меланиногенезе «чёрных» дрожжей.....</i>	19
<i>Барайшук С. М., Муродов М., Абдулхаев Х., Митюк В. И., Михалкович О. М., Изучение потенциал индуцированной деградации элементов для оптических ИК газоанализаторов.....</i>	23
<i>Борздов А. В., Борздов В. М., Петлицкий А. Н., Моделирование шумовых характеристик кремниевой диодной структуры с учетом процессов генерации-рекомбинации электронов.....</i>	27
<i>Босак Н. А., Бушинский М. В., Чобот А. Н., Баран Л. В., Малютина-Бронская В. В., Таратын И. А. Морфология поверхности, оптические и электрофизические свойства пьезокерамических пленок.....</i>	31
<i>Бринкевич Д. И., Просолович В. С., Вабищевич С. А., Вабищевич Н. В. Модификация при хранении пленок диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120, имплантированных ионами сурьмы.....</i>	37
<i>Бринкевич Д. И., Просолович В. С., Гринюк Е. В., Колос В. В., Зубова О. А. Пленки негативного фенолформальдегидного фоторезиста на кремнии.....</i>	42
<i>Будник В. С., Тучковский А. К. Влияние внедрения алкиламмониевых солей на свойства металлорганических перовскитов.....</i>	47
<i>Воробей Р. И., Гусев О. К., Свистун А. И., Пантелеев К. В., Тявловский К. Л., Шадуурская Л. И. Мультипараметрические сенсоры на основе полупроводников с многозарядными примесями.....</i>	52
<i>Ворсин Н. Н., Гладышук А. А., Кушнер Т. Л., Тарасюк Н. П., Чугунов С. В., Чугунова Э. В. Моделирование мощного исходно открытого гетеропереходного полевого транзистора на основе нитрида галлия.....</i>	58

<i>Гревцов Н. Л., Чубенко Е. Б., Бондаренко В. П., Гаврилин И. М., Дронов А. А., Гаврилов С. А., Горошко Д. Л., Горошко О. А., Римский Г. С., Янушкевич К. И.</i> Термоэлектрические свойства содержащих кобальт тонких пленок кремний-германия.....	61
<i>Гурский А. Л., Машедо Н. В.</i> Уменьшение систематической погрешности измерений параметров светодиодных ламп, связанной с нестабильностью подводимой электрической мощности.....	66
<i>Живулько В. Д., Мудрый А. В., Бородавченко О. М., Усенко К. В., Могильников И. А., Сулимов М. А., Якушев М. В., И. Форбс</i> Фотолюминесценция солнечных элементов со структурой $\text{ZnO:Al/ZnO-i/CdS/Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{Mo/стекло}$	70
<i>Кругляк А. И., Tuan P. L., Исаев Р. С., Ксенович В. К., Доросинец В. А., Самарина М. А., Адамчук Д. В., Дорошкевич А. С.</i> Влияние имплантации гелия на структурные свойства неупорядоченных пленок оксидов олова.....	75
<i>Ксенович В. К., Доросинец В. А., Самарина М. А., Сташкевич С. Ю., Свито И. А., Адамчук Д. В., Абдурахманов Г.</i> Механизмы электропроводности и эффект Зеебека в неупорядоченных пленках оксидов олова.....	81
<i>Кузьмицкая А. С., Кравченко В. М., Конойко А. И.</i> Исследование характеристик перестраиваемого резонатора Фабри–Перо.....	86
<i>Лаврухина Е. А., Бобров А. И., Нежданов А. В., Сидоренко К. В., Хомицкий Д. В.</i> Оптимизация геометрических параметров кремниевого электрооптического фазовращателя на эффекте обеднения свободных носителей.....	90
<i>Лагунович Н. Л.</i> Расчёт конструктивно–технологических параметров высоковольтного $n-p-n$ -транзистора с помощью моделирования.....	96
<i>Латыпов Р. С., Клындюк А. И.</i> Композиционные термоэлектрические материалы на основе слоистого кобальтита кальция, модифицированного частицами марганца.....	101
<i>Лопато У. П., Гревцов Н. Л., Бондаренко В. П., Лапутько Д. Д.</i> Кинетика формирования и структура пористого кремния на сильнолегированном кремнии электронного типа проводимости.....	107
<i>Лукияница В. В.</i> Формирование молекулярных кластеров в воде под действием низкочастотного ультразвука: микроскопические исследования.....	112
<i>Малютина-Бронская В. В., Сорока С. А., Лемешевская А. М., Цымбал В. С., Смирнов А. Б., Наджем И. А.</i> Приборно-технологическое моделирование кремниевых мультипиксельных ЛФД видимого и ближнего ИК диапазонов спектра.....	115
<i>Михалкович О. М., Барайшук С. М., Ткаченко Т. М.</i> Композиционный состав структуры вольфрамовая пленка/кремний, сформированной катодно - вакуумным распылением.....	121
<i>Молчанов П. В., Лобко А. С.</i> Высоковольтные генераторы наносекундных импульсов на основе каскадного включения лавинных транзисторов.....	124
<i>Оджаев В. Б., Петлицкий А. Н., Просолович В. С., Ковальчук Н. С., Шестовский Д. В., Янковский Ю. Н.</i> Токи утечки затвора n -канальных силовых МОП-транзисторов, дополнительно имплантированных ионами азота.....	129

<i>Одринский А. П.</i> Кинетическая спектроскопия как метод изучения электрической активности 2-D структурированных сегнетоэлектриков-полупроводников.....	135
<i>Пилипенко В. А., Жигулин Д. В., Шестовский Д. В., Анищук В. М., Понарядов В. В.</i> Вольт-амперная характеристика КМОП транзистора при формировании омического контакта алюминий-поликремний с помощью быстрой и длительной термообработки.....	139
<i>Поклонский Н. А., Деревяго А. Н., Вырко С. А.</i> Спин-циклотронный резонанс электронов в антимониде индия при температуре жидкого гелия.....	143
<i>Поклонский Н. А., Бакланов Т. И., Вырко С. А.</i> Сжатие импульса фототока в полупроводнике с диэлектрическим индуктивным окружением.....	149
<i>Политова Г. А., Панкратов Н. Ю., Морозов Д. А., Ганин М. А., Абрамова Е. П., Филимонов А. В.</i> Магнитострикционные аномалии и магнитокалорический эффект редкоземельных фаз Лавеса на основе кобальта.....	155
<i>Русецкий М. С., Казючиц Н. М., Казючиц В. Н., Ляшенко А. С.</i> Особенности использования люминесценции NV центров в сцинтилляторах на основе алмаза.....	160
<i>Свиридова Т. В., Логвинович А. С., Оджаев В. Б., Свиридов Д. В.</i> Структурные особенности тонкопленочных неорганических фоторезистов на основе смешанных оксидов молибдена-ванадия, полученных поликонденсацией оксокислот.....	164
<i>Свито И. А., Мазаник А. В., Злоцкий С. В., Стрельцов Е. А., Кулак А. И.</i> Фоточувствительные структуры на основе электроосажденных пленок Cu_2O ...	168
<i>Свито И. А., Харламова И. М., Усенко А. Е., Махнач Л. В.</i> Структура и электропроводность твердых растворов $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$	174
<i>Стаськов Н. И., Петлицкий А. Н., Сергейчик А. А., Сотская Л. И., Чудаков Е. А., Лаврентьев А. К.</i> Оптические характеристики легированных бором кремниевых пластин на краю полос собственного поглощения.....	180
<i>Стрельцов Е. А., Кулак А. И., Мазаник А. В., Свито И. А.</i> Фотодетектор на основе тиоидида висмута.....	184
<i>Ташлыкова-Бушкевич И. И., Столяр И. А.</i> Морфология поверхности и смачивающие свойства нанометровых пленок сплавов алюминия после ионно-ассистированного осаждения.....	189
<i>Телеш Е. В.</i> Пассивация активных структур интегральных схем на арсениде галлия с применением покрытий из собственных оксидов.....	195
<i>Турсунов М., Дехканов А., Абдурахманов Г., Вохидова Г., Ксенович В., Таимухамедова Д.</i> Чувствительность термоЭДС к деформации в толстопленочных резисторах.....	199
<i>Тявловский А. К., Жарин А. Л., Пантелеев К. В., Микитевич В. А., Гусев О. К., Воробей Р. И.</i> Градиентные электропотенциальные изображения в неразрушающем контроле поверхности полупроводниковых структур.....	205
<i>Филимонов А. В., Бондаренко В. Б., Королева Е. Ю., Кораблев В. В.</i> Естественно размерный эффект в гетероконтактах.....	211

<i>Шипко М. Н., Каминская Т. П., Степович М. А., Стулов А. В., Савченко Е. С.</i> О влиянии магнитоимпульсной обработки на доменную структуру фольг из аморфного сплава $Fe_{73}(SiNb)_{27}$ с добавкой меди.....	216
<i>Яковцева В. А., Шиманович Д. Л.</i> Модификация структуры анодных алюмооксидных покрытий оснований печатных плат для увеличения пробивных напряжений.....	220

ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ. РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

<i>Игнатенко О. В.</i> Каталитическое получение кубического нитрида бора в литий содержащих системах (пленарный доклад).....	226
<i>Богатырев Ю. В., Огородников Д. А., Бурый Е. Д.</i> Воздействие импульсного ионизирующего излучения на электронные компоненты.....	227
<i>Буслюк В. В., Дереченник С. С., Оджаев В. Б., Просолович В. С., Ластовский С. Б., Латий О. О., Федосюк Д. Н., Явид В. Ю., Янковский Ю. Н.</i> Электрофизические параметры диодов генераторов шума, облученных быстрыми электронами.....	233
<i>Воропай Е. С., Коваленко М. Н., Алексеенко Н. А., Зажогин А. П.</i> Исследование влияния угла абляции на процессы напыления газочувствительных нано пленочных резисторов из оксидов меди легированных железом при лазерном распылении меди и железа в атмосфере воздуха.....	238
<i>Горбачук Н. И., Поклонский Н. А., Ермакова Е. А., Шпаковский С. В.</i> Поверхностные состояния в облученных ионами гелия с энергией 5 МэВ структурах $Al/SiO_2/n-Si...$	242
<i>Гусаков Г. А., Шаронов Г. В., Королик О. В.</i> Модификация синтетических алмазов путем высокотемпературного вакуумного отжига.....	246
<i>Жданович Д. Н., Жданович Н. Е., Ластовский С. Б., Медведева И. Ф., Шпаковский С. В.</i> Исследование воздействия электронного облучения на напряжение пробоя биполярных транзисторов.....	252
<i>Жданович Д. Н., Ластовский С. Б., Макаренко Л. Ф., Маркевич В. П., Медведева И. Ф., Огородников Д. А.</i> Влияние инжекции электронов на профиль распределения дырок в p -базе кремниевых n^+-p -структур, облученных альфа-частицами.....	257
<i>Зикриллаев Н. Ф., Исмаилов К. А., Кенжаев З. Т., Исмаилов Б. К., Исмаилов Т. Б., Олламбергенов Ш. З.</i> Магнитные свойства кремния, легированного примесными атомами никеля.....	262
<i>Зикриллаев Н. Ф., Исмаилов Т. Б., Курбанова У. Х., Кенжаев З. Т., Исмаилов Б. К., Камалов Х. У.</i> Магнитные свойства кремния с примесными атомами марганца в критически низких температурах.....	267
<i>Зикриллаев Н. Ф., Мавлонов Г. Х., Кенжаев З. Т., Исмаилов Т. Б.</i> Ферромагнитные свойства кремния, легированного примесными атомами марганца при комнатной температуре.....	272
<i>Казючиц Н. М., Казючиц В. Н., Колейчик А. В., Королик О. В., Русецкий М. С., Скуратов В. А.</i> Распределение напряжений в облученных ионами ксенона алмазах.....	277

<i>Казючиц Н. М., Казючиц В. Н., Королик О. В., Русецкий М. С., Скуратов В. А., Зайцев А. М.</i> Формирование цепочек NV-центров облучением алмазов высокоэнергетическими ионами ксенона.....	282
<i>Кулешов А. К., Углов В. В., Русальский Д. П.</i> Электрические свойства и механические напряжения в гетероэпитаксиальных пленках антимонида индия, облученных протонами с энергией 1,5 МэВ.....	288
<i>Ластовский С. Б., Макаренко Л. Ф.</i> Влияние экранирования электронных пучков на скорость накопления радиационных дефектов в кремнии и кремний-германиевых сплавах.....	291
<i>Мазаник А. В., Казючиц Н. М., Русецкий М. С., Казючиц В. Н.</i> Барьерные структуры на основе НРНТ алмаза: фоточувствительность и ток, индуцированный электронным лучом.....	297
<i>Мискевич С. А., Комаров Ф. Ф., Ювченко В. Н.</i> Функционирование биполярных транзисторных структур на кремнии в условиях радиационного облучения.....	300
<i>Мищенко В. Н., Матусевич П. А., Васютин А. Д., Сурвилло И. С., Рахубо К. Д.</i> Исследование особенностей электронно-фононного взаимодействия в графене, модифицированном атомами фтора.....	303
<i>Коновалова А. В., Игнатенко О. В., Азарко И. И., Точилин В. К., Точилин Е. В.</i> Облучение высокоэнергетическими электронами НРНТ-алмазов типа Па.....	307
<i>Олешкевич А. Н., Оджаев В. Б., Лапчук Т. М., Телеш Е. В., Лапчук Н. М., Никонович Н. А., Клепицкая Е. И.</i> Влияние дозы имплантации ионов сурьмы ($E = 60$ кэВ) на парамагнетизм пленок ПЭТФ.....	311
<i>Олешкевич А. Н., Оджаев В. Б., Лапчук Т. М., Sambuu Munkhtsetseg, Лапчук Н. М., Волобуев В. С., Мироненко О. С.</i> Влияние природы имплантируемого иона и вида полимерной матрицы на накопление парамагнитных дефектов в облученных образцах.....	315
<i>Одринский А. П., Goren S., Одринский Г. А., Seyidov M. -H. Yu</i> Фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия квазиодномерного кристалла TlInTe_2	320
<i>Толстихина А. Л., Гайнутдинов Р. В., Лашкова А. К., Золотов Д. А., Роцин Б. С., Шут В. Н., Мозжаров С. Е., Кашевич И. Ф., Сипаков И. Е.</i> Доменные границы и топологические дефекты в слоистых сегнетоэлектрических кристаллах TGS.....	325
<i>Ющик А. В., Даи Синь, Лукашевич М. Г., Оджаев В. Б., Валеев В. Ф., Хайбуллин Р. И.</i> Оптические характеристики пленок полиимида, имплантированных высокой дозой ионов железа.....	330

НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОСТРУКТУРЫ, КВАНТОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ. НАНОЭЛЕКТРОНИКА. ПРИБОРЫ НА КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТАХ

<i>Абрамов И. И.</i> Теория функционирования мозга – объекта электроники (пленарный доклад).....	337
<i>Долматов В. Ю., Лапчук Н. М., Руденко Д. В., Олешкевич А. Н., Блинова М. А.</i> Особенности синтеза, легирования и очистки детонационных наноалмазов, как перспективного материала для нано- и спинэлектроники (пленарный доклад).....	343

<i>Dronina L. A., Kovalchuk N. G., Lutsenko E. V., Danilchuk A. V., Prischepa S. L.</i> Temperature dependent parameters of single walled carbon nanotubes / Si heterojunctions.....	349
<i>Абрамов И. И., Лабунов В. А., Коломейцева Н. В., Ермак В. О.</i> Теоретическое исследование приборных гетероструктур на основе 2D-материалов с использованием физико-математических моделей.....	354
<i>Алексеева О. А., Вахрушев С. Б., Набережнов А. А., Сумников С. В., Яговкина М. А., Nallathambi V., Bhaskar L. K., Kumar R.</i> Особенности процесса структурирования энтропийно-стабилизированных оксидов (MgNiCoCuZn)O при охлаждении.....	359
<i>Ануфрик С. С., Анучин С. Н., Сергиенко И. Г.</i> Исследование низкоразмерных параметров наночастиц редкоземельных элементов, аблированных в различных средах.....	365
<i>Бобров А. И., Нежданов А. В., Николичев Д. Е., Сидоренко К. В., Здоровейщев А. В., Шушунов А. Н., Виноградова Л. М.</i> Фазово-химический состав и показатель преломления термически оксидированных пленок титана на поверхности кремния и ниобата лития.....	371
<i>Гайда Л. С., Матук Е. В., Свистун А. Ч., Овчинников Е. В., Овчинников А. Е.</i> Нагрев сфероидальных металлических наночастиц в жидкой среде лазерным излучением.....	377
<i>Гончаров В. К., Пузырев М. В.</i> Оптимизация режима ионного потока на подложке для нанесения нанопленок с помощью лазерно-плазменного источника при пониженных ускоряющих электрических полях.....	383
<i>Гревцов Н. Л.</i> Формирование сплавов кремний-германий на основе массивов кремниевых нанонитей.....	386
<i>Гревцов Н. Л., Петрович В. А., Бондаренко В. П.</i> Электрохимическое осаждение рения в пористый кремний.....	392
<i>Греков И. А., Чубенко Е. Б., Бондаренко В. П.</i> Фотоэлектрические характеристики детекторов ультрафиолетового излучения на основе легированного никелем оксида цинка.....	396
<i>Гурин В. С.</i> Моделирование оптического поглощения плазмонных золь-гель стекол с наночастицами селенида.....	400
<i>Гусаков Г. А., Шаронов Г. В., Пузырев М. В., Еременко Е. А., Королик О. В.</i> Графитизация монокристаллов синтетического алмаза под воздействием мощных лазерных импульсов.....	405
<i>Долматов В. Ю., Руденко Д. В., Олешкевич А. Н., Блинова М. А.</i> Прогнозная оценка выхода детонационных наноалмазов (ДНА).....	410
<i>Ермалицкая К. Ф., Вороний Е. С., Красноперов Н. Н., Зажогин А. П.</i> Исследование процессов формирования микрочастиц на поверхности титановой мишени и образования оксидов титана сдвоенными лазерными импульсами.....	414
<i>Ермалицкая К. Ф., Вороний Е. С., Красноперов Н. Н., Зажогин А. П.</i> Исследование процессов напыления газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов титана при лазерном распылении титана в атмосфере воздуха.....	417

<i>Жамойть А. Е., Фундаренко А. Н., Соловьёв Я. А.</i> Особенности формирования индиевых шариковых выводов для соединения методом flip – chip.....	423
<i>О. Г. Жевняк</i> Моделирование влияния уровня легирования плавающего затвора на величину паразитного туннельного тока в элементах флеш-памяти.....	426
<i>Живулько В. Д., Мудрый А. В., Бородавченко О. М., Мялик И. Д., Зиновьев В. А., Зиновьева А. Ф., Смагина Ж. В., Двуреченский А. В.</i> Исследование влияния имплантации Ge ⁺ на оптические характеристики светоизлучающих наноструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge.....	430
<i>Замковец А. Д., Баран Л. В., Кузьмицкая А. С., Малютина-Бронская В. В., Фролов И. Ю.</i> Оптические и электрофизические свойства наноструктур серебра на подложках из германия.....	434
<i>Зикриллаев Н. Ф., Аюпов К. С., Шоабдурахимова М. М., Сатторов А. А., Н. Абдуллаева</i> Автоколебательная среда на основе компенсированного кремния.....	440
<i>Зикриллаев Н. Ф., Исамов С. Б., Уракова Ф. Э., Норкулов Н., Алиев Б. У.</i> Получения бинарных соединений атомов фосфора и галлия в кремнии.....	444
<i>Имамов Э. З., Муминов Р. А., Каримов Х. Н., Имамов А. Э., Аскарлов М. А.</i> Определение контактного поля нано-гетеро-перехода <Si:PbX>.....	448
<i>Казимиров Н. А., Конаков А. О., Федотов А. К., Воробьёва С. А., Харченко А. А., Федотова Ю. А.</i> Структурные и электрические характеристики гибридных систем Si/SiO ₂ /graphene+Cu/Ni.....	454
<i>Кенжаев З. Т., Зикриллаев Н. Ф., Оджаев В. Б., Исмаилов К. А., Просолович В. С., Исмаилов Б. К., Абдужалилов А. А., Абдикаримова М. А.</i> Влияние кластеров никеля на эксплуатационные параметры кремниевого солнечного элемента.....	458
<i>Козодоев С. В., Мухаммад А. И., Гайдук П. И.</i> Поглощение ИК-излучения перфорированными структурами Si ₃ N ₄ /Ti/Si ₃ N ₄	462
<i>Королев Д. С., Матюнина К. С., Никольская А. А., Крюков Р. Н., Сушков А. А., Тетельбаум Д. И.</i> Модификация фотолуминесцентных свойств ионно-синтезированных нанокристаллов оксида галлия при дополнительном облучении ионами.....	465
<i>Ксенович В. К., Доросинец В. А., Романов В. П., Смовж Д. В., Сорокин Д. В.</i> Особенности магнитосопротивления неупорядоченных пленок графена, синтезированных методом CVD.....	468
<i>Левчук Е. А.</i> Численное моделирование обменного взаимодействия в двухэлектронной системе с помощью метода Хартри-Фока.....	474
<i>Лемешевская Г. А., Скрылев А. А., Нежданов А. В., Сидоренко К. В., Бобров А. И., Николичев Д. Е.</i> Кремниевый термооптический интерферометр по схеме Маха-Цендера: конструкция и дизайн устройства.....	478
<i>Леоненко В. Ю., Федотов А. К., Тысченко И. Е., Федотова Ю. А.</i> ВAX структур Al/SiO ₂ <InSb>/Si/Al: эволюция дефектов в процессе отжига.....	483
<i>Мухаммад А. И., Гайдук П. И.</i> Влияние вертикальной геометрии периодических микроструктур Si/SiO ₂ /Si на интенсивность поглощения оптического излучения.....	488

<i>Поклонский Н. А., Бакланов Т. И., Вырко С. А.</i> Эффективная масса электрона проводимости в квазиодномерной системе «кристаллический полупроводник – магнитный диэлектрик».....	493
<i>Олешкевич А. Н., Долматов В. Ю., Лапчук Н. М., Лапчук Т. М., Нгуен Т. Т.</i> Бинь Сопоставительный анализ динамики отжига парамагнитных центров в природных, CVD- и нано кристаллических алмазах.....	498
<i>Поклонский Н. А., Скирковский А. С., Вырко С. А., Бакланов Т. И.</i> Дрейф микрочастицы с постоянным электрическим дипольным моментом в градиентной электромагнитной волне.....	504
<i>Простомолотов А. И., Вереzub Н. А., Лаврентьев М. Г., Табачкова Н. Ю.</i> Термонапряженное состояние теллурида висмута в процессе экструзии на установке искрового плазменного спекания.....	510
<i>Сайко А. П., Маркевич С. А.</i> Асимптотический метод усреднения и динамический эффект Казимира в оптомеханике.....	516
<i>Сернов С. П., Балохонов Д. В.</i> Микросветодиоды и перспективы их применения в устройствах освещения дороги механических транспортных средств.....	522
<i>Тимощенко Е. В., Юревич В. А., Юревич Ю. В.</i> Фазовая неустойчивость излучения и динамика резонансного отражения квазидвумерного суперкристалла квантовых точек...	526
<i>Тимощенко Е. В., Юревич В. А., Юревич Ю. В.</i> Нелинейная кинетика вынужденного излучения в суперкристаллах квантовых точек.....	532
<i>Томилин О. Б., Родионова Е. В., Родин Е. А.</i> Распределение эффективных зарядов на атомах в бор-нитридных нанотрубках в постоянном электрическом поле.....	536
<i>Томилин О. Б., Фомина Л. В.</i> Стабилизация возбуждённых состояний фуллеренов Be@C60Fm, Li+@C60Fm (m = 6, 18, 30).....	541
<i>Уролбоев Х., Мавлонов Г. Х., Сатаров О. Э., Тачилин С. А.</i> Выбор атомов марганца в качестве парамагнитной примеси в кремнии.....	545
<i>Фам В. Т., Максимов С. Е., Чубенко Е. Б., Борисенко В. Е.</i> Потенциальные барьеры на границах нанокристаллитов в слоистом g-C ₃ N ₄	550
<i>Харченко А. А., Федотов А. К., Федотова Ю. А.</i> Электротранспортные свойства углеродной наноструктуры, полученной методом PECVD.....	555
<i>Харченко А. А., Федотова Ю. А., Федотов А. К.</i> Магнетотранспортные свойства углеродной наноструктуры, полученной методом PECVD.....	560
<i>Харченко А. А., Федотов А. К., Федотова Ю. А., Чичков М. В., Малинкович В. Д.</i> Изменение проводимости поликристаллического однослойного графена во времени.....	566
<i>Хомец А. Л., Сафронов И. В., Филонов А. Б., Мигас Д. Б.</i> Влияние взаимодиффузии на решеточную теплопроводность в сверхрешетчатых нанопроволоках Si/Ge.....	571
<i>Шиманович Д. Л.</i> Характеризация интегрированной теплопроводности многослойных пористых алюмооксидных структур, модифицированных органическими наполнителями.....	577

<i>Шиманович Д. Л.</i> Интерпозеры на основе алюмооксидных пластин со встроенной системой алюминиевой металлизации.....	582
<i>Шпилевский Э. М., Филатов С. А.</i> Фуллеренсодержащие пленки как активные элементы сенсоров.....	588
<i>Юртова Е. И., Бобров А. И., Николичев Д. Е.</i> Разработка фоторезистивного материала для технологии формирования СВЧ копланарных линий.....	593
<i>Ющик А. В., Лю Динчэн, Лукашевич М. Г.</i> Геометрический и размерный эффекты в магнитосопротивлении и эффекте Холла тонких магнитоупорядоченных пленок пермаллоя.....	597
<i>Янушкевич К. О., Чубенко Е. Б., Бондаренко В. П.</i> Модуляция фактора усиления структур на основе массивов столбиков оксида цинка с нанесенными различными методами покрытиями из частиц серебра.....	602
ВОПРОСЫ ПРЕПОДАВАНИЯ И ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ. СОЦИАЛЬНО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ	
<i>Ametov R. A.</i> Using multimedia to explain semiconductor physics to students.....	607
<i>Абрамов С. А., Азарко И. И., Карпович И. А., Оджаев В. Б.</i> Использование программируемых таймеров-счетчиков в дисциплине «Схемотехника, программирование микроконтроллеров и автоматизация».....	610
<i>Ворсин Н. Н., Гладыщук А. А., Кушнер Т. Л., Тарасюк Н. П., Чугунов С. В.</i> Использование результатов моделирования некоторых элементов электроники в учебном процессе.....	613
<i>Жевняк О. Г.</i> Принципы фрагментарного обучения физике.....	616
<i>Дорожок Е. К., Лапчук Н. М., Руженко А. А., Харитонович Т. С., Лапчук М. Ю.</i> Лабораторный измерительный комплекс для изучения поглощения света полупроводниками.....	618
<i>Сидоренко Ю. В., Яшкин В. И.</i> Элементы теории распознавания образов в дисциплине «Инженерная графика».....	622
<i>Хильманович В. Н., Гапоненко С. В.</i> Генезис квантовой механики и методика её преподавания посредством индуктивно-исторического подхода.....	625
<i>Хлудеев И. И., Герасимова Л. К., Бичан О. Д.</i> Глобальная проблема управления электронными отходами и особенности ее решения в Беларуси.....	629